

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Humberto Almeida Oliveira

**APLICAÇÃO COMBINADA DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO E
ACIDIFICAÇÃO PARA ESTIMULAÇÃO DE DEPÓSITOS DE GÁS NÃO
CONVENCIONAIS DA BACIA DO SÃO FRANCISCO**

Belo Horizonte
2022

Humberto Almeida Oliveira

**APLICAÇÃO COMBINADA DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO E
ACIDIFICAÇÃO PARA ESTIMULAÇÃO DE DEPÓSITOS DE GÁS NÃO
CONVENCIONAIS DA BACIA DO SÃO FRANCISCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte

2022

O48a

Oliveira, Humberto Almeida.

Aplicação combinada de fraturamento hidráulico e acidificação para estimulação de depósitos de gás não convencionais da Bacia do São Francisco [recurso eletrônico] / Humberto Almeida Oliveira. - 2022.

1 recurso online (79 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 69-79.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Reservatórios - Teses. 4. Emulsões - Teses. 5. Fraturamento hidráulico - Teses. I. Peres, Antônio Eduardo Clark. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS

ATA DE DEFESA TESE

Aos 25 (vinte e cinco) dias de mês de agosto de 2022, reuniu-se a banca examinadora, para a defesa da tese intitulada "**Aplicação Combinada de Fraturamento Hidráulico e Acidificação para Estimulação de Depósitos de Gás não Convencionais da Bacia do São Francisco**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato **Humberto Almeida Oliveira**, para obtenção do grau de Doutor em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS. A defesa da tese foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros: Antônio Eduardo Clark Peres (Orientador) - Dr. (UFMG), Alexandre Uhlein - Dr. (UFMG), Michel Melo Oliveira - Dr. (UFMG), Afonso Avelino Dantas Neto - Dr. (UFRN) e Hélio Cardoso Pereira - Dr. (Consultor)

Belo Horizonte, 10 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 11/05/2023, às 14:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2290583** e o código CRC **B5926294**.

*À Marina Trindade de Sousa Oliveira e
Murilo Vieira de Oliveira (in memoriam)*

Agradecimentos

Em especial:

Antônio Eduardo Clark Peres (Orientador)

Cláudio Lúcio Lopes Pinto

Adicionalmente em ordem alfabética:

Alexandre Uhlein

Cléber F. Eustáquio

Kelly R. Neves

Paulo Roberto Brandão

Ricardo A. Magalhães

“The hush of the night sky is the silence of a graveyard.”
(Ted Chiang)

Resumo

A produção de reservatórios de óleo ou gás, que normalmente estão situados a milhares de metros abaixo da superfície, não é algo tão óbvio quanto possa parecer. Simplesmente perfurar um poço que chegue ao reservatório (de hidrocarbonetos) normalmente não é uma condição suficiente para que o reservatório produza. Na maioria absoluta dos casos, os reservatórios necessitam de estimulação para produzirem de maneira economicamente viável; principalmente quando se trata de reservatórios não convencionais, ou seja, de baixa permeabilidade. O Brasil, ao lado da China, EUA e Argentina, está entre as grandes reservas de gás não convencional do mundo. Atualmente os reservatórios não convencionais assumiram grande importância no mundo inteiro por serem a principal fonte de gás natural, desde que corretamente estimulados. O gás natural hoje é um elemento de transição entre o petróleo e as fontes renováveis de energia na matriz energética mundial.

A estimulação de reservatórios de hidrocarbonetos pode ocorrer por meio de dois métodos: fraturamento hidráulico e acidificação. O fraturamento hidráulico é um método de estimulação onde um material particulado (propante) é carregado por meio fluido, normalmente um gel polimérico, com uma pressão hidráulica suficientemente alta para fraturar a formação geológica onde se encontra o óleo e/ou o gás. Durante o fraturamento hidráulico, os grãos de propante preenchem a fratura impedindo que ela se feche, criando um canal de fácil acesso dos hidrocarbonetos para o poço. A acidificação, por outro lado, por ser um método de estimulação menos conhecido, é usada principalmente em rochas carbonáticas que reagem facilmente com ácido e se divide em duas categorias: acidificação matricial e fraturamento ácido. A acidificação matricial ocorre quando a permeabilidade do reservatório permite uma vazão mínima de injeção do ácido sem a necessidade de fraturar o reservatório. O ácido simplesmente percola através dos poros da matriz rochosa, aumentando o tamanho dos poros e a conectividade entre eles, ou seja, aumentando a permeabilidade do reservatório. O fraturamento ácido, por outro lado, ocorre quando não é possível injetar o ácido sem fraturar o reservatório por ser a permeabilidade inicial do reservatório muito baixa

(reservatórios não convencionais).

