UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JAIR RODRIGUES NEYRA

ESTUDO DO EFEITO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO NA ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS

BELÉM-PA

2023

JAIR RODRIGUES NEYRA

ESTUDO DO EFEITO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO NA ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará - PPGEQ, do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará – UFPA, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

Orientador: Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Regis dos Santos Lucas

BELÉM-PA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N574e Neyra, Jair Rodrigues.

ESTUDO DO EFEITO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO NA ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS / Jair Rodrigues Neyra. — 2023.

106 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum
Coorientador(a): Prof. Dr. Cláudio Regis dos Santos Lucas
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Meio poroso. 2. Fluxo reativo. 3. Saturação de óleo. 4. Acidificação. I. Título.

CDD 660.28

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA QUIMICA

DISSERTAÇÃO Nº 2/2023 - PPEQ (11.41.20)

Nº do Protocolo: 23073.013456/2023-86

Belém-PA, 01 de março de 2023.

JAIR RODRIGUES NEYRA

ESTUDO DO EFEITO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO NA ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS.

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 27/02/2023

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)

Prof. Dr. Cláudio Regis dos Santos Lucas
(PPGG/IG/UFPA – Coorientador)

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)

Dr. Daniel Nobre da Silva Nunes
(UFPA/SALINÓPOLIS - Membro)

Dr. Mateus Palharini Schwalbert
(PETROBRAS - Membro)

(Assinado digitalmente em 01/03/2023 12:32)
CLAUDIO REGIS DOS SANTOS LUCAS
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CAMPSALINAS (11.81)
Matrícula: ###654#3

(Assinado digitalmente em 07/03/2023 21:19)
EMANUEL NEGRAO MACEDO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
ITEC (11.41)
Matrícula: ###465#3

(Assinado digitalmente em 01/03/2023 12:32)
PEDRO TUPA PANDAVA AUM
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CAMPSALINAS (11.81)
Matrícula: ###107#3

(Assinado digitalmente em 01/03/2023 15:58)
MATEUS PALHARINI SCHWALBERT
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.650-##

(Assinado digitalmente em 01/03/2023 14:20)
DANIEL NOBRE NUNES DA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.154-##

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufpa.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: **2**, ano: **2023**, tipo: **DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **01/03/2023** e o código de verificação: **a6d5da8fa2**

Dedico este trabalho aos meus filhos, por serem a razão por trás de todas as minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar e possibilitar todas essas conquistas na minha vida.

Agradeço aos meus filhos, Arthur, Pietro, Lucca e Theo por trazerem para a minha vida um sentido na qual posso me firmar. Agradeço a minha esposa Ketlyn Oliveira, pelo companheirismo, conversas e apoio durante o mestrado, foram fundamentais para a conclusão dessa etapa.

Agradeço aos meus pais, Lorenzo e Maria, pelo apoio e pela dedicação na minha criação, pois sempre acreditaram em mim e apoiaram as minhas decisões. Foram os principais motivadores do meu egresso ao mestrado. Os dois cursaram o mestrado na USP e desde pequeno eu ouvia as suas histórias de como era o campus e as rotinas na universidade. Devido a isso, a minha paixão pela pesquisa e pela universidade foram alimentadas desde pequeno.

Agradeço ao professor Thiago Moura, pelo incentivo ao meu egresso no mestrado, mesmo quando eu não acreditei que era capaz. Foi ele que me mostrou o edital do PPGEQ e me guiou nesse processo. Sou muito grato pelas orientações durante a graduação, pelos cuidados e preocupações.

Agradeço ao meu orientador, professor Pedro Aum, por aceitar ser o meu orientador e confiar em mim para a execução de diversas atividades de extrema importância, com isso tive a oportunidade de crescer imensamente profissionalmente. Aprendi bastante com ele, nas conversas acadêmicas e nas conversas pessoais. Estou muito feliz em como se encerra esse ciclo, e grande parte disso é graças a ele.

Agradeço aos meus coorientadores, professor Cláudio Lucas e professor Daniel Nobre, por me guiarem no mestrado e serem também responsáveis por boa parte da contribuição para encerramento desse ciclo. Sempre fui um grande admirador do professor Cláudio, nos conhecimentos que ele possui em engenharia e na forma como coloca o seu pensamento para resolver os problemas que surgem. O professor Daniel Nobre não está neste documento como coorientador, mas com certeza exerceu esse papel durante o meu mestrado, sou muito grato pelas ajudas, sugestões e trocas de conhecimento.

Aproveito para agradecer também todos os professores da minha graduação e do meu mestrado, todos são responsáveis pela contribuição do meu caráter profissional, mesmo aqueles que não tive um contato tão próximo. Sempre admirei os professores em que tive um contato durante os cursos, e de certa forma me espelhar neles me incentiva a continuar.

Agradeço a minha turma do mestrado que mesmo sem nem conhecer a maioria pessoalmente, apenas por mensagem, foram bastante unidos durante as disciplinas. Em especial ao Felipe Pereira, meu colega de laboratório, que esteve mais próximo durante o mestrado.

Agradeço a todos os integrantes do LCPetro, cada um com uma habilidade específica, que cooperaram para o andamento desse trabalho, são pessoas incríveis.

Agradeço a Petrobras pela bolsa, infraestrutura e materiais disponibilizados para a conclusão desse trabalho e a Fadesp pelo gerenciamento da bolsa. Agradeço o apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior – brasil (capes).

RESUMO

ESTUDO DO EFEITO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO NA ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

A acidificação em carbonatos é uma técnica de estimulação de poços usada para aumentar a produção de petróleo. Essa técnica visa injetar ácido na formação abaixo da pressão de fratura, criando caminhos de alta condutividade decorrentes da dissolução da rocha pelo ácido. Em laboratório, a maioria dos experimentos são realizados em amostras de rocha saturadas com água, devido a suposição de que há apenas água na formação, após o *preflush* e operações de perfuração e completação anteriores. Contudo, há diferentes condições de saturação que podem ocorrer na formação em virtude das suas características petrofísicas e histórico de operações. Um dos cenários é a saturação de óleo no meio poroso. Este trabalho propõe realizar experimentos físicos e avaliar a influência da saturação de óleo na acidificação de carbonatos. Foram realizados experimentos de fluxo reativo utilizando sistemas ácidos, com HCl 0,5M e HCl 15%, em rochas saturadas com água ultra pura e parafina líquida. As amostras de rochas carbonáticas são do afloramento Indiana Limestone com 3 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. Na saturação com óleo foi utilizado uma alta vazão de 20 mL/min para os dois sistemas ácidos em temperatura ambiente; e com o HCl 15% foi aprofundado o estudo com temperatura de 45°C nas vazões de 1 e 20 mL/min. A técnica de microtomografia de raio-x foi utilizada no imageamento das amostras para visualizar a morfologia do *wormhole*. Por meio dela, foi comparado a influência do óleo na estrutura do *wormhole* e no valor de PV_{Bt}, destacando o impacto do óleo para cada concentração de ácido. A curva PV_{Bt} do HCl 0,5M possui valores acima dos apresentados utilizando o HCl 15%, nas amostras saturadas com água. Este efeito é decorrente da menor concentração promover um menor poder de dissolução dos carbonatos. As análises da área do *wormhole* e da distribuição de porosidade após a acidificação mostram que o óleo influenciou para uma propagação eficiente do *wormhole* e um menor gasto de ácido. Os valores do PV_{Bt} são

menores quando a amostra está saturada com óleo em todos os cenários. No uso do HCl 15% na amostra saturada com óleo e em temperatura de 45°C. Neste cenário o valor reduz cerca de 54% no uso do HCl 15% em 20 mL/min.

Palavras-chave: acidificação; saturação de óleo; fluxo reativo; meio poroso.

ABSTRACT

STUDY OF THE EFFECT OF OIL SATURATION ON THE ACIDIZING OF CARBONATES

Area of Concentration: Process Development

Research Line: Engineering of Organic

Carbonate acidizing is a well stimulation technique used to increase oil production. This technique aims to inject acid into the formation below the fracture pressure, creating paths of high conductivity resulting from the dissolution of the rock by the acid. In the laboratory, most experiments are performed on rock samples saturated with water, due to the assumption that there is only water in the formation, after preflush and previous drilling and completion operations. However, different saturation conditions can occur in the formation due to its petrophysical characteristics and history of operations. One scenario is oil saturation in the porous medium. This work proposes to carry out physical experiments and evaluate the influence of oil saturation on the acidizing of carbonates. Reactive flow experiments were carried out using acid systems, with HCl 0.5M and HCl 15%, in rocks saturated with ultra pure water and liquid paraffin. The carbonate rock samples are from the Indiana Limestone outcrop with 3 in length and 1.5 in diameter. For oil saturation, a high flow rate of 20 mL/min was used for the two acid systems at room temperature (25°C); and with HCl 15%, the study was deepened with a temperature of 45°C at flow rates of 1 and 20 mL/min. The x-ray microtomography technique was used to image the samples to visualize the wormhole morphology. Through it, the influence of oil on the structure of the wormhole and the value of PVBt was

compared, highlighting the impact of oil for each acid concentration. The PVBt curve of HCl 0.5M has values above those presented using HCl 15%, in samples saturated with water. This effect is due to the lower concentration promoting a lower dissolution power of carbonates. The analysis of the wormhole area and the porosity distribution after acidizing show that the oil influenced an efficient propagation of the wormhole and lower consumption of acid. PVBt values are lower when the sample is saturated with oil in all scenarios. The use of HCl 15% in the sample saturated with oil and at a temperature of 45°C. In this scenario, the value reduces by about 54% when using HCl 15% at 20 mL/min.

Keywords: acidizing; saturation oil; reactive flow; porous media.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Porosidade e permeabilidade da rocha. 25
Figura 2- Zona alterada perto do poço. 28
Figura 3 – Diferença de pressão no fundo do poço com dano e sem dano. 29
Figura 4 – Valores do *skin* em relação ao k_s. 30
Figura 5 – Sustentação da fratura pelos propantes no fraturamento hidráulico. 35
Figura 6 – Acidificação em arenitos (a) e acidificação em carbonatos (b). 36
Figura 7 – Procedimentos do fraturamento ácido. 37
Figura 8 – Reação heterogênea. 40
Figura 9 – Curva PV_{Bt} generalizada, evidenciando os padrões de dissolução. 44
Figura 10- Fluxograma da metodologia. 58
Figura 11 – Esquema ilustrativo do porosímetro. 60
Figura 12 – Esquema ilustrativo do permeâmetro. 61
Figura 13 – Esquema ilustrativo do *coreflooding*. 62
Figura 14 – Esquema Ilustrativo do microCT. 64
Figura 15 – Representação dos *slices* das amostras de rochas. 66
Figura 16 – Imageamento das amostras antes da acidificação. 68
Figura 17 – Comportamento do ΔP em relação ao VP injetado do sistema ácido HCl 0,5M. 69
Figura 18 – Comportamento do ΔP em relação ao VP de ácido injetado para 0,5 e 1 mL/min, com o ácido HCl 0,5M. 70
Figura 19 –Entrada e saída das amostras antes e depois da acidificação para HCl 0,5M. 71
Figura 20 - Comportamento do ΔP em relação ao VP injetado do sistema ácido HCl 15%. 72
Figura 21 - Comportamento do ΔP em relação ao VP de ácido injetado para 0,2 a 5 mL/min, com o ácido HCl 15%. 73
Figura 22- Entrada e saída das amostras antes e depois da acidificação para HCl 15%. 74
Figura 23 – Imageamento das amostras depois da acidificação com HCl 0,5M. 74

Figura 24 - Imageamento das amostras depois da acidificação com HCl 15%..... 75
Figura 25 – Curva PV_{Bt} para o HCl 0,5M (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial..... 77
Figura 26 - Curva PV_{Bt} para o HCl 15% (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial. 78
Figura 27 – Comparação do comportamento da curva PV_{Bt} para HCl 15% e HCl 0,5M (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial. 79
Figura 28 – Comportamento do diferencial de pressão com HCl 0,5M em rochas saturadas com água e óleo. 80
Figura 29 – Comparação da visualização dos *wormholes* das amostras saturadas com água e óleo para HCl 0,5M. 81
Figura 30 – Comparação do PV_{Bt} das amostras saturadas com água e óleo para HCl 0,5M. 82
Figura 31 – Área do *wormhole* principal ao longo da amostra para HCl 0,5M. 83
Figura 32 – Distribuição de porosidade no *slice* da entrada para HCl 0,5M..... 84
Figura 33 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 0,5M..... 84
Figura 34 - Distribuição de porosidade no *slice* da saída para HCl 0,5M..... 85
Figura 35 - Comportamento do diferencial de pressão com HCl 15% em rochas saturadas com água e óleo. 86
Figura 36 - Comparação da visualização dos *wormholes* das amostras saturadas com água e óleo para HCl 15% em 20 mL/min..... 87
Figura 37 - Comparação do PV_{Bt} das amostras saturadas com água e óleo para HCl 15% em 20 mL/min. 88
Figura 38 - Área do *wormhole* principal ao longo da amostra para HCl 15% em 20 mL/min. 89
Figura 39 - Distribuição de porosidade no *slice* de entrada para HCl 15% em 20 mL/min. 90
Figura 40 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 15% em 20 mL/min. 90
Figura 41 - Distribuição de porosidade no *slice* da saída para HCl 15% em 20 mL/min. 91

Figura 42 - Distribuição de porosidade no *slice* de entrada para HCl 15% em saturação de óleo com 20 mL/min. 92
Figura 43 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 15% em saturação de óleo com 20 mL/min. 93
Figura 44 - Distribuição de porosidade no *slice* da saída para HCl 15% em saturação de óleo com 20 mL/min. 93
Figura 45 - Comportamento do diferencial de pressão com HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45°C. 94
Figura 46 - Comparação da visualização dos *wormholes* das amostras saturadas com óleo para HCl 15% em temperatura de 45°C. 95
Figura 47 - Área do *wormhole* principal ao longo da amostra saturada com óleo para HCl 15% em temperatura de 45°C. 96
Figura 48 - Distribuição de porosidade no *slice* de entrada para HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45 °C. 96
Figura 49 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45 °C. 97
Figura 50 - Distribuição de porosidade no *slice* de saída para HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45 °C. 97
Figura 51- Curva PV_{Bt} comparando a saturação e temperatura para o HCl 15% (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades petrofísicas e condição experimental das amostras Indiana Limestone. 67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AUP Água Ultrapura

HCl Ácido clorídrico

IL Indiana Limestone

IC Inibidor de Corrosão

PV_{Bt} Volume de ácido gasto adimensionalizado pelo volume poroso da rocha para atingir o *breakthrough*

LISTA DE SÍMBOLOS

V_{vazio}	Volume de vazios na rocha
V_{total}	Volume total da rocha
Φ	Porosidade
S_o	Saturação de óleo
S_w	Saturação de água
S_g	Saturação de gás
k	Permeabilidade absoluta
k_{ro}	Permeabilidade relativa do óleo
k_o	Permeabilidade efetiva do óleo
q	Vazão de injeção
ΔP	Diferencial de pressão
A	Área disponível para o fluxo
μ	Viscosidade do fluido
r_e	Raio até um ponto externo no reservatório
r_w	Raio do poço
p_e	Pressão em um ponto externo no reservatório
p_{wf}	Pressão no fundo do poço
h	Altura da zona em estudo
J^*	Índice de produtividade
B	Fator volume de formação do fluido
s	Efeito *skin*
r_s	Raio da zona com presença de dano
k_s	Permeabilidade da zona com a presença de dano
$P_{wf,\ ideal}$	Pressão do fundo poço sem a presença de dano
$P_{wf,\ real}$	Pressão do fundo do poço com a presença de dano
ΔP_s	Diferença entre a pressão do fundo poço com e sem a presença de dano
r_C	Taxa da reação
κ	Constante de velocidade da reação

κ_0	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
E_a	Energia de ativação da reação
T	Temperatura
V_i	Velocidade Intersticial

LISTA DE TERMOS

Backpressure – Contrapressão que oferece resistência ao fluxo na saída da amostra

Breakthrough – Momento em que o ácido atinge a extremidade de saída da rocha

Coreflooding - Simulador físico de reservatório, permite realizar experimentos de fluxo em meios porosos em alta pressão e temperatura

CoreHolder - Suporte para manter a amostra fixa durante o experimento

Hastelloy – Liga metálica resistente a corrosão ácida

Overflush – Injeção de fluido de limpeza para após o tratamento ácido

Preflush - Injeção de um fluido não reativo e que não cause dano, para condicionamento da coluna e da formação

Slice – Projeção bidimensional de uma amostra

Wormhole – Canal formado no meio poroso por meio da reação de dissolução entre o ácido e a rocha

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21

1.1 OBJETIVO GERAL 22

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 23

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24

2.1 FLUXO NO MEIO POROSO 24

2.1.1 Propriedades das rochas 24

2.1.2 Lei de Darcy 26

2.1.3 Índice de produtividade 26

2.2 DANO A FORMAÇÃO 27

2.2.1 Alteração da permeabilidade ao redor do poço e efeito skin 27

2.2.2 Dano por migração de finos 31

2.2.3 Dano por inchamento de argilas 31

2.2.4 Dano por depósitos orgânicos 32

2.2.5 Dano por alteração de molhabilidade 33

2.2.6 Dano por bactérias 34

2.3 ESTIMULAÇÃO DE POÇOS 34

2.3.1 Fraturamento hidráulico 35

2.3.2 Acidificação matricial 36

2.3.3 Fraturamento ácido 36

2.4 ACIDIFICAÇÃO EM CARBONATOS 37

2.4.1 Características das rochas carbonáticas 37

2.4.2 Química da reação 38

2.4.3 Sistemas de tratamento ácido 41

2.4.4 Padrões de wormhole 43

2.5 CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO 45

3 ESTADO DA ARTE 47

4 MATERIAIS E MÉTODOS 57

4.1 MATERIAIS 57

4.2 METODOLOGIA 57

4.2.1 Equipamentos 58

4.2.2 Preparação dos fluidos 59

4.2.3 Preparação das rochas *59*
4.2.4 Medidas da porosidade *59*
4.2.5 Medidas de permeabilidade *60*
4.2.6 Saturação das amostras *61*
4.2.7 Experimento de fluxo reativo no coreflooding *62*
4.2.8 Imageamento das amostras por microtomografia computadorizada de raio-X (MicroCT). *64*

5 RESULTADOS **67**

5.1 ACIDIFICAÇÃO EM AMOSTRAS SATURADAS COM ÁGUA **68**
5.1.1 Imageamento das amostras antes da acidificação *68*
5.1.2 Comportamento do diferencial de pressão durante o experimento no coreflooding *68*
5.1.3 Visualização dos wormholes *74*
5.1.4 Curva PV_{bt} das amostras saturadas com água *76*
5.2 ACIDIFICAÇÃO EM AMOSTRAS SATURADAS COM ÓLEO **79**
5.2.1 Impacto do óleo na acidificação com HCl 0,5M em 20 mL/min *80*
5.2.2 Impacto do óleo na acidificação com HCl 15% em 20 mL/min *86*
5.2.3 Impacto do óleo na acidificação com HCl 15% em temperatura de 45°C *94*

6 CONCLUSÃO **99**

REFERÊNCIAS **101**

1 INTRODUÇÃO

Apesar de o mundo passar por significativas ações para impulsionar o processo de transição energética, o petróleo continua tendo um papel crucial dentre as fontes de energia. Contudo, os desafios da exploração de petróleo têm sido crescentes, do ponto de vista de condições operacionais e dos tipos de formações com elevado grau de heterogeneidade. Na produção, por sua vez, há desafios por diversos fatores, especialmente decorrente de alterações das propriedades da formação na região do reservatório próximo ao poço, que limitam a produção. Nesse cenário, para realizar a melhoria da produção de petróleo é necessário aplicar técnicas de estimulação de poços que tem como objetivo melhorar a conectividade poço-reservatório.

O objetivo da estimulação de poços é melhorar as propriedades da formação, próxima ao poço, para aumentar a sua produção de petróleo, tornando a produção economicamente viável. Os tratamentos de estimulação de poços são subdivididos em acidificação matricial, fraturamento hidráulico e fraturamento ácido (ECONOMIDES; NOLTE, 2000). Neste trabalho focaremos na acidificação matricial.

Quando há algum fator que restrinja o fluxo de fluidos próximo ao poço, para dentro do reservatório ou para o poço, é denominado de dano na formação. Este dano pode ser tratado com a acidificação matricial (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). A acidificação matricial consiste na injeção de ácido na formação de interesse, com uma pressão abaixo da pressão de fratura, abrindo caminhos onde há a penetração do ácido. O ácido possui uma alta capacidade de dissolver minerais da própria formação ou de outros materiais que se originaram dos procedimentos de perfuração e completação. Logo, contornando, dissolvendo ou dispersando o dano da formação próximo a região do poço e aumentando a permeabilidade da região próxima ao poço (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979).

Próximo da região do poço, onde irá ocorrer a injeção do ácido, podem existir diferentes condições de saturação. A condição de saturação da rocha pode influenciar na reação do ácido durante a acidificação da formação. Dependendo das operações realizadas no poço, perfuração e completação, pode-se ter diferentes casos de saturação na formação. Se nessas operações foram usados fluidos à base de água ou óleo, a rocha pode estar saturada com óleo residual ou água irredutível. Outros fatores que impactam a

saturação: quando o poço produz água; durante o *preflush*; ou quando é injetado um gás com o intuito de melhorar a eficiência da acidificação (SHUKLA; ZHU; HILL, 2006).

O estudo da acidificação em escala experimental usa o equipamento denominado de *coreflooding*. O *coreflooding* é um simulador físico de reservatório que permite o fluxo de fluidos em uma amostra de rocha com condições termodinâmicas semelhantes as condições de campo. As pesquisas de acidificação matricial geralmente usam a amostra saturada com água, devido a suposição de que a região próxima do poço esteja significativamente livre do óleo (AL-ARJI *et al.*, 2021; YOO *et al.*, 2021). A saturação da formação com água ocorreria durante o *preflush*, onde é bombeado salmoura para o condicionamento da rocha durante a acidificação, esse estágio acontece antes da injeção do sistema ácido (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). Contudo, outras condições de saturação podem ocorrer na formação de interesse. Nesse trabalho estudamos os efeitos da saturação de óleo nas rochas carbonáticas durante a acidificação em escala experimental usando o equipamento *coreflooding*, comparando os resultados com a rocha saturada com água e saturada com óleo.

Portanto, este trabalho possui o objetivo de analisar o efeito da saturação de óleo nas amostras de rochas carbonáticas durante a acidificação, efetuadas em equipamento *coreflooding*. Iremos determinar a curva PV_{Bt} com a rocha saturada com água e com a rocha saturada com óleo; comparar o impacto da saturação de óleo na curva PV_{Bt}; verificar o impacto do óleo na morfologia clássica do *wormhole*.

Este trabalho possui 6 capítulos. O Capítulo 1 é a introdução geral do trabalho e mostra os aspectos gerais do tema. O Capítulo 2, aspectos teóricos, aborda os conceitos fundamentais relacionados ao que será descrito no decorrer do trabalho. O Capítulo 3 é o estado da arte, onde contém os trabalhos e estudos, relacionados ao tema, encontrados na literatura. O Capítulo 4 detalhará toda a metodologia experimental e os materiais usados nos estudos aqui descritos. Capítulo 5 apresenta todos os resultados obtidos e a discussão sobre eles. Por fim tem-se o Capítulo 6, que explanará as considerações finais assim como as conclusões obtidas.

1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da saturação de óleo nas amostras de rochas carbonáticas durante a acidificação com o uso do equipamento *coreflooding*. Comparar os experimentos com as amostras saturadas com água e com óleo, com o uso

de diferentes concentrações de ácido, HCl 0,5M e HCl 15%, e em temperatura de 25 e 45°C.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar a curva PV_{Bt} com a rocha saturada com água e com a rocha saturada com óleo e comparar o impacto da saturação na curva PV_{Bt};
- Verificar o impacto da saturação em concentração de ácido de HCl 0,5M e 15%;
- Analisar o comportamento da curva de pressão durante a acidificação da amostra com a presença de óleo;
- Realizar o imageamento utilizando a microtomografia de raio-X para a visualização da morfologia do *wormhole*;
- Analisar a distribuição de porosidade ao longo da amostra depois da acidificação;
- Determinar o PV_{Bt} para a amostra saturada com óleo em temperatura de 45°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados os conceitos relacionados a acidificação de carbonatos e saturação. Primeiramente, os princípios do escoamento no meio poroso serão apresentados; em seguida, os assuntos sobre dano à formação e a alteração que ocorre na região do reservatório ao redor do poço; as técnicas de estimulação para contornar esse dano; a acidificação de carbonatos, especificadamente; e as condições de saturação que ocorre nessa zona.

2.1 Fluxo no meio poroso

O reservatório de petróleo é uma formação de rocha, porosa e permeável, subterrânea. Dependendo das condições de pressão e temperatura do reservatório, o petróleo pode estar em fase gasosa ou líquida (ROSA; DE SOUZA CARVALHO; XAVIER, 2006). Na produção do petróleo precisa-se compreender o fluxo de fluidos no meio poroso, relacionando princípios das propriedades das rochas e da interação dos fluidos na formação.

2.1.1 Propriedades das rochas

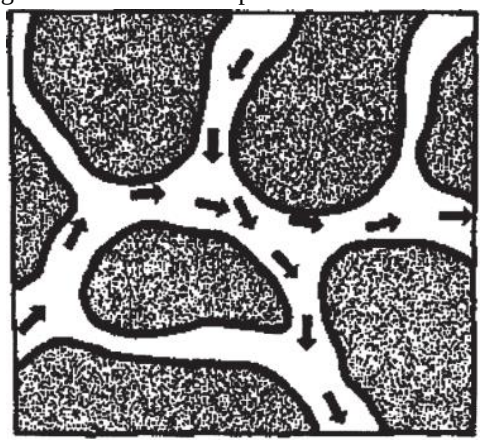
O petróleo está contido nos poros da formação rochosa. A porosidade é uma propriedade da rocha que representa a porcentagem do espaço vazio da formação. Seja o volume de vazio da rocha (V_{vazio}) e o volume total da rocha (V_{total}), pode-se determinar a porosidade dessa rocha (ϕ), em porcentagem, pela Equação (1).

$$\phi = \frac{V_{vazio}}{V_{total}} \times 100 \tag{1}$$

Outra propriedade importante da rocha é a permeabilidade que é a capacidade de fluxo de fluidos no meio poroso. Quando os poros se interconectam, no interior da rocha, formam caminhos no qual o fluido pode escoar. A permeabilidade foi um conceito abordado incialmente no estudo de Darcy, em 1856, que permitiu o estudo de fluxo em meios porosos. A conhecida Lei de Darcy será abordada no próximo tópico.

A Figura 1 ilustra os conceitos de porosidade e permeabilidade. A região cinza representa os grãos da rocha; a região branca é o espaço vazio (poro); e as setas são os caminhos de fluxo que o fluido percorre na rocha (permeabilidade).

Figura 1 – Porosidade e permeabilidade da rocha.



Fonte: Tiab e Donaldson, (2016).

No meio poroso pode ser encontrado petróleo e água, em fase líquida ou gasosa. Esse volume poroso contém uma certa quantidade de cada fluido, então a fração desse fluido que está na rocha é denominada de saturação. Em uma rocha que contém óleo, água e gás, por exemplo, possui uma certa quantidade de cada componente no meio. Dessa forma, a fração volumétrica de cada fluido é expressa na forma saturação, assim, para um sistema trifásico óleo-água-gás, temos a saturação de óleo (S_o), saturação de água (S_w) e saturação de gás (S_g). As condições de saturação que podem ocorrer no meio poroso serão elucidadas nos tópicos a frente com foco na região do reservatório próxima ao poço.

Considerando que há diferentes fluidos e saturações na rocha, conceitos de permeabilidades distintas são definidas: permeabilidade absoluta, permeabilidade efetiva e a permeabilidade relativa.

Quando há apenas um fluido no meio poroso, define-se como permeabilidade absoluta a capacidade desse fluido se deslocar nesse meio. Mas na presença de mais de um fluido, a capacidade de cada fluido escoar no meio é denominada de permeabilidade efetiva do fluido em destaque. Devido a presença dos demais fluidos o comportamento desse fluido escoar será afetado. Então, caso haja óleo, água e gás na formação, cada fluido terá a sua permeabilidade efetiva no meio.

Outro conceito, importante de permeabilidade, é a permeabilidade relativa, que consistem em uma normalização da permeabilidade efetiva de um fluido por outra

permeabilidade. Por exemplo, dado a permeabilidade absoluta (k) de uma rocha, encontrado com gás, logo após ser submetida ao fluxo de óleo com presença de água, pode-se ter a permeabilidade relativa do óleo (k_{ro}), através da permeabilidade efetiva do óleo (k_o) adimensionalizado pela permeabilidade absoluta do meio, Equação (2).

$$k_{ro} = \frac{k_o}{k} \tag{2}$$

2.1.2 Lei de Darcy

Após entender as propriedades básicas das rochas, consegue-se formular o fluxo de fluidos no meio poroso pela lei de Darcy. A taxa de fluxo (q) é proporcional ao diferencial de pressão (ΔP) aplicado nesse meio, o impacto desse fluxo também está relacionado com a permeabilidade do meio (k). Essa relação é dada pela Equação (3).

$$q \propto k\Delta P \tag{3}$$

Seja a representação de fluxo de um reservatório para o poço, considerando um fluxo radial e um único fluido, a lei de Darcy pode ser expressa da seguinte maneira:

$$q = \frac{Ak}{\mu}\left(-\frac{dp}{dr}\right) \tag{4}$$

Onde, A representa a área disponível para o fluxo, μ é a viscosidade do fluido, e o dp, o diferencial de pressão em relação a componente espacial na direção do fluxo. Para um ponto externo no reservatório com a distância de raio (r_e) a uma dada pressão nesse ponto (p_e) e a pressão no fundo do poço (p_{wf}) com o raio do poço (r_w) a uma altura da zona em estudo (h), pode-se arranjar a lei de Darcy na Equação (5).

$$q = \frac{2\pi hk(p_e - p_{wf})}{\mu \ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)} \tag{5}$$

2.1.3 Índice de produtividade

Um fator importante na produção de um reservatório é o índice de produtividade. Para ocorrer a produção do reservatório para a superfície é necessário a presença de diferencial de pressão na direção do percurso do fluido, como foi visto na lei de Darcy.

Em regime permanente e considerando o fluxo radial, o índice de produtividade é dado pela Equação (6) no qual pode ser usado a definição da Equação (5).

$$J^* = \frac{q}{p_e - p_{wf}} = \frac{2\pi hk}{\mu \ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)} \tag{6}$$

Aplicando as unidades de campo e nas condições de pressão e temperatura de superfície é necessário usar o fator volume de formação do fluido (*B*), em que relaciona o volume do fluido nas condições de pressão e temperatura no reservatório com o volume nas condições de superfície. Na Equação (7) é incluído o efeito *skin* (*s*) que está relacionado ao dano da região próximo ao poço. No próximo tópico são apresentados os conceitos e tipos de dano que ocorrem na região próxima ao poço, além do impacto do efeito *skin* na produção de petróleo.

$$q = \frac{hk(p_e - p_{wf})}{141,2\,B\mu\left[\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right) + s\right]} \tag{7}$$

2.2 Dano a formação

O dano está associado a redução da permeabilidade localizada da formação devido a vários processos. Essa redução prejudica a produção e gera problemas econômicos (CIVAN, 2016). O dano da formação pode acontecer por diversos fatores e nas operações de perfuração, cimentação, produção, *workover* e até na própria estimulação (KALFAYAN, 2008).

