

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE PETRÓLEO
CURSO ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ARNALDO TEIXEIRA RUELA OLIVEIRA

**ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE EM FRATURAMENTO ÁCIDO UTILIZANDO
O MODELO DE NIERODE E KRUK**

Niterói, RJ

2018

ARNALDO TEIXEIRA RUELA OLIVEIRA

**ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE EM FRATURAMENTO ÁCIDO UTILIZANDO
O MODELO DE NIERODE E KRUK**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Corpo Docente do Departamento de Engenharia Química e de Petróleo da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira(o) de Petróleo.

Orientador(a):

Prof. Dr. João Crisóstomo Queiroz Neto

Niterói, RJ

2018

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE

O48a Oliveira, Arnaldo Teixeira Ruela
Análise da condutividade em fraturamento ácido utilizando
o modelo de Nierode e Kruk / Arnaldo Teixeira Ruela Oliveira ;
João Neto, orientador. Niterói, 2018.
57 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia
de Petróleo)-Universidade Federal Fluminense, Escola de
Engenharia, Niterói, 2018.

1. Fraturamento ácido. 2. Modelo de Nierode e Kruk. 3.
Fraturamento em rochas carbonáticas. 4. Fraturamento no pre
sal. 5. Produção intelectual. I. Título II. Neto, João,
orientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de
Engenharia. Departamento de Engenharia Química e Engenharia
de Petróleo.

CDD -

Bibliotecária responsável: Fabiana Menezes Santos da Silva - CRB7/5274

ARNALDO TEIXEIRA RUELA OLIVEIRA

**ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE EM FRATURAMENTO ÁCIDO UTILIZANDO
O MODELO DE NIERODE E KRUK**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Corpo Docente do Departamento de Engenharia Química e de Petróleo da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira(o) de Petróleo.

Aprovado em 6 de dezembro de 2018, com nota 9,5 pela banca examinadora.

BANCA EXAMINADORA

Trabalho aprovado. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 16 de junho de 2018:

Prof. Dr. João Crisóstomo Queiroz Neto - UFF

Orientador

Prof. Dr. Alfredo Moisés Vallejos Carrasco – UFF

Eng. Natália Rangel Greco – Petrobrás

Niterói, RJ

2018

RESUMO

O processo de estimulação de uma rocha reservatório na indústria de petróleo tem por objetivo aumentar o índice de produtividade do poço. A elaboração de estudos para decidir qual a melhor opção de estimulação a ser empregada varia de acordo com alguns fatores, sendo a permeabilidade da formação da rocha reservatório o mais importante. Este trabalho tem por objetivo analisar a condutividade gerada pelo fraturamento ácido, através do modelo de Nierode e Kruk, principal modelo existente na indústria do petróleo. Além disso, o estudo analisará qual a quantidade total de rocha será dissolvida para que se consiga atingir um valor de condutividade mínimo desejado para que o processo de fraturamento ácido seja considerado eficaz.

Palavras-chave: Fraturamento ácido, indústria petrolífera, rochas carbonáticas, pré-sal, modelo Nierode e Kruk

ABSTRACT

The process of stimulation of a reservoir rock in the oil industry aims to increase the productivity index of the well. The preparation of studies to decide the best stimulation option to be employed varies according to some factors, with the formation permeability of the reservoir rock being the most important. The objective of this work was to evaluate the Nierode and Kruk model, the main model in the oil industry. In addition, the study analyzes the amount of rock that must be dissolved to be considered a minimum conductivity value for the fracture process to be evaluated effectively.

Keywords: Acid fracture, petroleum industry, carbonate rocks, pre-salt, model, Nierode and Kruk

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Acúmulo de hidrocarboneto em um reservatório</i>	6
<i>Figura 2 - Porosidade total</i>	9
<i>Figura 3 - Porosidade efetiva</i>	9
<i>Figura 4 - Relação entre porosidade e permeabilidade</i>	10
<i>Figura 5 - Reservatório em região do pré-sal</i>	13
<i>Figura 6 - Etapas da Exploração e produção de petróleo</i>	14
<i>Figura 7 - Análise de viabilidade de um reservatório</i>	15
<i>Figura 8 - Fraturamento Hidráulico</i>	19
<i>Figura 9 - Equilíbrio químico.</i>	28
<i>Figura 10 - Reação química – Fonte: Elaboração própria</i>	29
<i>Figura 11 - Variação do DREC com o tempo</i>	35
<i>Figura 12 - Condutividade para RES = 10000</i>	36
<i>Figura 13 - Condutividade para RES < 20.000</i>	38
<i>Figura 14 - Condutividade para RES ≥ 20.000</i>	39
<i>Figura 15 - Calculo de RES médio</i>	41
<i>Figura 16 - Condutividades para diferentes tensões de fechamento</i>	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Denominação de acordo com a composição percentual de Magnésio (Pettijohn, 1954) 8

Tabela 2 - Taxa de conversão com o tempo Fonte: Elaboração própria 34

LISTA DE SIGLAS

IP	Índice de Produção
ANP	Agência Nacional de Petróleo
PIB	Produto Interno Bruto
CNP	Conselho Nacional do petróleo
SGMB	Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro
DNPM	Departamento Nacional da Produção Mineral
PGT	Petroleum Geoscience Technology
BOED	Barris de Petróleo Equivalente por Dia
DREC	Condutividade Equivalente de Rocha Dissolvida
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
wK_f	Condutividade da fratura
RES	Resistência a indentação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. INDÚSTRIA PETROLÍFERA NO BRASIL	3
3. FORMAÇÃO DE PETRÓLEO.....	5
3.1. ROCHA GERADORA.....	6
3.2. ROCHA RESERVATÓRIO.....	7
3.2.1. PROPRIEDADES DAS ROCHAS.....	8
3.3. ROCHA CAPEADORA (SELANTE)	12
4. EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO	14
4.1. PROSPECÇÃO.....	14
4.2. PERFURAÇÃO	16
4.3. EXTRAÇÃO DO PETRÓLEO.....	17
4.4. ESTIMULAÇÃO	18
4.4.1. FRATURAMENTO HIDRÁULICO	18
4.4.2. ACIDIFICAÇÃO DA MATRIZ	20
4.4.3. FRATURAMENTO ÁCIDO	22
5. FRATURAMENTO ÁCIDO.....	23
5.1. MODELO DE NIERODE E KRUK	25
5.2. EQUILÍBRIO QUÍMICO	27
6. METODOLOGIA	30
7. RESULTADOS	34
8. CONCLUSÕES.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de sua história, o Brasil sempre sofreu com a dependência de importação de petróleo. A variação do preço do barril no mercado internacional, devido a guerras e conflitos, continuamente prejudicava a balança comercial brasileira, no entanto, com altos investimentos e o desenvolvimento de novas tecnologias exploratórias, a indústria petrolífera brasileira tornou-se autossuficiente no ano de 2010 com início da produção em áreas do pré-sal.

Embora a exploração em áreas ultra profundas do pré-sal tenha possibilitado o aumento significativo na produção de óleo, áreas previamente exploradas do pós-sal se encontram em declínio na sua produção, devido não somente à queda do diferencial de pressão, como também dos efeitos provenientes de incrustações e outros fatores que ocorrem ao longo do processo de produção de óleo. Sendo assim, diversas técnicas são empregadas pela indústria petrolífera com o objetivo de aumentar o índice de produção (IP) dos poços, sendo que os mais conhecidos são o fraturamento hidráulico, acidificação da matriz e o fraturamento ácido. A técnica empregada no poço dependerá de fatores como, tipo de rocha presente no reservatório e do custo da sua implementação.

A Petrobras com intuito de aumentar sua produção, firmou junto ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) um acordo para o desenvolvimento de uma nova tecnologia que possibilitará a expansão da produção dos pós e pré-sal. Essa nova técnica consiste na injeção de um ácido sob determinada pressão ao redor do poço a fim de gerar um aumento da permeabilidade da rocha e consequentemente aumentar o fluxo de fluido através dos canais rochosos, expandindo assim a sua produtividade.

Diversos modelos foram desenvolvidos ao longo dos anos para estimar o aumento de condutividade ocasionado pela implantação da técnica de fraturamento ácido, dentre eles o mais famoso foi idealizado por Nierode e Kruk, sendo inicialmente apresentado na década de 50 e posteriormente aperfeiçoado, trazendo de forma simples como antever se o processo de estimulação será eficaz ou não.

O presente estudo irá analisar o comportamento da condutividade com o tempo através do modelo de Nierode e Kruk para fraturamento ácido considerando a rocha reservatório do tipo dolomito. Dessa maneira, diversos parâmetros serão alterados para observar o desempenho da condutividade ao longo da reação ácido-base. O trabalho foi dividido em 8 capítulos.

O capítulo 2 abordará o tema da indústria petrolífera brasileira, a fim de apresentar como o avanço tecnológico foi essencial para as descobertas de petróleo nas camadas do pré sal, e também para o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de exploração, que será o enfoque principal deste estudo.

O capítulo 3 caracterizará os reservatórios do Pré sal através da apresentação dos conceitos das principais rochas ali presentes, descrevendo detalhadamente as suas características e propriedades utilizadas para a elaboração dos modelos e correlações matemáticas usadas na indústria.

O capítulo 4 abordará as etapas de exploração e produção de petróleo, a fim de apresentar os métodos de estimulação de poços usados pela indústria, identificando suas aplicações, apresentando vantagens e desvantagens, além de explicitar conceitos básicos de cada um dos métodos, dando enfoque especial ao método de fraturamento ácido, objeto de estudo deste trabalho. Uma vez que o presente estudo irá abordar o fraturamento ácido, que é compreendido como uma reação química entre o ácido injetado no processo e os componentes básicos presentes na rocha, conceitos sobre equilíbrio químico e as variáveis que podem alterá-lo influenciando nas conversões da reação, tema de fundamental importância para a compreensão das análises a serem realizadas.

O método de Nierode e Kruk que motivou a elaboração deste trabalho de conclusão de curso também será abordado com o intuito de explicar os conceitos e fórmulas importantes para as análises a serem realizadas nos capítulos 5 e 6 deste estudo.

2. INDÚSTRIA PETROLÍFERA NO BRASIL

Tendo como objetivo principal organizar e servir de base para a indústria do Petróleo no Brasil, no ano de 1953, a Petrobras foi criada. A frente do estado nacional, a Petrobrás exercia total monopólio sobre a indústria petrolífera, sendo responsável pela exploração, produção, refino, transporte e comercialização do petróleo e seus derivados em todo o território nacional. (LUCCHESI, 1998)

Em 1954 a produção nacional representava cerca 1,6% do consumo interno. Com o intuito de aumentar sua produção, a Petrobras começou a investir em formação e especialização do seu corpo técnico. O desejo de reduzir custos com a importação de derivados do petróleo, fez com que ela realizasse investimentos também na construção de novas refinarias, ampliando assim o setor de refino. O grande avanço da estatal ocorreu no ano de 1968, quando foi dado início as primeiras explorações offshore, descobrindo o campo de Guaricema no litoral de Sergipe. (CAMPOS, 1998)

Na década de 70 e 80 a indústria petrolífera brasileira foi marcada pelo investimento em exploração offshore, e também pela criação da Braspetro, que tinha como objetivo a internacionalização da Petrobras, além disso, a descoberta do campo de Garoupa na bacia de Campos no litoral fluminense propiciou à empresa o alcance de 20 bilhões de barris de reserva comprovadas. (CAMPOS, 1998)

Nos anos seguintes, a bacia de Campos se afirmou com novas áreas de reservas descobertas, fazendo com que o avanço da engenharia se fizesse necessário para que o processo de novos campos a serem explorados ocorresse. Sendo assim, prospecções em águas profundas e ultra profundas começaram a ser estudadas, pois a evolução das reservas brasileiras estava diretamente ligada aos avanços das tecnologias exploratórias. (LUCCHESI, 1998)

No ano de 2007 a indústria brasileira foi marcada pelo anuncio da maior reserva de petróleo em território nacional. A ocorrência de hidrocarbonetos em região ultra profunda na bacia de Santos, colocou o Brasil na 15ª posição com

reservas provadas estimadas em 12,8 bilhões de barris, sendo que, as reservas mundiais são estimadas em 1,7 trilhão de barris. (ANP, 2018)

A descoberta de novas reservas juntamente com a exploração de novos poços do pré-sal contribuiu para o aumento da produção nacional de óleo e gás. Além disso, o desenvolvimento e a aplicação de novas ferramentas para o aumento da produtividade dos poços novos e maduros foi de suma importância para viabilizar a atratividade econômica dos campos.