Um reservatório carbonático não convencional somente pode ser estimulado então por fraturamento hidráulico ou fraturamento ácido já que não possui permeabilidade suficiente para ser estimulado por acidificação matricial. No fraturamento hidráulico (estimulação mecânica) ocorre o uso de propantes que preenchem a fratura e impedindo que a mesma se feche, enquanto no fraturamento ácido (estimulação química) a reação entre o ácido e a rocha cria asperezas nas paredes da fratura, impedindo que a mesma se feche de maneira similar como fazem os propantes. Embora seja mais fácil atingir grandes extensões fraturadas com o método químico (fraturamento ácido) as asperezas criadas na rocha pela reação com o ácido não resistem tão bem as pressões de fechamento da fratura como os propantes (fraturamento hidráulico) e, portanto, as fraturas ácidas normalmente têm uma vida útil menor do que as fraturas hidráulicas.

Alguém pode perguntar então: por que não unir as vantagens dos dois métodos de fraturamento (hidráulico e ácido) em um único método de fraturamento combinado com o objetivo de maximizar a vida útil e o volume estimulado de reservatório?

A combinação de propante (fraturamento hidráulico) com ácido ainda é praticamente um tabu na indústria do petróleo e se baseia no seguinte argumento:

O ácido poderia criar nas paredes da fratura uma camada frágil e suficientemente espessa ao ponto de permitir a incorporação do pacote de propantes na matriz da rocha causando o fechamento parcial ou completo da fratura.

O objetivo primário deste trabalho é abordar essa questão e fornecer evidências de que o método de fraturamento combinado é tecnicamente viável para tipos específicos de reservatórios não convencionais. Para isso estudaram-se amostras acidificadas de fácies carbonáticas da parte superior da Formação Sete Lagoas, que é considerada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) um dos principais reservatórios de gás não convencional no Brasil, e de siltito da Formação Lagoa do Jacaré. Como objetivo secundário foi proposto e desenvolvido um sistema ácido original, com baixa velocidade de reação, apropriado para estimular grandes volumes em um reservatório carbonático não convencional.

Palavras-chave: Fraturamento hidráulico, Propante, Ácido emulsificado, Fraturamento hidráulico combinado, Emulsão água-em-água, Reservatórios não-convencionais.

Abstract

The production of oil and gas reservoirs is not something so simple as it appears. Simply drilling a well through the reservoir is not a sufficient condition to put the well into production. Most reservoirs need to be stimulated after the drilling phase, especially in the case of low permeability reservoirs also known as unconventional reservoirs. Brazil, besides, China, USA and Argentina, has one of the largest unconventional gas reservoirs in the world; and this is of significant importance since the gas is the transition element between oil and renewable energy sources in the world's energy matrix.

There are two possible ways to stimulate a hydrocarbon reservoir: hydraulic fracturing (mechanical stimulation) and acidizing (chemical stimulation). In hydraulic fracturing a fluid carries proppant (solid beads) with enough hydraulic pressure to crack open the rock in the reservoir. The proppant grains fill the void of the open fracture preventing it from closing, and the permeability of the proppant pack creates a permanent access channel between the hydrocarbon formation and the well. Acidizing methods are less known than hydraulic fracturing and they are mainly used in carbonate formations. Acidizing is divided into matrix acidizing and acid fracturing. Matrix acidizing is performed when the reservoirs permeability is sufficiently high to allow fluid injection into the rock matrix - the acid percolates through the pores increasing the overall pore communication and permeability. On the other hand, acid fracturing is performed when the permeability is so low (unconventional) that in order to inject acid into the reservoir it is necessary to fracture the rock applying hydraulic pressure.

Unconventional carbonate reservoirs can be stimulated by hydraulic fracturing or acid fracturing (but not matrix acidizing as they do not have sufficient permeability to allow acid injection below the frac gradient).