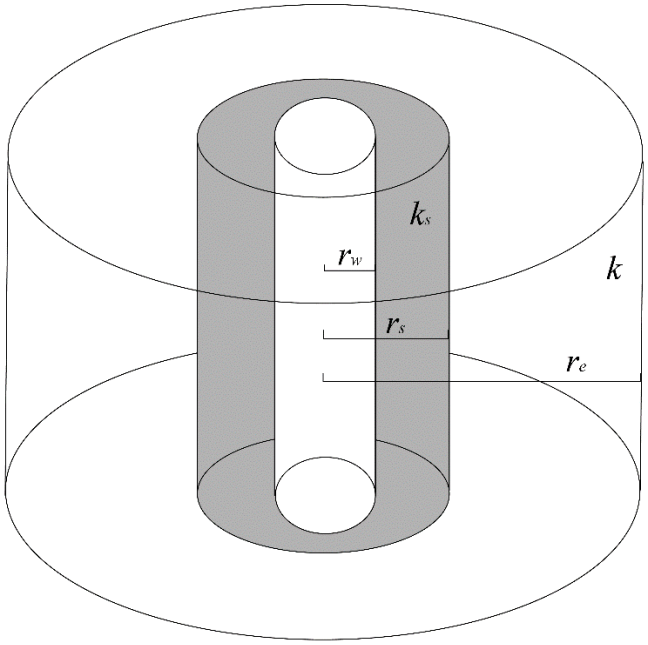
Nesse tópico será abordado como o dano da formação modifica a zona próximo ao poço e o efeito *skin*, que expressa essas alterações. Além disso, os tipos de dano que ocorrem, desde as suas origens até o seu impacto na formação. Os danos podem ocorrer por mecanismo mecânicos, químicos e biológicos. Os principais danos são causados por migração de finos, inchamento de argilas, depósitos orgânicos, alteração de molhabilidade e por instalação de colônias de bactérias.

2.2.1 Alteração da permeabilidade ao redor do poço e efeito *skin*

O dano na formação altera as propriedades da formação ao redor do poço. O *skin*, é um número adimensional, que representa as alterações nessa zona, principalmente em

efeitos de variação da permeabilidade, o que altera a capacidade de fluxo da formação. A Figura 2 mostra a representação de um poço e o reservatório ao seu redor, evidenciando a zona alterada próxima do poço.

Figura 2- Zona alterada perto do poço.



Fonte: O autor.

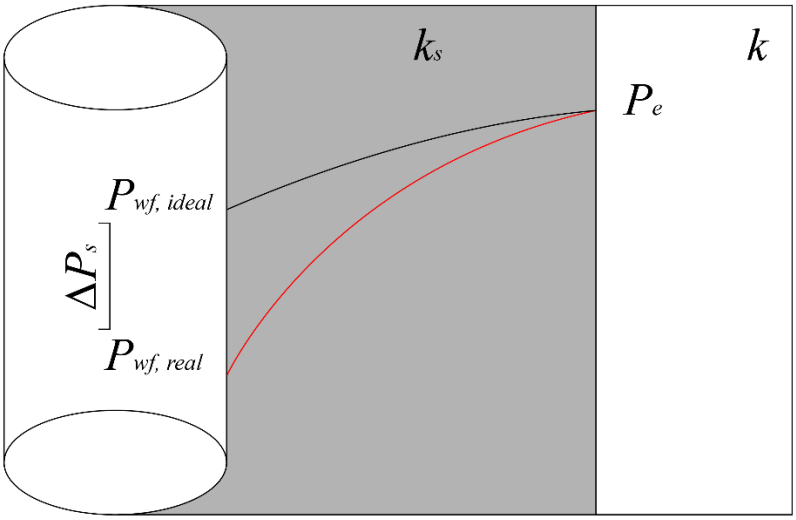
Na figura, r_w representa o raio do poço; r_s representa o raio da zona com dano, próxima ao poço, medido a partir do centro do poço; r_e representa o raio equivalente do reservatório. As permeabilidades da zona danificada e da zona não alterada do reservatório são representadas por k_s e k, respectivamente.

Devido ao dano causado nessa zona próxima do poço, a pressão disponível no fundo do poço é reduzida. Em efeitos práticos, durante a produção, é necessária uma energia para deslocar o fluido do reservatório para a superfície, sendo o diferencial de pressão responsável por esse deslocamento. Entendendo esse processo, o dano representa uma queda de energia adicional, deixando a pressão no fundo do poço menor do que deveria ser, dificultando o transporte do fluido do fundo do poço para a superfície, sendo traduzida em menor vazão de produção.

Considerando a pressão do fundo poço sem o dano como $P_{wf,\ ideal}$ e a pressão do fundo do poço com a presença de dano na formação como $P_{wf,\ real}$, na Figura 3 pode ser visualizado a diferença entre as pressões. Essa diferença é denominada de ΔP_s. Devido ao

dano, na região acinzenta mostrada na Figura 3, a pressão é menor no cenário real do que deveria ser se não houvesse esse agente de resistência ao fluxo.

Figura 3 – Diferença de pressão no fundo do poço com dano e sem dano.



Fonte: O autor.

Seja a pressão no fundo poço em um cenário ideal, ou seja, sem dano na região próxima do poço é dada pela expressão:

$$p_{wf,ideal} = -\frac{q141,2\,B\mu \ln\left(\frac{r_s}{r_w}\right)}{hk} + p_s \tag{8}$$

Ao considerar que a região próxima ao posso que há um dano, usamos a permeabilidade com o dano, de forma que a pressão no fundo poço em um cenário real é dado por:

$$p_{wf,real} = -\frac{q141,2\,B\mu \ln\left(\frac{r_s}{r_w}\right)}{hk_s} + p_s \tag{9}$$

O ΔP_s, como mostra a Figura 3, é a diferença entre o $P_{wf,\ ideal}$ e $P_{wf,\ real}$, dado pela Equação (10).

$$\Delta p_s = p_{wf,ideal} - p_{wf,real} = \frac{q141,2\,B\mu \ln\left(\frac{r_s}{r_w}\right)\left(\frac{1}{k_s} - \frac{1}{k}\right)}{h} \tag{10}$$

Seja:

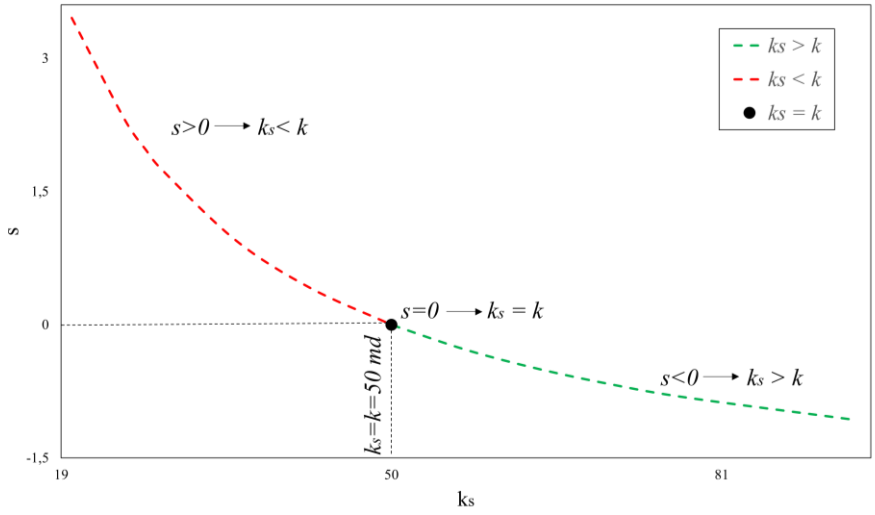
$$\Delta p_s = \frac{q\mu}{2\pi hk} s \tag{11}$$

Substituindo a definição da Equação (11) na Equação (10), encontramos a definição do *skin*, conhecida como fórmula de Hawkins (HAWKINS, 1956), dado a seguir:

$$s = \left(\frac{k}{k_s} - 1 \right) \ln \frac{r_s}{r_w} \tag{12}$$

Pode-se analisar o efeito do *skin* para diferentes condições, relacionando a permeabilidade original do reservatório e a permeabilidade da área com dano. A Figura 4 ilustra o comportamento do *skin* através da Equação (12). Destaca-se o valor do *skin* variando o k_s, sendo $k = 50\ md$. Na linha tracejada vermelha o *skin* é positivo, na linha tracejada verde o *skin* é negativo e no ponto preto o *skin* é nulo.

Figura 4 – Valores do *skin* em relação ao k_s.



Fonte: O autor.

Para $k_s < k$ o *skin* é positivo, significa que a região está com dano, pois a permeabilidade é menor do que a permeabilidade original do reservatório, dificultando o fluxo de fluidos. No caso em que $k_s = k$ o *skin* é nulo, obviamente não houve alteração na permeabilidade nessa região. Para $k_s > k$ o *skin* é negativo, a região está com a permeabilidade maior do que a original, facilitando o fluxo de fluidos. Geralmente, relaciona-se *skin* positivo para o poço que possui dano e *skin* negativo para o poço que foi estimulado.

2.2.2 Dano por migração de finos

O dano por migração de finos é difícil de ser detectado, outros tipos de dano possuem indicadores mais claros para serem identificados, enquanto o dano por finos é mais sutil. Para identificar esse tipo de dano é comum perceber uma redução da produção por semanas ou meses (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). A origem do deslocamento de finos pode ocorrer a partir de diferentes materiais como argilas e siltes, com 4 a 64 μm de tamanho (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

Os finos são mais comuns em arenitos do que em carbonatos (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). A migração de finos pode ocorrer durante um aumento repentino de produção, sendo até mesmo durante a produção natural do poço ou com a aplicação de uma técnica de estimulação. Nessa condição a taxa de fluxo pode superar a velocidade na qual os finos são liberados e se deslocam no meio poroso, ficando aprisionados na garganta de poros e reduzindo a permeabilidade do meio (KALFAYAN, 2008).

2.2.3 Dano por inchamento de argilas

O inchamento de argilas ocorre quando uma argila é exposta a uma solução aquosa de salmoura com uma concentração abaixo da concentração crítica de sal (CIVAN, 2016). Então, as argilas podem alterar seu volume de acordo com a salinidade do fluido que entra em contato (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

As argilas possuem uma capacidade de troca catiônica. Devido ao empilhamento da estrutura das camadas da argila, essas camadas possuem uma força fraca, facilidade de troca de cátions. A água pode entrar entre essas camadas fornecendo o que é necessário para causar o inchamento delas.

A redução de permeabilidade na formação depende do local, quantidade e tipo de argila. A esmectita, por exemplo, é uma das argilas mais comuns que apresentam o inchamento, podendo aumentar seu volume em até 600 %, restrigindo os caminhos de fluxo no meio poroso (ECONOMIDES; NOLTE, 2000). Ali, Kalfayan e Montgomery (2016) afirmam que algumas argilas podem expandir o seu volume em até 20 vezes, através da adsorção de camadas de água entre elas.

O inchamento de argilas tampona a garganta de poros, causando o dano na formação. Esse fenômeno acontece primeiramente quando a camada de água entra no espaço entre as camadas da argila, aumentando esse espaço. Em seguida, há a hidratação da argila com a presença de água. E por fim, há o inchamento livre da argila, onde ocorre os problemas relacionados ao dano no meio poroso (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

2.2.4 Dano por depósitos orgânicos

O dano por depósito orgânico provém de parafinas, asfaltenos e resinas. Visualmente é perceptível como uma cera, onde o depósito orgânico está misturado com argila, areia e detritos, materiais inorgânicos. Esse tipo de precipitação, além de ocorrer na formação, também podem ocorrer no poço e nas tubulações por onde o óleo escoa (CIVAN, 2016).

Quando a parafina se deposita no poço de forma concêntrica, a produção é reduzida devido ao aumento da sua espessura. A origem está associada às características do próprio petróleo, quando a variação de temperatura, pressão ou composição do petróleo afetam as suas propriedades e altera a solubilidade dos componentes como parafinas e asfaltenos. O fator principal para a formação de parafinas é a temperatura (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). Assim, a deposição de parafina depende da temperatura do reservatório e do poço. Uma pequena queda de temperatura pode ocasionar a cristalização de parafina. Essa mudança de temperatura pode acontecer durante várias operações desde o deslocamento do fluido da superfície até a formação. Além da variação de temperatura durante o percurso do fluido, na formação, devido a presença de um fluido externo, a temperatura no fundo do poço reduz temporariamente quando o fluido entra em contato com o óleo da formação (KALFAYAN, 2008).

A temperatura em que se forma o primeiro sólido de cristal de parafina na solução líquida é chamado de ponto de nuvem. Para evitar a deposição de parafinas, deve-se projetar a injeção de fluido para que fique acima do ponto de nuvem ou usar métodos químicos para alterar o ponto de nuvem (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

Para o dano devido aos asfaltenos, a precipitação é significativamente afetada pela queda de pressão, ao invés da dependência de temperatura como acontece nas parafinas. Essa queda de pressão pode acontecer pela própria produção de petróleo, onde o

reservatório por um processo natural vai perdendo pressão em relação ao tempo de produção. Outro momento em que há variação de pressão é no fluxo de óleo da formação até o fundo do poço, depositando asfaltenos nesse percurso(KALFAYAN, 2008).

A deposição de asfaltenos também pode ocorrer com a perturbação do equilíbrio do fluido, como por exemplo, a alteração brusca do pH. Essa alteração do pH, pode acontecer, por exemplo, quando um fluido ácido injetado (que possui um baixo pH) entra em contato com o filtrado contaminado com cimento que apresenta um alto pH (KALFAYAN, 2008).

2.2.5 Dano por alteração de molhabilidade

O dano por alteração de molhabilidade é influenciada pela permeabilidade relativa da formação. A formação altera a sua molhabilidade quando está exposta a um determinado fluido. Essa alteração da permeabilidade relativa afeta a permeabilidade efetiva de um determinado fluido na formação, reduzindo de 80% a 90% (ECONOMIDES; NOLTE, 2000). Ao alterar a rocha de molhável a água para molhável a óleo, reduz a permeabilidade relativa a óleo. Portanto não é interessante que a molhabilidade a água da rocha diminua (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

Quando uma gota de um líquido é colocada na superfície de um outro líquido imiscível ou na superfície de um sólido, essa gota pode se espalhar em um filme fino ou pode permanecer na forma de gota, mesmo parcialmente. No caso de um líquido e uma rocha, se a gota se espalhar, dizemos que o líquido molha a superfície, indicando que a rocha é molhável aquele líquido, mas se a gota não se espalhar, não irá molhar a superfície e a rocha não é molhável a aquele líquido (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

O princípio que governa se a gota irá se espalhar, ou não, na superfície da rocha é a tensão interfacial entre as diversas fases (sólido, líquido, gás). As medidas de molhabilidade são convencionalmente dadas pelo ângulo de contato da gota na superfície, se o ângulo de contato for menor que 90° a rocha é molhável a aquele líquido, mas se o ângulo for maior que 90° então a rocha não é molhável a aquele líquido (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

As formações podem ser molháveis a água, molháveis a óleo ou neutras, dependendo da exposição desses líquidos na superfície da rocha. Se a rocha possui a característica de ser molhável a óleo, a parede do poro tende a reter o óleo, formando uma

camada de óleo adsorvida, logo, diminuindo o espaço livre para o fluxo de óleo (ECONOMIDES; NOLTE, 2000). Esse é o problema do dano por alteração de molhabilidade. É desejável que a rocha seja molhável a água para evitar que o óleo seja retido.

Fluidos usados durante as operações no poço também são responsáveis pela alteração de molhabilidade da zona próxima do poço. Perda de surfactantes dos fluidos de perfuração e completação, inibidores de corrosão e dispersantes dos fluidos de estimulação e resinas para o controle de areia podem, por exemplo, ocasionar a alteração da molhabilidade. Deve-se usar esses fluidos, principalmente os de base óleo, com precaução para que não invadam a zona de interesse e alterem a molhabilidade do meio (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

2.2.6 Dano por bactérias

Nos poços de petróleo estão presentes alguns microrganismos que podem ocasionar dano durante a produção (ECONOMIDES; NOLTE, 2000). Em condições específicas de pressão, temperatura, salinidade e pH, na injeção de fluido a base de água, o crescimento da população bacteriana pode ser estimulado, diminuindo a produção do poço (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016; ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

As bactérias podem ser classificadas com bactérias aeróbicas, que precisam de oxigênio para crescer; bactérias anaeróbicas, que não precisam de oxigênio para crescer; e as bactérias facultativas, que troca o seu metabolismo de acordo com o meio, ou seja, crescem com, ou sem, oxigênio. As bactérias que geralmente causam problemas são as bactérias redutoras de sulfato, formadoras de lodo, bactérias oxidantes de ferro e bactérias que atacam os fluidos, como os polímeros do fraturamento e os de recuperação secundária (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

2.3 Estimulação de poços

A estimulação de poços é uma técnica que tem o propósito de aumentar a produtividade do reservatório (THOMAS, 2004). Esse objetivo é alcançado quando são realizadas alterações nos valores das propriedades da formação próximo ao redor do poço. Melhorando a conexão entre o poço e o reservatório, logo, aprimorando o fluxo de petróleo e aumentando a sua produção (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

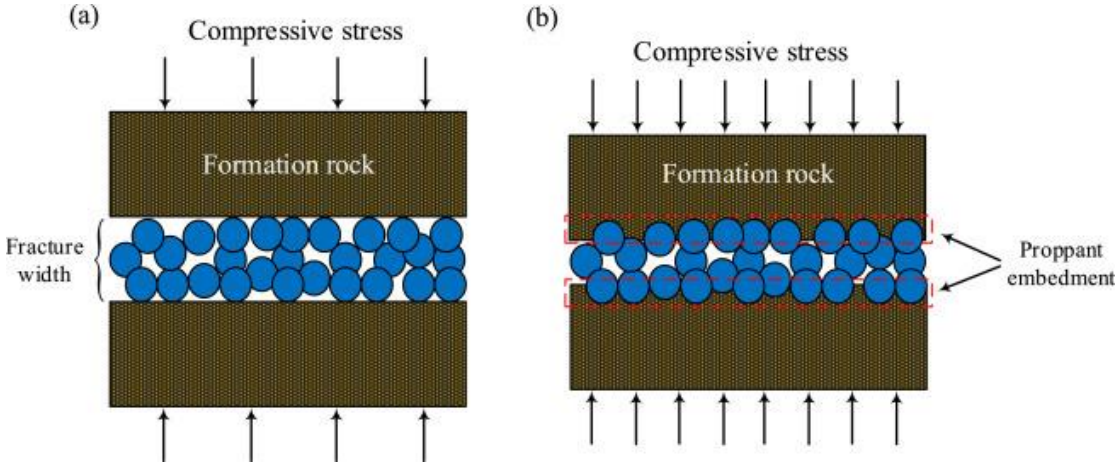
Para compreender as técnicas de estimulação é necessário o entendimento de conceitos relacionado a produção de petróleo e dano da formação. As principais técnicas da estimulação são o fraturamento hidráulico e a acidificação matricial (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

2.3.1 Fraturamento hidráulico

A técnica de fraturamento hidráulico usa fluidos não reativos para criar uma fratura condutiva que será mantida aberta por um agente propante (FRENIER; ZIAUDDIN, 2014). O principal objetivo dessa técnica é formar canal condutivo que ultrapassa a zona de dano e alcança o reservatório com esse canal relativamente mais profundo, melhorando a produtividade (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

O fluido é injetado acima da pressão de falha mecânica da formação rochosa, de forma que uma fratura é aberta durante o bombeio. Mantendo a injeção do fluido, após a fratura aberta, a fratura aumenta e continua se propagando. Contudo, ao parar de injetar a fratura tende a fechar. Para manter esse canal condutivo aberto são adicionados agentes propantes dentro dessa fratura. Portanto, ao parar a injeção, os propantes mantém a fratura aberta e garante o caminho condutivo, aumentando a área de fluxo da formação durante a produção (ECONOMIDES; NOLTE, 2000). A Figura 5 ilustra como os agentes propantes sustentam a fratura.

Figura 5 – Sustentação da fratura pelos propantes no fraturamento hidráulico.



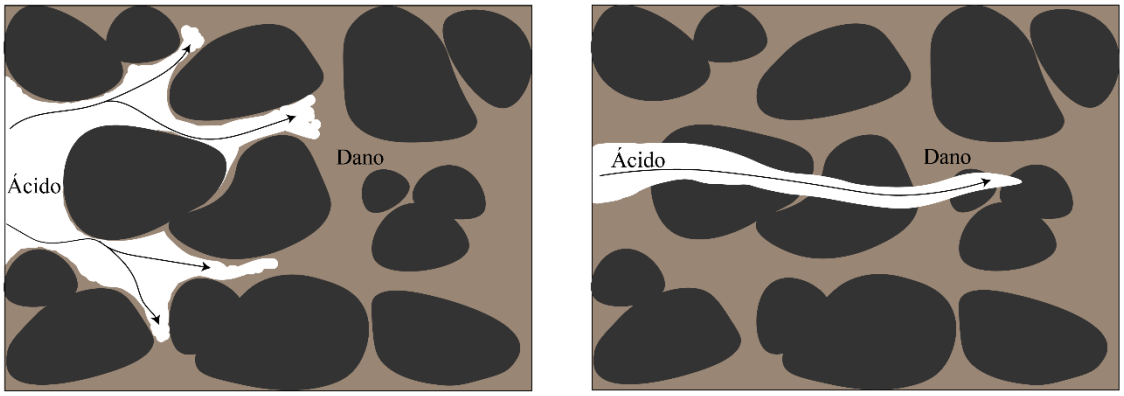
Fonte: Aslannezhad *et al.*, (2021).

2.3.2 Acidificação matricial

Na acidificação matricial o fluido é injetado abaixo da pressão de fratura da formação (KALFAYAN, 2008). Os estágios do tratamento consistem na etapa de *preflush*, que é a injeção com um fluido não reativo e que não cause dano, para condicionamento da coluna e da formação; o fluido principal que será aplicado para o tratamento da formação; e o *overflush*, para limpar o fluido do estágio anterior (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

A acidificação matricial é aplicada em formações de arenitos ou carbonatos. Nos arenitos o objetivo do tratamento ácido é remover ou dissolver o dano da formação, estabelecendo a conexão entre os poros com a remoção do dano. Nos carbonatos a acidificação matricial ocorre de outra maneira, formando canais condutivos através da formação, conhecido como *wormholes* (KALFAYAN, 2008). A Figura 6 ilustra a acidificação em arenitos (a) e acidificação em carbonatos (b), os grãos são representados pela região cinza; o dano é a região marrom; e o ácido é representado pela região branca.

Figura 6 – Acidificação em arenitos (a) e acidificação em carbonatos (b).



(a) (b)

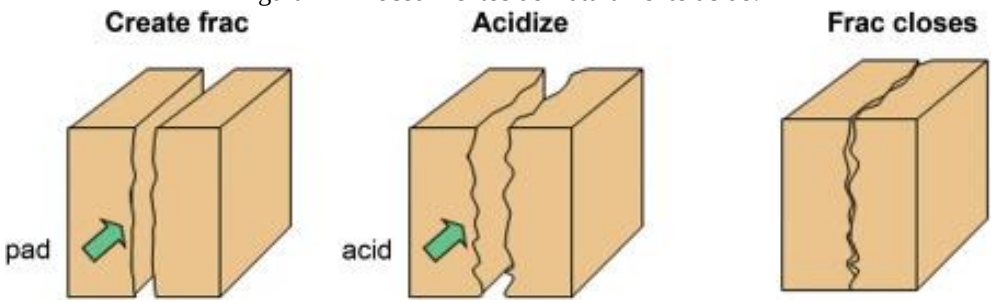
Fonte: O Autor.

2.3.3 Fraturamento ácido

O fraturamento ácido consiste na técnica de injetar um sistema ácido na formação com uma pressão acima da pressão de fratura, para criar fratura na rocha, e o ácido reage com as paredes da fratura (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979). A interação do ácido nas paredes da fratura forma uma rugosidade através de uma dissolução não uniforme, após a fratura ser fechada, ela continua com um caminho condutivo (ALI;

KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). A Figura 7 ilustra os procedimentos do fraturamento ácido.

Figura 7 – Procedimentos do fraturamento ácido.



Fonte: ZHAO *et al.*, (2018).

O fraturamento ácido é semelhante ao hidráulico, em relação a criação da fratura. Porém, o meio de tornar a fratura condutiva após o fechamento é distinto, no fraturamento ácido usa o poder de dissolução do ácido para formar rugosidade nas paredes da fratura e no fraturamento hidráulico usa propantes para manter a condutividade da fratura (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

2.4 Acidificação em carbonatos

O foco desse trabalho é na técnica de acidificação de carbonatos. Na acidificação de carbonatos o ácido é injetado na formação dissolvendo a rocha, criando canais de condutividade conhecidos como *wormholes*. Essa operação remove o dano próximo do poço e aumenta a extensão do raio efetivo no poço, resultando em um *skin* negativo (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). Essa seção abordará as características das rochas carbonáticas, química da reação que ocorre na acidificação, os padrões de *wormholes* que são formados, os tipos de sistemas de tratamento ácido e procedimentos realizados para a acidificação.

2.4.1 Características das rochas carbonáticas

As características da geologia do reservatório fornecerão a compreensão da interação do ácido com a rocha durante a injeção. A estrutura dos carbonatos é mais complexa, devido ao seu processo de formação, gerando heterogeneidade de porosidade e permeabilidade (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

Rochas carbonáticas são definidas por possuírem mais de 50% de minerais carbonáticos. Os carbonatos possuem dois principais minerais, calcita e dolomita. As rochas carbonáticas são rochas sedimentares provenientes de atividades orgânicas. Os sedimentos, por sua vez, são compostos por esqueletos de organismos marinhos com variados tamanhos. Devido a permeabilidade depender do tamanho dos grãos, esse tipo de rocha possui variadas permeabilidades (ECONOMIDES; NOLTE, 2000).

Os grãos e a matriz dos carbonatos que ficam próximo do seu ponto de origem e de deposição, são quimicamente instáveis, logo, passam por processos diagênicos, como dissolução química, recristalização, reprecipitação, compactação e fraturamento. Esses processos químicos alteram a sua permeabilidade e porosidade, gerando estrutura de poros com sistema intergranular, intragranular, vugular, cavernas e fraturas naturais, consequentemente tornando o fluxo de fluidos complexo (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

2.4.2 Química da reação

As reações na acidificação ocorrem, principalmente, entre o fluido de tratamento ácido (líquido) e a rocha (sólido). Essa reação irá depender das propriedades químicas dessas fases. Será abordado neste tópico a cinética da reação, equilíbrio químico e como acontece uma reação heterogênea.

A cinética da reação mostra quão rápida uma reação acontece. Quando duas moléculas entram em contato e geram uma energia suficiente para ultrapassar a barreira da energia de ativação, a reação química entre essas duas moléculas acontece. Seja a reação entre duas moléculas, por exemplo, *A* e *B* que formam *C*, assim como ilustrado na Equação (13).

$$A + B \rightarrow C \tag{13}$$

A taxa de reação dessa reação será dada por:

$$r_C = \kappa [A]^a [B]^b \tag{14}$$

Onde κ é a constante da reação, sendo o número de colisões que leva a reação por unidade de tempo; *[A]* e *[B]* são as concentrações de cada espécie; a e b são os expoentes relacionados à equação balanceada. A ordem global da reação é dada por:

$$\text{ordem global da reação} = a + b \tag{15}$$

A equação de Arrhenius em alguns casos é usada para determinar a constante da reação:

$$\kappa = \kappa_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{16}$$

Na equação de Arrhenius aparece κ_0, fator pré-exponencial, que representa o número de colisões entre as moléculas; E_a é a energia de ativação da reação. A energia de ativação irá influenciar a taxa de reação, se for baixa, qualquer colisão entre as moléculas resultará na reação, porém se for muito alta, poucas moléculas irão reagir. A taxa de reação entre os ácidos e as rochas, as vezes, é determinada empiricamente. Ela pode ser de primeira ordem ou de ordem maior a depender da reação e das concentrações (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

Para uma reação sobre equilíbrio, as constantes de equilíbrio são relacionadas com as concentrações dos reagentes e dos produtos. Essas constantes são determinadas a partir de constantes termodinâmicas das espécies envolvidas na reação. Seja uma reação ideal sobre equilíbrio com reagentes A e B, produtos C e D, a estequiometria da reação é dada pela Equação (17).

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \tag{17}$$

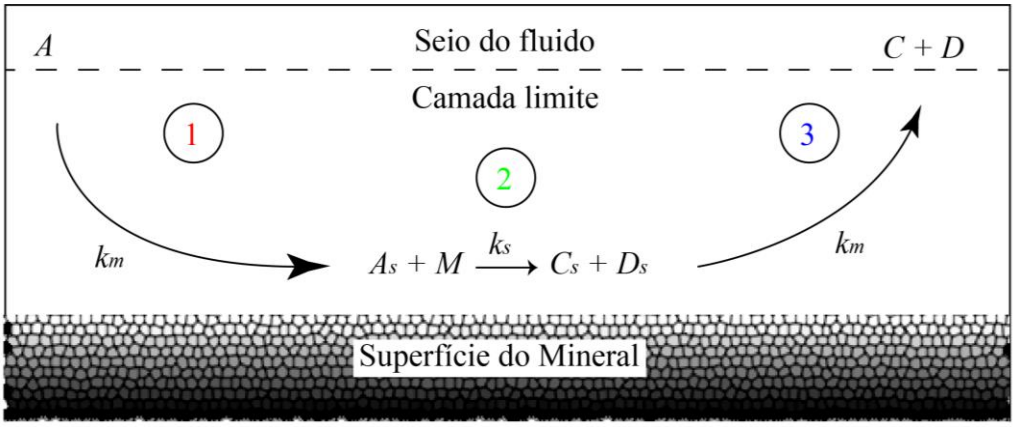
As reações podem ser homogêneas ou heterogêneas. As homogêneas ocorrem em uma única fase e são independentes da transferência de massa dos reagentes e produtos através dos limites das fases. Na acidificação, as reações homogêneas geralmente acontecem na fase aquosa, na reação de dissociação dos ácidos na água.

Na reação heterogênea, os reagentes estão em duas ou mais fases. Para a acidificação, tem-se um reagente A em fase aquosa e o mineral M em fase sólida, gerando os produtos C e D em fase aquosa. A Equação (18) mostra como essa reação é descrita.

$$A(aq) + M(s) \rightarrow C(aq) + D(aq) \tag{18}$$

A designação *(aq)* indica que a espécie está em fase aquosa e *(s)* indica que a espécie está em fase sólida. Essa reação ocorre em alguns passos que serão descritos a seguir, um resumo dessa reação heterogênea é apresentado na Figura 8, onde acontece a difusão do seio do fluido para a superfície do mineral e ocorre a reação na superfície, gerando os produtos que se difundem de novo para a fase fluida.

Figura 8 – Reação heterogênea.



Fonte: O autor.

1. Na primeira etapa ocorre a difusão do reagente da fase do seio do fluido para a superfície do mineral. O transporte do reagente na fase fluida é descrito pelo coeficiente de transporte de massa:

$$N_A = \kappa_m \left([A] - [A_s] \right) \tag{19}$$

Onde N_A é fluxo de massa para a superfície sólida, κ_m é o coeficiente de transporte de massa, $[A]$ a concentração do reagente A no seio do fluido e $[A_s]$ a concentração do reagente A na interface.