A exploração em águas profundas e ultra profundas, teve seu início no ano de 2008, porém foi por volta de 2010/2011 que começou efetivamente a produção, chegando a atingir inicialmente a marca aproximada de 100 mil barris diários. Atualmente a região do pré-sal é responsável por 49,1% da produção total ou 1,3 milhão de barris por dia no ano de 2017. Em contrapartida ao aumento da produção do Pré sal, a região do Pós sal teve um declínio surpreendente, principalmente na bacia de Campos, onde ocorreu uma queda de aproximadamente 800 mil b/d a partir de 2010. (ANP,2018).

O declínio da produtividade em poços maduros e o anseio por maiores produtividades em poços do pré-sal aumentam a necessidade de investimentos em novas tecnologias e processos eficientes a fim de reverterem essa situação, retomando a eficiência desses poços através do aumento de suas capacidades de produção. Os métodos de estimulação de poços aparecem como boas alternativas e estudos mais específicos deverão ser realizados para então determinar qual o melhor método a ser utilizado para cada caso.

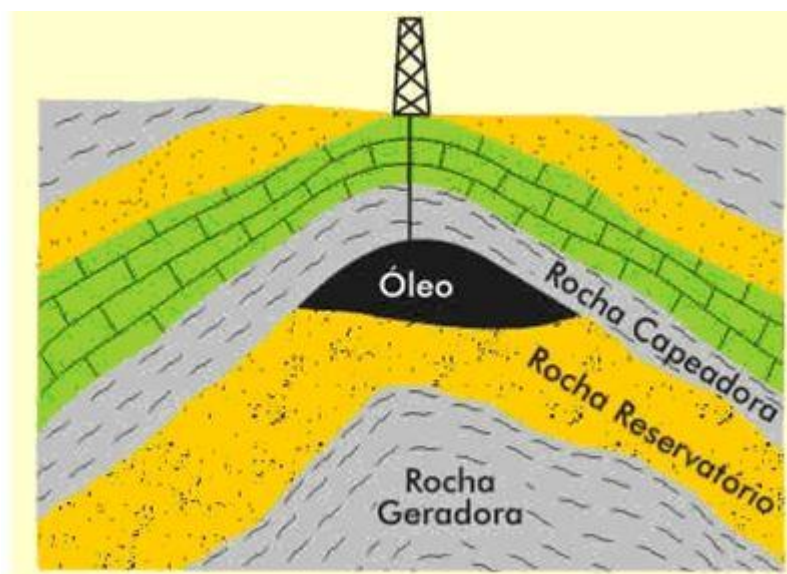
3. FORMAÇÃO DE PETRÓLEO

A geração de petróleo segundo a teoria mais aceita atualmente, se deu a partir da transformação da matéria orgânica acumulada em rochas sedimentares. Estudos mostraram que com o aumento da pressão e temperatura, moléculas do querogênio (parte insolúvel da matéria orgânica modificada por ações geológicas) iniciaram o processo de quebra. O querogênio que é um composto formado a partir de lipídios, proteínas e carboidratos se transforma com a modificação do meio, através do aumento de pressão e temperatura, gerando compostos orgânicos líquidos e gasosos, num processo denominado catagênese. (BJØRLYKKE, 2010)

A composição e propriedades físicas das rochas sedimentares são controladas em grande parte por processos químicos durante o intemperismo, transporte e também durante o enterro (diagênese). Para que ocorra acumulação de Petróleo em uma bacia sedimentar é necessária uma junção de diversos fatores, dentre os quais podemos destacar:

- A existência de rochas geradoras - Rochas ricas em matéria orgânica;
- Condições adequadas de tempo, pressão, temperatura, sedimentos, etc.
- Rochas reservatórios com porosidade e permeabilidade suficientes;
- Fatores naturais - Favorecer a migração dos hidrocarbonetos da rocha geradora para a rocha reservatório;
- Presença de rocha capeadora ou selante – Impedir que o óleo migre para superfície;
- Organização espacial das rochas reservatório e selante favorável ao acúmulo de petróleo.

Figura 1 - Acúmulo de hidrocarboneto em um reservatório



Fonte: TEIXEIRA ET AL, 2000

As definições de rocha geradora, rocha reservatório e rocha capeadora serão apresentadas a seguir a fim de permitirem o entendimento do processo de formação do petróleo e das propriedades dessas rochas. Além disso, podemos observar na *Figura 1* a localização de cada uma dessas rochas. (BJØRLYKKE, 2010)

3.1. ROCHA GERADORA

Rocha Geradora é definida como aquela que possui a capacidade de armazenar matéria orgânica, (restos de animais, algas e plânctons) ao longo do tempo. A predisposição que essa rocha sedimentar possui, para ao longo do tempo acumular grande quantidade de material e resíduo de origem animal e vegetal no subsolo, é de fundamental importância para saber a quantidade de petróleo que ela poderá gerar ao longo do tempo.

O ambiente ao qual a rocha geradora está depositada é de grande relevância para saber a qualidade e a quantidade de hidrocarbonetos que podem ser gerados ali. Além disso, existem condições especiais de pressão, temperatura e

tempo, para que ocorra a geração do petróleo, e posteriormente conduza à sua expulsão para a rocha reservatório. (BJØRLYKKE, 2010)

3.2. ROCHA RESERVATÓRIO

A rocha-reservatório é definida como a rocha capaz de acumular e armazenar petróleo devido a suas propriedades de porosidade e permeabilidade. No Brasil existem dois principais tipos de reservatórios, os areníticos e os reservatórios Carbonáticos. Para a realização do presente estudo na comparação de modelos de condutividade hidráulica de fratura ácida, dar-se-á ênfase aos reservatórios Carbonáticos, devido ao principal interesse de estimulação serem direcionadas aos poços do pré-sal que possuem formação Carbonática. (BJØRLYKKE, 2010)

Cerca de 60% dos reservatórios de petróleo no mundo são encontrados em rochas areníticas. Quando o arenito contém petróleo que pode ser extraído, é referido este, como um reservatório de arenito. Os reservatórios de arenito são normalmente compostos de minerais estáveis (por exemplo de quartzo, feldspato e fragmentos de rocha) e poros saturados com fluidos. Para ser classificado como arenito, os grãos individuais de areia devem ter entre 1/8 e 2 mm de diâmetro. A quantidade de volume de poros e a natureza das interconexões entre poros podem estar relacionadas aos processos primários sob os quais o arenito se acumulou, ou podem estar relacionados a mudanças secundárias (diagênese) pós-deposicionais.

Rochas carbonáticas ou calcários, mais comuns em reservatórios do pré sal são constituídas basicamente por calcita (carbonato de cálcio) e/ou dolomita (carbonato de cálcio e magnésio), podendo ainda apresentar em sua composição diferentes tipos de impurezas, que variam desde compostos orgânicos até óxidos, sulfatos, fosfatos, sulfetos e silicatos. (BJØRLYKKE, 2010)

A Tabela 1 apresenta a classificação das rochas calcárias pelo estudioso Pettijohn, que as diferenciou de acordo com seu percentual de óxido de magnésio, MgO.

Tabela 1 - Denominação de acordo com a composição percentual de Magnésio (PETTIJOHN, 1954)

Denominação	% de MgO
Calcário	0 a 1,1
Calcário magnesiano	1,1 a 2,1
Calcário dolomítico	2,1 a 10,8
Dolomito calcário	10,8 a 19,5
Dolomito	19,5 a 21,7

Para Liu et al (2009) aproximadamente 50% do petróleo e gás acumulado no mundo encontram-se em reservatórios de formação Carbonática, motivo que torna o estudo de rochas carbonáticas altamente relevante para a indústria petrolífera.

3.2.1. PROPRIEDADES DAS ROCHAS

O conhecimento das propriedades da rocha é de suma importância na elaboração de um projeto de exploração de um reservatório. Assim, para o presente estudo iremos definir algumas propriedades como porosidade, permeabilidade e compressibilidade, a fim de facilitar o entendimento do processo de fraturamento ácido.

3.2.1.1. POROSIDADE

A porosidade é uma das propriedades mais importantes das rochas, uma vez que permitem a medição da quantidade de fluido que pode ser armazenado em seu interior, dessa maneira, está diretamente ligada a capacidade de produção de um poço de petróleo. (ROSA, 2011).

De uma maneira geral, a porosidade é calculada como a relação entre o volume de espaços porosos e o volume total de rocha, conforme equação 2.1. Dessa forma, pode-se observar que quanto maior for a porosidade, maior será a quantidade de espaços “vazios” presentes na rocha. Tendo em vista que o hidrocarboneto fica armazenado nos espaços “vazios” da rocha (poros), quanto

maior for a porosidade do meio, maior será a quantidade possível de óleo ali presente. (ROSA, 2011).

$$\phi_t = \frac{\text{Volume poroso}}{\text{Volume Total}} \quad (2.1)$$

Face ao exposto, podemos classificar a porosidade de uma rocha como insignificante (0-5%), pobre (5-10%), regular (10-15%), boa (15-20%), ou muito boa (>20%). Temos dois tipos de porosidade a serem definidas a seguir: porosidade absoluta e a porosidade efetiva. (ROSA, 2011).

Ainda se referindo à porosidade das rochas, podem existir ou não a interconectividade entre os poros, de maneira que essa conexão representará a união entre os espaços vazios que formam canais e facilitam o escoamento do óleo em seu interior, conforme *Figura 3*, diferentemente da *Figura 2* que possui dificuldade de ligação entre os poros.

Figura 2 - Porosidade total



Fonte: AZEVEDO, 2004

Figura 3 - Porosidade efetiva



Fonte: AZEVEDO, 2004

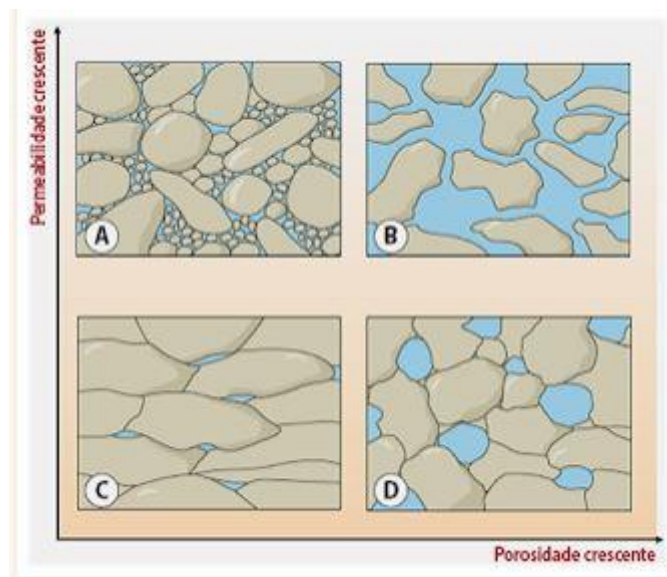
A empresa petrolífera define se o poço será objeto completado ou abandonado através da porosidade efetiva e saturação de hidrocarbonetos, que pode ser calculada através da equação 2.2.

$$\phi_e = \frac{\text{Volume dos Poros Interconectados}}{\text{Volume Total}} \quad (2.2)$$

3.2.1.2. PERMEABILIDADE

A permeabilidade é definida como a capacidade de conduzir fluidos através de um meio poroso, estando diretamente relacionada com a porosidade efetiva da rocha (conexão entre os poros). Atrelada a esse conceito, pode-se inferir que a permeabilidade de uma rocha varia em todas as direções, de forma que ao longo da rocha, o seu valor não será o mesmo, conforme pode ser observado na *Figura 4*. O fluxo de fluido através de uma rocha é medido em Darcy (D) ou milidarcys (md). $1 \text{ darcy} = 0.9869 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. (ROSA, 2011).