In hydraulic fracturing the proppant grains fill the fracture preventing it from closing, and in acid fracturing the acid reaction creates uneven patterns or asperities on the walls of the fracture that also prevent the fracture closure. Even though it is easier to achieve long fracture extensions with acid fracturing, the asperities created

in the rock by the acid reaction cannot withstand high closure pressures as well as proppants do, and the acidized fractures are often short lived when compared to the propped fractures. Someone may ask then: why not combine the two methods (hydraulic fracturing and acid fracturing) into a single method to maximize the stimulated reservoir's volume?

The combination of proppant (hydraulic fracturing) with acid is still a taboo in the oil and gas industry. The reason for this is the assumption that the acid reaction would produce a neo-layer in the walls of the fracture soft and thick enough to cause proppant embedment and fracture closure.

The primary objective of this work is to investigate the presence of neo-layers resulting from the acidizing process and provide evidence that a combined fracturing method (proppant + acid) is feasible for specific types of unconventional reservoirs. In order to do so, acidized samples of a unconventional carbonate formation in Brazil, the Sete Lagoas Formation which is considered by the Brazilian Petroleum Agency (ANP) one of the main unconventional gas reservoirs in Brazil, were characterized. And for a secondary objective, an original acid system appropriate for deep carbonate stimulation was proposed and developed.

Keywords: Hydraulic Fracturing, Proppant, Emulsified Acid, Combined hydraulic fracturing, Water-in-water emulsion , Unconventional reservoirs.

Lista de Figuras

- Figura 1.1.** Potencial de gás de xisto não convencional no Brasil em trilhões de pés cúbicos de gás (TCF) - Bacia do Parnaíba: 64 TCF; Bacia do Recôncavo: 20 TCF; Bacia do São Francisco: 80 TCF; Bacia do Paraná: 226 TCF; Bacia dos Parecis: 124 TCF. Estimativa total de gás de xisto recuperável: 414 TCF. Fonte: Tassinari & Sauer [2015] 19
- Figura 1.2.** Carta estratigráfica do registro pré-cambriano da Bacia do São Francisco. Fonte: Reis [2018]; Sanders & Grotzinger [2021] 20
- Figura 1.3.** Mapa geológico simplificado da Bacia do São Francisco (modificado de: Heineck C.A.[2003]). Em (a) estão as localizações dos poços profundos perfurados na bacia entre 1975 e 2014. Em (b) estão os principais indícios documentados de gás natural na bacia. Fonte: Reis [2018] 21
- Figura 1.4.** Fraturamento combinado capaz de maximizar o volume estimulado do reservatório de óleo ou gás. Adaptado de: Ding et al. [2010] 22
- Figura 2.1.** Mapa de gasodutos de Minas Gerais (Fonte: EPE [2016]) 26
- Figura 3.1.** Espectro Raman primário para querogênio. Modificado de Marshall et al. [2010] 29
- Figura 3.2.** Seção esquemática mostrando o processo de nanoindentação. Modificado de Oliver & Pharr [1992] 30
- Figura 3.3.** Curva de Carga vs. Profundidade em um ensaio de nanoindentação (Modificado de Shi et al. [2020]) 31
- Figura 3.4.** Nanoindentação dos polimorfos de carbonato de cálcio. Adaptado de [Sevcik et al., 2018] 33
- Figura 3.5.** Diagrama de fase do sistema aquoso bifásico, modificado a partir de Mayolo-Delouis et al. [2017] 37
- Figura 3.6.** Curva binodal para o sistema [P44414]Cl-HCl-H₂O em várias temperaturas. Adaptado de Gras et al. [2017] 39
- Figura 3.7.** Estrutura gel lamelar (LGN): a) α -gel composto de álcool cetosteárilico e surfatante, b) água interlamelar, a+b) fase gel lamelar (L β), c) fase cristalina hidratada de álcool cetosteárilico, d) fase aquosa, e) fase óleo emulsificada. Extraído de Iwata [2017] 42
- Figura 3.8.** Testes de core flow com ácido emulsificado (W/O) (em cima 15 min e no meio 65 min de duração do teste com vazão constante) e ácido emulsificado (W/O) viscosificado (em baixo - 65 min de duração do teste com a mesma vazão)