2. O segundo passo é a reação na superfície, do reagente A com o mineral M para formar os produtos C e D. A reação é dada pela Equação (20).

$$A_s(s) + M(s) \rightarrow C(s) + D(s) \tag{20}$$

Dada uma reação de primeira ordem irreversível, a taxa da reação é descrita a seguir:

$$r_{As} = \kappa_s [A_s] \tag{21}$$

Onde r_{As} é o consumo de A na superfície e κ_s é o coeficiente da taxa de reação. Para um regime estacionário e uma reação rápida, a taxa da transferência de massa do reagente para a superfície e a taxa de consumo do reagente na superfície são iguais, possibilitando organizar as Equações (19) e (21) para determinar:

$$r_A = \frac{\kappa_m \kappa_s}{\kappa_m + \kappa_s} [A] = \kappa_g [A] \tag{22}$$

Sendo κ_g uma constante de taxa geral. Dependendo da velocidade do transporte de massa e da reação na superfície, a reação heterogênea será controlada por um desses dois processos.

3. Por fim, na última etapa ocorre a difusão dos produtos provenientes da etapa anterior para a fase do seio do fluido.

$$\begin{aligned} C_s(s) &\rightarrow C(aq) \\ D_s(s) &\rightarrow D(aq) \end{aligned} \tag{23}$$

2.4.3 Sistemas de tratamento ácido

Os principais sistemas de tratamentos para os carbonatos são os ácidos fortes, ácidos orgânicos e ácidos retardantes. A utilização de cada sistema ácido é escolhida de acordo com as características da formação, como permeabilidade, tipos de minerais e diferença de propriedades entre mais de uma zona do reservatório; e das propriedades termodinâmicas do poço e do reservatório, principalmente a temperatura.

O ácido clorídrico (HCl) é o mais comum entre os ácidos fortes. Geralmente é usado com concentração entre 5% e 28% em campo (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). As reações do HCl com calcita e dolomita são descritas na Equação (24).

$$\begin{aligned} CaCO_3 + 2H^+ &\rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \\ CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ &\rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \end{aligned} \tag{24}$$

A formação de dióxido de carbono (CO_2) na fase gasosa pode tornar o processo do tratamento ácido mais complexo. Compreender em que condições o CO_2 está na formação define quais considerações serão abordadas em relação ao fluxo reativo no meio poroso. A presença de CO_2 na fase gasosa além de implicar em um fluxo multifásico, aumenta a taxa de reação. Geralmente o CO_2 está dissolvido na fase líquida devido à pressão estar acima de 1200 psi (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

Apesar do seu grande uso, o HCl possui alguns fatores limitantes, como a alta reatividade com carbonatos e a sua corrosão em temperaturas mais elevadas. Como alternativa são utilizados os ácidos orgânicos e agentes quelantes em situações que é requerido menor reação com carbonatos e quando há altas temperaturas (FRENIER; ZIAUDDIN, 2014).

Os ácidos orgânicos possuem a vantagem de ser menos corrosivos em altas temperaturas. Entre os ácidos mais comuns nessa categoria estão o ácido acético (CH_3COOH) e o ácido fórmico (HCOOH). A reação dos ácidos orgânicos com os minerais dos carbonatos possui uma taxa de reação mais lenta ao comparar com o HCl, sendo aplicados quando é desejável retardar essa reação (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016). Outros tipos de ácidos orgânicos não são recomendáveis devido as precipitações que podem ocorrer com o seu uso (KALFAYAN, 2008).

O ácido acético possui uma reação lenta. Além das vantagens, em relação ao HCl que já foram citadas, esse ácido orgânico reduz a precipitação de ferro. A concentração usada para esse ácido é entre 10-15%. O ácido fórmico possui características semelhantes ao ácido acético, porém é um ácido mais forte em relação ao outro. Por ser mais forte, o ácido fórmico é mais difícil para inibir a corrosão. Mesmo com a corrosão, pode-se utilizar o ácido fórmico em temperaturas mais altas já que o tipo de corrosão desse ácido no aço causa menos problemas. A concentração do ácido fórmico é entre 9-10% (KALFAYAN, 2008).

Outro sistema de tratamento utilizado na acidificação é o ácido emulsionado. O ácido emulsionado diminui a taxa de difusão, reduzindo a taxa de reação do ácido (ECONOMIDES; NOLTE, 2000; FRENIER; ZIAUDDIN, 2014). Uma emulsão é uma dispersão de duas fases imiscíveis, óleo em água ou água em óleo, estabilizada por um surfactante (ALI; KALFAYAN; MONTGOMERY, 2016).

Na acidificação, as emulsões são preparadas dispersando a solução ácida em óleo, juntamente com um surfactante. Emulsões ácidas possuem uma maior eficiência para retardar a reação, sendo um dos objetivos de sua utilização. O ácido emulsionado pode conter entre 70-80% de HCl e próximo de 30% da fase óleo. Geralmente o sistema utilizado é de 70:30 ácido-diesel. Uma das características das emulsões ácida que é estudada é a estabilidade da emulsão, que é um fator importante para avaliar a eficiência do seu uso. Essa estabilidade irá depender da temperatura e da força iônica da fase aquosa (ECONOMIDES; NOLTE, 2000; FRENIER; ZIAUDDIN, 2014).

O ácido gelificado é utilizado com o mesmo intuito, de retardar a reação do ácido com os carbonatos devido à alta reatividade que acontece entre o HCl e a rocha, principalmente em temperaturas mais elevadas. O ácido gelificado foi usado a princípio para o fraturamento ácido com o intuito de aumentar a viscosidade, mas foi encontrado funcionalidade do seu uso para a acidificação matricial. Outro fator importante do ácido

gelificado é para diminuir a perda de ácido durante o tratamento (FRENIER; ZIAUDDIN, 2014).

O HCl geralmente é utilizado nas misturas do ácido gelificado, com concentração entre 5-28%. Outro componente desse sistema ácido são os agentes gelificantes, que atribuem viscosidade e retardam a reação no ácido. Entre os agentes gelificados, a goma xantana é utilizada em temperaturas de até 110 °C, para temperaturas mais elevadas de 230 °C são utilizados polímeros sintéticos. O monitoramento da estabilidade do agente gelificante é de extrema importância devido a sua sensibilidade com a temperatura (ECONOMIDES; NOLTE, 2000; FRENIER; ZIAUDDIN, 2014).

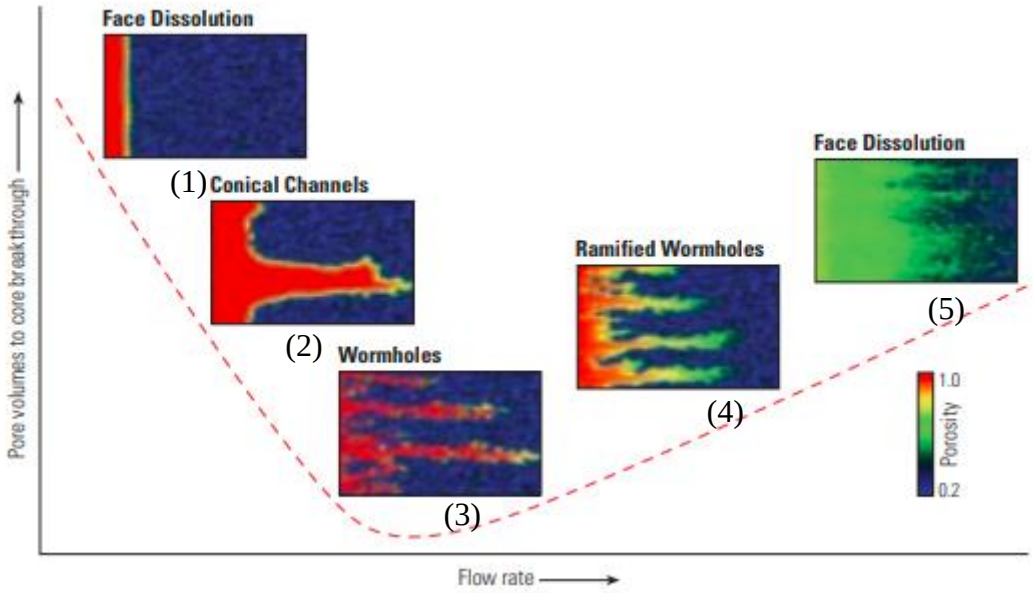
2.4.4 Padrões de *wormhole*

No equipamento *coreflooding* é realizado o experimento de injeção de ácido em uma amostra de rocha, um dos principais parâmetros obtidos nesses experimentos é o quanto de ácido foi gasto para criar o canal até a outra extremidade da rocha, oposta ao lado em que está sendo injetado o ácido. Esse momento em que o *wormhole* atinge a extremidade da rocha é conhecido como *breakthrough*. Essa informação irá fornecer o PV_{Bt} (Volume de ácido gasto adimensionalizado pelo volume poroso da rocha para atingir o *breakthrough*).

A taxa de injeção do ácido é um dos fatores críticos na acidificação. Esse parâmetro influência nos padrões de dissolução formados na rocha pela reação do ácido. A curva PV_{Bt} é obtida variando a taxa de fluxo e fixando outros parâmetros como o comprimento da amostra, diâmetro da amostra, temperatura e fluido. Na Figura 9 mostra os padrões observados variando a taxa de injeção. Cinco principais padrões de dissolução são observados: (1) dissolução de face; (2) *wormhole* cônico; (3) *wormhole* dominante; (4) *wormhole* ramificado; e (5) dissolução uniforme. O primeiro padrão de dissolução ocorre em taxas de injeções muito baixas (WANG; HILL; SCHECHTER, 1993). A principal características é a dissolução se concentrar na face da amostra. O *wormhole* não pode ser formado devido ao transporte advectivo ser mínimo e a reação ser intensa. Em laboratório há dificuldades para se obter a dissolução de face, pois o tempo do experimento é muito extenso já que a taxa de injeção é baixa e a quebra da amostra pode acontecer.

Na sequência, aumentando a taxa de fluxo acima da dissolução de face, o segundo padrão é chamado de *wormhole* cônico. A dissolução de face também é observada nesse padrão, de maneira menos intensa do padrão de dissolução de face, e se observa a formação de um canal principal. Devido a velocidade baixa, o ácido é principalmente consumido no início e a sua concentração vai decaindo no canal ao decorrer em que se propaga. Portanto, a forma de uma estrutura cônica é formada. O *wormhole* dominante é o mais desejável, pois requer menos volume de ácido para atingir o *breakthrough* da amostra. Esse padrão é caracterizado por formar um caminho principal estreito com um diâmetro regular através de toda a amostra. Nesse padrão a maioria do ácido é convertido para avançar o *wormhole*, logo, poucas ramificações são observadas e o volume de rocha dissolvido é mínimo. Acima da taxa de fluxo ótima, está o padrão de dissolução do *wormhole* ramificado, que possui várias ramificações devido a propagação do ácido para fora do canal principal, limitada pelo avanço do ácido por advecção, consequência do padrão de pressão no meio poroso. Nesse padrão, o consumo do ácido é maior do que o ótimo, consequentemente, mais rocha é consumida. Quando a taxa de fluxo é muito alta, o vazamento do ácido para fora do caminho principal aumenta, criando mais ramificações. Se a densidade de ramificações são muito altas, o caminho principal não é mais perceptível. Nesse ponto, aparece o padrão de dissolução uniforme. Nesse ponto, é verificado alta pressão, dificultando atingir o *breakthrough* sem fraturar a rocha.

Figura 9 – Curva PV_{Bt} generalizada, evidenciando os padrões de dissolução.



Fonte: (AL-HARTHY *et al.*, 2008)

Além do equilíbrio entre o transporte advectivo e a reação, a presença de heterogeneidade do meio poroso impacta diretamente na propagação do *wormhole* (FREDD; SCOTT FOGLER, 1998). Mas essas propriedades da rocha são alteradas durante o escoamento e reação do ácido, implicando em novas tendências da propagação do *wormhole*. As análises de como a velocidade do ácido chega na ponta do *wormhole*, que irá definir a morfologia desse canal, fornece maiores entendimentos da perda de ácido do canal principal para criar as ramificações. Portanto, além do conhecimento que os dois extremos da taxa de fluxo (baixo e alto) são ineficientes no uso do ácido, outros fatores melhoram o entendimento da propagação do *wormhole* no meio poroso: como a heterogeneidade da rocha; gradiente de porosidade; distinção de velocidade na ponta do *wormhole*; e a perda de ácido nas paredes do *wormhole* (AHOULOU *et al.*, 2020; IZGEC; ZHU; HILL, 2010; TIANPING; HILL; SCHECHTER, 2000; YOO; NGUYEN; LEE, 2022).

Como foi mencionado o padrão de *wormhole* dominante é o ponto ideal de injeção. Os experimentos em laboratório fornecem a curva PV_{Bt}, com vários pontos de injeção e seus respectivos valores de PV_{Bt}. Determinar qual ponto de injeção ótima fornecerá a formação de um canal condutivo de maior eficiência na produção de petróleo e com menos gasto de ácido, é de extrema importância para ser aplicado em escala de campo.

2.5 Condições de Saturação

Na seção anterior, foi mencionado que os experimentos em escala de plugue (amostras de rocha) ajudam na realização de acidificação em escala de campo. A maioria desses experimentos é realizado com amostras de rochas totalmente saturadas com água (ALARJI; ALAZMAN; REGENAUER-LIEB, 2022; DONG; ZHU; HILL, 2017; IZGEC; ZHU; HILL, 2010; MAHMOUD, 2017; MUSTAFA *et al.*, 2022; YOO; NGUYEN; LEE, 2022). Isso se deve ao fato de considerar que a região próxima do poço está saturada com água, devido a etapa anterior ser a de completação. Contudo, há diferentes condições que podem ocorrer.

A depender das operações que foram realizadas no poço, a região próxima do poço pode conter diferentes condições de saturação. Quando o fluido de completação ou perfuração for a base de água, a região próxima do poço pode estar saturada com água ou

com óleo residual; se esses fluidos forem a base óleo, vai estar saturado de óleo com água irredutível ou água conata. Na condição em que o poço já está em produção de óleo, essa região estará saturada de óleo com água irredutível; uma variação dessa condição é considerada se durante a produção de óleo também for produzido água, portanto pode acontecer vários níveis de saturação de óleo e de água. A condição do poço ser submetido ao *preflush* fornece uma saturação de água na formação. Por último há a condição de usar o gás para a melhoria da acidificação, submetendo uma saturação elevada de gás (SHUKLA; ZHU; HILL, 2006).

Há diversas condições de saturação que podem ocorrer nesta região próxima do poço, em que será submetida ao tratamento de acidificação. Não se pode ignorar essas condições de saturação nos experimentos de *coreflooding*. Avaliar o impacto de saturação de óleo nas amostras durante os experimentos fornecerá maiores informações sobre a acidificação em escala de campo. A necessidade de comparar a influência da saturação com água e óleo, dirá se há diferença na morfologia do *wormhole* ou no ácido gasto para realizar o tratamento de acidificação.

3 ESTADO DA ARTE

O primeiro trabalho que estudou a influência da condição de saturação das amostras de carbonatos durante a acidificação foi publicado por Shukla, Zhu e Hill (2006). Nesse trabalho, o objetivo foi investigar a influência da presença de uma fase imiscível, gás ou óleo, na acidificação de carbonatos, por meio da análise de curvas de PV_{Bt}. As amostras escolhidas para o estudo foram rochas *Texas Cream Chalk* (6 mD de permeabilidade / 28% de porosidade / 99% $CaCO_3$ / homogênea), com 6 in de comprimento e 1 in de diâmetro, sem presença de vulgues ou fraturas. As amostras de rochas foram separadas em grupos com diferentes saturações usando salmoura, nitrogênio e decano. O primeiro grupo está saturado apenas com salmoura; o segundo grupo está em condição de S_{wirr} feito com nitrogênio; o terceiro grupo também está em S_{wirr} feito com óleo; o quarto grupo usa a condição saturação de óleo residual. Não há menções relacionadas ao envelhecimento das amostras com óleo ou da fração de óleo contida nas mesmas. No que se refere ao ensaio de fluxo axial reativo, as pressões adotadas de confinamento e de contrapressão foram de 1500 e 1000 psi, respectivamente, e a curva de PV_{Bt} foi construída entre 0,5 e 8,0 mL/min, em temperatura ambiente e 50 ^{o}C. O sistema de tratamento ácido escolhido foi o HCl 15% (m/m) convencional. Os autores, nesse trabalho, chegaram à conclusão de que, de forma geral, a presença da saturação de fluidos diferentes da salmoura no início da acidificação, reduz a PV_{Bt}, tanto para gás quanto para óleo, podendo reduzir até três vezes o valor quando comparado a saturação convencional, com salmoura. A presença de gás apresentou uma estrutura de *wormhole* menos ramificado, que pode ser explicado por um menor transporte convectivo nas paredes do *wormhole*, logo, relacionado com a permeabilidade relativa à água da rocha, indicando de que essa permeabilidade relativa à água pode fornecer a propagação de um *wormhole* dominante. Um outro achado importante é que a presença de óleo na saturação residual não parece reduzir significativamente a PV_{Bt} em comparação com a amostra saturada exclusivamente com salmoura. Portanto, nesses experimentos pode-se concluir que uma presença maior de óleo obtém um menor PV_{Bt}, ao analisar os resultados das amostras saturadas com óleo e das amostras com óleo residual, considerando que as amostras saturadas com óleo possuem uma fração de óleo maior do que as amostras com óleo residual. Nesse estudo de Shukla, Zhu e Hill, em 2006, os pontos experimentais não parecem formar um formato característico da curva PV_{Bt} e existem poucos pontos realizados nas condições de

saturação em óleo ou de saturação de óleo residual, o que poderia ser ampliado, além de informar o quantitativo da saturação de óleo nas amostras.

O trabalho publicado por Gomaa e Nasr-El-Din, em 2011, reforçou a importância do tema da saturação de óleo residual com a aplicação de uma maior variação nos sistemas de tratamento ácido adotados. Especificamente, em seu trabalho, eles tiveram o objetivo de determinar o efeito da saturação de óleo residual na performance do HCl convencional, HCl gelificado e HCl gelificado *in-situ* com reticulador a base de Fe (III). As amostras escolhidas para o estudo foram rochas *Desert Pink Limestone* (81-90 mD de permeabilidade / 27-30% de porosidade / homogênea), com 6 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em grupos com diferentes saturações usando água deionizada e óleo residual (53,4 ^{o}API). As amostras separadas para o experimento com óleo residual foram envelhecidas por mais de 30 dias a 93,3 °C, obtendo em média 47,61% de S_{or}. No que se refere ao ensaio de fluxo axial reativo, a pressão adotada de contrapressão foi de 1000 psi, e a curva de PV_{Bt} construída em 2,5; 10,0 e 20,0 mL/min, em temperatura ambiente e 93,3^{o}C. O sistema de tratamento escolhido foi o HCl 5% (m/m) convencional e gelificado. Os autores, nesse trabalho, chegaram à conclusão de que para o ácido convencional a rocha com óleo residual possui um maior PV_{Bt}, quando comparada com a rocha saturada com água. Esse resultado de Gomaa e Nasr-El-Din (2011), em relação ao ácido convencional com amostras saturadas com óleo residual entra em concordância com os resultados de Shukla, Zhu e Hill, em 2006. Para o ácido gelificado em baixas vazões a amostra com óleo residual possui um menor PV_{Bt}, por outro lado, em alta vazão o PV_{Bt} foi maior. Nesse estudo de Gomaa e Nasr-El-Din, em 2011, assim como no trabalho de Shukla, Zhu e Hill, em 2006, foram utilizadas poucas informações experimentais, embora tenha-se aumentado o interesse em avaliar o efeito da saturação de óleo residual.

No trabalho de Mahmoud *et al.*, em 2011, estudou a presença do tipo de fluido na rocha durante a injeção de agentes quelantes. Mahmoud *et al.* (2011) apresentou o estudo do uso dos agentes quelantes, GLDA, EDTA e HEDTA, com a concentração de 0,6 M em experimentos com rochas carbonáticas, saturadas com água, óleo e gás. As amostras foram *Pink Desert Limestone* (95 mD de permeabilidade / 25% de porosidade), *Austin Chalk* e *Indiana Limestone* (1 mD de permeabilidade / 13% de porosidade), com 6 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em diferentes grupos de condição de saturação usando água deionizada, óleo (27,5 °API a 22,22 °C) e nitrogênio.

O primeiro grupo foi saturado com água; o segundo grupo foi saturado com óleo para atingir S_{wirr}; o terceiro grupo está em condição de saturação de óleo residual; o quarto grupo foi na condição de saturação com gás para atingir o S_{wirr}. O experimento foi realizado com a pressão de confinamento e contrapressão de 1500 psi e 500 psi, respectivamente. Nos experimentos com gás foi usado 1000 psi na contrapressão, e a vazão varia de 0,5 ml/min a 5 ml/min, com temperatura de 93,33°C e 148,89 °C. O sistema de tratamento são os agentes quelantes EDTA, GLDA e HEDTA com concentração de 0,6 M. Os autores, nesse trabalho, mostram que as amostras na saturação de óleo, em *Indiana Limestone*, com o uso do GLDA, diminuem o PV_{Bt} quando comparado com as amostras na saturação de água. No uso do HEDTA não houve diferença na comparação dessas duas condições de saturação. Outro resultado importante desse trabalho está relacionado ao efeito do tempo em que a amostra saturada com óleo fica imersa no óleo, com o tempo de 1 dia e 15 dias, na temperatura de 93,33 °C, obtendo o resultado de 20% e 46% de S_{or}, PV_{Bt} de 3,22 e 3,1, respectivamente. O tempo em que a amostra está imersa para o envelhecimento afeta na saturação de óleo residual da amostra, impactando no PV_{Bt} e na formação do *wormhole*. Para as amostras de *Pink Desert*, com permeabilidade maior, em comparação com a *Indiana Limestone*, obteve menores valores de PV_{Bt} para as amostras saturadas com óleo, ao usar o GLDA, HEDTA e EDTA, mostrando o impacto da presença de óleo nesse tipo de rocha. Esse último resultado dos autores mostra a concordância com os resultados de Shukla, Zhu e Hill, em 2006, relacionado a presença de óleo nas amostras. Apesar de Mahmoud *et al.* (2011) usarem um sistema de tratamento diferente dos trabalhos de Shukla, Zhu e Hill, em 2006, e de Gomaa e Nasr-El-Din, em 2011, o avanço do estudo do efeito do impacto da saturação de óleo residual foi realizado nesse trabalho, incluindo a preocupação do tempo em que a amostra é envelhecida. Mahmoud *et al.* (2011) em concordância com Gomaa e Nasr-El-Din, em 2011, que usa ácido gelificado, mostra que o PV_{Bt} diminui com a presença de óleo residual nas vazões mais baixas. Nesse trabalho de Mahmoud *et al.*, em 2011, houve o estudo de apenas duas amostras relacionadas ao tempo de envelhecimento e a proporção de óleo nas amostras, com apenas uma vazão de injeção. Ainda falta uma exploração maior em diferentes vazões e diferentes valores de fração de óleo contido nas amostras.

O trabalho publicado por Al-mutairi *et al.*, em 2012, abordou a influência do tipo de petróleo na acidificação, em especial o betume. Al-mutairi *et al.* (2012), em seu trabalho, investigaram o efeito do tipo de petróleo na acidificação de carbonatos, variando

o grau API desse petróleo. As amostras de rocha de estudo possui as seguintes propriedades (100-350 mD de permeabilidade / 22 – 25% de porosidade/ $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, NaCl e betume sólido, em algumas amostras), com 1,3 a 1,7 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em grupos com diferentes condições de saturação, usando salmoura e variados tipos de óleo. O primeiro grupo foi saturado com KCl 5% (m/m); o segundo grupo está com betume; o terceiro grupo está saturado com óleo intermediário (32 ^{o}API); e o quarto grupo está saturado com óleo condensado (45 ^{o}API). As amostras permaneceram em um dissecador por 24 horas para a saturação. O experimento de fluxo axial reativo foi configurado com a pressão de confinamento e contrapressão de 1500 e 1000 psi, respectivamente, semelhante com alguns artigos anteriores, as vazões utilizadas foram 2, 4, 6 e 8 mL/min, em temperatura ambiente e 93,3ºC. Os sistemas de tratamento escolhidos foram o HCl 20% (m/m) convencional e emulsionado. Os resultados obtidos pelos autores apresentam que o óleo intermediário, com menor grau API, corresponde a um menor valor de PV_{Bt} quando comparado com as outras condições. A presença de óleo, sugere que há uma emulsificação *in-situ* do contato do óleo com o ácido, a geração dessa emulsão pode contribuir para a propagação do *wormhole* eficiente. Os autores realizaram uma análise da estabilidade da emulsão, que acontece entre o ácido com os variados tipos de óleo, os resultados mostraram que o óleo intermediário oferece uma maior estabilidade e o óleo condensado há separação da emulsão. O gasto de mais ácido para o óleo condensado pode ser explicado por essa quebra da emulsão e as gotas de ácido se difundem mais rapidamente ao se diluir com o óleo leve. Para os experimentos realizados com ácido emulsionado, os autores concluíram que o benefício da utilização desse sistema ácido é menos significativo quando a rocha apresenta saturação em óleo. Neste artigo a presença de óleo diminui o PV_{Bt} em vazões mais baixas, 4 mL/min para baixo, tanto para ácido convencional quanto para ácido emulsionado, assim como em Shukla, Zhu e Hill, em 2006, observaram um menor PV_{Bt} com amostras saturadas com óleo em vazões abaixo de 4 ml/min, Gomaa e Nasr-El-Din, em 2011, relataram um menor PV_{Bt} nas amostras com óleo residual ao usar ácido gelificado com 2,5 mL/min, Mahmoud *et al.*, em 2011, em alguns resultados também mostraram uma tendência de menor PV_{Bt} em amostras com óleo, usando agentes quelantes, em vazões de 5 mL/min e 2 mL/min. Em alta vazão, 8 mL/min, a curva PV_{Bt} com o uso do ácido emulsionado converge para valores muito próximos para todas as condições de saturação (AL-MUTAIRI *et al.*, 2012). O estudo Al-

mutairi *et al.* (2012), se mostrou complementar aos estudos de Mahmoud *et al.* (2011), Shukla, Zhu e Hill (2006), e de Gomaa e Nasr-El-Din (2011), pois houve avanço, especialmente no estudo da influência das características do óleo, entretanto não parece fechar a questão ao não separar propriedades físicas como densidade e viscosidade da composição química do óleo que podem potencialmente afetar isoladamente a acidificação. A tendência de um impacto mais significativo em baixas vazões podem ser mais bem explorada.

Sayed, Assem, Nasr-El-Din, em 2014, aborda a influência da presença de óleo na acidificação com ácidos emulsionados em alta temperatura. Sayed, Assem; Nasr-El-Din; (2014), em seu trabalho, estudaram o efeito da presença de petróleo na formação durante a estimulação com emulsões ácidas. As amostras escolhidas para o estudo foi a *Indiana Limestone* (47-238 mD de permeabilidade / 13,4–30,9% de porosidade), com 6,0 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em grupos de saturações com água deionizada e óleo naftênico (com viscosidade de 30,5 cP a uma temperatura ambiente e 3,7 cP a uma temperatura de 148,89 °C e pressão de 300 psi). O primeiro grupo foi saturado com 100% de água; o segundo grupo foi saturado com 100% óleo; e o terceiro grupo foi saturado com óleo em S_{wirr}. As amostras que utilizaram óleo na saturação foram envelhecidas por vários dias, nenhuma quantidade específica é informada, para garantir a saturação de óleo no meio poroso. As amostras saturadas com óleo no S_{wirr} possuem em média 42% de óleo. O experimento foi realizado com a contrapressão de 1100 psi, não sendo disponibilizada informação sobre a pressão de confinamento, a curva de PV_{Bt} construída foi construída em 0,5; 1; 2; 5 e 10 mL/min, em temperatura de 148,89 ^{o}C. O sistema de tratamento escolhido foi o HCl 15% (m/m), emulsionado (70/30) em diesel. Os autores, nesse trabalho, chegaram à conclusão de que não é possível identificar vazão ótima de injeção para ácido emulsionado quando testado com a rocha saturada em óleo. O PV_{Bt} é maior com o uso de ácidos emulsionados em rochas saturadas em óleo, tanto para amostras 100% óleo e amostra com óleo e S_{wirr}, do que em rochas saturadas com água. As curvas PV_{Bt} para rocha saturada 100% em óleo está acima das demais, de 2 a 2,5 vezes maior do que a saturadas com água, logo abaixo está a curva PV_{Bt} com as amostras saturadas com óleo no S_{wirr}, com 1,3 a 2 vezes maior do que a saturada com água. Esses resultados de Sayed, Assem, Nasr-El-Din (2014) entra em contraste com os resultados de Al-mutairi *et al.*, em 2012, onde relata que o óleo diminui o PV_{Bt} em certas condições, vale ressaltar que as condições de sistema ácido

emulsionado e óleo usados na saturação são diferentes nos trabalhos comparados. Além desses resultados, os autores apresentaram que o PV_{Bt} aumenta com o aumento da fração de óleo nas amostras, em vazões mais altas a presença de óleo tende a aumentar mais o PV_{Bt} quando comparado com vazões mais baixas, no caso 10 mL/min e 2 mL/min. Esse estudo de Sayed, Assem, Nasr-El-Din, em 2014, acrescentou as informações do artigo anterior de Al-mutairi *et al.*, em 2012, no que se refere ao comportamento geral observado quando utiliza-se emulsões ácidas convencionais em rochas saturadas em óleo. A relação entre a fração de óleo na amostra e PV_{Bt} ainda pode ser explorado em uma extensão de mais vazões.