Figura 4 - Relação entre porosidade e permeabilidade



Fonte: AZEVEDO, 2004

A permeabilidade é uma propriedade importante, uma vez que permite a medição da vazão com que os hidrocarbonetos podem ser recuperados do reservatório, podendo ser calculada pela lei de Darcy, representada pela equação 2.3. (ROSA, 2011).

$$Q = A \cdot \frac{K}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (2.3)$$

Onde

Q vazão

K permeabilidade

μ viscosidade do fluido

$\Delta P/L$ potencial de queda em uma amostra horizontal.

A permeabilidade é classificada como baixa (<1md), regular (<10md), boa (10-100md), muito boa (100-1000md) e excelente (1000md). A maioria dos reservatórios segundo Petroleum Geoscience Technology (PGT) varia entre 0 a 500md. (ROSA, 2011).

Através da análise da permeabilidade da rocha reservatório em amostras extraídas da formação é possível definir se a prospecção de óleo será viável ou não.

3.2.1.3. COMPRESSIBILIDADE

A compressibilidade é o parâmetro que qualifica a relação entre a pressão exercida sobre um corpo e a mudança resultante em seu volume. Um meio poroso tem sua compressibilidade efetiva, C_f , definida pela equação 2.4:

$$C_f = \frac{1}{V_p} \cdot \frac{\partial V_p}{\partial p} \quad (2.4)$$

Onde:

V_p = volume poroso da rocha

p = pressão interna da rocha

Tendo em vista que a relação apresentada mostra a variação do volume poroso em relação a pressão interna da rocha, fica evidente que à medida que a compressibilidade efetiva da rocha variar, a sua porosidade também irá variar,

uma vez que o volume poroso será alterado. Ou seja, a porosidade da rocha também é função da pressão interna da rocha, pois à medida que essa pressão aumenta, os espaços vazios diminuem.

Segundo Rosa (2011) existem 3 tipos de compressibilidade que necessitam ser especificados, são eles:

- Compressibilidade da rocha matriz: Variação fracional em volume do material sólido da rocha, com a variação unitária da pressão;
- Compressibilidade total da rocha: Variação fracional do volume total da rocha, com a variação unitária da pressão;
- Compressibilidade dos poros: Variação fracional do volume poroso da rocha com a variação unitária da pressão;

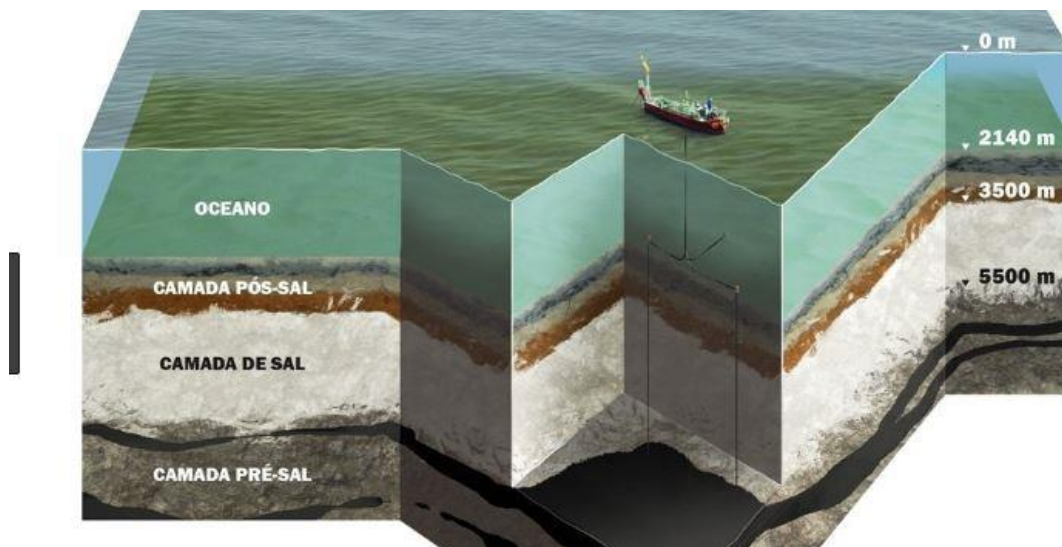
3.3. ROCHA CAPEADORA (SELANTE)

A rocha selante ou selo é uma rocha de origem sedimentar e possui como característica principal baixa permeabilidade. A pouca permeabilidade ou impermeabilidade presente nessa rocha cria barreiras que impedem o hidrocarboneto de migrar da rocha reservatório para a superfície, tornando assim, essa rocha essencial para o acúmulo de petróleo nas rochas reservatório.

As rochas capeadoras, como também são conhecidas, além de baixa permeabilidade, devem também contar com outras características como plasticidade e alta pressão capilar. A plasticidade — aspecto que indica que a deformação sofrida é permanente, ou seja, após sofrer um processo deformatório, a rocha não voltará a forma/volume que possuía antes — e a alta capilaridade impedem a migração vertical do petróleo, fazendo com que o fluxo siga o caminho de menor resistência. Os folhelhos são um exemplo muito comum de rochas selantes, outro exemplo dessa classe de rocha que podemos citar são os evaporitos (sal). Adicionalmente, para que uma rocha seja considerada selante devemos observar dois fatores principais: sua espessura e sua extensão. Na *Figura 5* podemos notar que o capeamento da rocha

reservatório é realizado tanto pela rocha selante como também pelo sal (evaporitos). (BJØRLYKKE, 2010)

Figura 5 - Reservatório em região do pré-sal

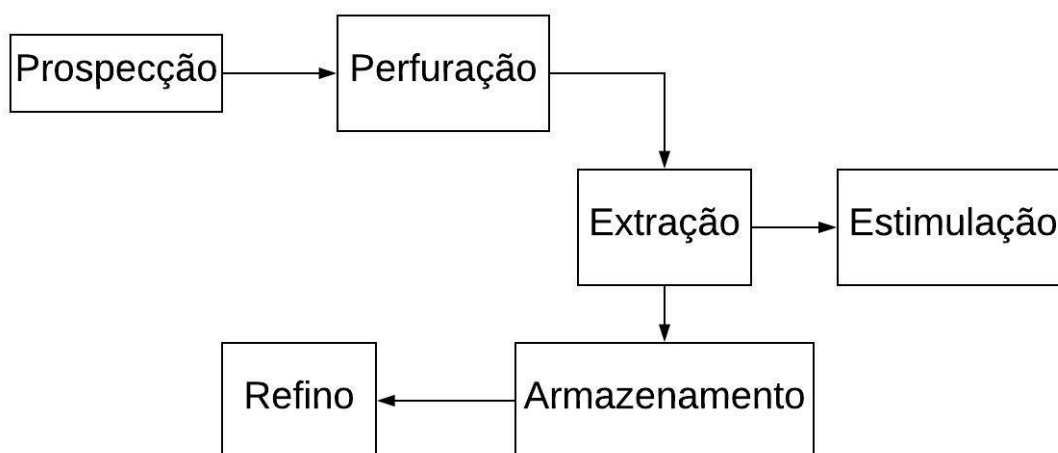


Fonte: PRESET, 2017

4. EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

Desde a descoberta do poço até o momento em que ocorre o declínio de sua produção, o processo de exploração e extração de petróleo acontece em diversas etapas, conforme fluxograma a seguir.

Figura 6 - Etapas da Exploração e produção de petróleo



Fonte: Elaboração Própria

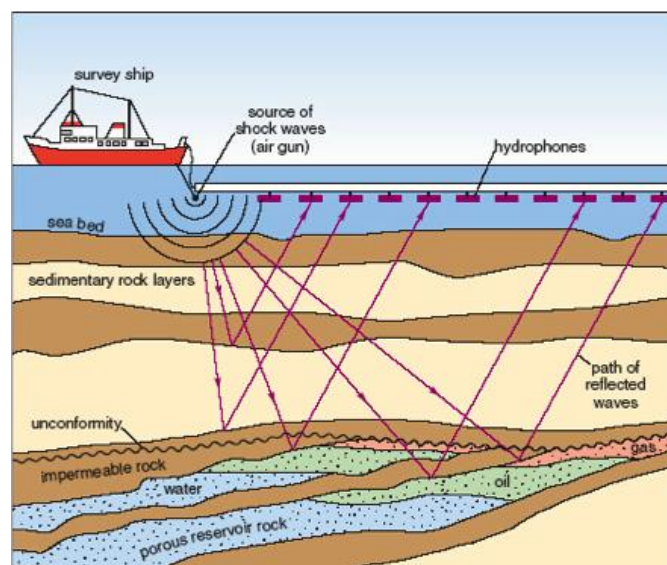
4.1. PROSPECÇÃO

A exploração de petróleo é precedida pela prospecção e perfuração do poço. A prospecção é compreendida pelo período de estudo e análise de uma região específica para que seja possível afirmar ou não a existência de acumulação de óleo naquele local. Caso seja encontrado óleo nessa área, este deve estar em quantidade suficiente para que possa ser explorado e comercializado.

Com os avanços tecnológicos, estudos geofísicos e geológicos são utilizados para determinar parâmetros e condições de existência de uma estrutura que possa conter óleo bruto e gás na região. Inúmeros métodos podem ser utilizados na área da geofísica (métodos gravimétricos, magnéticos, imagens, sísmico geológicas e de superfícies).

Dentre os métodos mais utilizados, o estudo sísmico, que consiste na avaliação da propagação do som na rocha, foi precursor no Brasil para a exploração offshore (exploração no mar) em campos do pré-sal. A metodologia empregada é compreendida pela análise por reflexão ou por refração da onda de propagação, que varia conforme o objeto de estudo. Dos métodos de exploração de petróleo, podemos citar dois tipos, onde o estudo sísmico é utilizado. O offshore (realizado no mar), onde é injetado ar comprimido, através de canhões, e o som propagado é captado com o auxílio de hidrofones como pode ser visto na *Figura 7*; e o onshore (realizado em terra) onde são consumidas dinamites ou canhões de vibração e o som emitido é constatado através de geofones.

Figura 7 - Análise de viabilidade de um reservatório



Fonte: HUTCHINSON; DETRICK, 1984

Estudos geológicos avaliam as rochas reservatório, o reservatório, a rocha selante e sua permeabilidade, a armadilha, o tempo geológico da formação, a maturação do petróleo, e a sua migração. A partir da análise da rocha geradora é possível identificar a presença de material orgânico depositado, enquanto que a análise do reservatório permite a avaliação das características do material rochoso (permeabilidade e porosidade). Dessa maneira, os estudos geoquímicos cessam a prospecção através da assimilação de material orgânico e gases dissolvidos, a partir da análise de composição das águas.

À medida que as concentrações de matéria orgânica analisadas nos estudos geoquímicos aumentam, mais próxima a jazida de óleo se encontra, porém, essas técnicas de prospecção apenas aumentam a credibilidade da perfuração, de modo que apenas a perfuração do poço irá confirmar a presença das reservas. Em outras palavras, a prospecção busca reduzir os erros e incertezas inerentes à exploração de poços de petróleo, garantindo assim menores custos e impactos ambientais.

4.2. PERFURAÇÃO

A etapa de perfuração de poços é executada através de sondas, nesta fase aplica-se a força da broca contra a rocha em movimentos rotacionais produzindo detritos que serão removidos posteriormente pelo fluido de perfuração injetado. Os fragmentos de rochas neste estágio são analisados por geólogos a fim de identificar os tipos de rochas que estão sendo perfuradas e assim montar o perfil litológico do poço.