dos testes anteriores). Extraído de Beauterbaugh et al. [2014].	43
Figura 3.9. Volumes dissolvidos ao longo dos corpos de prova mostrados na Fig. 3.8	44
Figura 3.10. Testes de sedimentação de propante comparativos utilizando-se bauxita 20/40 em gel de fraturamento convencional (em cima) e emulsão ácida (W/O) estruturada (em baixo). Foto extraída de Li et al. [2013]	45
Figura 4.1. Preparação das amostras para os testes de acidificação e posterior caracterização microscópica e testes de nanoindentação.	47
Figura 4.2. Acidificação das amostras do Formação Sete Lagoas para posterior caracterização microscópica e nanoindentação	48
Figura 4.3. Detalhe da resina azul aplicada nas amostras para a preservação das microestruturas superficiais resultantes da acidificação.	48
Figura 4.4. Lâmina delgada para microscopia óptica, AFM e nanoindentação (esq.). Secções polidas para MEV e EDS (dir.).	49
Figura 4.5. Célula pressurizada para acidificação das amostras utilizadas nos testes de incorporação de propante.	50
Figura 4.6. Corpos de prova com superfícies acidificadas para os testes de incorporação de propante. O ataque ácido, que cria asperezas nas superfícies acidificadas, foi claramente mais acentuado no estromatólito do que nos outros dois tipos de calcário.	51
Figura 4.7. Montagem utilizada nos testes de incorporação de propante.	52
Figura 4.8. Solução coloidal de CTAC (à esquerda) e emulsão ácida W/W (à direita).	53
Figura 5.1. Raman Spectra - Estromatólito: IG=361.2, ID=599.6, IG/ID=0.60; Calcário Cristalino: IG=716.86, ID=1397.5, IG/ID=0.51	57
Figura 5.2. Difratoograma Silito	57
Figura 5.3. Difratoograma Estromatolito	58
Figura 5.4. Difratoograma Calcário Cristalino	58
Figura 5.5. FTIR - Silito	59
Figura 5.6. FTIR - Estromatólito	60
Figura 5.7. FTIR - Calcário Cristalino	60
Figura 5.8. Resultados do teste de dissolução ácida para as amostras de calcário cristalino, estromatólito e Silito.	61
Figura 5.9. Fotomicrografia de luz transmitida de seções acidificadas na Fig. 5.8.	

- A região marcada pela letra A é a rocha que não teve contato com o ácido. As regiões marcadas pelas letras B e C são neo-camadas que surgiram após o processo de acidificação 62
- Figura 5.10.** Imagens do MEV das superfícies do calcário cristalino, estromatólito e siltito. (Escala nas imagens: 10 μ m) 62
- Figura 5.11.** Imagem de MEV evidenciando a presença de poros no estromatólito. 63
- Figura 5.12.** Imagens de MEV das regiões acidificadas. Note que a escala em cada uma das imagens acima é diferente - da esquerda para a direita 30, 50 e 300 μ m. A região marcada pela letra A é a rocha que não teve contato com o ácido. As regiões marcadas pelas letras B e C são neo-camadas que surgiram após o processo de acidificação 63
- Figura 5.13.** Imagem de MEV detalhada da neo-camada C no siltito. 64
- Figura 5.14.** Mapeamento EDS para cálcio (topo), carbono-resina (meio) e silício (abaixo). As escalas da esquerda para a direita são 30, 30 e 300 μ m. 65
- Figura 5.15.** Mapeamento EDS para alumínio na amostra de siltito. A neocamada C está facilmente distinguível no lado esquerdo da imagem. Observe que não existe transição vizível entre a neo-camada C e a rocha intacta A de maneira similar como acontece com o silício - canto inferior direito na Fig. 5.14. 66
- Figura 5.16.** Comparação entre os ângulos de contato com a água para o calcário cristalino (89o), estromatólito (80o) e siltito(73o) - O volume de cada gotícula é 10 μ L.). 67
- Figura 5.17.** Imagens de AFM para calcário cristalino, estromatólito e siltito. 68
- Figura 5.18.** Imagem de AFM detalhada da superfície do estromatólito evidenciando a presença de microporos. 68
- Figura 5.19.** Curvas de carga vs. profundidade para a matriz intacta do calcário cristalino (esq.) e sua superfície acidificada (dir.) - neo-camada C na Fig.5.12. 68
- Figura 5.20.** Curvas de carga vs. profundidade para a matriz intacta do estromatólito. 69
- Figura 5.21.** Curvas de Carga vs. Profundidade para o siltito não acidificado (esquerda) e acidificado (direita). 69
- Figura 5.22.** Curvas de nanoindentação para a resina azul. 70
- Figura 5.23.** Incorporação de propante para as amostras da Formação Sete Lagoas. 71
- Figura 5.24.** Testes de imiscibilidade entre os diferentes componentes utilizados