Kumar, He e Nasr-El-Din, em 2014, abordou a influência da saturação de óleo nas características dos *wormholes* formados durante a acidificação. Kumar, He e Nasr-El-Din, em seu trabalho, buscaram demonstrar o impacto da saturação de óleo residual nas características dos *wormholes*, em amostras de campo e carbonatos comerciais. As amostras escolhidas para o estudo foram rochas de um reservatório no oriente médio e *Indiana Limestone* (1-78 mD de permeabilidade), com 3,0 a 6,0 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em grupos cujas saturações foram feitas com KCl 15% (m/m) e petróleo naftênico (38 ºAPI e 32,2 cp a 25 °C; 41 °API e 3,8 cp a 93,33 °C). O primeiro grupo foi saturado 100% com KCl; o segundo grupo foi saturado 100% com óleo; o terceiro grupo está na condição de saturação de óleo residual. As amostras não foram envelhecidas e possuem de 40% a 50% de óleo na saturação residual. No que se refere ao ensaio de fluxo axial reativo, as pressões adotadas de confinamento e contrapressão foram de 1500 e 1100 psi, respectivamente, e a curva de PV_{Bt} foi construída com vazões de 0,5 a 20 mL/min, e temperatura de 93,3ºC. O sistema de tratamento escolhido foi o HCl 15% (m/m) convencional com inibidor de corrosão. Os autores, nesse trabalho, chegaram à conclusão de que as amostras, que inicialmente estavam com saturação de óleo residual, possui menor PV_{Bt} do que as amostras completamente saturadas em óleo e em salmoura e que a eficiência da acidificação na presença de saturação residual aumentou com o aumento da vazão de injeção. Esses resultados, em relação a saturação com óleo residual, se diferenciam do trabalho de Shukla, Zhu e Hill, em 2006, em que concluíram que o óleo residual não era tão significativo em afetar a PV_{Bt}, já em relação as amostras saturadas com óleo, os dois trabalhos possuem resultados semelhantes, apresentando um menor PV_{Bt}. Kumar, He e Nasr-El-Din (2014) explica que um filme de óleo é formado na estrutura do grão, retardando a reação do ácido na rocha,

fornecendo um contato suficiente para a formação do *wormhole* dominante. Comparando as amostras saturadas com água e óleo, as rochas saturadas totalmente com óleo apresentam um menor PV_{Bt} em vazões abaixo de 5mL/min, porém na vazão de 5 mL/min são semelhantes nos valores de PV_{Bt}, para vazões maiores, 10mL/min e 20mL/min as amostras com óleo invertem o comportamento citado anteriormente, possuindo valores maiores de PV_{Bt} do que as amostras com água. O estudo de Kumar, He e Nasr-El-Din, confirmou que existe diferença no comportamento da acidificação a depender da condição de saturação, mesmo sendo na condição residual, acrescentando ao trabalho de Shukla, Zhu e Hill, em 2006. Os resultados de Kumar, He e Nasr-El-Din, em 2014, melhora o estudo do impacto da vazão e a presença de óleo, no valor do PV_{Bt}, assim como já foi mencionado nos resultados dos estudos anteriores de (AL-MUTAIRI *et al.*, 2012; GOMAA; NASR-EL-DIN, 2011; MAHMOUD *et al.*, 2011; SHUKLA; ZHU; HILL, 2006), em que apresentou essa tendência de menor PV_{Bt} em vazões mais baixas. Na vazão de 0,5 mL/min, na amostra saturada com água apresentou dissolução de face, na amostra saturada com óleo apresentou uma menor dissolução de face e na amostra saturada com óleo residual não apresentou dissolução de face. A presença de óleo diminui a dissolução de face que pode mostrar outras perspectivas em baixas vazões. Um aprofundamento na pesquisa relacionando a quantidade de óleo na superfície da rocha, durante a acidificação, e como isso impacta na reação ácido/rocha pode ser estudado em trabalhos futuros, relacionando com baixas e altas vazões durante a injeção do ácido.

Em 2018, Kumar *et al.* apresentaram novos estudos complementando o trabalho anterior de Kumar, He e Nasr-El-Din, em 2014, adicionando ao estudo um tipo de rocha diferente, dolomita homogênea, analisando o impacto da saturação com óleo residual. As amostras utilizadas foram rochas de reservatório do oriente médio, *Indiana Limestone* e dolomita. As informações das rochas de reservatório e *Indiana Limestone* são fornecidas no trabalho de Kumar, He e Nasr-El-Din, em 2014. As amostras de dolomita (96 – 160 mD de permeabilidade/ homogênea), com 1,5 in de diâmetro e 6 in de comprimento. As propriedades dos fluidos (óleo naftênico e HCl). As vazões adotadas para construir a curva PV_{Bt} e temperatura, são as mesmas do trabalho anterior de Kumar, He e Nasr-El-Din, em 2014. A pressão de confinamento e contrapressão foram de 2000 psi e 1100 psi, respectivamente. Os autores mostram que a curva PV_{Bt} para as amostras de dolomita saturada com água é maior do que a curva PV_{Bt} com as amostras de dolomita saturada com óleo residual para as vazões consideradas. Na saturação de óleo residual, houve o

mesmo comportamento de tendência de menor PV_{Bt} com o aumento da vazão nas dolomitas, assim como foi observado com a *Indiana Limestone* em 2014 no trabalho de Kumar, He e Nasr-El-Din. Os autores concluíram que a presença do óleo nas amostras durante a acidificação independe da mineralogia da rocha. Esse trabalho de Kumar *et al.* (2018) abre a discussão para analisar a presença de óleo em tipos de rochas diferentes, considerando a mineralogia, e o seu impacto na acidificação. Os resultados tendem a mostrar que a mineralogia não altera o PV_{Bt} na presença de óleo, contudo, essa análise pode ser melhor investigada.

Em 2020, Kumar, Muhemmed e Nasr-El-Din estudaram o efeito da presença de fluidos na amostra, durante a acidificação, em uma perspectiva de 3 fases. Kumar, Muhemmed e Nasr-El-Din, em 2020, abordaram o impacto da saturação de óleo, a evolução do CO_2 e a molhabilidade da rocha durante a acidificação de carbonatos, considerando óleo, água e CO_2. As amostras escolhidas para o estudo foram da rocha *Indiana Limestone* (65-136 mD de permeabilidade / 11–16% de porosidade), com 6 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em grupos de saturação usando água deionizada e óleo leve 45 °API (com viscosidade de 1,46 cp a uma temperatura ambiente e 0,63 cp a uma temperatura de 85 °C). O primeiro grupo foi das amostras saturadas 100% água; o segundo grupo foi com amostras saturadas em condição de óleo residual envelhecida; e o terceiro grupo foi saturado em condição de óleo residual não envelhecida. As amostras saturadas com óleo, para atingir o envelhecimento, foram imersas em óleo a 65,55 °C por 6 semanas para garantir a saturação de óleo no meio poroso. As amostras saturadas com óleo e S_{wirr} possui em média 36% de óleo. O experimento foi realizado com a contrapressão de 1200 psi e 600 psi, não sendo disponibilizada informação sobre a pressão de confinamento, e a vazão adotada foi de 2,5 mL/min, em temperatura de 65,55 ºC. O sistema de tratamento escolhido foi o HCl 15% (m/m) com inibidor de corrosão. Os autores, chegaram à conclusão, que as amostras com envelhecimento obtiveram maior valor de S_{or}, quando comparado com as amostras sem envelhecimento. Eles concluem ainda, que as amostras sem envelhecimento obtiveram um menor PV_{Bt}, em seguida a amostras saturada com água e acima das anteriores a amostra com óleo residual com envelhecimento. Portanto, menos tempo de envelhecimento resulta em um menor valor de S_{or} e um menor PV_{Bt}, ao comparar com um maior tempo de envelhecimento. Portanto o óleo em determinada quantidade, pode atuar como um fator que limita a reação do ácido com a rocha, fornecendo uma superfície

necessária para uma propagação de *wormhole* ideal, por outro lado, em quantidades maiores de S_{or}, o óleo pode criar um bloqueio para a propagação do ácido. Os resultados das imagens dos *wormholes*, adquiridas com o microCT, mostraram que o sistema envelhecido é mais fino do que o não envelhecido, evidenciando que o contato ácido/rocha é menor para uma quantidade de S_{or} maior, apesar de gastar mais ácido para atingir o *breakthrough*. Nesse trabalho de Kumar, Muhemmed e Nasr-El-Din (2020), comparando o tempo de envelhecimento e valor de S_{or}, é mostrado em geral que as amostras não envelhecidas, menor S_{or}, possui um menor valor de PV_{Bt}, em contraste com os resultados de Mahmoud *et al.*, em 2011, que mostrou que o tempo de envelhecimento maior, S_{or} maior, possui menor PV_{Bt}. Vale considerar a diferença do sistema de tratamento entre os trabalhos. Esse trabalho acrescenta informações a respeito do tempo de envelhecimento, valor do S_{or} de acordo com o tempo e permeabilidade relativa a óleo. Essas informações podem abordar um melhor entendimento a respeito do impacto da saturação de óleo. Contudo, a pesquisa usa apenas a vazão no ponto ótimo da curva PV_{Bt}, realizada com as amostras saturadas com água. Ainda há uma falta da compreensão do impacto da vazão e da quantidade de fração de óleo presente na amostra, no PV_{Bt}.

O trabalho de lsafih e Fahes, em 2021, estudaram o efeito da saturação na amostra, pressão de poros e permeabilidade, durante a acidificação. Elsafih e Fahes (2021) realizaram experimentos para analisar o impacto de três fatores para uma acidificação eficiente, no caso, a saturação da amostra, a pressão de poros e a permeabilidade da rocha. As amostras escolhidas para o estudo foram da rocha *Indiana Limestone* (2-220 mD de permeabilidade / 14 – 17% de porosidade), com 6,0 in de comprimento e 1,5 in de diâmetro. As rochas foram separadas em grupos cujas saturações foram feitas com água e óleo (Texas Rawl Oil com viscosidade de 25,6 cP e densidade de 0,88 g/cm^3). O primeiro grupo está saturado 100% em água; o segundo grupo está na condição de saturação parcialmente com óleo; e o terceiro grupo está saturado totalmente com óleo. As amostras saturadas com óleo, para atingir o envelhecimento, foram imersas em óleo por 3 semanas para garantir a saturação de óleo no meio poroso. As amostras saturadas parcialmente com óleo e S_{wirr} possuem em média de 40% a 80% de óleo. O experimento foi realizado com a contrapressão de 1100 psi e 3000 psi, e a pressão de confinamento de 2500 psi a 5000 psi. Os experimentos foram realizados com a vazão de 0,1 mL/min a 15 mL/min, em temperatura ambiente. O sistema de tratamento escolhido foi o HCl 15% (m/m). Os autores concluíram que a curva PV_{Bt} com as amostras saturadas com óleo ficou

abaixo da curva com amostras saturadas com água. Em relação ao ponto ótimo, também houve alteração com as amostras com óleo, alterando para um ponto de menor vazão ao comparar com as amostras saturadas com água. Usando 3000 psi na contrapressão, com 5 mL/min, os valores de PV_{Bt} são semelhantes para as amostras parcialmente saturadas com óleo e com água, de acordo com os resultados de Kumar, He e Nasr-El-Din, em 2014. Elsafih e Fahes (2021), concluem que a presença do óleo influencia na propagação de um *wormhole* mais eficiente, ao reduzir a permeabilidade relativa do ácido com a rocha. Ao comparar a permeabilidade com presença de óleo, com 3000 psi na contrapressão, o de maior permeabilidade obteve um menor PV_{Bt}. Contudo, para 1100 psi na contrapressão, com amostras saturadas com óleo, as amostras de baixa e alta permeabilidade não teve muita diferença no PV_{Bt}. Para complementar o trabalho, Elsafih e Fahes (2021), compararam o tempo de envelhecimento de amostras com 100% saturadas com óleo, 2 e 29 dias, chegando ao resultado que um maior tempo de envelhecimento gera um menor PV_{Bt}, esse resultado entra de acordo com os resultados encontrados por Mahmoud *et al.*, em 2011, em relação ao tempo de envelhecimento.

Observa-se nos estudos, que a presença do óleo impacta na acidificação dos carbonatos. Alguns trabalhos entram em concordância e outros apresentam resultados diferentes. O problema é que as características das amostras, sistema ácido e o óleo não seguem um padrão, dificultando a comparação entre os trabalhos.

Portanto, em relação ao impacto da presença do óleo durante a acidificação, dois pontos principais podem ser aprofundados: a variação da concentração do sistema ácido, avaliar em altas e baixas concentrações o comportamento no PV_{Bt} e a morfologia do *wormhole* formado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordados os materiais, métodos e equipamentos que são utilizados nos experimentos deste trabalho.

4.1 Materiais

Nesse trabalho são utilizados, como fluidos: água ultrapura (AUP); solução de ácido clorídrico (HCl) 38% (m/m), de densidade 1,1885 g/mL a 20 °C (International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, 1930); óleo mineral, parafina líquida com viscosidade de 10,8 a 13,6 cSt a 40° C e densidade 0,82 a 0,856 g/cm^3; e inibidor de corrosão (IC) da Agena 1791/A.

O sistema ácido utilizado, para o processo de acidificação, foi o HCl nas concentrações de 0,5M e 15% m/m (4,413 M). Ao longo do texto são utilizadas as denominações de HCl 0,5M e HCl 15%, devido à essa nomenclatura ser normalmente utilizada na literatura técnica e no campo. As equivalências em molar dos sistemas ácidos estão apresentadas logo acima.

As amostras de rochas utilizadas, nos experimentos, foram do afloramento carbonático *Indiana Limestone.* A codificação (IL) representa o tipo da amostra, no caso, *Indiana Limestone*, seguido da ordem de numeração em que foram catalogadas. As características das amostras foram em média 23,72 mD de permeabilidade e 16,78% de porosidade, com 1,5 in (3,81 cm) de diâmetro e 3 in (7,62 cm) de comprimento. As propriedades petrofísicas e condição experimental de cada amostra são apresentadas na Tabela 1.

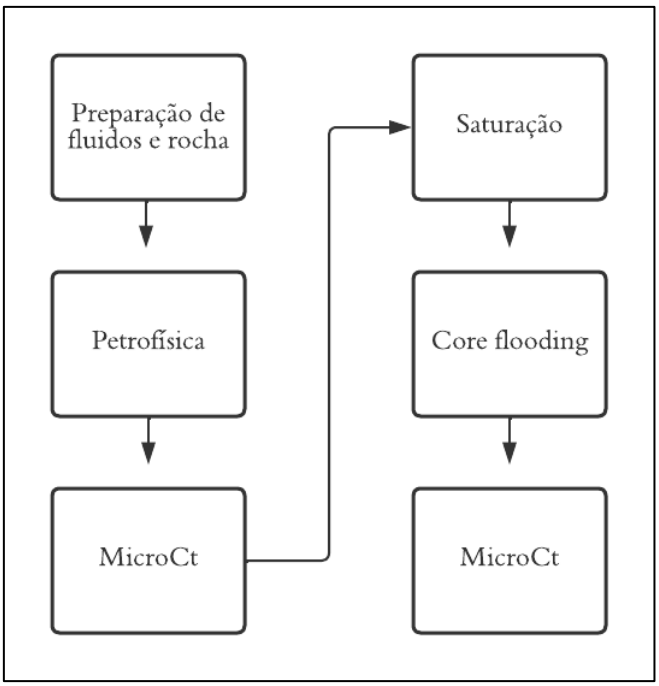
4.2 Metodologia

Cada amostra segue uma metodologia do experimento necessário para gerar o resultado do fluxo reativo na rocha, em escala de laboratório. Primeiramente há um preparo dos fluidos utilizados no experimento, água e solução ácida. A amostra de rocha também é preparada com o dimensionamento e tratamento necessário. Em seguida, a amostra é submetida a medidas petrofísicas de porosidade e permeabilidade. O imageamento por microCT, com a amostra seca, permite visualizar as características da rocha antes do fluxo reativo. A amostra é saturada com o fluido desejado, e retirada do saturador assim que começar o experimento no *coreflooding*. No *coreflooding*, a rocha é

submetida ao fluxo de água e em seguida ao fluxo de ácido. Na injeção de ácido determinamos o momento em que acontece o *breakthrough*. Após uma limpeza do ácido para parar a reação na amostra, com ela seca, é encaminhada para o microCT para a visualização do *wormhole* formado pelo processo de acidificação. O fluxograma da metodologia é apresentado na

Figura 10.

Figura 10- Fluxograma da metodologia.



Fonte: O autor.

4.2.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho são:

- Ultrapurificador (Gehaka - modelo MS2000)
- Balança Analítica (Shimadzu – modelo AUW320)
- Porosímetro (DCI)
- Permeâmetro de fluxo permanente (DCI)
- Serra de corte (Einhell – modelo BT-TC 900S)
- Saturador (DCI)
- *Coreflooding* (JBV)
- Microtomógrafo (GE – modelo phoenix v|tome| x s)

4.2.2 Preparação dos fluidos

Para utilizar a água nos experimentos é necessário realizar o seu tratamento. O tratamento da água é realizado pelo ultra purificador de água, da marca Gehaka, para remover as impurezas e minimizar qualquer interação indesejada. A água ultrapura, proveniente do ultra purificador, possui como propriedades 0,05 µS/cm de condutividade e 18,18 MΩ*cm de resistividade.

Para a preparação da solução de HCl com uma concentração de 0,5 M, foi realizada uma mistura do HCl com a água ultrapura. O preparo da solução de HCl com a concentração de 15%, foi realizada de forma semelhante, utilizando o HCl e água ultrapura, com a adição do inibidor de corrosão. O inibidor de corrosão corresponde a 1% da solução.

4.2.3 Preparação das rochas

As rochas foram cortadas com uma serra de policorte para atingir as dimensões desejadas. Após o processo superfície da rocha pode estar com um certo dano, fechamento dos poros pelo pó advindo do corte da rocha. Devido a isso a superfície da rocha foi limpa por uma solução de HCl com concentração de 0,1 M. Cada lado da superfície ficou submerso a uma película de ácido por 30 minutos na garantia que os poros que foram fechados pelo pó no momento do corte fossem liberados. A rocha é então lavada com AUP abundante e logo após são colocadas em estufa a 60 ºC por 24 horas para secagem (FREDD; SCOTT FOGLER, 1998).

Após esses procedimentos, com as amostras secas, elas podem ser encaminhadas para o porosímetro, permeâmetro e microCT, para assim medir as suas propriedades petrofísicas e realizar o seu imageamento, antes de ser submetida ao fluxo reativo.

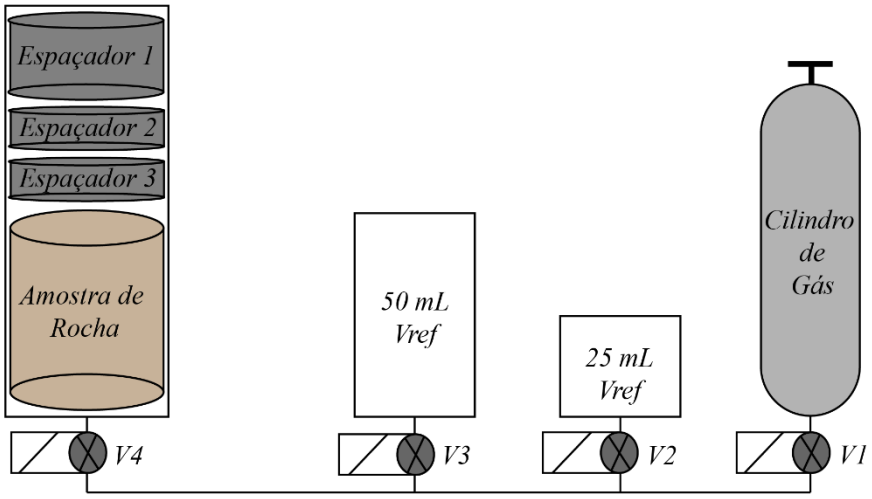
4.2.4 Medidas da porosidade

A porosidade das amostras foi adquirida através do porosímetro á gás (Figura 11), um equipamento da marca DCI. O funcionamento, deste porosímetro, para determinar as medidas de porosidade das amostras baseia-se no princípio da Lei de Boyle-Mariotte sobre a transformação termodinâmica isotérmica dos gases (25).

$$P_1V_1 = P_2V_2 \tag{25}$$

Para medir a porosidade da amostra, as rochas são colocadas em uma câmara, na sequência é utilizada outra câmara com volume de referência e uma determinada pressão, a amostra é então submetida a uma pressão, advinda da câmara de referência, com isso obtemos os valores de pressão e o volume dos poros da rocha. Os dados das dimensões da amostra, comprimento e diâmetro, são inseridos no software, que está interligado no aparelho, além dos dados inseridos ele mostra resultados relacionados as medidas de porosidade.

Figura 11 – Esquema ilustrativo do porosímetro.

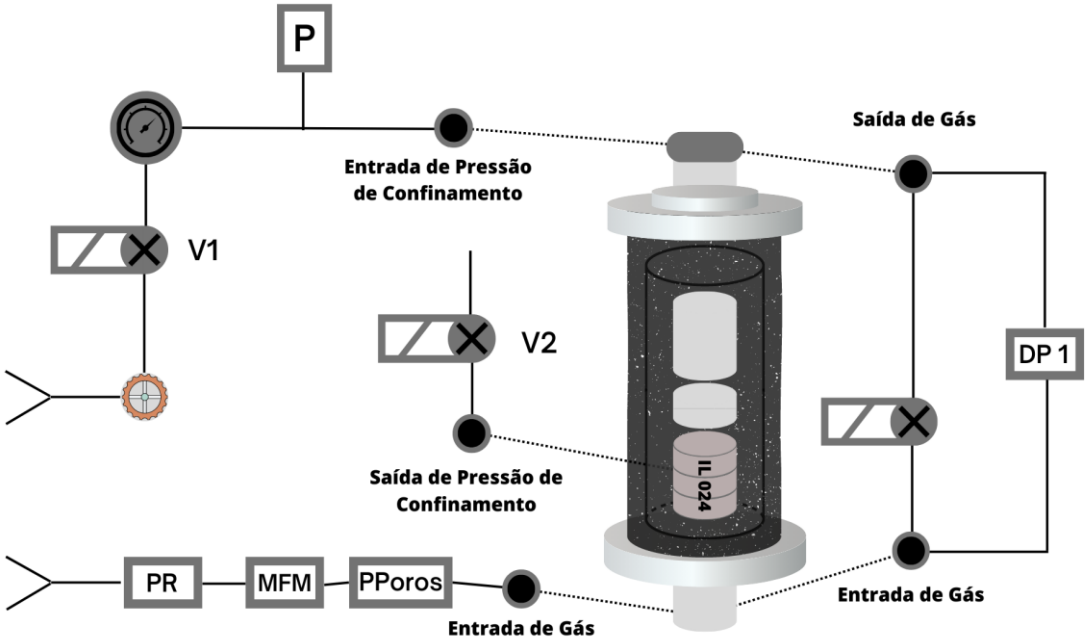


Fonte: O Autor.

4.2.5 Medidas de permeabilidade

A permeabilidade das amostras foi medida por um permeâmetro a gás de estado estacionário (Figura 12), da marca DCI. O equipamento corrige o efeito do escorregamento do gás nas paredes do meio poroso, conhecido como efeito Klinkenberg (KLINKENBERG, 2012), ao calcular a permeabilidade das amostras. Para medir a permeabilidade, a amostra é inserida em uma câmara, sendo aplicada a uma pressão de confinamento, em seguida, a amostra é submetida a um fluxo de gás com, pelo menos 3 pontos de pressão de entrada, determina-se uma permeabilidade para cada ponto, por fim, a permeabilidade absoluta da rocha é adquirida. Assim como no porosímetro, o permeâmetro possui um software interligado a ele para inserir os parâmetros da amostra, acompanhar o experimento e realizar os cálculos para determinar a permeabilidade.

Figura 12 – Esquema ilustrativo do permeâmetro.



Fonte: (TORRES *et al.*, 2022).

Após as medidas de porosidade e permeabilidade de cada amostra de rocha, realizaram-se as imagens de microtomografia de raio-X, antes de ser submetida ao processo de saturação e do experimento de fluxo reativo.

4.2.6 Saturação das amostras

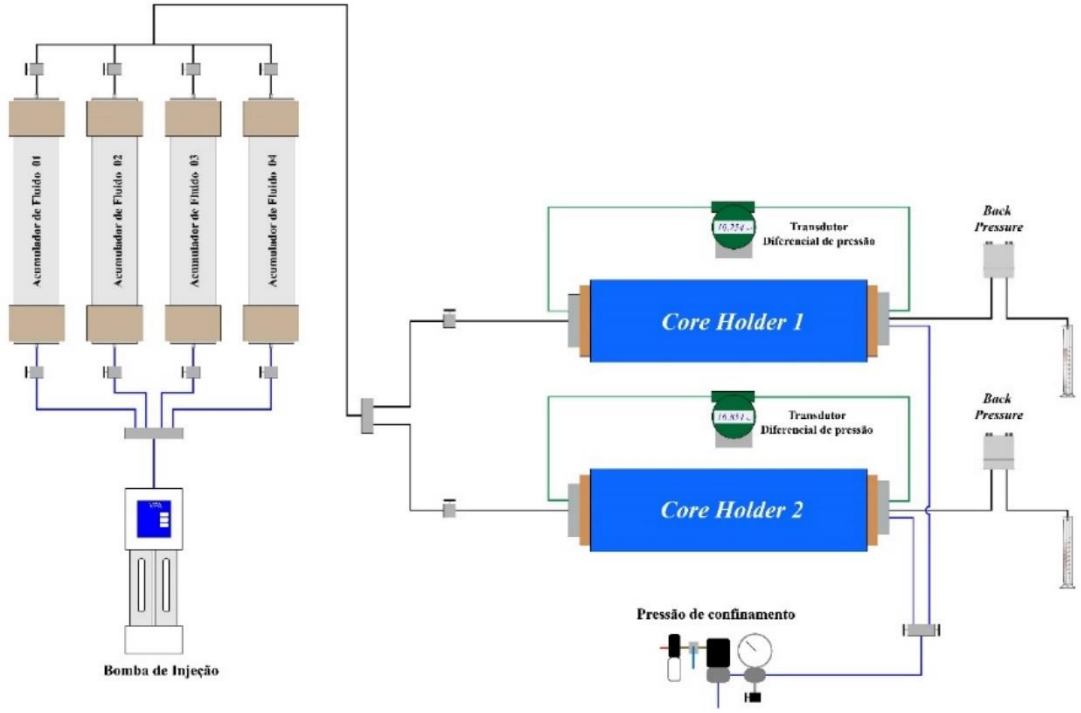
As amostras são saturadas com água ultrapura por um saturador automático, da marca DCI. Esse equipamento permite que a amostra seja totalmente saturada, através de vácuo e pressurização com água, sequencialmente. As amostras são colocadas dentro da câmara de saturação, logo em seguida se aplica o vácuo, para retirar o ar de dentro das amostras, então o fluido desejado é transportado para a câmara, enquanto a amostra está sob vácuo, pôr fim a amostra é pressurizada por 12 horas de tempo a uma pressão de 2.000 psi. As amostras são retiradas do saturador apenas quando será realizado o experimento no *coreflooding*.

Para saturar as amostras com óleo é utilizado o *coreflooding*, injetando aproximadamente quatro volumes porosos de óleo com uma vazão muito baixa. A injeção começa de 0,1 mL/min, aumentando a vazão aos poucos após estabilizar a pressão de injeção, até atingir a quantidade de volumes porosos de óleo.

4.2.7 Experimento de fluxo reativo no *coreflooding*

Para realizar os experimentos de acidificação no laboratório utilizamos um simulador físico de reservatório, conhecido também como *coreflooding* (Figura 13). Esse equipamento nos permite realizar experimentos de fluxo de fluidos em meios porosos. O material dos componentes que ficam em contato com o ácido é feito da liga metálica Hastelloy-246, um material que possui alta resistência a corrosão e proporciona maior durabilidade do equipamento. Nesta seção será descrito alguns componentes principais do equipamento para compreender a metodologia do experimento. Seus componentes são: acumuladores; bomba de injeção; *coreholder*; transdutores; *backpressure*; sistema de aquisição de dados; e sistema de aquecimento.

Figura 13 – Esquema ilustrativo do *coreflooding*.



Fonte: O Autor.

As funções de cada componente são descritas a seguir. Os acumuladores armazenam o fluido que será injetado na amostra de rocha. A bomba é responsável pela injeção dos fluidos que estão contidos nos acumuladores, fornecendo uma vazão constante durante a injeção. O *coreholder* contém a amostra de rocha utilizada no experimento. No *coreholder*, a amostra está em contato com o difusor de entrada e

envolvida pela camisa, com material de borracha em Viton com dureza de 70 a 75, na qual será aplicada uma pressão de confinamento. Os transdutores fazem as leituras das pressões que ocorrem durante o experimento, seja a pressão de entrada no *holder*, pressão de saída do *holder*, pressão de confinamento e pressão dos transdutores diferenciais.

A *backpressure* foi mantida a 1100 psi na saída do *coreholder* com o objetivo de evitar a formação de CO_2 gasoso devido a reação do ácido com a rocha e simula a pressão de poros da formação. O sistema de aquisição de dados armazena os dados de leitura de pressão dos transdutores em um intervalo de tempo determinado pelo usuário. O sistema de aquecimento, permite controlar o aquecimento do *coreholder* e dos acumuladores para realizar experimentos que necessitam de temperatura.

Durante o experimento a bomba de injeção desloca o fluido contido no acumulador com uma taxa de injeção constante até chegar no difusor de entrada do *coreholder*. No *coreholder* a rocha é mantida a uma pressão de confinamento e a *backpressure* é regulada com uma dada pressão na saída do *coreholder*. O fluido então escoa pela rocha até atingir a saída. As pressões dos transdutores são monitoradas e gravadas no sistema de aquisição de dados para uma análise durante e após dos resultados do experimento.

A seguinte sequência de injeção foi adotada:

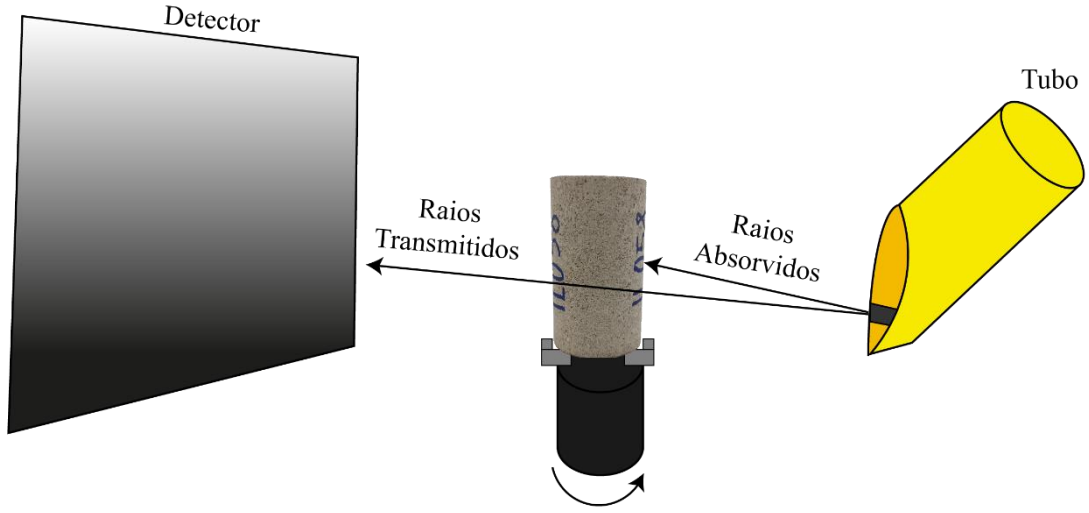
- Primeiramente, injetamos água em três vazões diferentes para determinar a permeabilidade absoluta da rocha;
- A vazão então é ajustada à vazão programada da injeção do ácido;
- Após estabilização, é feita a análise da linha base do diferencial de pressão e acompanha-se o seu comportamento;
- Através de um jogo de válvulas, troca-se a injeção da água para a injeção do sistema ácido;
- Acompanha-se o diferencial de pressão para determinar o ponto de *breakthrough* (momento em que o ácido atravessa a rocha), esse evento ocorre quando o diferencial de pressão atinge o valor zero, pois a resistência ao fluxo através do *wormhole* formado é mínima;
- Identificado o *breakthrough* para-se a injeção de ácido e inicia-se a injeção de água com a finalidade de parar a reação do ácido na rocha e limpar qualquer resquício do ácido;

- Com o experimento finalizado, retiramos a amostra do equipamento, colocando na estufa a 60 °C para secar, após seca é encaminhada para o microCT com o objetivo de visualizar o *wormhole* formado durante o experimento.