Diversos equipamentos são instalados com a finalidade de dar suporte e segurança em todo o processo de perfuração do poço. A seguir será identificado alguns desses dispositivos.

- Torre
- Bloco de Coroamento
- Catarina
- Blowout preventers
- Coluna de perfuração
- Mesa rotativa

A evolução tecnológica na indústria petrolífera propiciou as descobertas de reservatórios em áreas ultra profundas como as do pré-sal. Equipamentos especiais são usados na perfuração dessas áreas, sondas e instrumentos resistentes às corrosões e as altas pressões são opções utilizadas, porém deve-

se atentar as características de cada local para determinar quais equipamentos serão empregados.

A etapa de perfuração por motivos de segurança é dividida em diversas fases, dessa maneira ao termino das quais é de suma importância revestir a seção para prosseguir para a etapa seguinte, preservando a segurança do processo. Esse procedimento deve ser realizado até atingir a etapa final que é o reservatório. Sendo o revestimento uma coluna de menor diâmetro do que a broca utilizada, o processo se torna cada vez mais estreito ao longo de cada fase de revestimento do poço, além disso, o revestimento possui a função de dar sustentação e também isolar o poço das formações.

4.3. EXTRAÇÃO DO PETRÓLEO

A etapa de extração do óleo é a última do processo de exploração. O petróleo se encontra em uma região de alta pressão, dessa maneira, durante o processo de recuperação primária, a produção do petróleo ocorre de forma natural, a energia existente no reservatório é responsável pela elevação do óleo até a superfície.

A energia existente no reservatório é determinada pelos fluidos presentes, pelos volumes ali acumulados, e também pelas condições de pressão e temperatura do reservatório. Quando o poço é colocado em produção tal energia é dissipada devido a descompressão dos fluidos, e as resistências presentes no caminho que conduzi o óleo ao sistema de produção. Esse decréscimo de energia primária é observado ao longo da vida útil do poço, a partir da queda de pressão do poço, resultando na queda de sua produtividade.

Nesta fase de produção primária o processo é mais simples e natural, acarretando em menores custos. Porém com o passar do tempo, a produção tende a diminuir e com isso os mecanismos de produção artificial se tornam ineficientes, conseqüentemente grande parte do óleo do reservatório permaneceram retidos nos poros da rocha. Com isso, a fim de aumentar a produtividade desses poços trazendo-os a taxas produtivas como as

observadas no início do processo, são empregadas técnicas de recuperação e estimulação. Os principais métodos de estimulação, foco deste trabalho, serão tratados a seguir.

4.4. ESTIMULAÇÃO

A estimulação em poços de petróleo são técnicas empregadas na indústria petrolífera que tem como finalidade aumentar o índice de produtividade (IP) ou de injetividade do poço em questão. Essas operações são baseadas na criação de canais de condução ou na remoção do dano existente na formação, aumentando assim, a permeabilidade da matriz.

A indústria do petróleo dispõe de três métodos principais de estimulação de poços de petróleo. São eles:

- Fraturamento hidráulico;
- Acidificação da matriz;
- Fraturamento ácido;

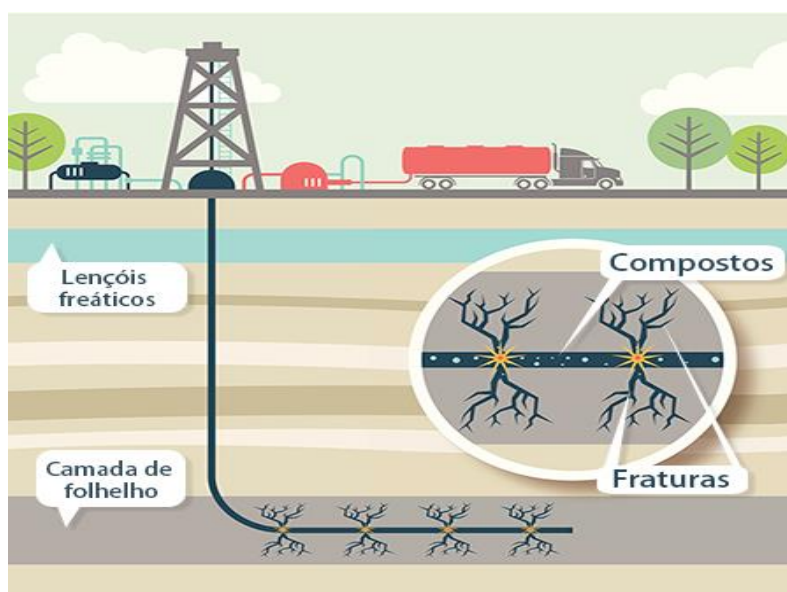
4.4.1. FRATURAMENTO HIDRÁULICO

O fraturamento hidráulico é atualmente o método mais utilizado na indústria para a recuperação de óleo e gás. Esse tratamento é amplamente empregado nos Estados Unidos para a recuperação de reservatórios não convencionais do tipo '*shale gás*' ou gás de xisto, onde ocorre a extração de gás natural utilizando técnicas com elevada pressão. A injeção de água, areia e diversos produtos químicos no interior do poço, eleva à sua pressão, causando a ruptura do meio poroso, criando caminhos para a recuperação do gás.

O tratamento é iniciado bombeando para dentro do poço um fluido fraturante, cuja pressão deve superar àquela de ruptura da rocha ($P_f > P_{rup}$), e, além disso, simultaneamente deve ser injetado um agente de sustentação, a base de areia e outros compostos, que possui como finalidade o impedimento do fechamento

da fratura formada. Dessa maneira, esses canais de elevada condução facilitarão o escoamento do fluxo de fluido do reservatório para o poço. (TAN, 2003).

Figura 8 - Fraturamento Hidráulico



Fonte: ANP, 2018

Uma vez que a pressão de bombeamento de fluido será superior a pressão de ruptura da rocha, ocorrerá a formação e/ou a ampliação dos canais já existentes, de maneira que a medida que esses canais aumentem, a condutividade da rocha também aumentará. Esse processo é um processo mecânico.

O aumento significativo das fraturas formadas aumentará a fragilidade da rocha, podendo levar ao fechamento da fratura formada, contudo, a fim de evitar o desmoronamento e fechamento dessas fraturas, deve-se injetar agentes de sustentação objetivando manter as fraturas abertas facilitando os fluxos de óleo e gás.

Entre as vantagens desse método podemos destacar:

- Atinge maiores extensões do reservatório, localizados distantes do poço;
- O fluido passa a percorrer caminhos com menor resistência ao fluxo;
- Exploração de reservatórios com baixa permeabilidade;

E algumas das desvantagens são:

- Alto consumo de água utilizada na injeção para provocar uma pressão superior à de ruptura da rocha;
- Não é recomendado em reservatórios de rochas carbonáticas, pois existe uma complexidade provocada pela tortuosidade natural presente em carbonatos, podendo elevar os riscos de embuchamento prematuro ou até mesmo de *flowback* de propantes durante a produção. (ECONOMIDES E HILL, 1994)
- O fraturamento sustentado, apesar de ter sido amplamente estudado e possuir larga utilização não é recomendado em se tratando de rochas carbonáticas, devido à dificuldade de execução causada pela tortuosidade natural existente em carbonatos, agregando riscos de embuchamento prematuro e de *flowback* de propante para as facilidades de produção (ECONOMIDES E HILL, 1994).

4.4.2. ACIDIFICAÇÃO DA MATRIZ

A acidificação da matriz é um tratamento muito utilizado e tem como finalidade a remoção de danos, além de aumentar a permeabilidade na região em que o poço esteja localizado, com o propósito de aumentar o índice de produtividade do poço.

O processo é consistido por uma reação ácido-base, entre fluido ácido injetado, e carbonatos básicos presente na rocha. Primeiramente, uma solução ácida, composta normalmente pelos ácidos fluorídrico e clorídrico, é injetada na formação a uma pressão inferior à de ruptura da rocha. Essa pressão inferior à de ruptura fará com que o ácido injetado mantenha contato com os minerais presentes na rocha por tempo suficiente para que possam reagir, resultando em produtos solúveis. Além disso, o ácido deve conter inibidores de corrosão, a fim de evitar o desgaste dos equipamentos.

Após a reação química ocorrer, estruturas irregulares na formação, denominada por wormholes (caminhos de minhoca) serão criadas, servindo para facilitar o escoamento do fluido presente no reservatório.

A acidificação de matriz é um processo com algumas restrições, sendo empregado, preferencialmente para estimular rochas próximas a localização do poço, pois a sua utilização em áreas de grande extensão territorial o torna economicamente inviável devido à enorme quantidade de ácido a ser utilizada no processo. Dessa maneira, a utilização de ácidos de baixo custo e alta disponibilidade no mercado, são variantes significantes ao processo.

Para a utilização deste método é necessário a realização do tratamento da matriz a fim de garantir o sucesso do processo. Tal tratamento é dividido em 3 etapas:

- Pré Tratamento (PreFlush):

O tratamento Preflush é realizado normalmente em arenitos com a finalidade de remover todas as propriedades básicas da rocha, e assim elevar a sua condutividade. Para isso, utiliza-se soluções de HCL que variam na proporção de 5-15%.

- Tratamento (Mud Acid)

A formação rochosa apresenta sílica próxima à região do poço, que atua restringindo sua permeabilidade, e conseqüentemente reduzindo sua produtividade. Este estágio tem como objetivo a remoção desta sílica presente na formação, a partir da injeção de lama ácida ou mistura ácida (que lama), a fim de aumentar a eficiência do poço através do aumento de sua permeabilidade.

- Pós Tratamento (Over Flush)

Após as etapas anteriores, alguns produtos podem estar presentes prejudicando o aumento da produtividade do poço, como por exemplo a presença de precipitados gerados nos primeiros tratamentos. Dessa maneira, com a finalidade de corrigi-los o processo utiliza de soluções de cloreto de amônio ou HCL em baixas concentrações. (TUPÃ, 2011)

4.4.3. FRATURAMENTO ÁCIDO

O fraturamento ácido é realizado para melhorar a produtividade do poço em formações solúveis em ácido, como calcário, dolomita. O ácido clorídrico é injetado na rocha a fim de criar fraturas que proporcionam altas condutividades devido a não-uniformidade da formação, resultante do processo. Os canais irregulares gerados pelo ácido infiltrado no meio poroso é o principal mecanismo de sustentação ao longo da vida útil do poço. O presente trabalho se aprofundará no tema do fraturamento ácido, a fim de analisar o modelo de Nierode e Kruk que será apresentado nas próximas sessões. (BEG, 1998)

5. FRATURAMENTO ÁCIDO

Atualmente o fraturamento ácido é considerado um importante tratamento na indústria petrolífera brasileira, em grande parte devido ao sucesso exploratório na região do pré-sal. A técnica é uma combinação dos tratamentos de fraturamento hidráulico e acidificação da matriz.

A operação inicia-se com uma solução ácida sendo injetada na formação, sob uma determinada pressão, necessariamente acima da pressão de fraturamento da rocha, de maneira análoga ao fraturamento hidráulico. Esta injeção tem o intuito de aumentar a pressão do poço suficientemente para superar as tensões compressivas e da formação, gerando uma fenda (fratura). (POURNIK, 2009)

No fraturamento hidráulico são utilizados agentes de sustentação (areia e cerâmica sinterizada) para a conclusão do tratamento, uma vez que a fratura se fecha sobre os agentes de sustentação injetados logo após a finalização do bombeio e da dissipação da pressão. Com isso, o resultado da fratura é um canal de alta condutividade preenchido por agentes de sustentação de alta permeabilidade (particulados de diferentes granulometrias que irão compor os canais permeáveis).