na mistura da nova emulsão ácida W/W.	72
Figura 5.25. Emulsao acida W/W	73
Figura 5.26. Resultados de tentativas de mistura de emulsão ácida W/W sem utilizar CTAC.	74
Figura 5.27. Testes de sedimentação utilizando-se propante de bauxita sinterblast 40/120 em emulsão ácida (W/W) estruturada com LGN ao longo de 1 hora.	75

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Modelos Matemáticos de Incorporação de Propante	34
Tabela 5.1: Análise de CaCO ₃ e Enxofre Totais. (Nota: Massas moleculares: CaCO ₃ = 100.08 g/mol; CaO = 56.07 g/mol; CO ₂ = 44.01 g/mol; C = 12 g/mol; CaCO ₃ → CaO+CO ₂)	55
Tabela 5.2: Análise de XRF.	55
Tabela 5.3: Análise de XRD.	56
Tabela 5.4: Análise de Carbono.	56

Sumário

Capítulo 1: Introdução	18
1.0.1 Estimulação de Depósitos de Gás não Convencionais	21
Capítulo 2: Motivação e Objetivos	25
2.1 Motivação	25
2.2 Objetivo	26
2.2.1 Objetivos Específicos	26
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica	27
3.0.1 Formação Sete Lagoas e suas Fácies	27
3.0.2 Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Inorgânico e Carbono Elementar (Grafitico)	28
3.0.3 Espectroscopia Raman	29
3.0.4 Nanoindentação	30
3.0.5 Incorporação de Propante (Proppant Embedment)	33
3.0.6 Emulsão Ácida (Water/Water - W/W)	35
3.0.6.1 Sistemas Aquosos Bifásicos	35
3.0.6.2 A Curva Binodal do Sistema Aquoso Bifásico	36
3.0.6.3 Sistemas Aquosos Bifásicos (Water/Water - W/W) à Base de Líquidos Iônicos	38
3.0.6.4 Sistema Aquoso Bifásico Ácido	38
3.0.6.5 Emulsão de Sistema Aquoso Bifásico (Water/Water - W/W)	39
3.0.6.6 Emulsão Estruturada de Sistema Aquoso Bifásico	41
Capítulo 4: Métodos e Materiais	46
4.1 Caracterização Microscópica e Nanoindentação	46
4.1.1 Preparação das Amostras Acidificadas para Caracterização Microscópica e Testes de Nanoindentação	46

4.1.2	Preparação das Seções Polidas para MEV e de Lâminas Delgadas para Microscopia Óptica, AFM e Nanoindentação	78
4.1.3	Nanoindentação	49
4.2	Incorporação de propante	49
4.2.1	Preparação das Amostras Para os Testes de Incorporação de Propante	49
4.2.2	Incorporação de propante	50
4.3	Formulação e Desenvolvimento da Emulsão Ácida W/W (Water in Water)	52
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para Visualização das Gotículas da Fase Interna da Emulsão W/W.	54
	Capítulo 5: Resultados e Discussão	55
5.1	Análises Química e Mineralógica das Amostras de Calcário da Formação Sete Lagoas	55
5.2	Microscopia Ótica, MEV, EDS e AFM	61
5.2.1	Análise de Microscopia Ótica com Luz Transmitida	61
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
5.2.3	Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) - Mapa Químico	64
5.3	Relação entre Ângulo de Contato (Molhabilidade) e Velocidade de Reação do Ácido com o Calcário	66
5.3.1	Microscopia de força atômica (AFM)	67
5.4	Nanoindentação	68
5.4.1	Incorporação de Propante (Propant Embedment) nas Amostras da Formação Sete Lagoas	70
5.5	Emulsão Ácida (W/W)	71
5.5.1	Emulsão Ácida W/W Estruturada com LGN	74
	Capítulo 6: Considerações Finais	76
	Capítulo 7: Conclusões e Recomendações	78
	Referências Bibliográficas	81

Capítulo 1

Introdução

O gás natural hoje é considerado um elemento de transição energética em direção a uma economia de baixo carbono [Aguilera & Aguilera, 2020]. O Brasil tem uma grande reserva inexplorada de gás natural em depósitos terrestres não convencionais e o aproveitamento desses recursos poderia trazer uma oferta adicional e redução do preço final desse produto favorecendo o crescimento da indústria nacional [Delgado, 2021].