4.2.8 Imageamento das amostras por microtomografia computadorizada de raio-X (MicroCT).

Para visualizar o interior da nossa amostra, antes e depois do experimento com fluxo reativo, utilizamos a microtomografia computadorizada de raio-X (microCT) por ser um método de análise de amostras não destrutivo. As imagens são obtidas antes do experimento para identificar a distribuição de poros e heterogeneidades da rocha, permitindo uma análise comparativa após do fluxo de ácido. As imagens após o fluxo de ácido são realizadas para a visualização do *wormhole*, permitindo uma análise do comportamento e deslocamento do ácido durante a sua reação na rocha. A Figura 14 ilustra os princípios da aquisição de imagem pelo microCT.

Figura 14 – Esquema Ilustrativo do microCT.



Fonte: O Autor.

O modelo do Microtomógrafo utilizado para o imageamento das amostras é o phoenix v|tome| x s, da marca GE, o qual funciona baseado no princípio físico de atenuação de raio-x, onde a radiação x é gerada artificialmente através da aceleração de elétrons. Parte desses raios são absolvidos pela amostra, outros transpassam a amostra e se chocam em uma placa metálica, ou seja, um detector de alto número atômico. Logo

após, há a reconstrução dessa imagem no software phoenix datosx 2 rec, os dados adquiridos através da projeção de raio x são tratados, sendo realizados cortes transversais, perpendiculares em relação a dimensão axial do material analisado, o que permite adquirir uma imagem 3D em alta resolução por meio do software VGSTUDIO MAX 3.3.2 da Volume Graphics.

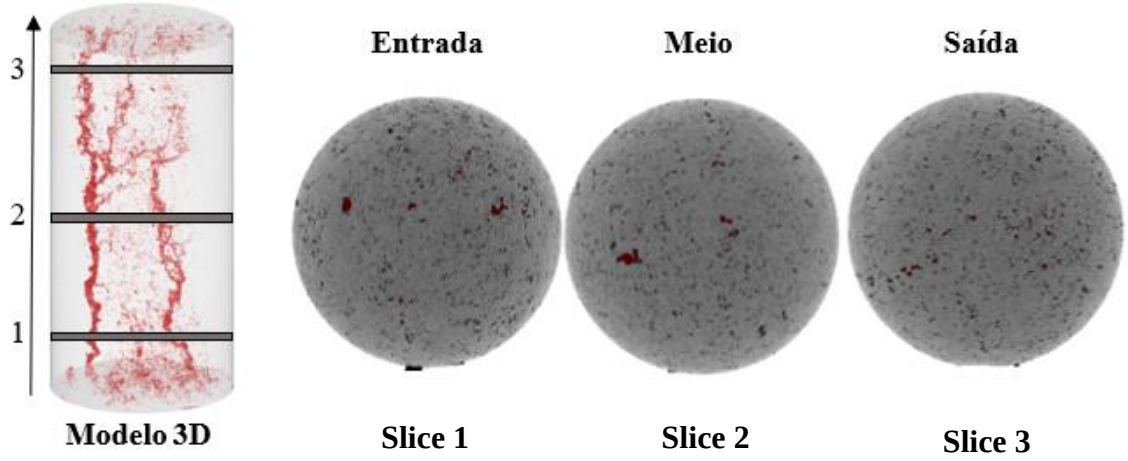
Entender o padrão do *wormhole* formado é essencial para analisar os resultados de pressão do experimento e avaliar a eficiência de propagação do ácido. Além disso, possibilita a análise da comparação dessas estruturas entre as amostras saturadas com óleo e as amostras saturadas com água.

Para o imageamento das amostras antes da acidificação, é realizado o *monoscan* com uma voltagem de 140 KV e corrente de 160 µA, o tempo de exposição é de 200 ms, resultando em uma resolução de 42,801 µm. O imageamento das amostras, após a acidificação, tem o objetivo de visualizar os *wormholes*. É realizado o *multiscan* das amostras para conseguir o resultado com maior resolução e detalhes. Os parâmetros da voltagem, corrente e tempo de exposição são os mesmos do *monoscan*, alterando apenas a resolução para 24 µm.

Através do microCT pode-se visualizar a projeção do corte transversal, denominado de *slice*, em uma determinada altura da amostra. Com esse *slice* é possível realizar análises bidimensionais para avaliar a distribuição de porosidade (maior de 0.1 mm^2) naquele local e a medida da área do *wormhole*. As medidas foram analisadas no software ImageJ versão 1.53t.

A Figura 15 mostra um exemplo dos *slices* retirados da amostra. A seta mostra a direção do fluxo do ácido e os cortes foram feitos em três locais: próximo à entrada; meio; e próximo a saída, nas alturas 3,51; 36,65; e 70,31 mm, respectivamente.

Figura 15 – Representação dos *slices* das amostras de rochas.



Fonte: O Autor.

Comparando as amostras antes e depois de acidificadas, com a análise de distribuição de porosidade dos *slices*, pode-se compreender como o ácido reagiu no decorrer da amostra. Durante a acidificação, o ácido interage não apenas no canal principal, mas na composição rochosa buscando o seu caminho preferencial, interagindo em diversos pontos. As medidas da área do canal principal do *wormhole* permite entender o fluxo preferencial do ácido e a sua propagação.

5 RESULTADOS

Nesta seção serão mostrados os resultados encontrados nessa pesquisa. Realizamos os experimentos de fluxo reativo com o HCl 0,5M e HCl 15%, usando amostras saturadas com água e amostras saturadas com óleo, em temperatura de 25°C e 45°C. As vazões utilizadas foram 0,2; 0,5; 1; 5; 10 e 20 mL/min. A curva PV_{Bt} é construída com esses pontos de vazão, para o HCl 0,5M e para o HCl 15%. Nos pontos de alta e baixa vazão, 20 e 1 mL/min, são realizados os experimentos com a amostra saturada com óleo. As informações das propriedades das amostras e os parâmetros experimentais de cada experimento são apresentadas na Tabela 1.

Os experimentos com água são realizados em temperatura ambiente (25°C). Os experimentos com óleo são realizados em temperatura ambiente e em temperatura de 45°C. O intuito é estudar a presença do óleo na acidificação e a sua influência com o aumento de temperatura.

Tabela 1 – Propriedades petrofísicas e condição experimental das amostras Indiana Limestone.

	Diâmetro x Comprimento (cm)	**Φ (%)**	**K (mD)**	**Temperatura (°C)**	**Fluido de Saturação**	**Sistema Ácido HCl**	**Taxa de Injeção (mL/min)**	**Vi (cm/min)**	**PV_{Bt}**
IL009	3,81 x 7,3	19,31	12,1	25	Água	0,5M	0,5	0.227	9,14
IL053	3,81 x 7,59	14,33	7,9	25	Água	0,5M	1	0.612	1,43
IL055	3,81 x 7,62	14,52	6,9	25	Água	0,5M	5	3.020	2,07
IL056	3,81 x 7,65	14,93	6,09	25	Água	0,5M	10	5.875	3,59
IL001	3,81 x 7,3	16,38	35,68	25	Água	0,5M	20	10.709	6,86
IL054	3,81 x 7,74	18,24	19,78	25	Água	15%	0,2	0.096	0,84
IL003	3,81 x 7,55	16,75	16,6	25	Água	15%	0,5	0.261	0,37
IL051	3,81 x 7,57	17,61	22,3	25	Água	15%	1	0.498	0,32
IL015	3,81 x 7,33	17,17	25,77	25	Água	15%	5	2.554	0,32
IL013	3,81 x 7,30	16,72	18,76	25	Água	15%	10	5.246	0,45
IL019	3,81 x 7,4	17,38	19,89	25	Água	15%	20	10.093	0,72
IL018	3,81 x 7,35	15,88	12,97	25	Óleo	0,5M	20	11.047	6,14
IL052	3,81 x 7,46	16,39	18,61	25	Óleo	15%	20	10.703	0,59
IL002	3,81 x 7,35	20,57	111,54	45	Óleo	15%	20	8.528	0,32
IL024	3,81 x 7,3	15,58	20,98	45	Óleo	15%	1	0.563	0,1

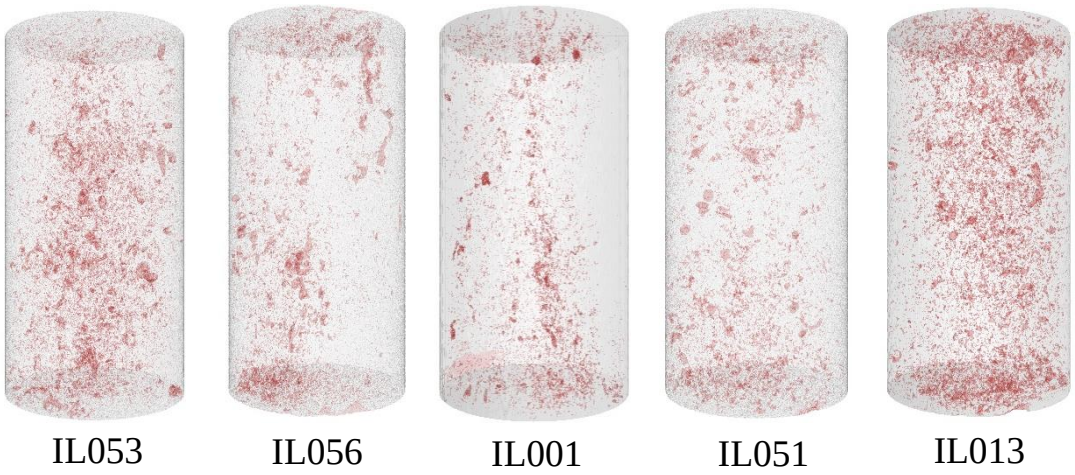
Fonte: O Autor.

5.1 Acidificação em amostras saturadas com água

5.1.1 Imageamento das amostras antes da acidificação

No microCT foi realizado o escaneamento das amostras antes de serem submetidas ao experimento de fluxo reativo. A Figura 16 mostra as imagens de algumas rochas obtidas através do microCT. As regiões avermelhadas representam a porosidade da amostra. Observamos que as amostras apresentaram uma distribuição de poros heterogênea.

Figura 16 – Imageamento das amostras antes da acidificação.

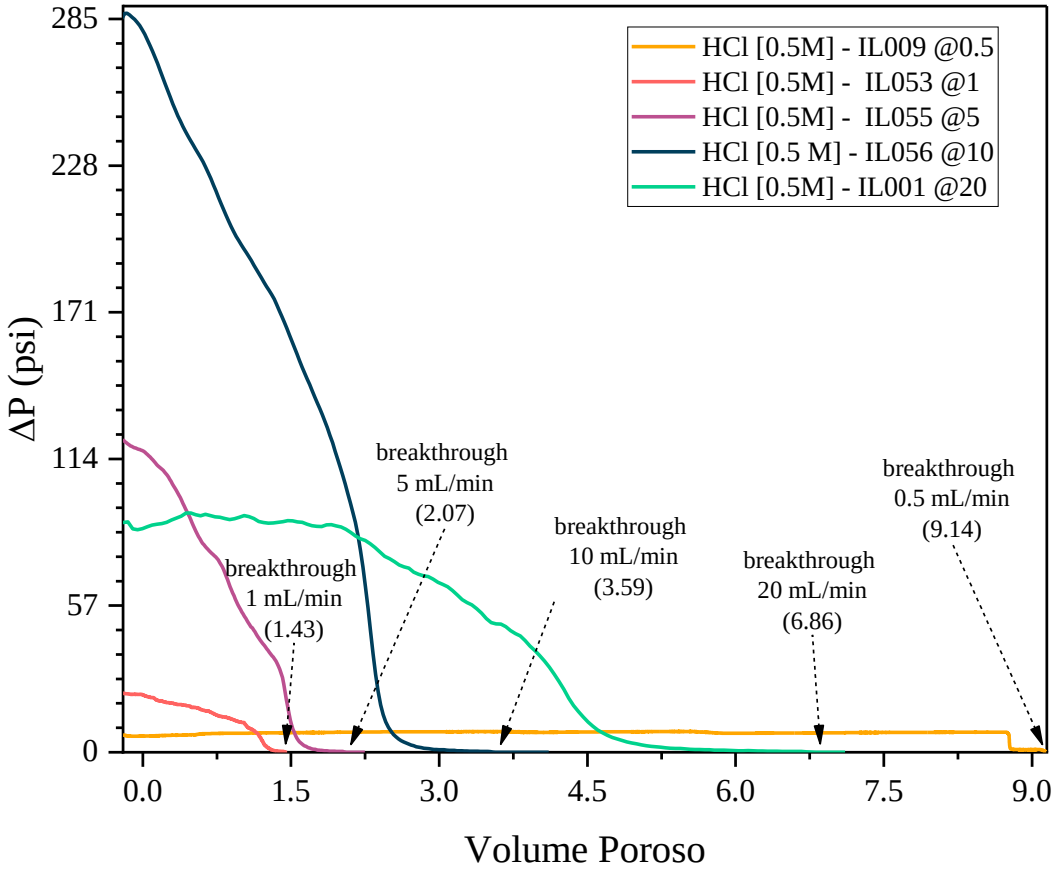


Fonte: O autor.

5.1.2 Comportamento do diferencial de pressão durante o experimento no *coreflooding*

A Figura 17Figura 17 – Comportamento do ΔP em relação ao VP injetado do sistema ácido HCl 0,5M. mostra o comportamento do ΔP em relação ao volume de ácido injetado adimensionalizado pelo volume poroso da amostra de rocha com o uso do HCl 0,5M. O comportamento do diferencial de pressão é de decaimento durante a injeção do ácido. A pressão diminui no decorrer em que o ácido reage com a rocha. Como observado na figura, a pressão atinge o valor zero em momentos distintos para cada experimento, dependendo da vazão de injeção do ácido. O *breakthrough* para cada experimento é evidenciado na figura.

Figura 17 – Comportamento do ΔP em relação ao VP injetado do sistema ácido HCl 0,5M.



Fonte: O autor.

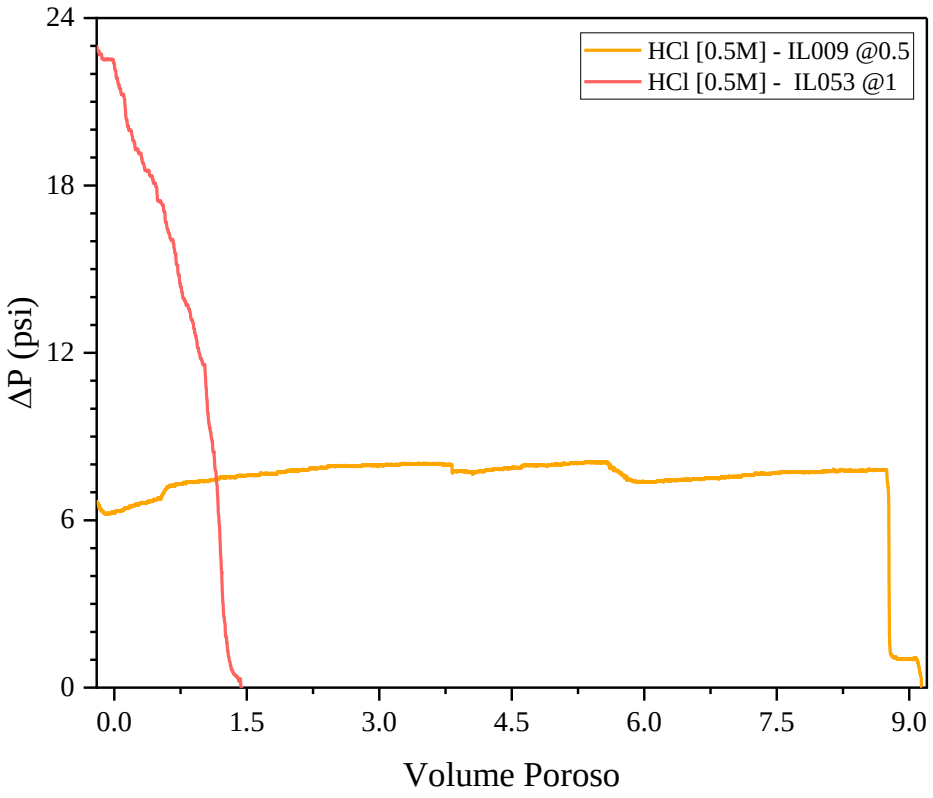
Nota-se um valor na linha base de $\Delta P \approx 6$; 23; 120; 280 e 90 psi para 0,5; 1; 5; 10 e 20 mL/min respectivamente. Os valores da pressão na linha base apresentam um crescimento com o aumento da vazão, porém, na vazão de 20 ml/min a pressão não segue essa tendência devido a rocha ter uma permeabilidade significativamente maior que as demais. De modo geral, para o sistema ácido HCl 0,5M notamos um decaimento suave durante a reação do ácido. O comportamento de algumas curvas será discutido a seguir com maiores detalhes.

O decaimento suave durante a injeção do ácido acontece nas vazões de 1 a 20 mL/min, exceto na vazão de 0,5 mL/min. Esse comportamento evidencia como o ácido de menor concentração interage com a rocha para formar o *wormhole*. Devido a concentração menor do HCl, o poder de dissolução da amostra é mais lento, gerando valores de PV_{Bt} acima de 1,4 e chegando até a próximo de 9.

A Figura 18 mostra o comportamento do diferencial de pressão com a injeção de ácido a 0,5 e 1 mL/min. Nessa figura destacamos a diferença do comportamento da

pressão na vazão de 0,5 mL/min, que destoa das demais vazões. A vazão de 1 mL/min possui o comportamento de decaimento suave como já foi destacado. Contudo, na vazão de 0,5 mL/min notamos uma resistência, devido à baixa vazão, após 8 volumes porosos de ácido injetado com um comportamento relativamente constante, há uma queda brusca do diferencial de pressão.

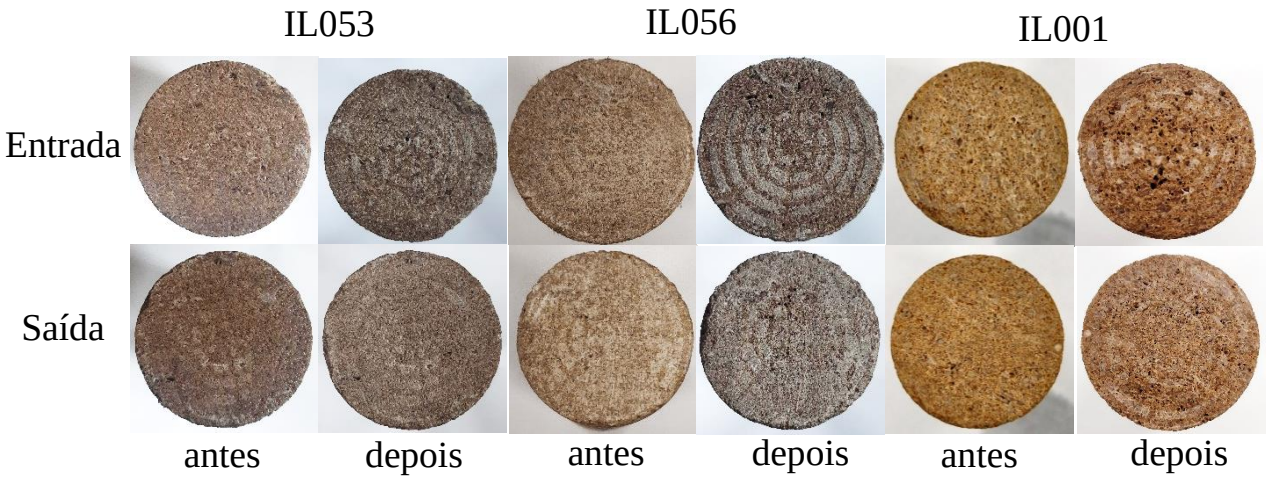
Figura 18 – Comportamento do ΔP em relação ao VP de ácido injetado para 0,5 e 1 mL/min, com o ácido HCl 0,5M.



Fonte: O autor.

As faces de algumas amostras usadas nos experimentos com HCl 0,5M são mostradas na Figura 19. Essa figura se constitui da face de entrada e face de saída de cada amostra, antes e depois da acidificação com o HCl 0,5M. Observa-se a diferença entre as faces antes e depois do tratamento ácido, evidenciando os caminhos que foram realizados com os experimentos. Notamos nas faces de entrada depois da acidificação a diferença entre as três amostras. A IL001 apresentou maior evidência de ataque ácido, devido ser usado a maior vazão de injeção nesse experimento.

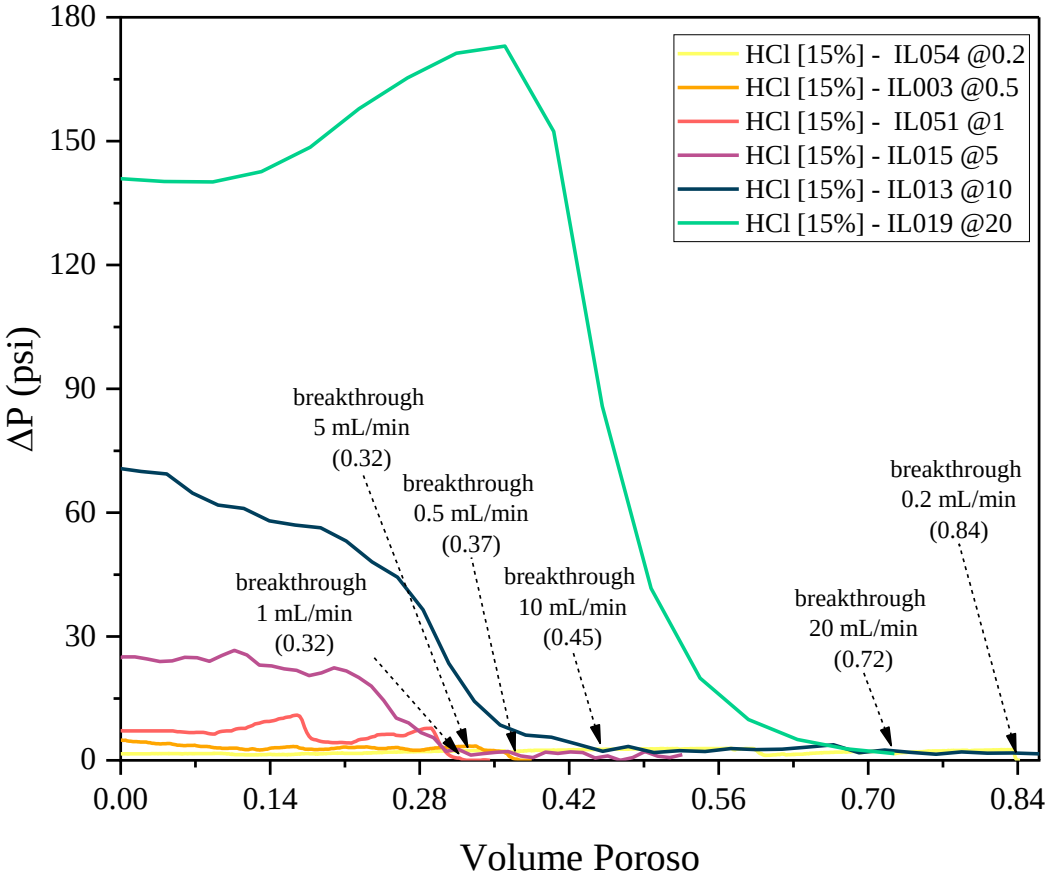
Figura 19 –Entrada e saída das amostras antes e depois da acidificação para HCl 0,5M.



Fonte: O autor.

Nos experimentos com HCl 15%, relatamos os resultados do comportamento do diferencial de pressão na Figura 20. Nota-se um valor na linha base de $\Delta P \approx 2; 5; 7; 25; 70$ *e 140 psi* para 0,2; 0,5; 1; 5; 10 e 20 mL/min respectivamente. Os valores da pressão na linha base apresentam um crescimento com o aumento da vazão. Ao comparar o comportamento da pressão com o uso do HCl 0,5M, notamos uma queda abrupta para o sistema ácido HCl 15%, chegando rapidamente a valores próximo de zero.

Figura 20 - Comportamento do ΔP em relação ao VP injetado do sistema ácido HCl 15%.

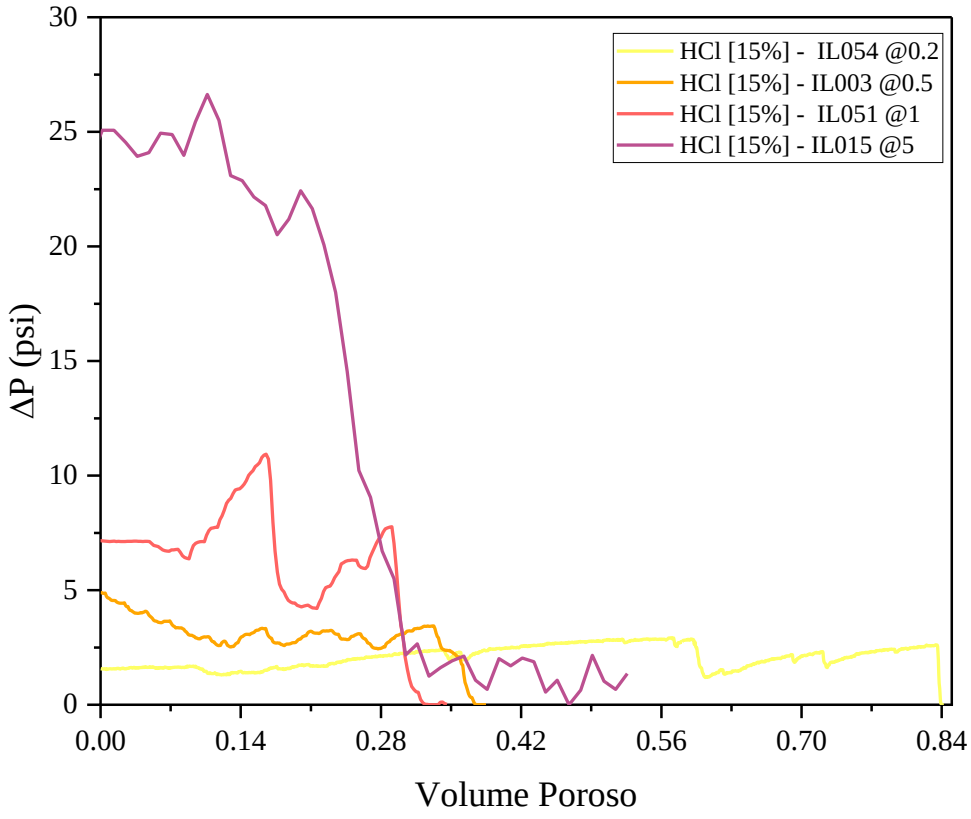


Fonte: O autor.

Na injeção de 20 mL/min, observamos o aumento da pressão após 0,12 de volume poroso injetado, decaindo quando atinge 0,35 e em seguida mantém o decaimento até o valor da pressão chegar próximo a zero. Esse comportamento nessa alta vazão evidência como o transporte advectivo elevado não contribui para a propagação do ácido.

Em contrapartida, com uma menor vazão, em 0,2 mL/min, na Figura 21 notamos o comportamento relativamente constante até atingir o *breakthrough*, onde prevalece a reação do ácido com a rocha e não se propagando de forma eficiente. Nesse período de injeção, o ácido reage bastante com a face de entrada buscando um caminho preferencial no meio poroso.

Figura 21 - Comportamento do ΔP em relação ao VP de ácido injetado para 0,2 a 5 mL/min, com o ácido HCl 15%.



Fonte: O Autor.

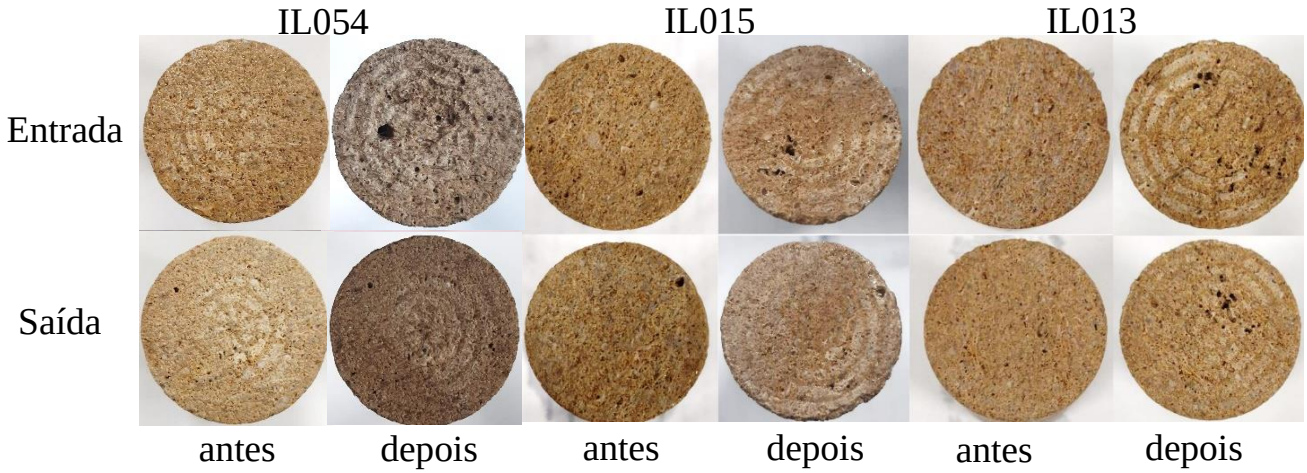
Na vazão de 1 e 5 mL/min notamos um comportamento da pressão anômalo. É apresentado dois picos de pressão entre 0,08 e 0,3 no volume poroso para a vazão de 1 mL/min e entre 0,08 e 0,2 na vazão de 5 mL/min. Essas subidas da pressão são seguidas por uma queda retornando para o comportamento de decaimento anterior até atingir o *breakthrough*. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de vugues, onde foi relatado por Izgec, Zhu e Hill, em 2010. No tópico de visualização dos *wormholes* iremos aprofundar com a amostra IL051.

O HCl 15% possui um maior poder de dissolução do que o HCl 0,5M, gerando valores de PV_{Bt} abaixo de 1 para todos os experimentos. Corroborando com o comportamento do diferencial de pressão com quedas do decaimento em valores menores de volume de ácido injetado. Na menor vazão, mesmo que ocorra muita reação na face, o valor de PV_{Bt} é igual a 0,8.

As faces das amostras utilizadas nos experimentos com HCl 15% são mostradas na Figura 22. Nas faces de entrada das amostras é possível observar os caminhos em que o ácido percorreu no meio poroso. Observamos que a face de entrada possui vários

caminhos de entrada. Além dessa característica, na IL054 há bastante dissolução na face devido ao uso da menor vazão. Na face de saída após a acidificação quase não é perceptível a diferença entre o antes e o depois. No entanto, na IL013 é possível notar a saída dos canais do *wormhole*, em virtude do uso de uma vazão elevada (10 mL/min).

Figura 22- Entrada e saída das amostras antes e depois da acidificação para HCl 15%.