Em se tratando do fraturamento ácido, não serão injetados agentes de sustentação, mas sim fluido ácido que irá reagir com as partes básicas da rocha solúveis no ácido, de maneira a elevar sua permeabilidade. Este aumento da permeabilidade rochosa se dará quando ocorrer o fechamento da fratura formada mantendo-se abertos os canais formados pela reação do ácido com a rocha, logo após finalizar seu bombeamento e a pressão de injeção estar dissipada. (KALFAYAN, 2007)

A fraturamento ácido é um processo de estimulação no qual a dissolução da rocha de formação deixa faces irregulares ao longo do canal da fratura, criando uma condutividade duradoura após o seu fechamento. O sucesso deste método depende da condutividade criada e retida sob a tensão excessiva aplicada além do comprimento da fratura condutiva. Para ter condutividade suficiente após o fechamento, a face gerada pela fratura deve ser não-uniformemente atacada

pelo ácido, enquanto que a resistência da rocha (RES) deve ainda ser mantida em níveis altos, a fim de suportar a sua tensão de fechamento, visto que essas são forças opostas que atuam na fratura. (POURNIK, 2009)

A injeção contínua de líquidos aumenta a fratura formada tanto no comprimento quanto na largura, enquanto que, o ácido injetado reage com a formação rochosa criando canais de fluxo que permanecerão abertos quando o poço for colocado novamente em produção. (NAVARRETE, 1998)

Na literatura existem diversos estudos para determinar o ácido, a geometria da fratura no tratamento, o comprimento da fratura condutora, e a condutividade da fratura criada pela reação ácido-base. O comprimento e a condutividade são os parâmetros mais importantes a serem analisados quando se trata do tema fraturamento ácido. Enquanto o sucesso do processo de fraturamento ácido depende muito da condutividade da fratura resultante, a condutividade resultante é muito difícil de ser prevista, uma vez que depende inerentemente de um processo onde existem diversas variáveis que podem ser afetadas por uma gama de parâmetros internos e externos. (POURNIK, 2009)

A condutividade no fraturamento ácido criada nas partes menos dissolvidas, atuam como pilares que mantem a fratura formada aberta sob o estresse da tensão de fechamento, sendo também dependente do arranjo espacial da rugosidade da fratura, que é determinada pela distribuição espacial das propriedades de formação (permeabilidade e mineralogia).

As correlações existentes de condutividade por fraturamento ácido baseadas em experimentos laboratoriais (como a de Nierode e Kruk analisada neste trabalho) são utilizadas para distribuições aleatórias de rugosidade, ou seja, elas não consideram o efeito dos canais na condutividade. Além disso, os canais abertos nestes fraturamentos fornecem uma maior condutividade sob baixas tensões de fechamento, e com isso, as condutividades se tornam mais duradouras após o fechamento da fratura.

A aplicação do método de fraturamento ácido na indústria petrolífera, apresenta como resultados grandes larguras e comprimentos de fraturas caracterizando elevadas condutividades do poço. Porém, as áreas de contato entre as paredes das fraturas podem sofrer incrustações, esmagamentos e/ou

deformações viscosas, que ocasionam queda na produção do poço no decorrer do tempo, ou seja, proporcionam um esgotamento mais rápido quando comparado ao fraturamento hidráulico que possui agentes de sustentação.

Estimulação por fratura ácida pode ser um meio eficaz para melhorar o desempenho em formações carbonáticas. Em geral, o tratamento consiste em injeções de múltiplos estágios alternando entre fluido ácido e não reagente para melhor acúmulo de ácido e, portanto, para criar condutividade sustentável para aumentar a produtividade do poço. (ABASS, 2006)

O tema é amplo, porém o objetivo é o mesmo: Aumentar a produtividade dos poços de petróleo em estado de declínio. Para tal efeito, ao longo dos anos, diversos modelos e correlações matemáticas, foram criadas por estudiosos da área para relacionar e avaliar os resultados das aplicações de cada metodologia nos processos de fraturamento ácido. Uma das primeiras medidas de condutividade de fraturação ácida foram realizadas por Nierode e Kruk, 1973.

Para Nierode e Kruk a condutividade é difícil de prever devido à heterogeneidade das características das rochas, e devido ao fato de que experimentos de laboratório representam apenas a entrada da fratura. Ao correlacionar os resultados experimentais de laboratório, Nierode e Kruk concluíram que a condutividade é uma função da quantidade de rocha dissolvida (DREC), força de indentação da rocha (RES) e tensão de fechamento da formação (σ). A correlação foi baseada em 25 experimentos de laboratório com pequenos núcleos que foram fraturados sob tensão a fim de produzirem superfícies ásperas. (NIERODE, 1972)

O presente trabalho irá analisar o comportamento da condutividade das fraturas formadas no fraturamento ácido através de simulações matemáticas realizadas utilizando o modelo elaborado por Nierode et al (1973), e relacionando-o aos conceitos do equilíbrio das reações químicas.

5.1. MODELO DE NIERODE E KRUK

Atualmente o principal modelo utilizado por simuladores da indústria petrolífera, o modelo experimental criado por Nierode e Kruk que demonstra de

forma simples e didática como estimar a condutividade (wk_f) gerada por fraturas ácidas.

Condutividade ou transmissibilidade é um importante parâmetro utilizado para determinar a facilidade de escoamento do óleo através de placas planas considerando também os efeitos da rugosidade presentes nestes meios rochosos.

No ano 1973 Nierode e Kruk através de experimentos idealizaram uma correlação de condutividade. Primeiramente conseguiram obter uma equação que correlacionava a condutividade (wK_f) com a tensão de fechamento de fratura (σ) e também a resistência a indentação (RES), através das constantes C_1 e C_2 , assim resultou em polinômios de primeiro grau e também em uma relação exponencial para a condutividade, conforme a seguir. (NIERODE, 1973)

$$w \times K_f = C_1 \times \exp(-C_2 \times \sigma) \quad (5.1)$$

C_1 = Constante em md.pol;

C_2 = Constante em 1/psi;

σ = tensão de fechamento de fratura em psi;

Nierode et al (1973) através da lei cúbica (lei que descreve a relação entre volume e área de um corpo à medida que suas dimensões aumentam ou diminuem), conseguiu correlacionar dois parâmetros muito importantes: o primeiro parâmetro foi o DREC (dissolved rock equivalent conductivity) que representa a quantidade de massa total de rocha que foi dissolvida pela reação com o ácido. A constante C_2 possui uma ligação direta com a resistência mecânica da rocha e também relação com o decaimento da condutividade com a tensão confinante. (NIERODE, 1973)

A equação que se obteve fora a seguinte:

$$C_1 = 0,256 \times (DREC)^{0,822} \quad (5.2)$$

$$C_2 \times 10^3 = 19,9 - 1,3 \ln(RES), \quad RES < 20.000 \text{ psi} \quad (5.3)$$

$$C_2 \times 10^3 = 3,8 - 0,28 \ln(RES), \quad 20.000 < RES < 500.000 \text{ psi} \quad (5.4)$$

Onde:

DREC = condutividade equivalente a massa de rocha dissolvida em md.pol;

A resistência mecânica da rocha, segundo componente da correlação de condutividade, pode ser definida através da resistência à indentação (RES), que representa a propriedade de dureza (deformação) da rocha que está ligada a tensão que atua no impedimento de fechamento da fratura, ou seja, é a tensão contrária ao processo de oclusão da fratura. (NIERODE, 1973)

Nierode et al (1973) definiu que DREC seria:

$$DREC = 10^6 \times \left(\frac{\Delta m}{\rho_b LH}\right)^3 \quad (5.5)$$

Onde:

Δm = variação de massa do corpo de prova usado no teste de DREC em g;

ρ_b = densidade volumétrica (bulk) do corpo de prova em lb/ft³;

L e H = dimensões do corpo de prova cilíndrico usado no teste de dissolução das faces da fratura correspondentes a altura e a largura da fratura;

5.2. EQUILÍBRIO QUÍMICO

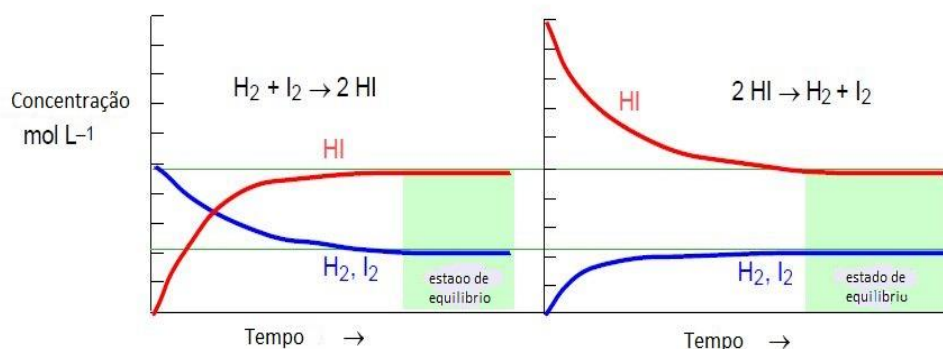
Muitas reações químicas não terminam, mas sim, atingem um estado químico de equilíbrio, caracterizado pela igualdade das taxas das reações direta e reversa, e por concentrações de reagentes e produtos constantes. Sendo assim, podemos considerar o equilíbrio como um processo dinâmico, onde as velocidades das conversões de reagentes em produtos e produtos em reagentes ainda são iguais e não nulas, fazendo com que não haja nenhuma mudança líquida no número de moléculas de reagente e nem no número de moléculas de produto.

Quando uma reação química ocorre em um recipiente que impede a entrada ou saída de qualquer uma das substâncias envolvidas na reação, com o passar do tempo, as quantidades desses componentes mudam, de maneira que estequiometricamente alguns são consumidos e outros são formados. Eventualmente, esta reação chegará ao fim e a composição da mistura

permanecerá inalterada desde que o sistema permaneça inalterado. O sistema é então dito estar em seu estado de equilíbrio, ou mais simplesmente, "em equilíbrio". (CASTELLAN, 1985)

Exemplo de equilíbrio químico:

Figura 9 - Equilíbrio químico.



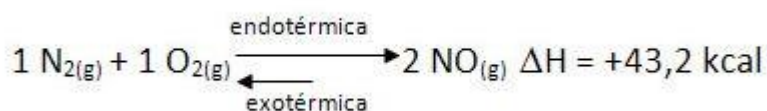
Fonte: CASTELLAN, 1985

A Figura 9 mostra como as concentrações dos três componentes de uma reação química mudam com o tempo. O estado de equilíbrio é independente da direção a partir da qual é abordado. Se começamos com uma mistura equimolar de H₂ e I₂ (esquerda) ou uma amostra pura de iodeto de hidrogênio (mostrada à direita), usando duas vezes a concentração inicial de HI para manter o mesmo número de átomos), a composição será a mesma uma vez atingido o equilíbrio. O tempo necessário para atingir o equilíbrio é altamente variável (de microssegundos a séculos) e depende do mecanismo da reação e da temperatura.

O químico francês Henri Le Chatelier, (1836) afirmou que “Aplicando-se uma perturbação qualquer a um sistema em equilíbrio, o sistema responderá de forma a minimizar o efeito desta perturbação e restaurar o equilíbrio sob um novo conjunto de condições”. Dessa maneira, esse princípio pode ser aplicado a diversos fatores que podem alterar o equilíbrio químico da reação, o fazendo tender para um dos lados da reação. Algumas condições que podem modificar o equilíbrio químico são: concentração, pressão e temperatura. (CASTELLAN, 1985)

- **Concentração:** O aumento das concentrações dos produtos ou dos reagentes causará uma alteração no equilíbrio químico, assim como também suas respectivas diminuições, uma vez que o equilíbrio somente será alterado por influência externa, visto que o equilíbrio não se altera espontaneamente. Logo podemos dizer que se adicionarmos mais reagentes na reação química, haverá um deslocamento do equilíbrio para os produtos e se fizermos a adição de produtos na reação o deslocamento do equilíbrio se dará para o lado dos reagentes.
- **Pressão:** A pressão somente interfere na relação de equilíbrio químico de um sistema gasoso, sendo assim, o aumento ou diminuição da pressão altera apenas o volume dos componentes presentes na reação. Segundo Gay-Lussac, "a proporção de volumes dos participantes gasosos de uma reação é igual à relação dos respectivos coeficientes estequiométricos". Dessa maneira, o número de reagente e produto na reação equivale ao número dos coeficientes da equação.
- **Temperatura:** Um sistema em equilíbrio químico quando sofre alguma perturbação, tende a se deslocar no sentido que faça com que essa interferência seja minimizada. Sendo assim, em uma reação química o aumento da temperatura irá deslocar o equilíbrio para o sentido endotérmico da reação, e a diminuição da temperatura irá deslocá-lo no sentido exotérmico, como demonstra na *Figura 10*. (CASTELLAN, 1985)

Figura 10 - Reação química – Fonte: Elaboração própria



6. METODOLOGIA

O presente trabalho analisará o comportamento da condutividade de fraturas formadas em rochas carbonáticas, através de simulações matemáticas para o processo de fraturamento ácido, utilizando o modelo proposto por Nierode e Kruk.