Em Minas Gerais, estima-se que a Bacia do São Francisco, que abrange 275.000 km^2 [Ramos et al., 2012], tenha um potencial de produção de 80 trilhões de pés cúbicos de gás, sendo uma das maiores reservas terrestres de gás do Brasil conforme Tassinari & Sauer [2015] (Fig. 1.1). A Bacia do São Francisco ocupa cerca de 1/3 do estado de Minas Gerais e apresenta um longo histórico de indícios e descobertas de gás natural associados a coberturas sedimentares de idade Proterozoica [Reis & Siqueira, 2017].

As reservas de gás da Bacia do São Francisco estão principalmente associadas a depósitos não-convencionais, conforme Nota Técnica nº 15 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) [Feitosa et al., 2020]. Depósitos de gás não convencionais são aqueles que possuem baixa permeabilidade [Zou, 2017], ou seja, permeabilidade menor do que 0.1 mD e somente produzem economicamente quando profundamente estimulados por métodos físicos e/ou químicos [Zou et al., 2013].

Na bacia do São Francisco os folhelhos escuros do Grupo Paranoá assim como carbonatos e folhelhos escuros do Grupo Vazante e das Formações Lagoa do Jacaré e Sete Lagoas do Grupo Bambuí, são consideradas as formações geradoras de gás da bacia do São Francisco. Por outro lado, os carbonatos do Grupo Bambuí (em especial a porção superior da Formação Sete Lagoas), os carbonatos do Grupo Macaúbas e as rochas siliciclásticas do Grupo Paranoá e do Grupo Macaúbas (Fig. 1.2) são considerados os principais reservatórios de gás natural [Ronan et al., 2020].



Figura 1.1. Potencial de gás de xisto não convencional no Brasil em trilhões de pés cúbicos de gás (TCF) - Bacia do Parnaíba: 64 TCF; Bacia do Recôncavo: 20 TCF; Bacia do São Francisco: 80 TCF; Bacia do Paraná: 226 TCF; Bacia dos Parecis: 124 TCF. Estimativa total de gás de xisto recuperável: 414 TCF. Fonte: Tassinari & Sauer [2015]

Desde a criação da ANP e a implantação das rodadas de licitações, foram perfurados 41 poços exploratórios na bacia do São Francisco e investidos cerca de US\$ 300 milhões pelas empresas concessionárias [Silva et al., 2018]. A presença do gás (Fig. 1.3) foi verificada tanto nos poços exploratórios quanto em exsudações superficiais [Reis & Suss, 2016].

Atualmente há cinco blocos em fase exploratória perfazendo uma área de 13,605 km² na Bacia do São Francisco que foram arrematados nas rodadas 7 (2005) e 10 (2008) da ANP. Mas devido às restrições impostas pelo Governo de Minas Gerais para atividades de fraturamento hidráulico em reservatórios não convencionais, as ofertas adicionais de blocos exploratórios na Bacia do São Francisco encontram-se suspensas enquanto permanecerem as restrições ambientais. Entretanto, tal decisão poderá ser revista após o alinhamento das diretrizes para o licenciamento das atividades de fraturamento hidráulico [Ronan et al., 2020].