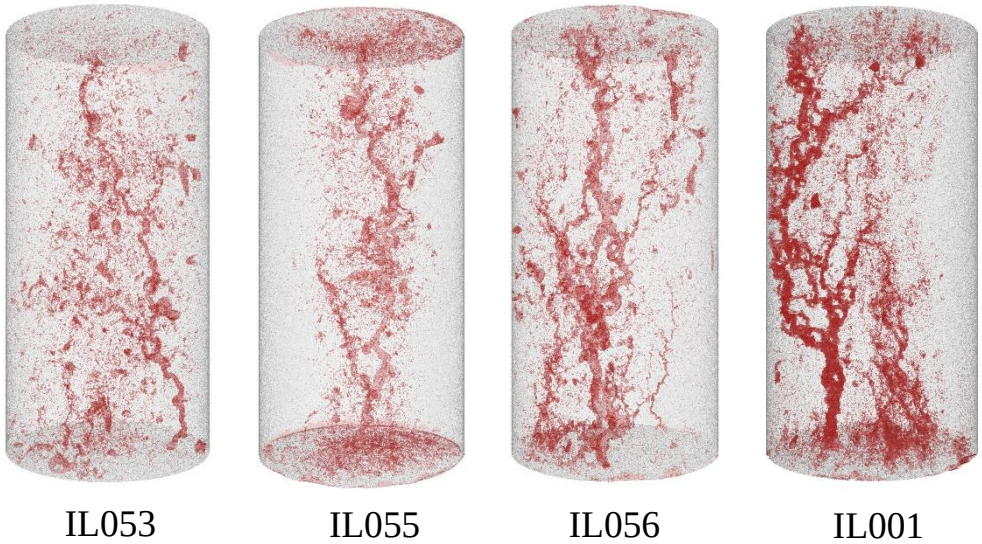


Fonte: O autor.

5.1.3 Visualização dos *wormholes*

Realizamos o imageamento das amostras, no microCT, após a acidificação para visualizar os *wormholes*. A Figura 23 – mostra as rochas, após a acidificação com HCl 0,5M. A vazão utilizada nas amostras aumenta da esquerda para a direita, 1, 5, 10 e 20 mL/min sequencialmente, destacando qual o impacto do crescimento da taxa de injeção na formação do *wormhole*.

Figura 23 – Imageamento das amostras depois da acidificação com HCl 0,5M.

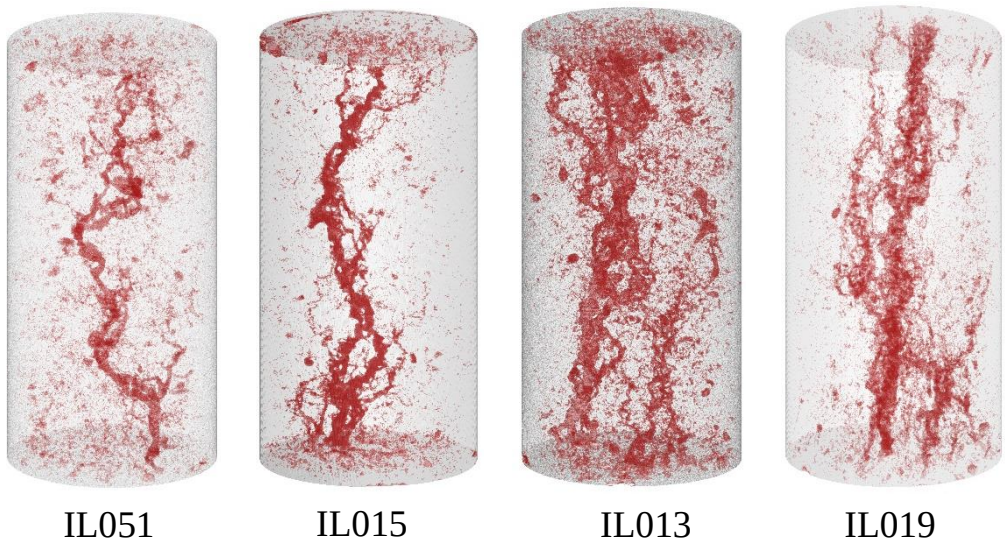


Fonte: O autor.

A IL053, 1 mL/min, mostra um *wormhole* dominante com pequenas ramificações, não foi gasto tanto ácido para outras ramificações. A IL055, 5 mL/min, mostra uma estrutura semelhante com a amostra anterior, contudo observa-se que o *wormhole* possui um diâmetro maior, o que levou em um maior gasto de ácido, 0,64 VP, ao ser comparado com a IL053. Aumentando a vazão para 10 mL/min, na IL056, observa-se mais ramificações, onde foi gasto aproximadamente 2 VP a mais do que as amostras anteriores para criar essas ramificações. Por fim, com 20 mL/min, notamos um alargamento no *wormhole* além das ramificações já observadas na vazão anterior, gastando quase o dobro de ácido comparado com a IL056.

As imagens das rochas após a acidificação com o ácido de HCl 15% são apresentadas na Figura 24. De forma semelhante da figura anterior, a vazão utilizada nas amostras aumenta da esquerda para a direita, 1, 5, 10 e 20 mL/min.

Figura 24 - Imageamento das amostras depois da acidificação com HCl 15%.



Fonte: O autor.

A IL051, 1 mL/min, mostra um *wormhole* dominante com algumas ramificações. A sua propagação passou pelos vugues, explicando o comportamento observado no diferencial de pressão. Para 5 mL/min, IL015, mostra uma estrutura menos tortuosa que a amostra anterior, mas o *wormhole* possui um diâmetro maior. O interessante dessas duas amostras é o fato delas possuírem o mesmo valor de PV_{Bt}.

Na vazão de 10 mL/min, na IL013, observa-se bastante ataque ácido na amostra, criando várias ramificações e preenchendo mais espaço na rocha, onde foi gasto

aproximadamente 0,13 VP a mais do que as amostras anteriores para criar essas ramificações. Aumentando a vazão para 20 mL/min, na IL019, é observado características semelhantes da vazão anterior, porém gastando mais ácido para atingir o *breakthrough*.

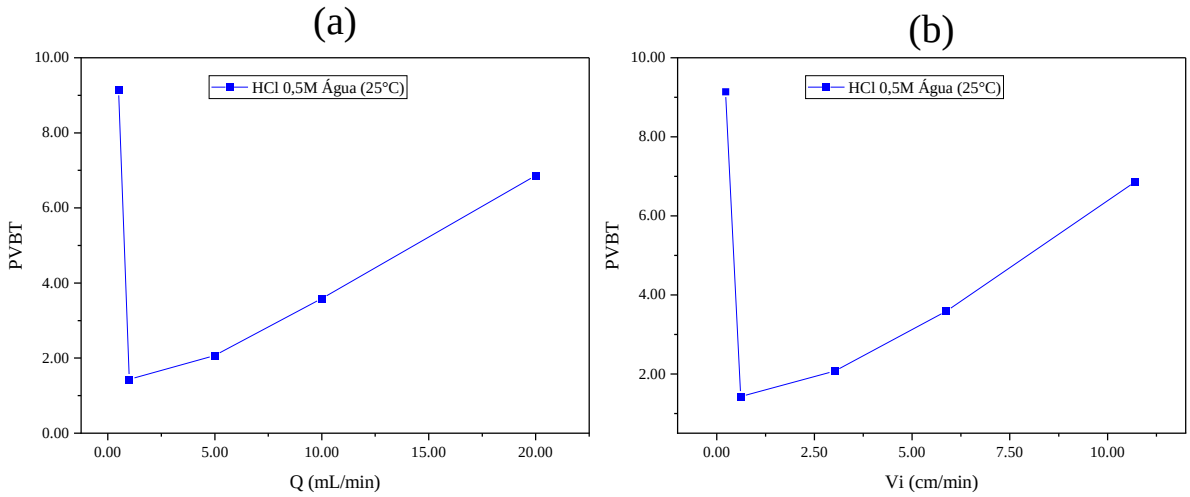
Comparando as amostras na mesma vazão, porém com o sistema ácido com concentrações distintas, notamos algumas diferenças na estrutura do *wormhole* formado ao analisar a Figura 23 e Figura 24. Na vazão de 1 mL/min, a espessura do *wormhole* com HCl 15% são maiores do que os HCl 0,5M e possui mais ramificações no seu entorno. Essa mesma observação se repete na vazão 5 mL/min, porém com o HCl 15% nota-se uma diferença de espessura mais elevada do que na vazão anterior. Analisando as vazões de 10 e 20 mL/min, a propagação do *wormhole* é mais caótica no ácido de maior concentração (HCl 15%).

De forma geral, o uso do HCl 0,5M gerou *wormholes* com menor espessura e uma propagação menos ramificada, devido ao seu menor poder de dissolução. Observando os valores de PV_{Bt}, nota-se que é gasto mais ácido para atingir o *breakthrough* entre as vazões para esse sistema. Aumentando o poder de dissolução, no uso do HCl 15%, a espessura do *wormhole* é maior e contém uma propagação no meio poroso mais caótica. Porém, não é gasto tanto ácido para atingir o *breakthrough* com a troca da taxa de injeção, como foi observado no ácido de menor concentração.

5.1.4 Curva PV_{bt} das amostras saturadas com água

Identificando o PV_{Bt} para cada vazão, construímos a curva PV_{Bt} com o HCl 0,5M. Na Figura 25 (a) é apresentado os valores de PV_{Bt} para as vazões de 0,5; 1; 5; e 20 mL/min. Na Figura 25 (b) contém os mesmos valores de PV_{Bt} para as velocidades instersticiais. O comportamento da curva começa com um valor alto no começo seguido de um decaindo em 1 mL/min. Em seguida o valor do PV_{Bt} aumenta juntamente com a vazão. Esse comportamento é semelhante ao que já foi reportado na literatura. Nos extremos os valores são mais elevados. A curva apresenta os menores valores na região entre 1 e 5 mL/min.

Figura 25 – Curva PV_{Bt} para o HCl 0,5M (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial.



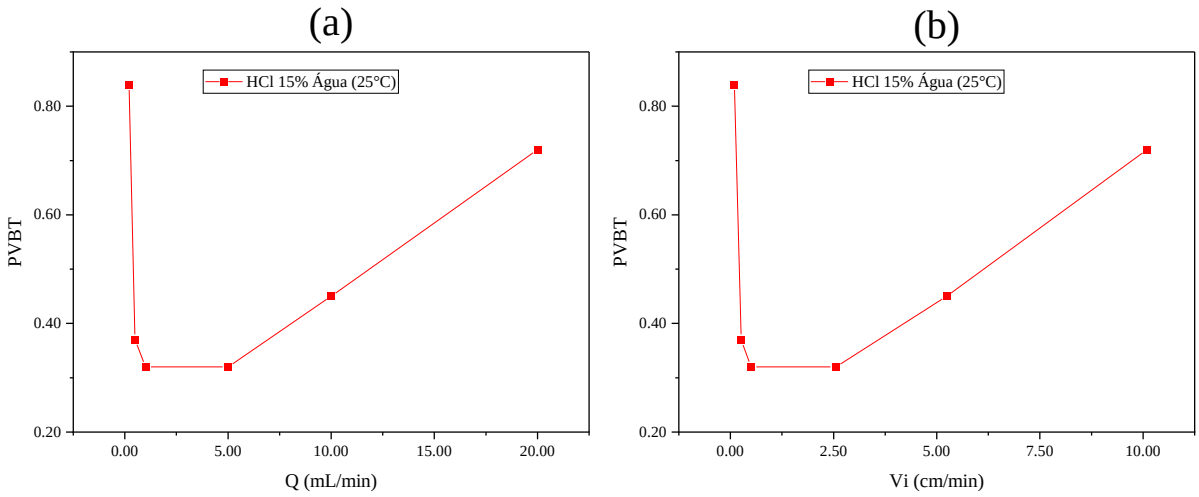
Fonte: O autor.

Na vazão de 0,5 mL/min ocorre o maior valor da curva, PV_{Bt} = 9,14, devido a vazão baixa é gasto mais ácido para propagar o ácido. Aumentando a taxa de injeção para 1 mL/min, nota-se o menor valor de PV_{Bt} = 1,43, caracterizando o equilíbrio entre a reação e o transporte advectivo do HCl 0,5M. A propagação do *wormhole* mais eficiente ocorreu nessa vazão.

O valor de PV_{Bt} teve um aumento ao trocar para a vazão de 5 mL/min, mas não tão significativo se comparar com as demais vazões, aumentando 0,64 VP de ácido injetado em relação ao menor valor. Com as vazões mais elevadas, 10 e 20 mL/min, o PV_{Bt} aumenta o seu valor para 3,59 e 3,86 respectivamente. Os valores de PV_{Bt}, com o ácido de HCl 0,5 M, estão entre 1,43 e 9,14.

A curva PV_{Bt} com o HCl 15% é apresentada na Figura 26 (a), com as vazões de 0,2; 0,5; 1; 5; 10 e 20 mL/min. Na Figura 26 (b) os valores do PV_{Bt} estão em relação a velocidade instersticial. A adição dessa menor vazão foi necessária para visualizar melhor o comportamento da curva. O comportamento da curva é semelhante com a curva anterior, porém na vazão de 0,5 mL/min não houve uma diferença da mesma proporção como aconteceu com o HCl 0,5M. Algumas observações se repetem nessa figura, como os valores mais elevados estarem nos extremos e os menores valores entre 1 e 5 mL/min.

Figura 26 - Curva PV_{Bt} para o HCl 15% (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial.



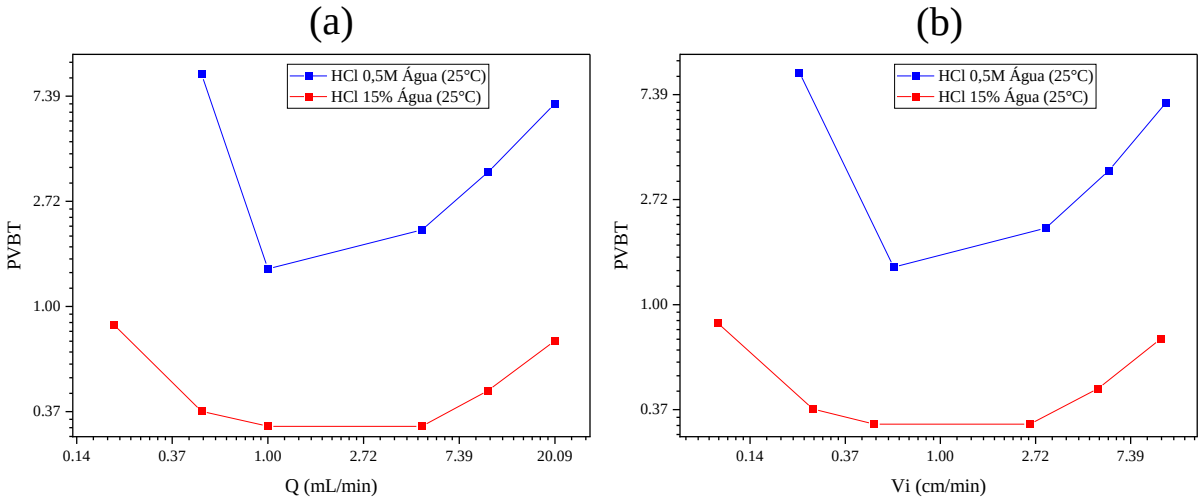
Fonte: O autor.

O maior valor de PV_{Bt} ocorre na vazão de 0,2 mL/min, chegando a 0,84, onde foi gasto mais ácido durante o fluxo reativo nessa amostra. A curva decai aproximadamente a metade do seu valor ao aumentar a vazão para 0,5 mL/min com PV_{Bt} = 0,37. Nas vazões 1 e 5 mL/min, o PV_{Bt} = 0,32, os menores valores da curva. Essa região demonstra o intervalo que fornece a propagação mais eficiente do *wormhole*, considerando os experimentos realizados.

Aumentando a taxa de injeção para 10 e 20 mL/min, o PV_{Bt} aumenta o seu valor para 0,45 e 0,72 respectivamente. Gastando mais ácido para atingir o *breakthrough* e criar as ramificações já observadas no *wormhole*. Com o ácido HCl 15%, os valores de PV_{Bt} estão entre 0,32 e 0,84.

Ao comparar a curva PV_{Bt} com os dois sistemas ácidos, nota-se que a curva com o HCl 0,5M está acima da curva com HCl 15%, é gasto mais ácido para atingir o *breakthrough* devido ao menor poder de dissolução nessa concentração de ácido. A Figura 27 apresenta a comparação das duas curvas PV_{Bt} na escala logarítmica (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade instersticial.

Figura 27 – Comparação do comportamento da curva PV_{Bt} para HCl 15% e HCl 0,5M (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial.



Fonte: O autor.

Considerando os pontos realizados, o ponto ótimo, com HCl 0,5M ocorre na vazão de 1 mL/min e para o HCl 15% ocorre entre 1 e 5 mL/min, devido aos dois valores serem iguais. Os valores de PV_{Bt} do HCl 15% estão em uma escala menor do que o HCl 0,5M, o maior valor não chega a 1, enquanto no uso do HCl 0,5M os maiores valores de PV_{Bt} estão entre 6 e 10. O grau de diferença entre o menor valor com os demais da curva também é distinto para cada ácido. No HCl 15%, do menor valor de PV_{Bt} para o maior, aumenta quase 3 vezes e no HCl 0,5M aumenta 6 vezes.

Outro fator importante está no comportamento do diferencial de pressão durante a injeção do ácido, comparando a Figura 17 e Figura 20, nota-se que para cada ácido há um comportamento. Com o HCl 0,5 M o decaimento é mais suave e com o HCl 15% o decaimento é mais brusco após um certo momento estável.

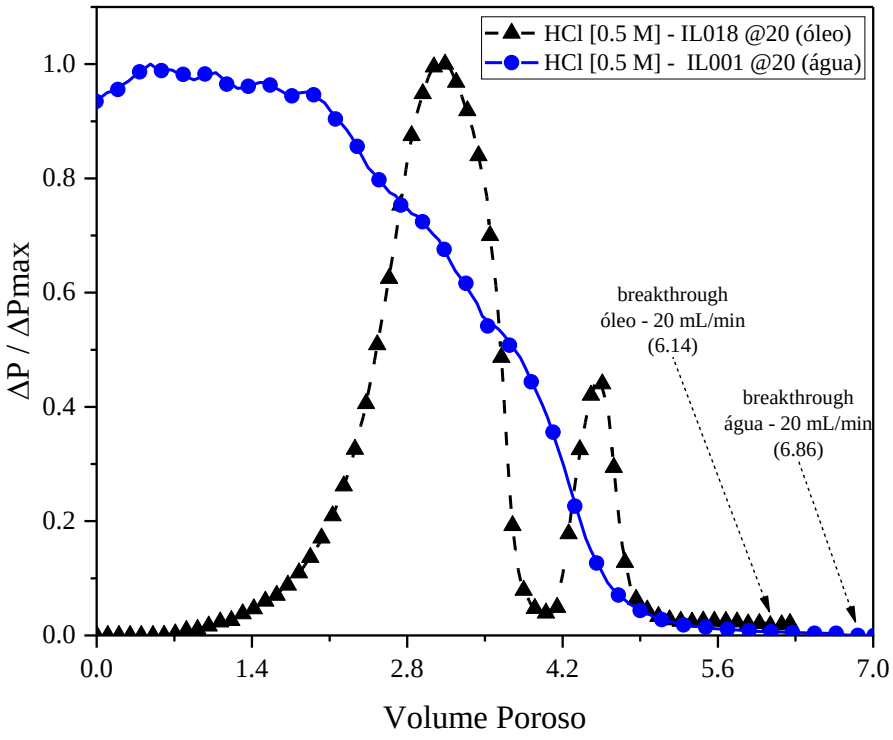
5.2 Acidificação em amostras saturadas com óleo

Com as amostras saturadas com óleo, realizamos experimentos de fluxo reativo com os dois sistemas ácidos em temperatura ambiente (25 °C) em uma vazão alta (20 mL/min). Aprofundando as análises das rochas saturadas com óleo, aplicamos temperatura de 45 °C para o uso do ácido HCl 15%, devido ao seu uso no campo. Nessa temperatura, investigamos com alta e baixa vazão, 20 e 1 mL/min.

5.2.1 Impacto do óleo na acidificação com HCl 0,5M em 20 mL/min

O comportamento do diferencial de pressão durante a injeção do HCl 0,5M, nas amostras saturadas com água e óleo, são reportados na Figura 28. A pressão está normalizada pelo diferencial de pressão máximo de cada experimento. Os experimentos foram realizados em 20 mL/min e temperatura ambiente (25 °C). A linha azul representa a amostra saturada com água e a linha preta representa a amostra saturada com óleo.

Figura 28 – Comportamento do diferencial de pressão com HCl 0,5M em rochas saturadas com água e óleo.



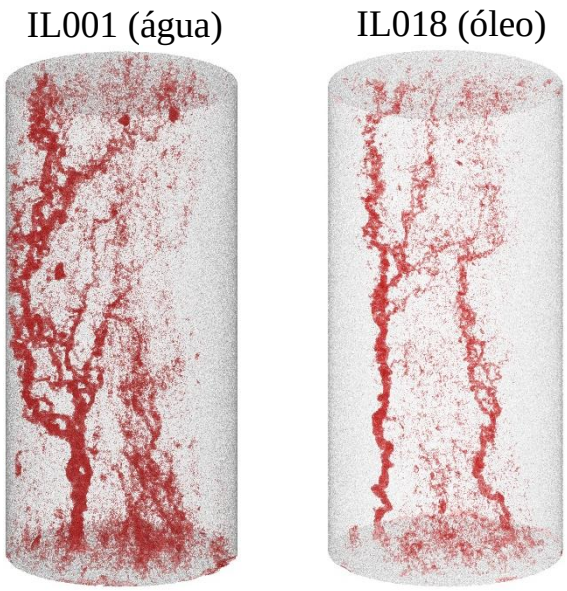
Fonte: O Autor.

Através da análise da Figura 28 podemos observar comportamentos distintos quanto a curva de pressão. No experimento com a amostra saturada com água (linha azul) observa-se o padrão esperado com a curva iniciando em um ponto maior de pressão e caindo com o volume de ácido injetado. Contudo, no experimento com a amostra saturada com óleo, a pressão se comporta de forma quase oscilatória, formando dois picos de pressão até atingir o *breaktrhough*. Esse comportamento denota um aumento abrupto da dificuldade do ácido reagir ou escoar no meio poroso. Algumas explicações para este fenômeno podem ser: particularidades do experimento; resposta inesperada no bombeio;

alguma heteroneidedade da amostra (petrofísica ou mineralógica); ou possível tamponamento no meio poroso. Para tentar explicar essa diferença de comportamento vamos analisar as visualizações do *wormhole* na Figura 29.

O imageamento das amostras mostra a estrutura do *wormhole* formado durante a acidificação com HCl 0,5M e 20 mL/min. Na Figura 29 comparamos qual estrutura foi formada nas duas condições de saturação.

Figura 29 – Comparação da visualização dos *wormholes* das amostras saturadas com água e óleo para HCl 0,5M.



Fonte: O Autor.

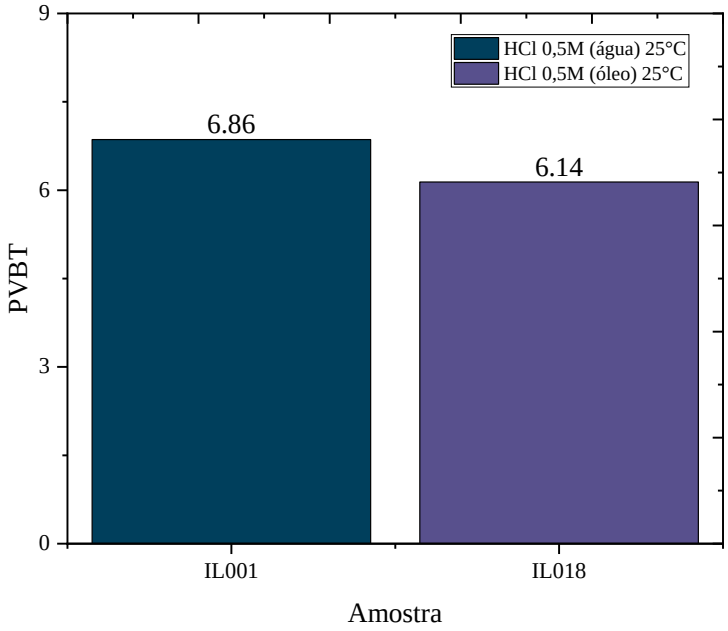
Na amostra saturada com água notamos que no início são formados dois canais principais, porém um deles seguiu até o final com algumas ramificações em seu entorno. A presença desses dois canais se repetiu na amostra saturada com óleo, mas o segundo canal conseguiu se propagar com maior distância do que o da amostra saturada com água.

A espessura dos canais na amostra saturada com óleo é mais fina do que os da amostra saturada com água. Portanto, o óleo possui o impacto de reduzir o gasto de ácido nas paredes do *wormhole* enquanto ele se propaga. Devido a isso, a espessura do *wormhole* é mais fina e não é criado tantas ramificações, gerando uma propagação mais centralizada do ácido no meio poroso.

O uso do óleo gasta menos ácido para atingir o *breakthrough.* Na amostra saturada com água o $PV_{Bt} = 6,86$ e para a condição de saturação de óleo o $PV_{Bt} = 6,14$. O gasto de ácido elevado se mantém para o uso do HCl 0,5M, porém com o óleo o PV_{Bt} reduziu cerca

de 10% no seu valor. A explicação para essa redução é explicada pela visualização do *wormhole*. A Figura 30 mostra a comparação entre os valores de PV_{Bt}.

Figura 30 – Comparação do PV_{Bt} das amostras saturadas com água e óleo para HCl 0,5M.

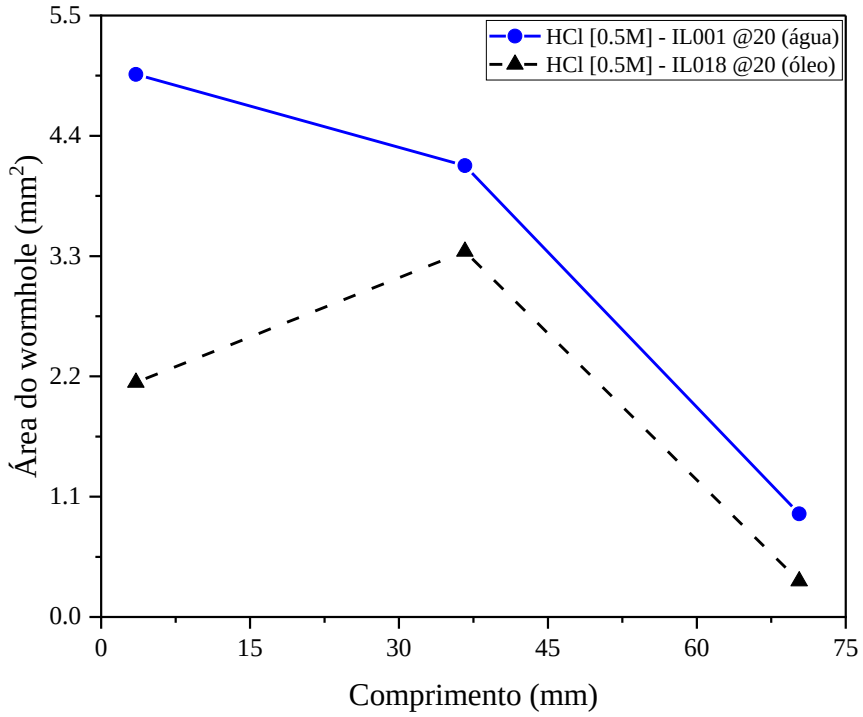


Fonte: O Autor.

A Figura 31 mostra a área do *wormhole* principal ao longo da amostra. As medidas da área do *wormhole* principal foi realizada em três comprimentos distintos da rocha, 3,51; 36,65 e 70,31 mm, partindo da entrada. Através dessas medidas é possível comparar quantitativamente como o ácido se propagou e qual foi o impacto do óleo.

A rocha saturada com água está representada com a linha azul (IL001) e a rocha saturada com óleo com a linha preta (IL018). A área do *wormhole* principal ao longo da amostra é maior na saturação de água do que na saturação de óleo. O comportamento das duas amostras também é distinto, enquanto na IL001 há um decaimento contínuo, na IL018 há um aumento da entrada para o meio e por fim o decaimento. A maior diferença entre as amostras está na entrada, onde não houve tanto ataque ácido na amostra saturada com óleo.

Figura 31 – Área do *wormhole* principal ao longo da amostra para HCl 0,5M.



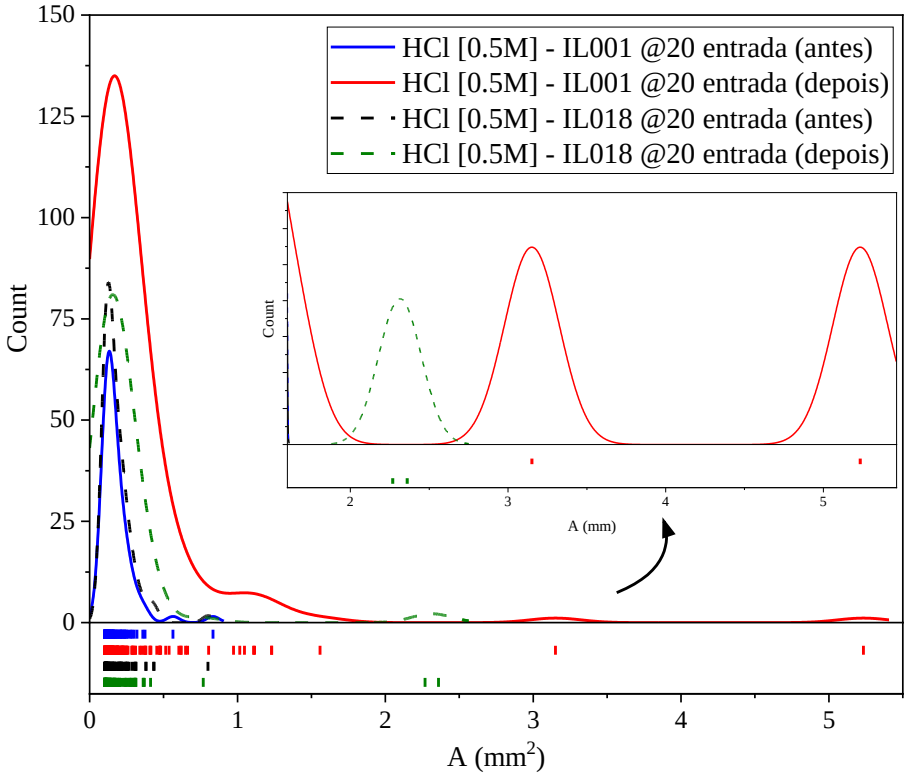
Fonte: O Autor.

A análise da distribuição de porosidade no *slice* nesses mesmos comprimentos foi realizada, comparando as duas saturações e o antes e depois da acidificação para notar qual foi o ganho nas amostras. A Figura 32 mostra a distribuição de porosidade no *slice* de entrada. É destacado a parte dos poros com maior área para identificar os canais formados pela acidificação.

Nota-se que a maioria dos poros se encontram entre 0 e 1 mm^2. Comparando o antes e depois da IL001 (água) notamos um ganho de poros entre 0 e 1,5 mm^2, além de dois maiores próximo a 3 e 5 mm^2. Esses canais de maior área caracterizam os dois canais principais formados durante a acidificação na Figura 29. Analisando a IL018 (óleo), nota-se o ganho apenas nos dois canais principais, próximos a 2,5 mm^2.