Será considerado um corpo de prova de uma rocha carbonática dolomítica com as seguintes características: (GAMA, 2017)

- Massa: 928,209 g
- Massa específica (ρ): 139,4 lb/ft³
- Altura (H): 33,8 ft
- Largura: 1ft
- Comprimento (L): 0,197
- Volume: 6,6586 ft³
- Composição: 21,7% MgO

As análises serão realizadas nas seguintes etapas:

- I) Análise do comportamento da quantidade equivalente de rocha dissolvida (DREC) com o tempo, através da variação da massa do corpo de prova resultante da reação entre o ácido injetado e os componentes básicos da rocha:
 - Determinação da quantidade total de massa de Óxido de Magnésio (MgO) presente na amostra;

$$m_{MgO} = m_{corpo\ de\ prova} \times C_{MgO} \quad (6.1)$$

Onde:

m_{MgO} = Massa de MgO

$m_{corpo\ de\ prova}$ = Massa do corpo de prova

C_{MgO} = Composição de MgO na amostra

- Cálculo da quantidade equivalente de rocha dissolvida (DREC) para diferentes conversões de MgO;

Equação 5.5

$$\Delta m = m_{MgO} \times X_r \quad (6.2)$$

Onde:

Δm = Variação de massa do corpo de prova

X_r = Conversão da reação

- Plota-se o gráfico dos valores de DREC obtidos para cada valor de X_r .
- II) Análise do comportamento da condutividade da fratura (K_{fw}) com a variação do tempo (Conversão da reação).

- Considera-se Tensão de fechamento da rocha (σ) igual a 1.000 psi.
- Considera-se a Resistência a Indentação (RES) igual a 10.000 psi.
- Calculam-se as constantes C_1 para cada valor de DREC obtido no item (I) através da seguinte relação (5.2):

Equação 5.2

- Calcula-se a constante C_2 ;

Equação 5.3

- Calculam-se as Condutividades da fratura (k_{fw}) a partir da seguinte relação;

Equação 5.1

- Plota-se o gráfico dos valores de k_{fw} obtidos para cada valor da conversão da reação.
- III) Análise do comportamento da condutividade da fratura (K_{fw}) com o tempo (conversão da reação) para diferentes valores da resistência à indentação (RES).
- Considera-se Tensão de fechamento da rocha (σ) igual a 1.000 psi.

- Calculam-se as constantes C_1 para cada valor de DREC obtido no item (I) através da seguinte relação;

Equação 5.2

- Calcula-se a constante C_2 para valores de RES variando de 500 a 19.000 psi e de 20.000 até 500.000 psi a partir das seguintes relações respectivamente;

Equação 5.3 e Equação 5.4

- Calculam-se as Condutividades da fratura (k_{fw}) a partir da seguinte relação;

Equação 5.1

- Plota-se o gráfico dos valores de wK_f obtidos para cada conversão da reação, variando os valores de RES no intervalo de 500 a 19.000 psi.
- Plota-se o gráfico dos valores de wK_f obtidos para cada conversão da reação, variando os valores de RES no intervalo de 20.000 a 500.000 psi.
- Considera-se uma conversão da reação química de 60% e traça-se uma reta cortando as curvas de RES.
- Admite-se o valor de 1.000 md como valor de condutividade mínimo a ser alcançado e traça-se uma reta cortando as curvas de RES.

IV) Análise gráfica para estimativa de RES médio.

- Traçam-se as curvas de condutividade versus conversão para os valores de RES máximo e mínimo definidos no item (III);
- Considera-se uma conversão da reação química de 60% e traça-se uma reta cortando as curvas de RES.
- Nos pontos de interseção entre as retas de conversão e as curvas de RES encontram-se os respectivos valores de condutividade máxima e mínima;

- Encontra-se um valor médio para a condutividade a partir da interpolação gráfica.
 - A partir da condutividade média obtida encontra-se o valor de RES médio.
- V) Análise do comportamento da condutividade da fratura (wK_f) com o tempo (Conversão da reação) para diferentes tensões de fechamento da rocha (σ).
- Calculam-se as constantes C_1 para cada valor de DREC obtido no item (I) através da seguinte relação;
Equação 5.2
 - Calcula-se a constante C_2 para valores de RES médio.
Equação 5.3 e Equação 5.4
 - Calculam-se as Condutividades da fratura (wK_f) variando a tensão de fechamento (σ) no intervalo de 1.000 a 10.000 psi, a partir da seguinte relação;
Equação 5.1
 - Plota-se o gráfico dos valores de wK_f obtidos para cada conversão da reação para cada tensão de fechamento.

7. RESULTADOS

Neste capítulo os resultados serão apresentados item a item seguindo a mesma sequência lógica proposta pela metodologia descrita no capítulo anterior.

- I) Análise do comportamento da quantidade equivalente de rocha dissolvida (DREC) com o tempo, através da variação da massa do corpo de prova resultante da reação entre o ácido injetado e os componentes básicos da rocha:

Toda reação química inicia-se em um tempo ($t_0 = 0$), quando se tem toda a quantidade de reagentes e nenhuma quantidade de produto ($X_r = 0$), seguindo para um tempo final ($t_f = t$), quando todo o reagente se converterá em produto ($X_r = X_{100\%}$), ou até que a reação atinja o equilíbrio químico ($X_r = X_{eq}$). Dessa maneira, podemos inferir que, para cada quantidade de MgO que reagiu com ácido injetado no fraturamento, foi demandado um tempo de reação, de maneira que podemos considerar que cada conversão parcial de reagente em produto pode ser representada por um tempo no intervalo entre t_0 e t_f , e assim, seu conjunto de pontos explicitará o comportamento do processo ao longo do tempo, independente de qual valor de tempo seja este.

Tabela 2 - Taxa de conversão com o tempo

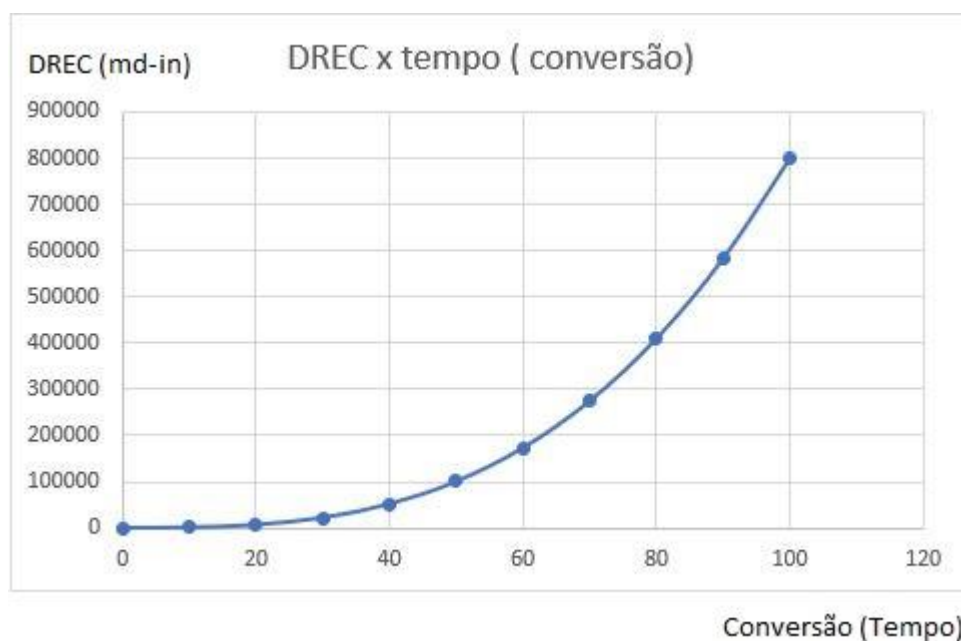
$X_0 = 0\%$	T_0
$X_1 = 10\%$	T_1
$X_2 = 20\%$	T_2
$X_3 = 30\%$	T_3
$X_4 = 40\%$	T_4
$X_5 = 50\%$	T_5
$X_6 = 60\%$	T_6
$X_7 = 70\%$	T_7
$X_8 = 80\%$	T_8
$X_9 = 90\%$	T_9
$X_{10} = 100\%$	T_{10}

Fonte: Elaboração própria

Logo, $T_1 < T_2 < T_3 < \dots < T_n$

Assim, pode-se observar que ao traçar a curva da condutividade equivalente de massa dissolvida (DREC) pelas conversões parciais de MgO em sais solúveis, é possível compreender o comportamento de DREC ao longo do tempo, como pode ser observado na *Figura 11*.

Figura 11 - Variação do DREC com o tempo



Fonte: *Elaboração Própria*

À medida que a reação evolui, reagentes são convertidos em produtos ($\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) e o DREC do processo (Condutividade equivalente de rocha dissolvida) aumenta, inferindo-nos que quanto maior for a conversão, ou quanto maior for o tempo de contato entre rocha e ácido, maior será o valor de DREC alcançado, de maneira que será limitado pelo tempo em que todo o MgO seja consumido pelo ácido injetado, atingindo assim 80.000 md-in, limite máximo de DREC (*Figura 11*) ou até que seja atingido o equilíbrio químico da reação.

Apesar da *Figura 11*, não elucidar o tempo exato necessário para que se obtenham determinadas conversões, e conseqüentemente determinados valores de DREC, uma vez que não dispomos dos dados cinéticos da reação

química, a curva plotada representa o comportamento da condutividade equivalente de rocha dissolvida (DREC) com o tempo, uma vez que o tempo evolui à medida que reagentes são convertidos em produtos.

- II) Análise do comportamento da condutividade da fratura (wK_f) com a variação do tempo (Conversão da reação).

A partir dos valores de DREC calculados para cada conversão (item I), que representa sua variação ao longo do tempo, foram calculadas suas respectivas condutividades da fratura, considerando inicialmente a tensão de fechamento da rocha igual a 1.000 psi, e a resistência a indentação igual 10.000 psi, conforme a Figura 12.