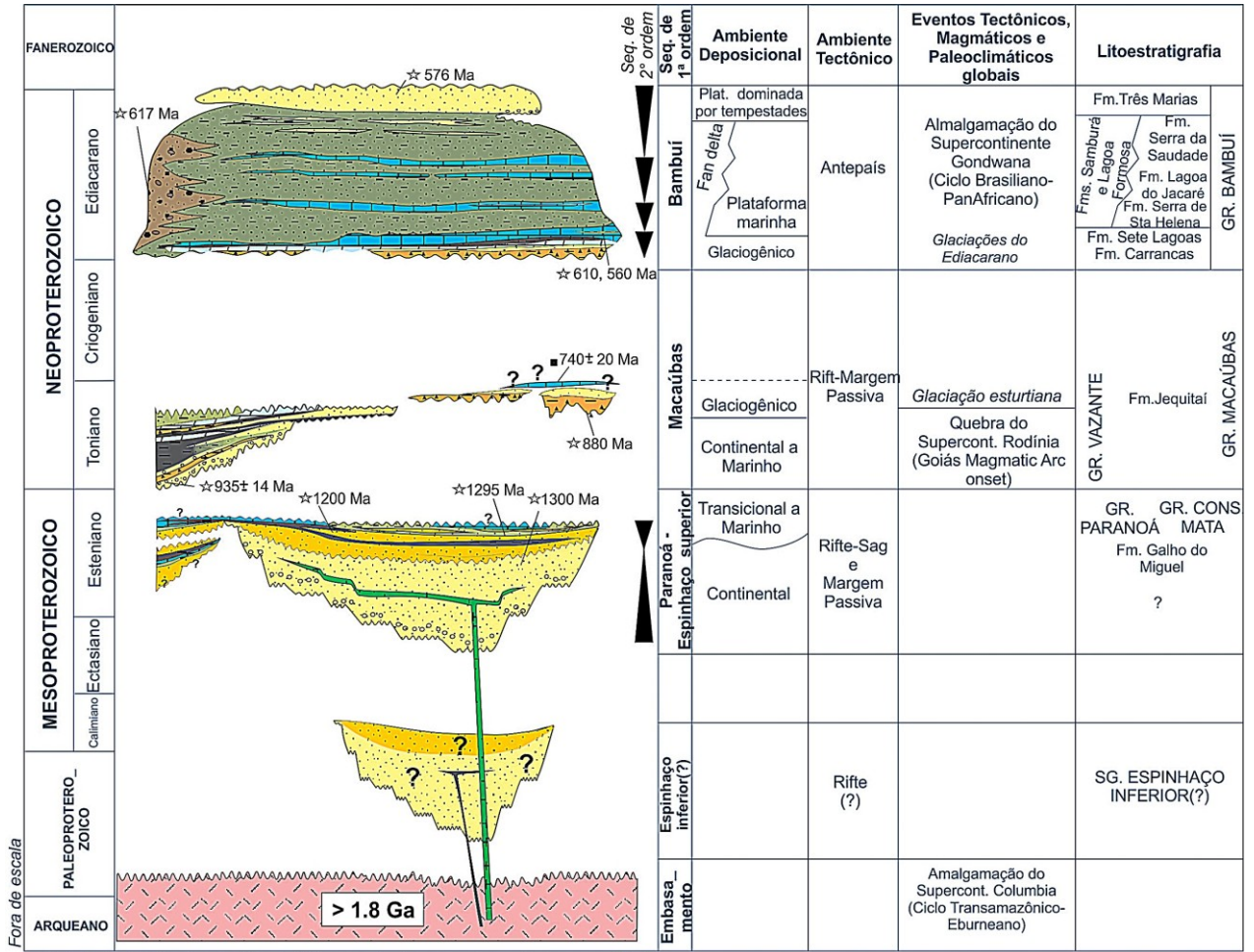


Figura 1.2. Carta estratigráfica do registro pré-cambriano da Bacia do São Francisco. Fonte: Reis [2018]; Sanders & Grotzinger [2021]