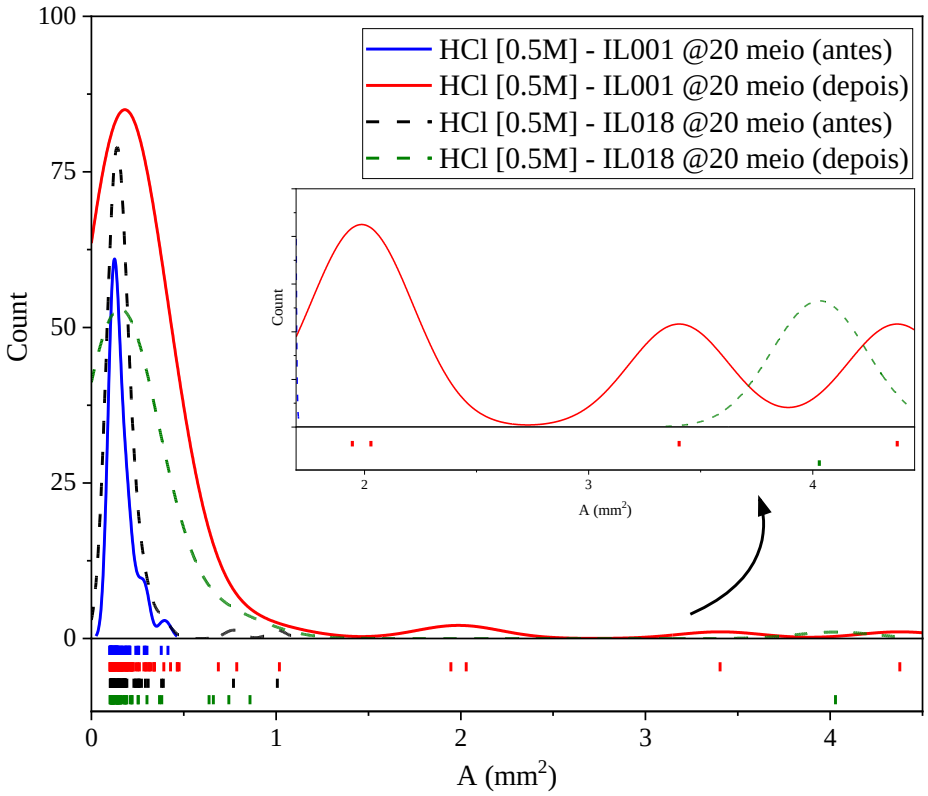
A Figura 33 mostra distribuição de porosidade no meio da amostra. O ganho de poros entre 0 e 1 mm^2 também ocorre nesse comprimento, porém a maior ocorrência é para a amostra saturada com água. Na IL001 apresentou canais próximos a 2; 3,5 e 5 mm^2 após a acidificação e na amostra IL018 apenas um canal de 4 mm^2.

Figura 32 – Distribuição de porosidade no *slice* da entrada para HCl 0,5M.



Fonte: O Autor.

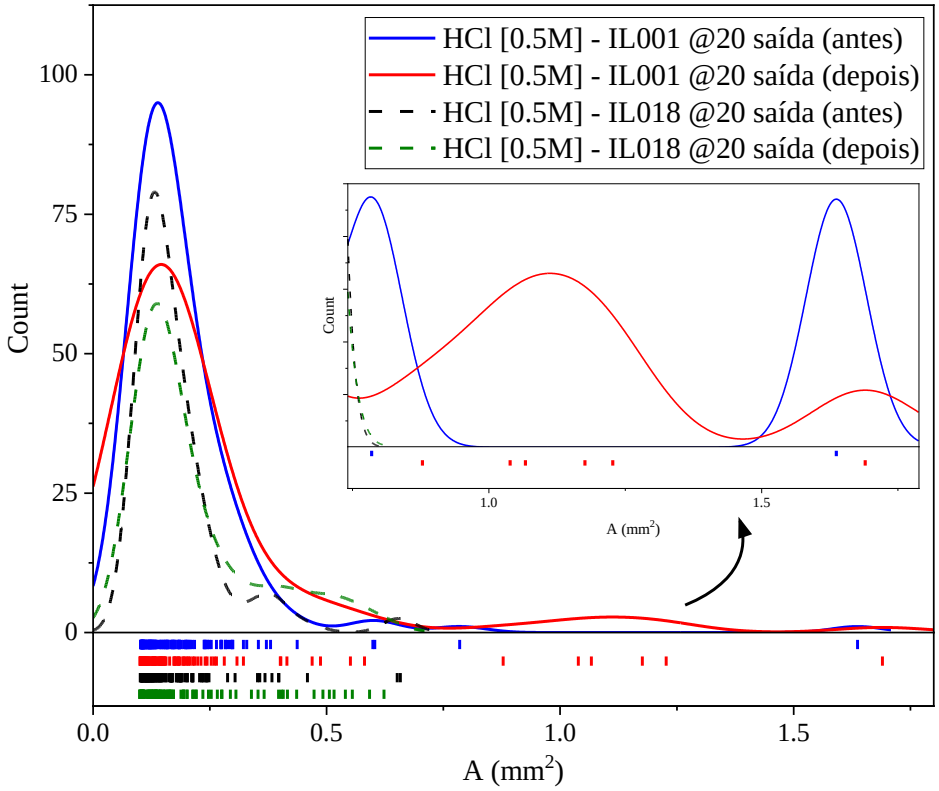
Figura 33 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 0,5M.



Fonte: O Autor.

A distribuição de poros no *slice* da saída é apresentada na Figura 34. O maior poro se aproxima de 2 mm^2, enquanto na entrada e no meio chegava a 5 mm^2. Na IL001, reduziu a quantidade de poros entre 0 e 0,5 mm^2 após a acidificação. Esses poros menores contribuíram para formar poros maiores após o ácido reagir no meio poroso, entre 0,75 e 2 mm^2, esses novos canais representam o final do *wormhole*. Na amostra saturada com óleo também é observado algumas transições entre 0 e 0,75 mm^2 com a acidificação. O poro com maior área é de 0,6 mm^2, menor do que o da amostra com água.

Figura 34 - Distribuição de porosidade no *slice* da saída para HCl 0,5M.



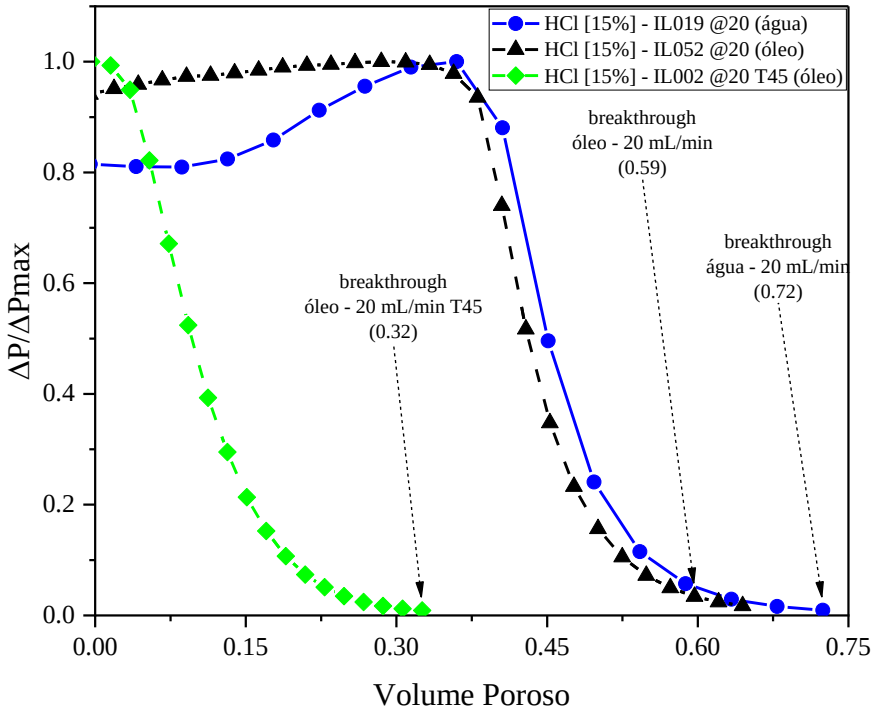
Fonte: O Autor.

A análise de distribuição de porosidade dos *slices* de entrada, meio e saída, permitiu observar quais foram os novos canais formados com o uso do ácido HCl 0,5M. A amostra saturada com óleo gerou menos canais e de área menor do que os da amostra com água. Esse efeito corrobora os resultados sobre o impacto que o óleo fornece para acidificação.

5.2.2 Impacto do óleo na acidificação com HCl 15% em 20 mL/min

Durante a injeção do HCl 15%, nas amostras saturadas com água, óleo e óleo (temperatura 45 °C), o comportamento do diferencial de pressão é reportado na Figura 35. Os experimentos foram realizados em 20 mL/min e temperatura de 25 °C e 45 °C. A linha azul representa a amostra saturada com água com 25°C, a linha preta representa a amostra saturada com óleo 25°C e a linha verde representa a rocha saturada com óleo com 45°C.

Figura 35 - Comportamento do diferencial de pressão com HCl 15% em rochas saturadas com água e óleo.

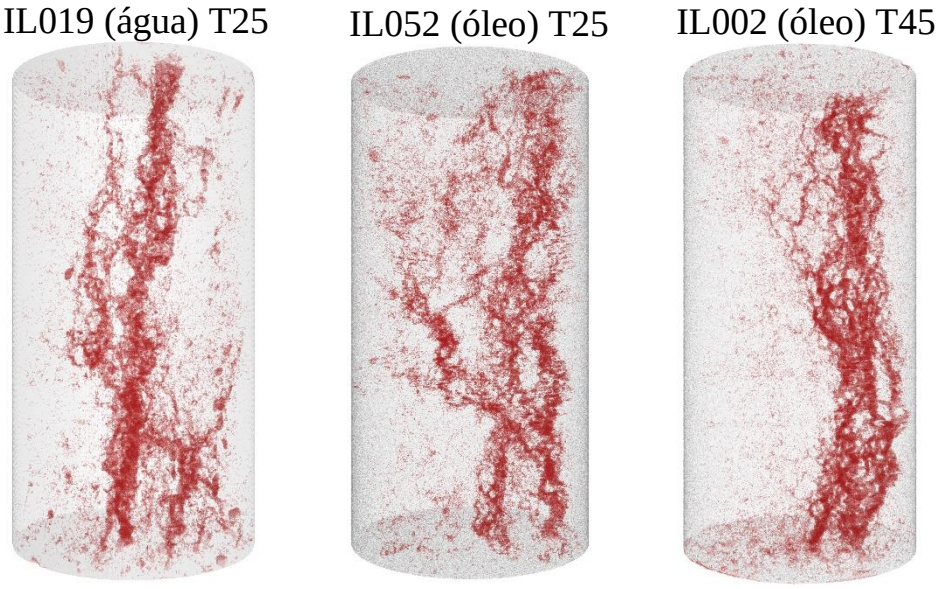


Fonte: O Autor.

O comportamento característico do uso do HCl 15% se mantém para as amostras com água, ou seja, se mantém constante por um período significativo e em seguida decai bruscamente até atingir o *breakthrough.*

A visualização da estrutura do *wormhole* com HCl 15% e 20 mL/min, é apresentado na Figura 36. Comparamos qual estrutura foi formada nas duas condições de saturação e o efeito da temperatura na condição de óleo.

Figura 36 - Comparação da visualização dos *wormholes* das amostras saturadas com água e óleo para HCl 15% em 20 mL/min.



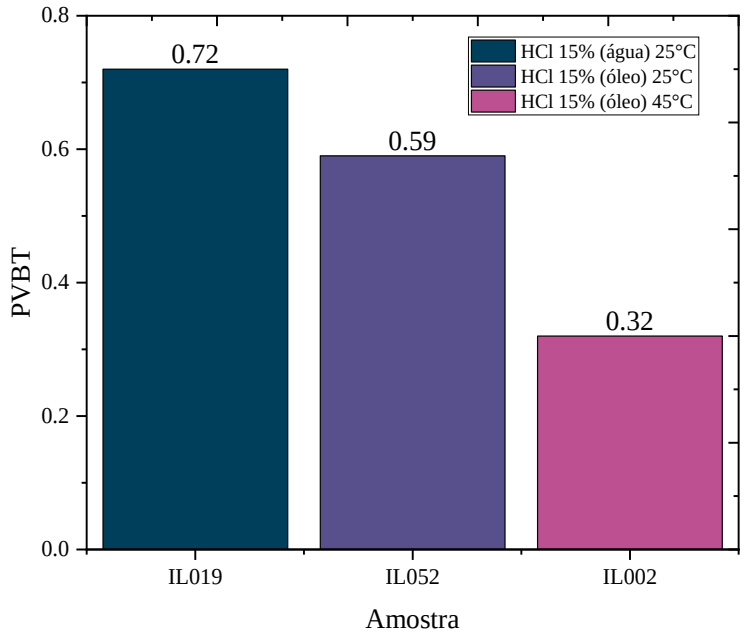
Fonte: O Autor.

Não é perceptível uma diferença macroscópica na visualização do *wormhole* entre as amostras em relação ao diâmetro e as ramificações. No entanto, na amostra com saturação de óleo e temperatura de 45 °C, os canais não se espalharam no meio poroso tanto quanto as outras amostras.

Essa característica se deve ao fato de o HCl 15% possuir um maior poder de dissolução, a presença do óleo não impediu as ramificações criadas pelo ácido como foi observado nas amostras com HCl 0,5M. As observações são em uma visão macroscópica e considera-se o uso da alta vazão durante o experimento.

Apesar de não haver tanta diferença na estrutura do *wormhole*, o gasto de ácido para atingir o *breakthrough* foi distinto para cada experimento. A amostra saturada com óleo, em temperatura ambiente, gasta menos ácido para atingir o *breakthrough* do que a amostra saturada com água e na mesma temperatura. Na condição de saturação de água e temperatura ambiente o PV_{Bt} = 0,72; na condição de saturação de óleo e temperatura ambiente o PV_{Bt} = 0,59; e na amostra saturada com óleo e temperatura de 45°C o PV_{Bt} = 0,32. A Figura 37 mostra o PV_{Bt} para cada experimento.

Figura 37 - Comparação do PV_{Bt} das amostras saturadas com água e óleo para HCl 15% em 20 mL/min.



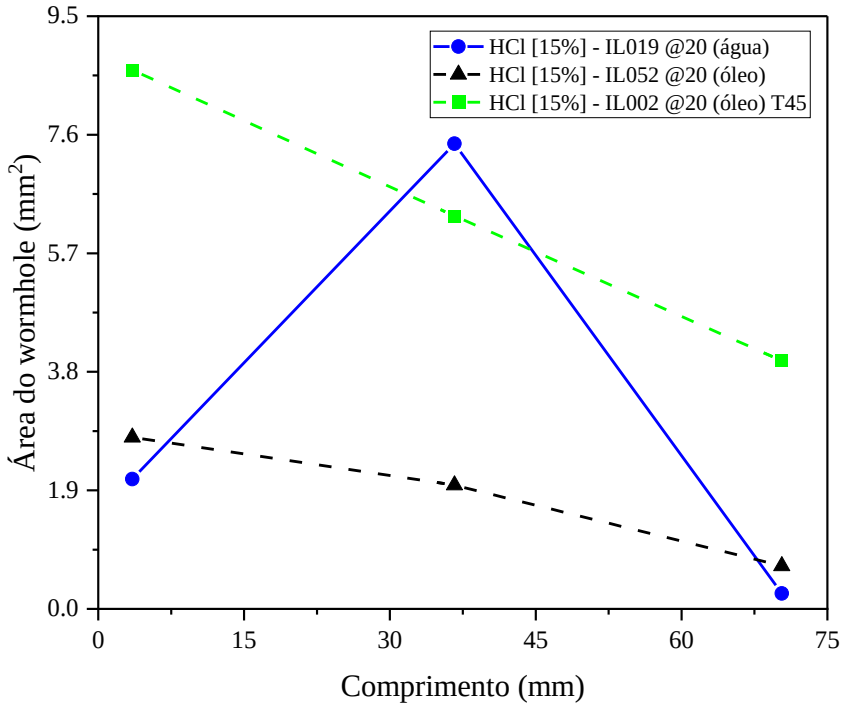
Fonte: O Autor.

Os baixos valores de PV_{Bt} se mantiveram mesmo em alta vazão, característica do HCl 15%. No entanto, com o óleo o PV_{Bt} reduziu cerca de 18% ao comparar com a saturação de água em temperatura ambiente. Ao adicionar a temperatura de 45 °C na amostra saturada com óleo, a redução do PV_{Bt} chega a 54% ao comparar com a saturação de óleo em temperatura ambiente. A redução do ácido gasto é significativa, mesmo não apresentando uma diferença visual na estrutura do *wormhole*.

A área do *wormhole* ao longo da amostra com o uso do HCl 15% é apresentado na Figura 38. Nesse sistema ácido, em 20 mL/min, se torna mais complexo determinar qual é o canal do *wormhole* principal, devido as várias ramificações. A rocha saturada com água está representada com a linha azul (IL019); a rocha saturada com óleo com a linha preta (IL052); e a rocha saturada com óleo na temperatura de 45°C com a linha verde (IL002).

Avaliando as amostras com temperatura ambiente (25°C), nota-se que a área do *wormhole* são bem próximos na entrada e na saída. No entanto, no meio a área do *wormhole* da saturação com água subiu para próximo de 7 mm^2, enquanto na amostra saturada com óleo o decaimento foi contínuo no decorrer da rocha.

Figura 38 - Área do *wormhole* principal ao longo da amostra para HCl 15% em 20 mL/min.



Fonte: O Autor.

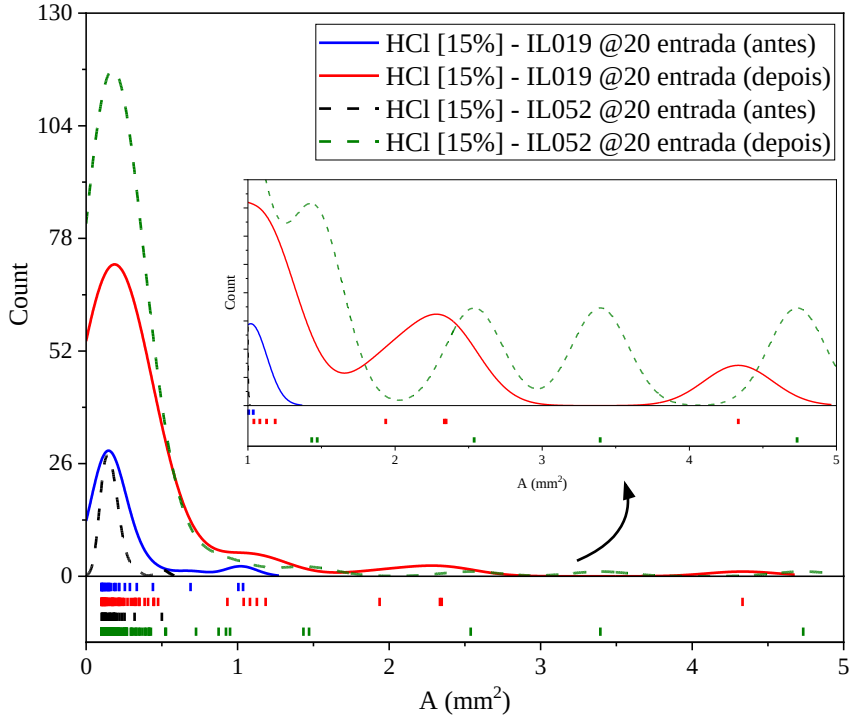
Com a adição de temperatura na amostra saturada com óleo, a área do *wormhole* se aproxima do triplo da área com a saturação de óleo em temperatura ambiente. Como esperado, a temperatura aumentou o processo reativo, formando canais de maior área no meio poroso. Não houve resultados semelhantes ao do HCl 0,5M, porém o óleo também reduziu os valores de PV_{Bt} para o HCl 15%. O óleo não conteve o alto poder de dissolução do ácido nessa concentração, onde formou canais maiores do que na saturação de água, mas influenciou na sua propagação, gastando menos ácido.

Primeiramente, é apresentado a análise da distribuição de porosidade para as amostras em temperatura ambiente. O *slice* de entrada está na Figura 39. Nas duas amostras houve um ganho de poros entre 0 e 1 mm^2. O canal com maior área apareceu na amostra saturada com óleo, próximo a 5 mm^2, mais canais acima de 1 mm^2 também foram formados ao comparar com a amostra com água.

A Figura 40 mostra a distribuição de porosidade no meio da amostra. Na amostra com água houve um ganho de poros entre 0 e 2 mm^2 e apenas um poro próximo a 9 mm^2. Na amostra saturada com óleo o ganho foi entre 0 e 3 mm^2. Esses dados explicam o comportamento observado na propagação da área do *wormhole*, na amostra de água, onde

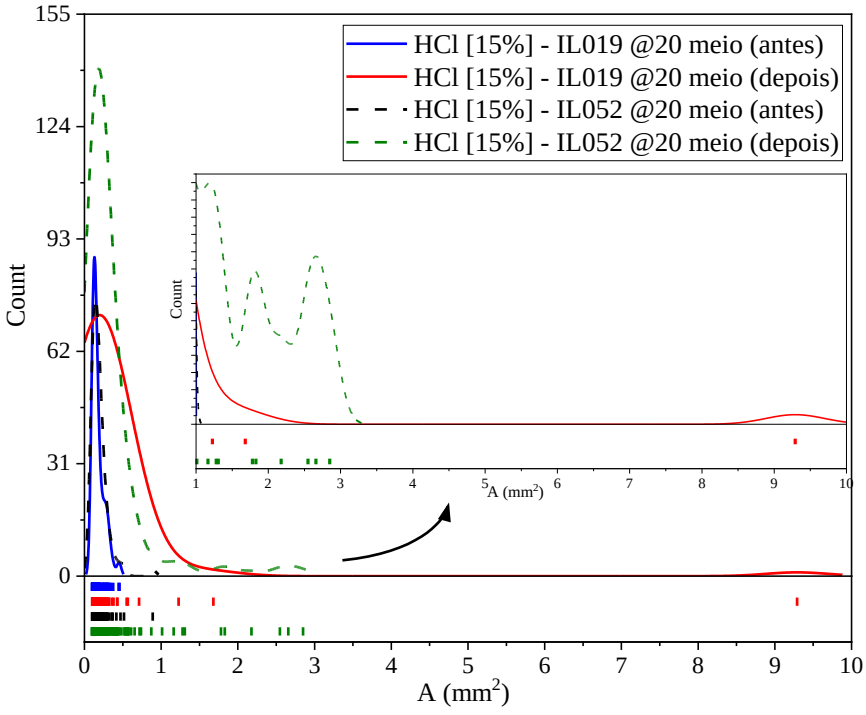
houve um aumento no meio da amostra. Porém, ao excluir esse ponto, a amostra saturada com óleo obteve poros maiores após a acidificação.

Figura 39 - Distribuição de porosidade no *slice* de entrada para HCl 15% em 20 mL/min.



Fonte: O Autor.

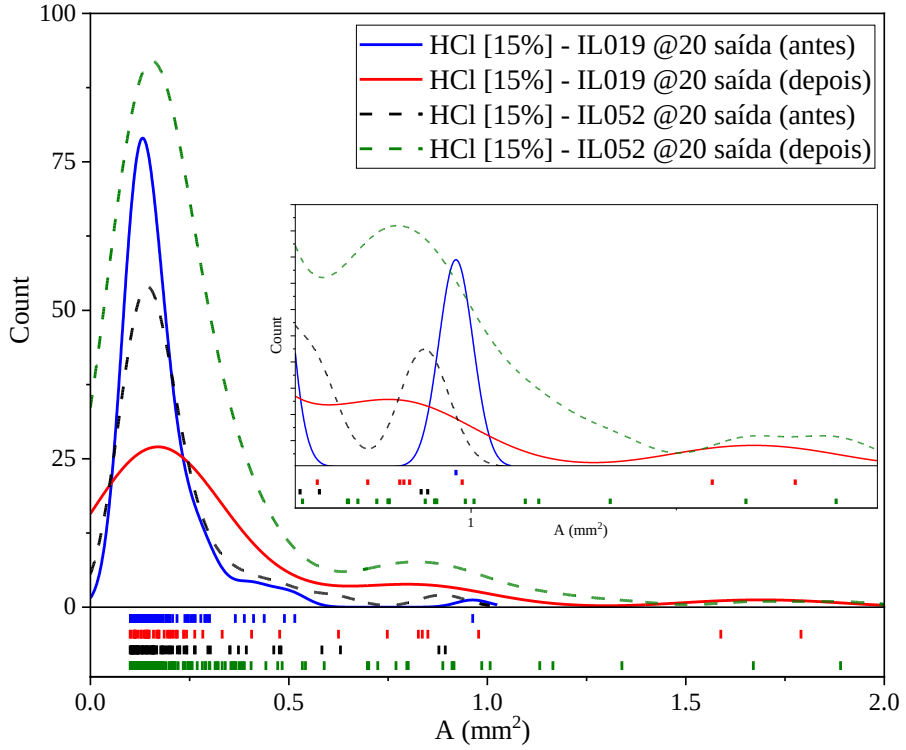
Figura 40 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 15% em 20 mL/min.



Fonte: O Autor.

O *slice* da saída é apresentado na Figura 41. A amostra saturada com óleo apresentou maior quantidade de poros formados após a acidificação do que na saturação de água. O maior poro se aproxima de 2 mm^2, enquanto na entrada chegou a 5 mm^2 e no meio chegou a 9 mm^2.

Figura 41 - Distribuição de porosidade no *slice* da saída para HCl 15% em 20 mL/min.

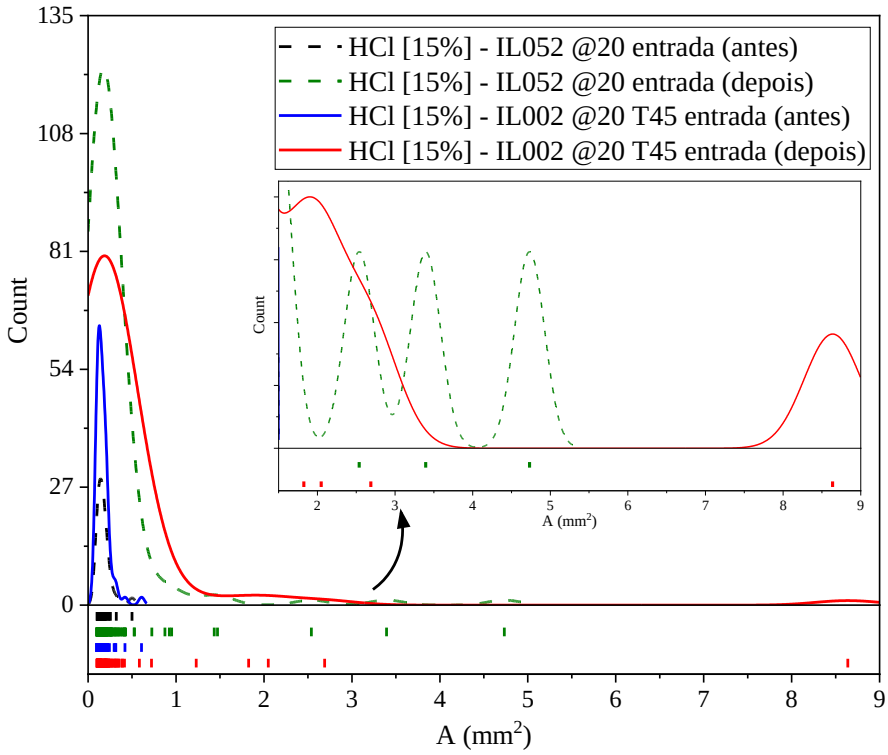


Fonte: O Autor.

Através das análises de distribuição de porosidade dos *slices*, confirmou que a amostra saturada com óleo teve mais ramificações e de maior diâmetro com o uso do HCl 15%. Essa observação se opõe ao que ocorreu no ácido HCl 0,5M. Portanto, o HCl em concentração mais alta aumenta a reação com a rocha, formando mais ramificações, quando o meio poroso contém óleo, considerando a vazão de 20 mL/min. No entanto, o valor gasto de ácido para a acidificação ainda é menor para os dois sistemas ácidos.

Comparando a amostra na saturação de óleo com temperatura de 25°C e de 45°C, na Figura 42 mostra a distribuição de porosidade no *slice* de entrada. Com a amostra saturada em óleo em temperatura ambiente, nota-se um ganho de poros entre 0,5 e 5 mm^2, após a acidificação. Na amostra com saturação de óleo com 45°C, nesse mesmo intervalo não houve tantos poros como na amostra anterior, porém houve um poro com 8,5 mm^2. Nessa amostra, o ganho de poros foi entre 0,5 e 3 mm^2.

Figura 42 - Distribuição de porosidade no *slice* de entrada para HCl 15% em saturação de óleo com 20 mL/min.



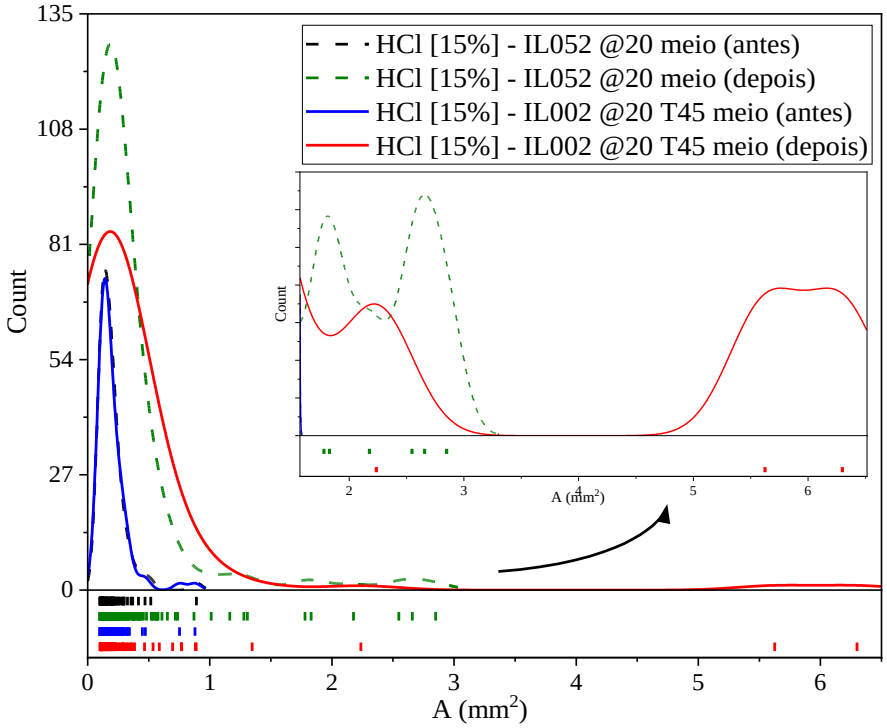
Fonte: O Autor.

Na Figura 43 mostra a distribuição de porosidade do *slice* do meio. Na amostra saturada com óleo em temperatura ambiente, houve ganho de poros entre 0,5 e 3 mm^2, após a acidificação. Nesse mesmo intervalo, poucos poros apareceram após a acidificação na amostra saturada com óleo em temperatura de 45°C. Essa mesma amostra apresenta a presença de dois poros próximos a 6 mm^2 e alguns poros entre 0,5 e 2,5 mm^2.

Na saída, Figura 44, após a acidificação, na amostra saturada com óleo em temperatura ambiente, o ganho de poros entre 0,5 e 2 mm^2 é perceptível. Na amostra saturada com óleo e temperatura mais elevada, a saída obteve aumento de poros entre 0,5 e 1,5 mm^2, além de um poro maior de 4 mm^2.