Figura 12 - Condutividade para RES = 10000



Fonte: Elaboração Própria

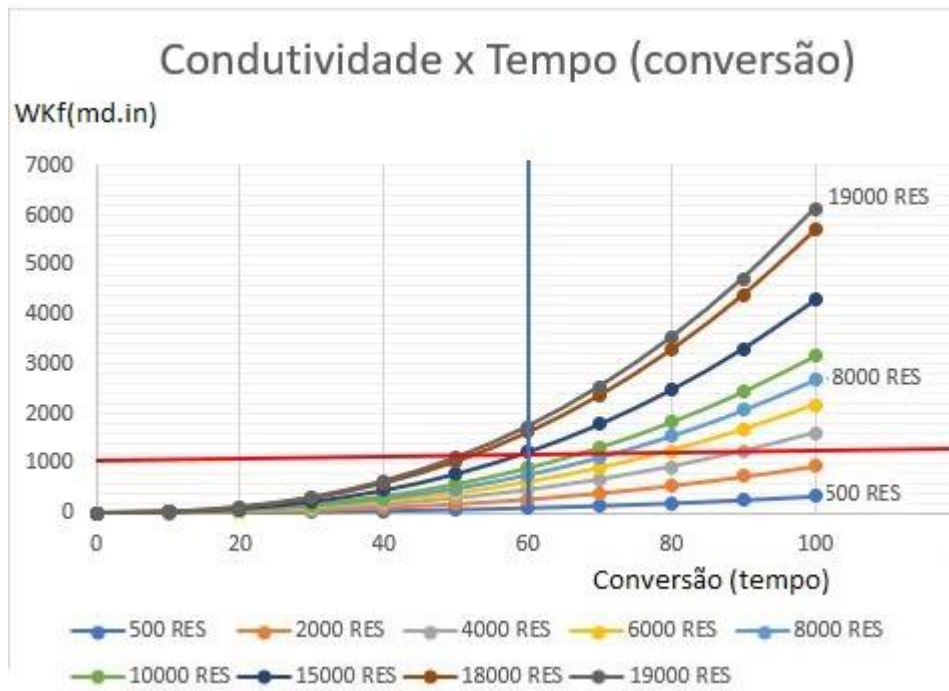
Na Figura 12 a condutividade da fratura (wK_f) aumenta conforme o tempo (taxa de conversão da reação) evolui. Sendo assim, podemos concluir que quanto maior for a conversão da reação, maior será o DREC, e maior será a condutividade da fratura, tendendo à um valor máximo dado quando a reação obtiver 100% de conversão, ou até que se atinja o equilíbrio químico. Uma vez que a reação química será limitada pela quantidade total de MgO presente na rocha, a condutividade terá seu valor máximo quando todo o MgO presente na amostra tiver reagido.

- III) Análise do comportamento da condutividade da fratura (wK_f) com o tempo (conversão da reação) para diferentes valores da resistência à indentação (RES).

Uma vez que a condutividade da rocha varia com a resistência à indentação, foram estimados diferentes valores para RES a fim de observar o comportamento de wK_f com a variação desse parâmetro. Uma vez que as equações que relacionam RES com a constante C_2 e, por conseguinte, com wK_f , são distintas para diferentes faixas de RES (equações 5.3 e 5.4), os valores foram plotados nas Figura 13 e Figura 14 para as faixas de $RES < 20.000$ e $RES \geq 20.000$ respectivamente.

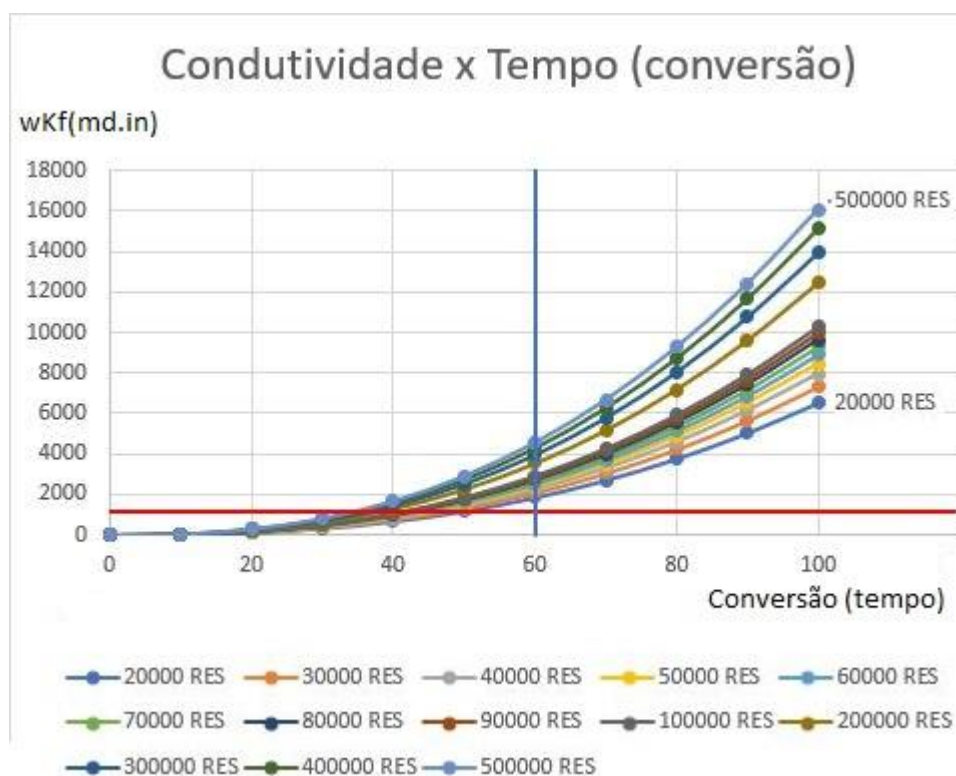
As curvas obtidas apresentaram o mesmo formato, porém deslocadas no eixo para cada valor de RES, de maneira que, à medida que os valores da resistência à indentação aumentam, os valores máximos para sua condutividade também tendem a aumentar. Tal efeito pode ser observado traçando-se uma reta para um tempo de conversão qualquer (60%), de maneira que a partir do ponto de interseção com as curvas de RES, as respectivas condutividades puderam ser lidas no eixo y dos gráficos, conforme a Figura 13 e Figura 14.

Figura 13 - Condutividade para RES<20.000



Fonte: Elaboração Própria

Figura 14 - Condutividade para RES ≥ 20.000



Fonte: Elaboração Própria

De acordo com o estudo de Gama (2017) para ser viável a estimulação de poços de petróleo, a condutividade obtida deve partir de um valor mínimo de 1.000 md-in, enquanto que os valores máximos encontrados para resistência à indentação são de 500.000 psi. Assim, analisando a Figura 13 para RES < 20.000 , pode-se observar que para valores de RES < 2.000 , não serão atingidos os valores de condutividade mínima necessária para estimulação do poço, mesmo que as reações químicas obtivessem 100% de conversão. Quanto menor for a conversão da reação química, menor será a faixa de RES a fornecer condutividades economicamente viáveis, dessa maneira, conhecer os dados cinéticos da reação, e buscar técnicas para deslocar o equilíbrio das reações no sentido de formação dos produtos podem aumentar a eficiência da técnica empregada.

Devido a heterogeneidade da rocha e ao desconhecimento dos dados cinéticos da reação química, no estudo em questão não é possível determinar a conversão máxima atingida pela reação química. Dessa maneira, para as análises a seguir, mesmo dispondo das informações de que o equilíbrio químico

poderá ser deslocado com a alteração de algumas variáveis do processo (Pressão, Temperatura e Concentração), serão consideradas conversões de 60% para todos os casos. Assim, para os valores de RES plotados nas Figura 13 e Figura 14, pode-se estimar as faixas de resistência à indentação que fornecem condutividades ideias dentro dos limites de viabilidade à estimulação dos poços.

Uma vez considerado 60% de conversão, foi traçada uma reta sobre estes pontos do eixo x na Figura 13 e Figura 14, e rebatidos no eixo y, a fim de se obter as condutividades da fratura para os diferentes valores de RES. Os valores de $K_{fw} < 1.000$ md-in foram excluídos, uma vez que não geram resultados economicamente viáveis à estimulação do poço. As faixas obtidas foram:

Para RES < 20.000

$$wK_f = 1.000 \text{ md-in} - \text{RES} \cong 12.000 \text{ psi (Limite mínimo)}$$

$$wK_f = 1.750 \text{ md-in} - \text{RES} \cong 19.000 \text{ psi}$$

Para RES > 20.000

$$wK_f = 1.900 \text{ md-in} - \text{RES} \cong 20.000 \text{ psi}$$

$$wK_f = 4.700 \text{ md-in} - \text{RES} \cong 500.000 \text{ psi (Limite máximo)}$$

A partir de então, pode-se afirmar que para rochas dolomíticas com 21,7% de composição em MgO, para uma conversão de 60% na reação química do fraturamento ácido, a estimulação do poço por esse processo, não é viável para rochas com resistência à indentação inferiores à 12.000 psi, e a condutividade máxima a ser obtida será de 4.700 md.in (valor referente ao res máximo de 500.000 psi).

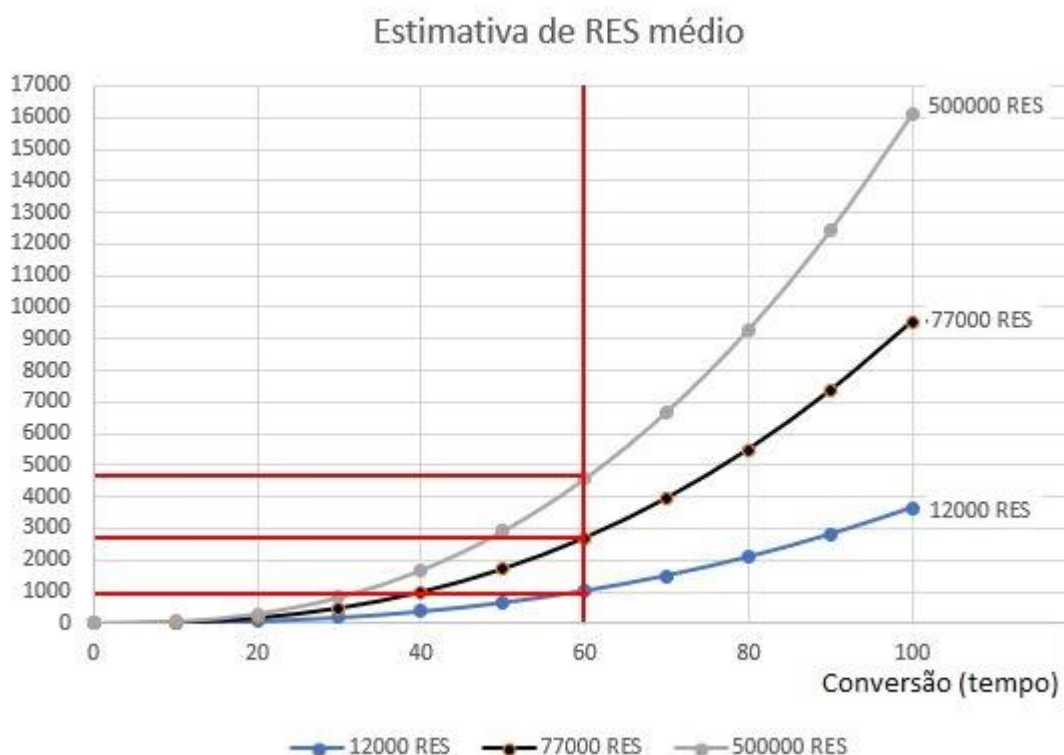
Uma vez conhecido os dados cinéticos da reação ácido-base que ocorre no fraturamento, aplicar técnicas de aumento da concentração de ácido injetado, variação da pressão e temperatura da rocha, respeitando os limites estabelecidos pelo processo, irá deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, de maneira a aumentar a conversão da reação, e

consequentemente aumentar a faixa de RES que fornecerá condutividades viáveis ao processo de estimulação ácida.

IV) Análise gráfica para estimativa de RES médio.

O valor de RES a ser considerado nesta etapa, foi estimado a partir dos limites estabelecidos na etapa anterior, onde, de acordo com a *Figura 15*, a reta em vermelho, traçada a partir de uma conversão de 60%, destaca estes limites de condutividade, rebatidos no eixo y. Então, foi calculada a média aritmética entre os dois pontos (2.850 md-in), e realizada uma regressão linear a fim de se obter um valor médio de resistência à indentação dentro dos limites definidos (77.000 psi). O valor de RES então foi fixado e utilizado nas análises da condutividade em função da tensão de fechamento da rocha, apresentadas a seguir.

Figura 15 - Calculo de RES médio

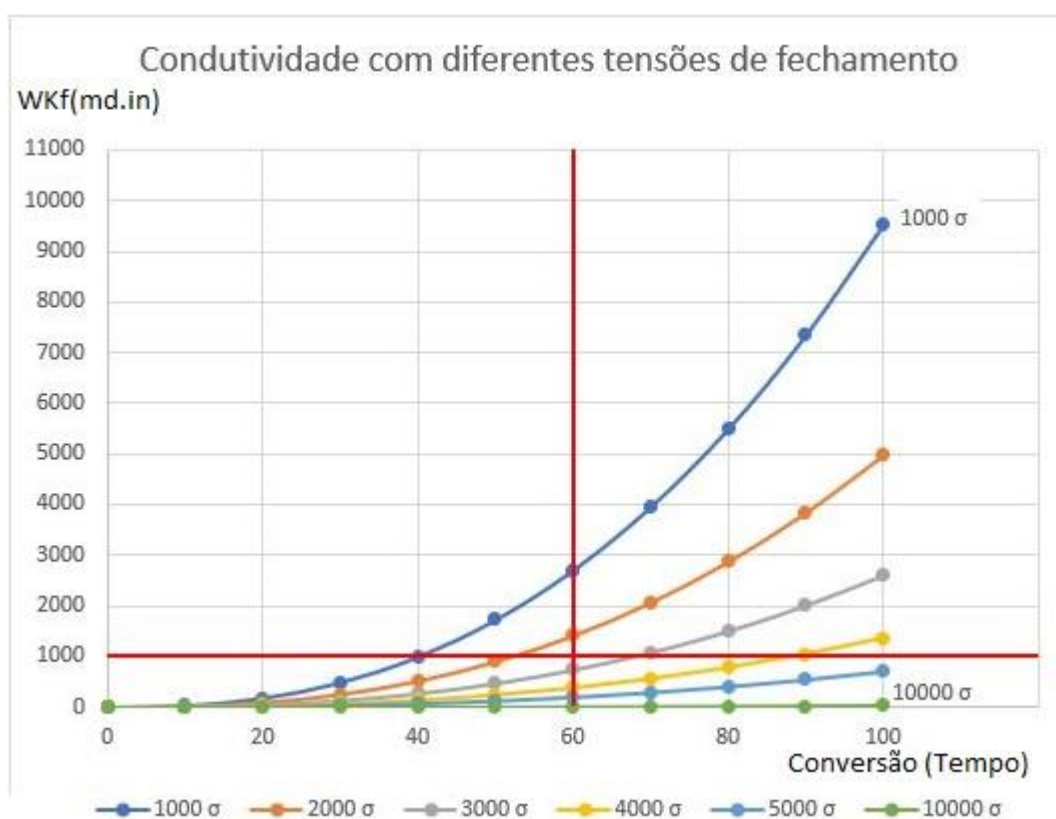


Fonte: Elaboração Própria

- V) Análise do comportamento da condutividade da fratura (wK_f) com o tempo (Conversão da reação) para diferentes tensões de fechamento da rocha (σ).

A Figura 16 representa a variação da condutividade da fratura ao longo do tempo (conversões), para diferentes valores de tensão de fechamento. Tomando-se por base uma conversão de 60%, pode-se notar que a condutividade da fratura aumenta à medida que a tensão de fechamento da rocha diminui.

Figura 16 - Condutividades para diferentes tensões de fechamento



Fonte: Elaboração Própria

De maneira análoga à análise realizada para RES, foram descartados os valores de condutividade inferiores à 1.000 (unidades), de maneira que foi obtido o limite superior de tensão de fechamento da matriz que proporciona uma estimulação ácida viável.

$$wK_f = 1.000 \text{ md-in}$$

$$\sigma \cong 2.550 \text{ psi}$$

De acordo com as linhas em vermelho traçadas na *Figura 16*, observa-se que para que se obtenha o valor de condutividade mínima estabelecido para o caso simulado, a sua tensão de fechamento não poderá ser superior à 2.550 psi, uma vez que valores de σ superiores a este, serão equivalentes a baixíssimas condutividades, tendo em vista que altas tensões de fechamento podem levar ao colapso da rocha por desmoronamento. Dessa maneira, deslocando-se o equilíbrio químico da reação no sentido da formação de produtos, a faixa estabelecida para tensões de fechamento a gerarem condutividades economicamente viáveis, também seria ampliada, aumentando a eficiência do processo de estimulação ácida.

8. CONCLUSÕES

O processo de estimulação ácida para recuperação de poços de petróleo é um método que visa aumentar o índice de produtividade de poços de petróleo em estado de declínio através da injeção de ácidos que irão reagir com os componentes básicos presentes na formação rochosa a fim de ampliarem os canais presentes na rocha aumentando os fluxos de fluidos conduzidos até superfície. Para este processo de estimulação, os valores obtidos para condutividade das fraturas formadas é um dos parâmetros que determina eficiência ou não do processo, sendo o único método empregado para recuperação de poços aplicados na camada do pré-sal, majoritariamente formadas por rochas carbonáticas.

Tendo em vista que o ácido injetado irá reagir com os componentes básicos presentes na formação rochosa, e que a composição desses componentes é variável em cada tipo de rocha, pôde-se concluir que, o tipo de ácido usado, a composição da rocha em termos de óxido de magnésio (MgO), a dispersão dos poros e dos canais rochosos, a superfície de contato (rocha/ácido), bem como o tempo de reação e as condições de temperatura e pressão do processo irão influenciar nos resultados de condutividade obtidos, uma vez que irão influenciar nas características dos canais formados, e poderão afetar o equilíbrio químico existente entre o ácido injetado e os componentes básicos da rocha, impactando assim na condutividade da fratura.

No presente estudo foram consideradas conversões fixas para as reações químicas, porém foi possível observar que devido á possibilidade de deslocamento do equilíbrio químico das reações, seja no sentido da formação de produtos ou de reagentes, a partir de manipulação de alguns parâmetros como pressão, temperatura e concentração, é possível aumentar a eficiência da técnica emprega. O Conhecimento dos dados cinéticos da reação poderá trazer vantagens ao processo de estimulação ácida, uma vez que, relacionados ao modelo de Nierode e Kruk, poderão aprimorá-lo de maneira a considerar as características das reações químicas ali presentes, dando maior subsídios à indústria petrolífera na tentativa de aumentar a eficiência da técnica aplicada. Vale ressaltar que, em se tratando de equilíbrio químico das reações, quando

aplicadas técnicas no sentido de deslocá-lo em direção à formação de produtos, apesar de elevarem a condutividade das fraturas formadas, elevando assim a eficiência do processo, deve-se levar em conta os limites de pressão e temperatura a serem aplicados no processo, a fim de não correrem riscos de danificarem e prejudicarem a formação rochosa.

As simulações matemáticas utilizando o modelo de Nierode e Kruk para rochas carbonáticas dolomíticas com composição de 21,7% em MgO, permitiu concluir que, de uma maneira geral, fixada uma conversão qualquer para a reação química que ocorre no processo de estimulação ácida, as condutividades das fraturas formadas aumentam à medida que a resistência à indentação (RES) aumenta, e diminuem à medida que a tensão de fechamento da rocha aumenta, de maneira que esses valores de RES e σ tendem, respectivamente, à um valor máximo e mínimo, quando for alcançado o equilíbrio químico, ou quando a reação cessar por qualquer outra razão. Uma vez que a resistência a indentação e a tensão de fechamento são forças opostas que atuam sobre as fraturas formadas, pode-se concluir que $RES = \sigma$ representa a zona limite para que haja fluxo de fluidos, sendo caracterizada como ponto de menor condutividade, visto que RES deve ser maior do que σ .

Uma vez que a quantidade equivalente de rocha dissolvida (DREC) é diretamente proporcional à quantidade de ácido injetada, e a condutividade da fratura (wK_f) é diretamente proporcional à DREC, foi possível observar que para rochas com maiores composições em MgO, maiores serão as possíveis condutividades obtidas no processo de fraturamento ácido. Desta forma, utilizar meios de deslocar o equilíbrio químico existente nas reações de fraturamento, no sentido de formação de produtos pode ser uma maneira de aumentar consideravelmente a eficiência do processo de fraturamento ácido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASS, H. H. et al. Acid Fracturing or Proppant Fracturing in Carbonate Formation? A Rock Mechanic's View. 2006. Conference. San Antonio, Texas. Setembro, 2006.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Relatório: Anuário de Produção Nacional de Petróleo e Gás Natural – Produção de Petróleo maio 2018. Rio de Janeiro. Disponível em:<http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf>. Acesso em: 28 setembro. de 2018.

AZEVEDO, A. C. & DALMOLIN, R. S. D. Solos e Ambiente: uma introdução. Santa Maria: Editora Pallotti, 2004.

BACOCOLI, G. A exploração de petróleo no Brasil. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, Rio de Janeiro, ed. Petrobras/Depex, 1986.

BEG, M. S. et al. A Systematic experimental study of acid fracture conductivity. 1996. 5. University of Texas. Texas 1998.

BJORLYKKE, K. Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics. 1ª Ed. Oslo. Editora Universidade de Oslo, 2010.

CAMPOS, C.W. Petrobras – A geoestratégia das águas profundas. Revista Brasileira de Management, fev. 1998.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. 1ª ed. Maryland: Editora LTC Editora. 1985.

ECONOMIDES, M.J., Hill A.D., Ehlig-Economides, C.: "Petroleum Production Systems", Prentice Hall, 1994.

GAMA, W. C. Estudos de métodos indiretos na determinação de condutividade de fraturas ácidas em carbonatos profundos. 2017. 114. Dissertação – PUC, Rio de Janeiro, 2017.

HUTCHINSON, D.R. and DETRICK, R.S, Water gun vs air gun: a comparison, Marine Geophysical Researches, v. 6, p. 295-310, 1984.

KALFAYAN, L.J. 2007. Fracture Acidizing: History, Present State, and Future. Paper SPE 106371 presented at the SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, College Station, Texas, 29-31 January.

LUCCHESI, Celso Fernando. Petróleo. Revista Estudos Avançados. Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo. Ago 1998, vol.12, n. 33, p.17-40.

NAVARRETE, R.C., Miller, M.J., and Gordon, J.E. 1998. Laboratory and Theoretical Studies for Acid Fracture Stimulation Optimization, paper SPE 39776 presented at the 1998 SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas, 23-26 March.

NIERODE, C.E., Williams, B.B, and Bombardieri, C.C. 1972. Prediction of Stimulation from Acid Fracture Treatments. J. Cnd. Pet. Tech. 1-11.

NIERODE, D. E e KRUK, K. F. An evaluation of acid fluid Loss Additives, Retarded Acids, and Acidized Fracture Conductivity. SPE 4549. In: SPE Annual Meeting of AIME, Las Vegas, NE, 1973.

PETTIJOHN, F. J, Classification of Sandstone. The Journal of Geology. Chicago. Vol. 62, No. 4, pp. 360-365. Julho, 1954.

PETTIJOHN, F. J. Rochas carbonáticas – calcários – 2016 – disponível em <<http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=31>>. Acesso em: 20 outubro. 2018.

POURNIK, M. Zhu, D. Hill, A. D. Acid- Fracture Conductivity Correlation development based on Acid fracture Characterization. 2009. 15. Texas A&M University, Texas, 2009.

PROSET, M. “O que é Pré-sal?” – 2017. Disponível em <<http://prosetmarine.com/nao-categorizado/o-que-e-pre-sal/>> acessado em 28 de outubro de 2018.

RIBEIRO, Amarolina. "O que é matriz energética?"; Brasil Escola. Disponível em<<https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/geografia/o-que-e-matriz-energetica.htm>>. Acesso em 20 de novembro de 2018.

Rosa, A. J. Carvalho, R. S. Xavier, J. A. D. Engenharia de reservatórios de Petróleo. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2011.

TAN, Q. Two dimensional hydraulic fracturing simulations using Frac2D, Clemson University, 2003.

TEIXEIRA ET AL. 2000. Decifrando a Terra. Editora Oficina de Textos. Série Textos Básicos de Geociências. São Paulo: Editora USP/Univesp/EDUSP, 2014.

TUPÃ, P.P. A. Aplicação de sistemas micro emulsionados ácidos em acidificação de poços. 2011. 114p. Dissertação UFRN.