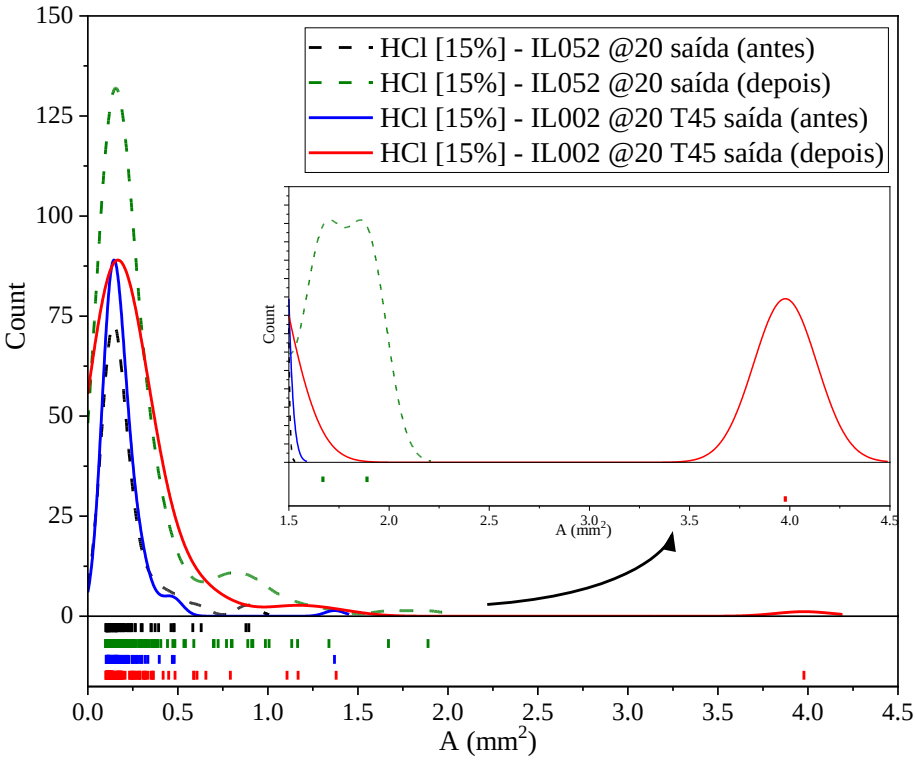
As análises da distribuição de porosidade para as amostras com saturação de óleo, porém com a diferença de temperatura, mostraram um comportamento distinto em relação da interação do ácido com a rocha. Já foi observado que a presença do óleo formou mais canais do que na amostra com saturação de água. No entanto, na saturação de óleo com temperatura de 45°C é formado menos canais do que na mesma saturação em menor temperatura. Além disso, o poro de maior diâmetro é formado na saturação de óleo com temperatura 45°C, nos três comprimentos da amostra.

Figura 43 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 15% em saturação de óleo com 20 mL/min.



Fonte: O Autor.

Figura 44 - Distribuição de porosidade no *slice* da saída para HCl 15% em saturação de óleo com 20 mL/min.

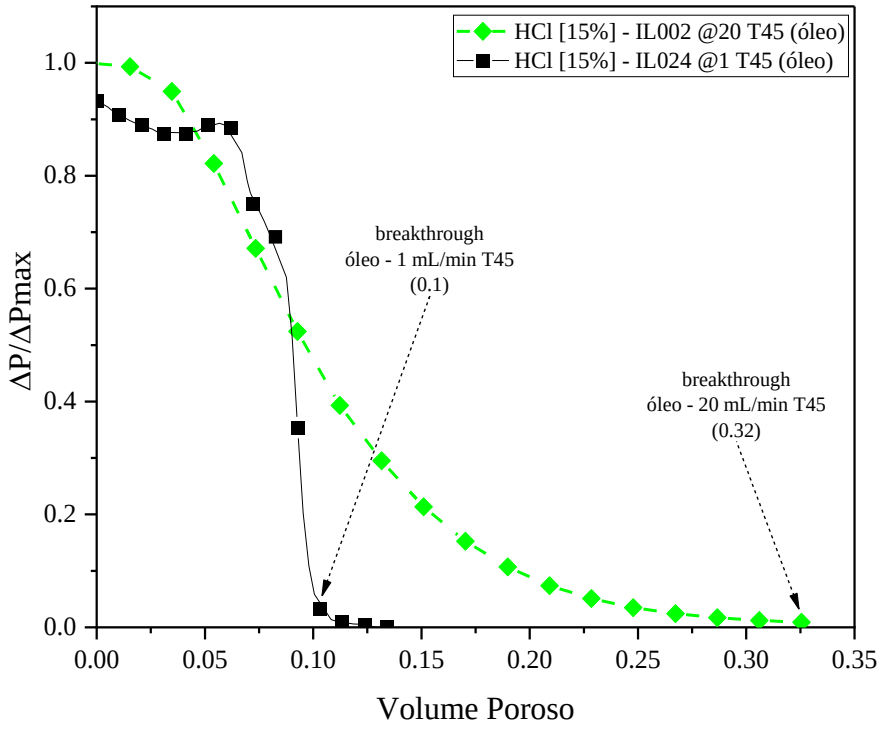


Fonte: O Autor.

5.2.3 Impacto do óleo na acidificação com HCl 15% em temperatura de 45°C

O óleo reduziu o PV_{Bt} para o uso do HCl 15% em 20 mL/min e em 45°C. Foi realizado um experimento nessas condições experimentais, porém em uma menor vazão (1 mL/min). A comparação dos dois experimentos saturados com óleo e em temperatura de 45 °C fornece uma compreensão da taxa de injeção nesses parâmetros. A Figura 45 mostra o comportamento do diferencial de pressão para 20 mL/min (verde) e 1 mL/min (preto).

Figura 45 - Comportamento do diferencial de pressão com HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45°C.

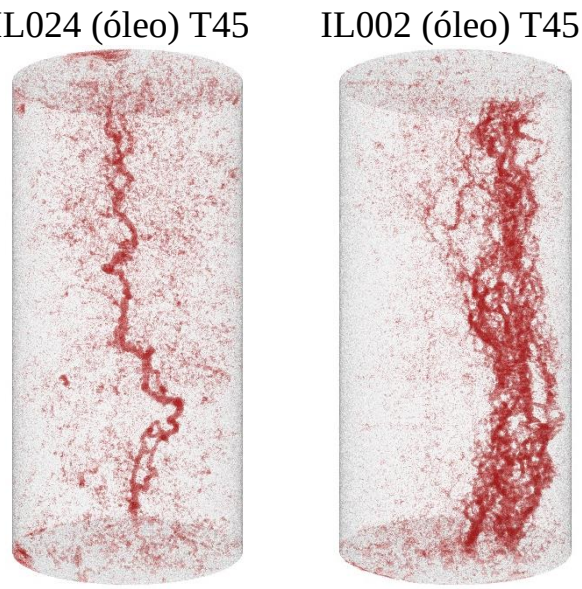


Fonte: O Autor.

O valor da pressão é maior para a taxa de injeção mais alta. O comportamento da pressão, para a vazão de 1 mL/min, se manteve constante até 0,05 VP e em seguida houve o decaimento até atingir o *breakthrough* em 0,1 VP. É perceptível a rápida reação do HCl 15% com a amostra saturada com óleo com pouco volume de ácido injetado.

A visualização dos *wormholes* é apresentada na Figura 46. A amostra IL024 (1 mL/min) apresentou apenas um *wormhole* dominante e de espessura mais fina do que a amostra IL002 (20 mL/min). Essa característica evidencia uma propagação eficiente do ácido e está associado ao baixo valor de PV_{Bt}.

Figura 46 - Comparação da visualização dos *wormholes* das amostras saturadas com óleo para HCl 15% em temperatura de 45°C.

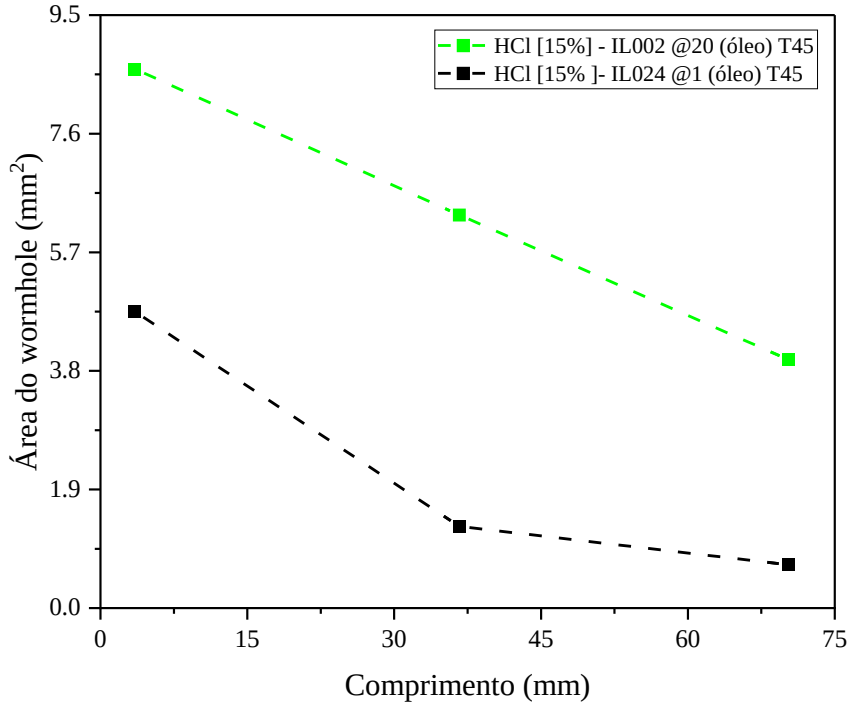


Fonte: O Autor.

O comportamento da área do *wormhole* para esses experimentos é reportado na Figura 47. Os dois experimentos diminuem a área do *wormhole* ao longo da amostra, porém para a maior vazão os valores estão acima da vazão de 1mL/min. Na IL002 a área da entrada é de 8,6 mm^2, decaindo para 6,2 mm^2 no meio e finalizando a saída com 3,9 mm^2. Na IL024, a entrada possui 4,7 mm^2, decaindo para 1,3 mm^2 e na saída possui o valor de 0,6 mm^2.

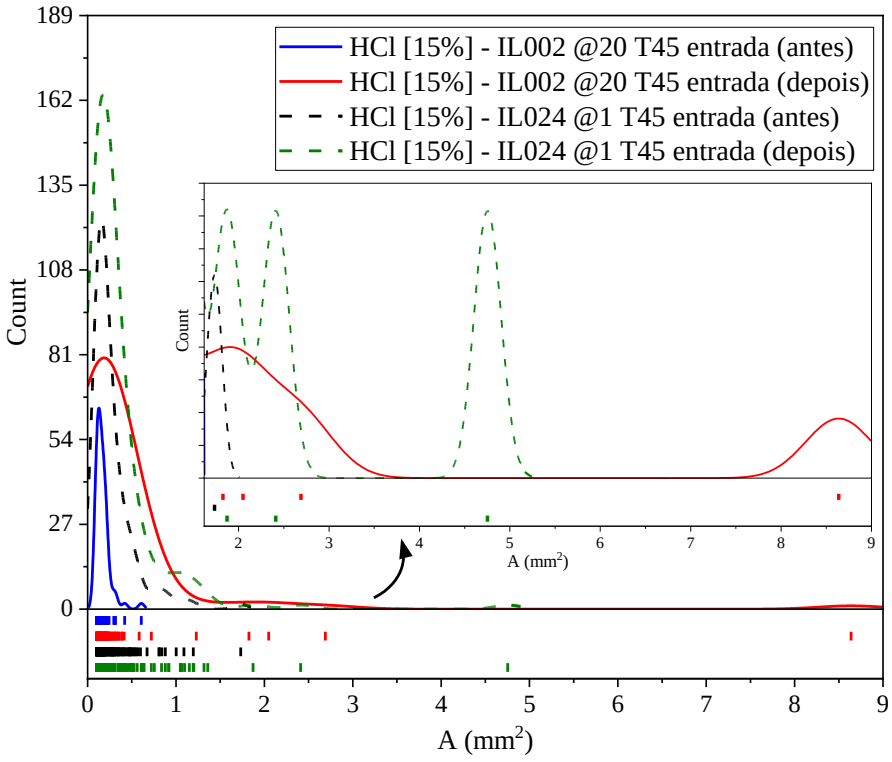
A comparação entre a distribuição de porosidade nos *slices* das amostras também foi realizada para as duas vazões. O *slice* de entrada, meio e saída são apresentados na Figura 48, Figura 49 e Figura 50. Na vazão de 1mL/min é perceptível menos canais formados após a acidificação do que na vazão de 20 mL/min, nas três secções. A característica de gerar poucos canais após a passagem do ácido acontece nas amostras saturadas com óleo em temperatura de 45 °C, mesmo com o uso de ácido com alto poder de dissolução. A maior vazão cria canais maior área, se distinguindo da amostra com menor vazão.

Figura 47 - Área do *wormhole* principal ao longo da amostra saturada com óleo para HCl 15% em temperatura de 45°C.



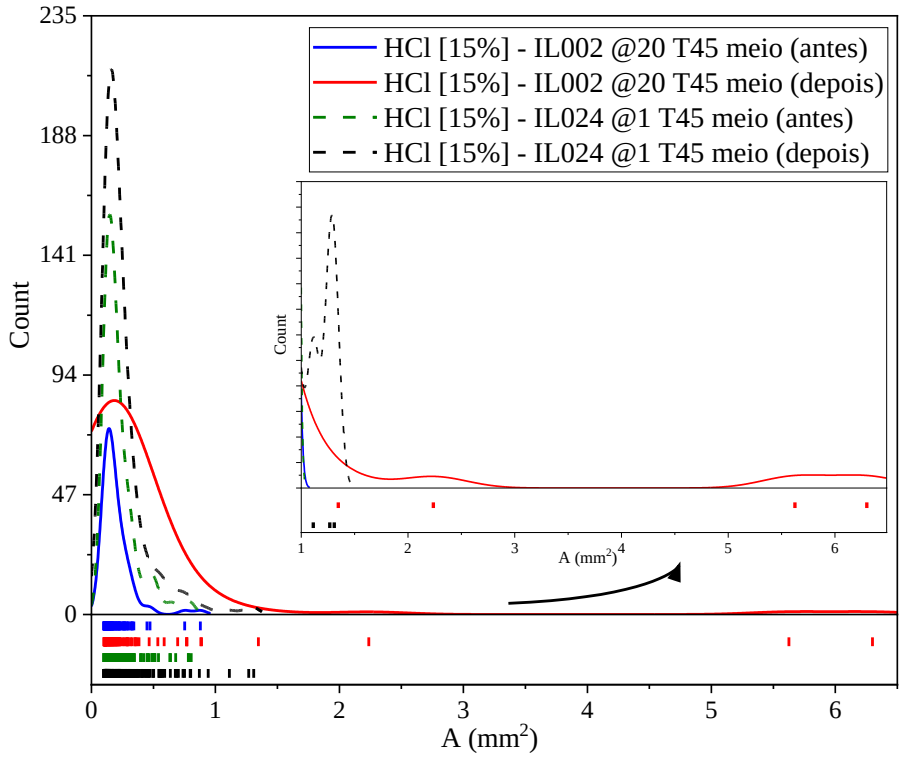
Fonte: O Autor.

Figura 48 - Distribuição de porosidade no *slice* de entrada para HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45 °C.



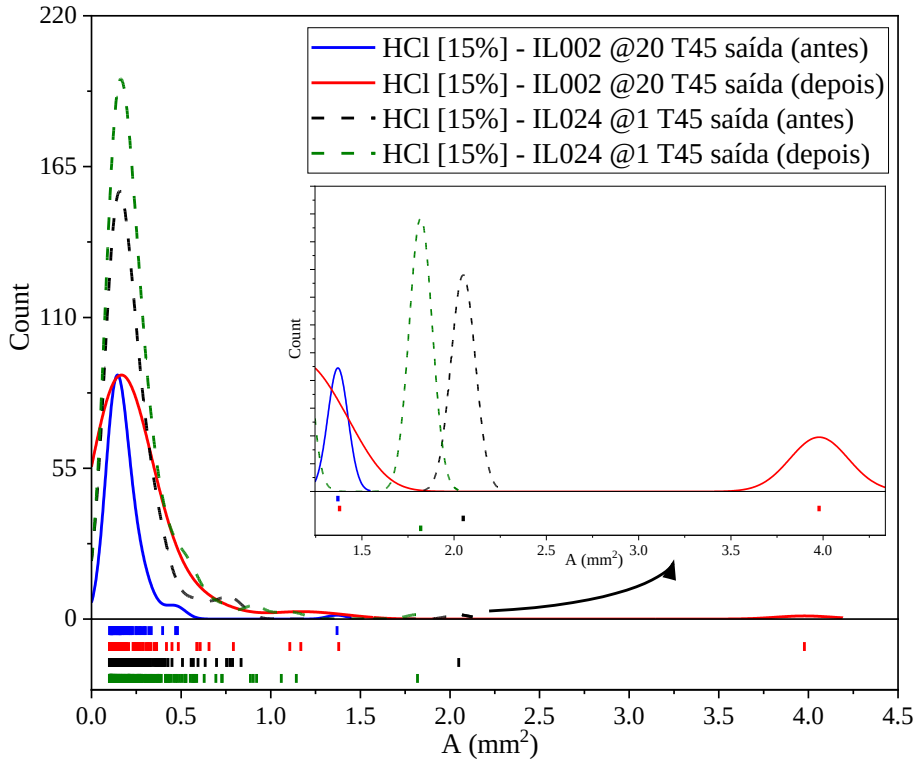
Fonte: O Autor.

Figura 49 - Distribuição de porosidade no *slice* do meio para HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45 °C.



Fonte: O Autor.

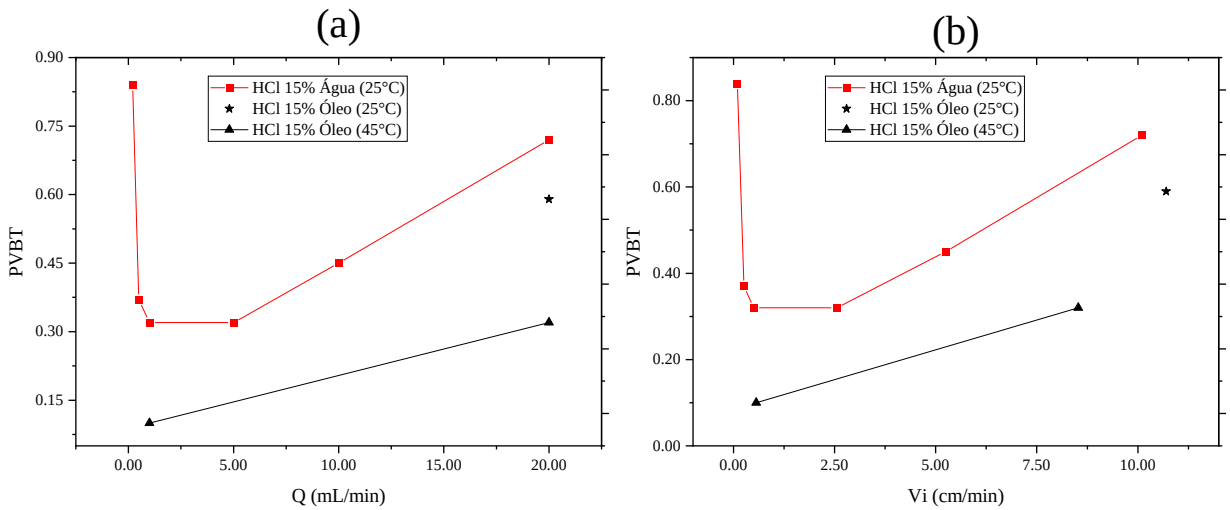
Figura 50 - Distribuição de porosidade no *slice* de saída para HCl 15% em rochas saturadas com óleo em temperatura de 45 °C.



Fonte: O Autor.

Os valores do PV_{Bt} com o uso do HCl 15% são apresentados na Figura 51. Nesta figura é possível comparar o impacto do óleo na acidificação com esse sistema ácido e como o óleo em uma temperatura maior irá influenciar no gasto de ácido.

Figura 51- Curva PV_{Bt} comparando a saturação e temperatura para o HCl 15% (a) em relação a vazão de injeção e (b) em relação a velocidade intersticial.



Fonte: O Autor.

O valor do PV_{Bt} para a amostra saturada com óleo foi menor do que o PV_{Bt} da amostra saturada com água, ambos em temperatura ambiente (25°C) e em uma alta vazão 20 mL/min. O PV_{Bt} reduziu ao adicionar temperatura de 45°C na amostra saturada com óleo e em alta vazão. Logo, o efeito do óleo com o aumento da temperatura gasta menos ácido durante a acidificação. Diminuindo a vazão para 1 mL/min, mantendo a saturação de óleo e a temperatura de 45°C, o gasto de ácido reduziu tornando uma propagação eficiente durante a acidificação.

6 CONCLUSÃO

Os experimentos de acidificação com HCl em alta e baixa concentração foram realizados. Na saturação de óleo, foi investigado qual o efeito de cada sistema ácido em alta vazão. Para a maior concentração (HCl 15%) houve o estudo do efeito do óleo em 25 e 45°C em baixa e alta vazão. Destacamos a seguir as principais conclusões:

- A curva PV_{Bt} com o HCl 0,5M possui valores maiores do que a curva PV_{Bt} com o HCl 15%. A concentração do HCl 0,5M é menor, consequentemente possuindo um menor poder de dissolução nos carbonatos;
- A presença do óleo diminuiu o valor de PV_{Bt}, no uso do HCl 0,5M, em 10 %. Para o HCl 15%, a redução foi de 18%;
- A estrutura do *wormhole* possuiu uma menor espessura com a saturação de óleo do que a saturação de água, no uso do HCl 0,5M. No entanto, não houve uma diferença na sua estrutura com o HCl 15%;
- Aumentando a temperatura para 45°C na amostra saturada com óleo, o PV_{Bt} reduziu 54% ao comparar com a amostra saturada com óleo em 25°C, no uso do HCl 15%. A temperatura contribui para propagação do ácido com maior eficiência;
- A distribuição de porosidade nas amostras mostrou que o óleo em temperatura de 45°C possui um comportamento distinto, formando menos canais após o uso do HCl 15%;
- A saturação de óleo em temperatura de 45°C na menor vazão de 1 mL/min do HCl 15%, gasta 0,1 de ácido do volume poroso da rocha para atingir o *breakthrough* e apresentando um *wormhole* dominante com uma propagação eficiente;
- Em todos os casos o óleo reduziu o valor do PV_{Bt} e as análises da propagação do *wormhole* confirmam que o óleo diminui o gasto de ácido durante a sua reação no meio poroso.

A presença do óleo impacta na quantidade de ácido gasto e na propagação do *wormhole*. Esse efeito depende da reação e do poder de dissolução do ácido. A concentração do ácido e a temperatura são parâmetros que modificam o padrão de propagação do *wormhole*, evidenciado nas análises de porosidade no decorrer da amostra.

Para uma maior temperatura, em amostras saturada com óleo, os resultados apresentados indicam uma redução do PV_{Bt}. Entretanto, estes resultados estão em discordância com a literatura, onde geralmente é reportado o incremento do PV_{Bt} com o aumento da temperatura (para calcitas). Esse efeito pode ser explicado pela presença do óleo, porém mais investigações são necessárias para esta confirmação.

Outro fator interessante é a discordância entre a área do *wormhole* ser maior na rocha saturada com óleo quando utilizando o HCl 15%, uma vez que o valor do PV_{Bt}, utilizando a rocha saturada, é reduzido significativamente. O gasto de ácido não condiz com a massa que foi dissolvida. Uma possível explicação para isso é que em nossas análises levou em consideração apenas o canal principal dos *slices* de microCT analisados. Com isso, entende-se que este também é um ponto para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

AHOULOU, A. W. A.; TINET, A. J.; OLTÉAN, C.; GOLFIER, F. Experimental insights into the interplay between buoyancy, convection and dissolution reaction. **Journal of Geophysical Research : Solid Earth**, v. 1125, n. 11, p. 10, 22 out. 2020.

AL-ARJI, H.; AL-AZMAN, A.; LE-HUSSAIN, F.; REGENAUER-LIEB, K. Acid stimulation in carbonates: A laboratory test of a wormhole model based on Damköhler and Péclet numbers. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 203, p. 108593, ago. 2021.

ALARJI, H.; ALAZMAN, A.; REGENAUER-LIEB, K. The impact of effective tortuosity on carbonate acidizing and the validation of Damköhler and Péclet dimensionless phase space. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 212, p. 110313, 1 maio 2022.

AL-HARTHY, S.; BUSTOS, O. A.; SAMUEL, M.; STILL, J.; LAND, S.; FULLER, M. J.; HAMZAH, N. E.; PARAPAT, A. Options for High-Temperature Well Stimulation. **Oilfield Review**, v. 20, n. 4, p. 52–64, 2008.

ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. **Acid stimulation**. Richardson, Texas, USA: Society of Petroleum Engineers, 2016.

AL-MUTAIRI, S. H.; AL-OBIED, M. A.; AL-YAMI, I. S.; SHEBATALHAMD, A. M.; AL-SHEHRI, D. A. Wormhole Propagation in Tar During Matrix Acidizing of Carbonate Formation. Em: SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2012. SPE, 2012. v. 1, p. 420–434.

ASLANNEZHAD, M.; KALANTARIASL, A.; YOU, Z.; IGLAUER, S.; KESHAVARZ, A. Micro-proppant placement in hydraulic and natural fracture stimulation in unconventional reservoirs: A review. **Energy Reports**, v. 7, p. 8997–9022, 1 nov. 2021.

CIVAN, F. **Reservoir Formation Damage**. Elsevier, 2016. 1–1012 p.

DARCY, H. Les fontaines publiques de la ville de Dijon: Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau: Ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes, au filtrage des eaux et à la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tôle et de bitume. 1856.

DONG, K.; ZHU, D.; HILL, A. D. Theoretical and Experimental Study on Optimal Injection Rates in Carbonate Acidizing. **SPE Journal**, v. 22, n. 03, p. 892–901, 15 jun. 2017.

ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. **Reservoir Stimulation**. 3. ed. Wiley, 2000.

ELSAFIH, M.; FAHES, M. Quantifying the Effect of Multiphase Flow on Matrix Acidizing in Oil-Bearing Carbonate Formations. **SPE Production & Operations**, v. 36, n. 04, p. 795–806, 10 nov. 2021.

FREDD, C. N.; SCOTT FOGLER, H. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 22, p. 3863–3874, 1 nov. 1998.

FRENIER, W.; ZIAUDDIN, M. **Chemistry for Enhancing the Production of oil and Gas**. Society of Petroleum Engineers, 2014.

GOMAA, A. M.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of Residual Oil Saturation on the Propagation of Regular, Gelled, and In-Situ Gelled Acids inside Carbonate Formations. Em: SPE European Formation Damage Conference, 2011. SPE, 2011. v. 1, p. 366–377.

HAWKINS, M. F. A Note on the Skin Effect. **Journal of Petroleum Technology**, v. 8, n. 12, p. 65–66, 1 dez. 1956.

IZGEC, O.; ZHU, D.; HILL, A. D. Numerical and experimental investigation of acid wormholing during acidization of vuggy carbonate rocks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 74, n. 1–2, p. 51–66, 1 out. 2010.

KALFAYAN, L. **Production Enhancement with Acid Stimulation**. 2. ed. Pennwell Books, 2008.

KLINKENBERG, L. J. The permeability of porous media to liquids and gases. **"Proceedings" of "OilGasScientificResearchProjects" Institute, SOCAR**, v. 2012, n. 2, p. 57–73, 30 jun. 2012.

KUMAR, H. T.; MUHEMMED, S.; NASR-EL-DIN, H. A. Impact of Oil Saturation, CO2 Evolution, and Rock Wettability on Acid Efficiencies During Carbonate Acidizing: A Three-Phase Perspective. Em: SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, 2020. SPE, 2020. v. 2020- February

KUMAR, R. .; HE, J. .; NASR-EL-DIN, H. . Effect of Oil Saturation on Acid Propagation during Matrix Acidization of Carbonate Rocks. Em: SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 2014. SPE, 2014. v. 1, p. 819–840.

KUMAR, R.; HE, J.; BATAWEEL, M.; NASR-EL-DIN, H. New Insights on the Effect of Oil Saturation on the Optimal Acid-Injection Rate in Carbonate Acidizing. **SPE Journal**, v. 23, n. 03, p. 969–984, 14 jun. 2018.

MAHMOUD, M. Determination of the optimum wormholing conditions in carbonate acidizing using NMR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 159, p. 952–969, 1 nov. 2017.

MAHMOUD, M. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; DE WOLF, C. A.; ALEX, A. K. Effect of Reservoir Fluid Type on the Stimulation of Carbonate Cores Using Chelating Agents. Em: Brasil Offshore, 2011. SPE, 2011. v. 1, p. 265–277.

MUSTAFA, A.; ALZAKI, T.; ALJAWAD, M. S.; SOLLING, T.; DVORKIN, J. Impact of acid wormhole on the mechanical properties of chalk, limestone, and dolomite: Experimental and modeling studies. **Energy Reports**, v. 8, p. 605–616, nov. 2022.

International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Washington, D.C.: National Academies Press, 1930. v. 3 https://doi.org/10.17226/20230.

ROSA, A. J.; DE SOUZA CARVALHO, R.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência, 2006.

SAYED, M. A.; ASSEM, A. I.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of Oil Saturation on the Flow of Emulsified Acids in Carbonate Rocks. **SPE Production & Operations**, v. 29, n. 01, p. 29–41, 4 mar. 2014.

SHUKLA, S.; ZHU, D.; HILL, A. D. The Effect of Phase Saturation Conditions on Wormhole Propagation in Carbonate Acidizing. **SPE Journal**, v. 11, n. 03, p. 273–281, 19 set. 2006.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Editora Interciência, 2004.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics**. Elsevier, 2016. 1–894 p.

TIANPING, H.; HILL, A. D.; SCHECHTER, R. S. Reaction Rate and Fluid Loss: The Keys to Wormhole Initiation and Propagation in Carbonate Acidizing. **SPE Journal**, v. 5, n. 03, p. 287–292, 1 set. 2000.

TORRES, L. F. R.; ARAÚJO, M. V. D. S.; AMARAL, M. S.; SOUZA, F. P. de; SILVA, D. N. N. da; AUM, P. T. P. Efeito dos Gases nas Correlações de Estimativa de

Permeabilidade. Em: Anais do 11º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2022. Galoa, 2022.

WANG, Y.; HILL, A. D.; SCHECHTER, R. S. The Optimum Injection Rate for Matrix Acidizing of Carbonate Formations. Em: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1993. SPE, 1993. v. Pi, p. 675–687.

WILLIAMS, B. B.; GIDLEY, J. L.; SCHECHTER, R. S. **Acidizing fundamentals**. Society of Petroleum Engineers of AIME , 1979.

YOO, H.; KIM, Y.; JANG, H.; LEE, J. Propagation characteristics of optimum wormhole in carbonate matrix acidizing using micro X-ray CT imaging. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 196, p. 108010, jan. 2021.

YOO, H.; NGUYEN, T.; LEE, J. Improved wormhole prediction model considering propagation characteristics of wormhole head in carbonate acidizing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 216, p. 110807, 1 set. 2022.

ZHAO, X.; JIN, F.; ZHOU, L.; WANG, Q.; PU, X. Re-exploration programs for petroleum-rich sags in rift basins. **Gulf Professional Publishing**, 2018.