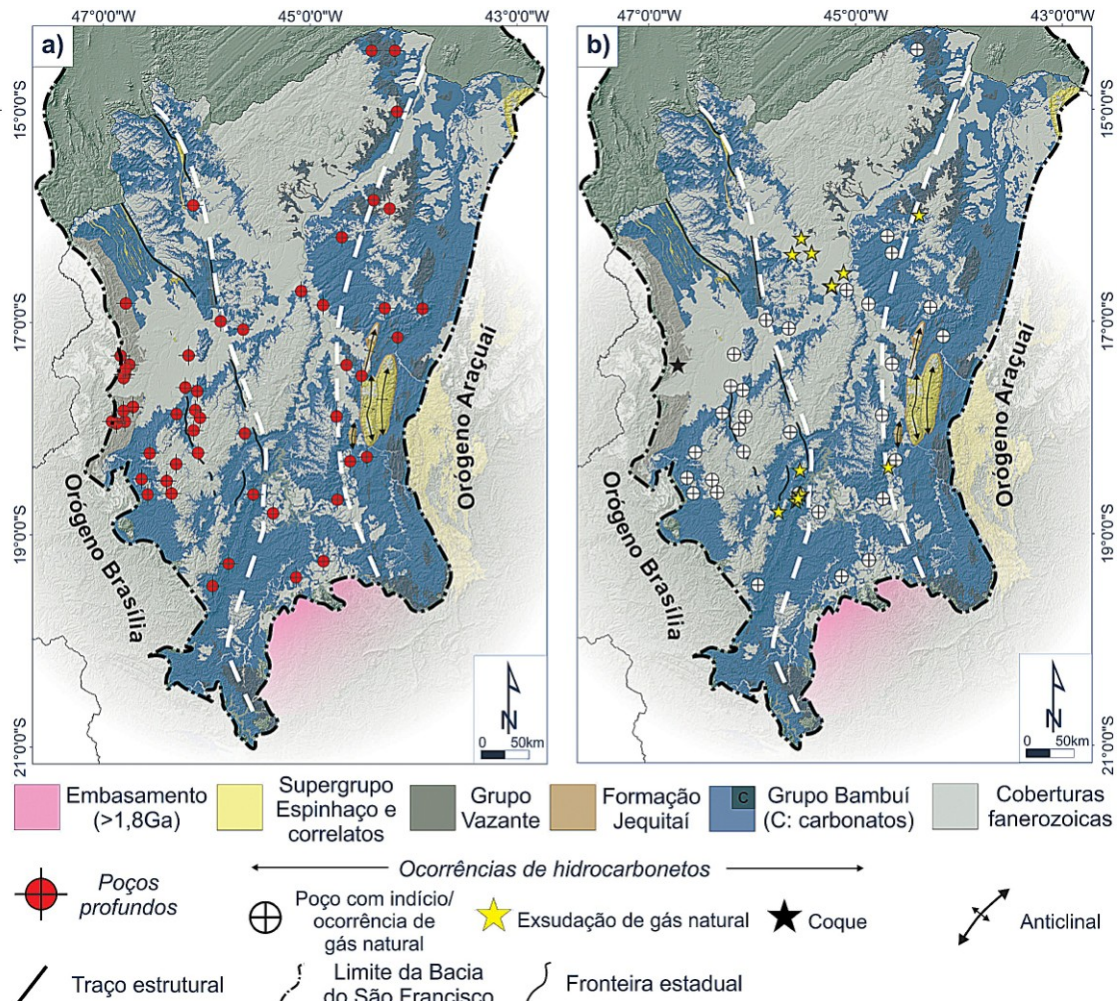


Figura 1.3.

Figura 1.3. Mapa geológico simplificado da Bacia do São Francisco (modificado de: Heineck C.A. [2003]). Em (a) estão as localizações dos poços profundos perfurados na bacia entre 1975 e 2014. Em (b) estão os principais indícios documentados de gás natural na bacia. Fonte: Reis [2018]

1.0.1 Estimulação de Depósitos de Gás não Convencionais

Para que um reservatório não convencional, como por exemplo a Bacia do São Francisco, se torne economicamente viável, ele precisa produzir em quantidades suficientes para pagar pelo alto custo da perfuração dos poços. Um poço em terra no Brasil, por exemplo, custa entre US\$ 6 e 9 milhões, ou seja, entre 30 e 45 milhões de reais, considerando uma taxa de conversão de 5 reais por dólar [Moulin, 2014].

Um método capaz de maximizar a produção de reservatórios de gás não convencionais é a combinação de propante e ácido em um fraturamento hidráulico combinado [Gilaev et al., 2020]. No fraturamento combinado os grãos de propante preenchem a

fratura principal enquanto o ácido penetra no sistema de microfaturas, ao redor da fratura principal, maximizando o volume estimulado do reservatório (Fig. 1.4). Na Fig. 1.4 o cilindro cinza representa o revestimento metálico do poço; os triângulos horizontais em cinza representam os furos no revestimento que comunicam o poço ao reservatório de óleo ou gás; a área verde representa o fraturamento hidráulico que é preenchido com propante e a área azul representa as regiões mais distantes onde o ácido tem mais probabilidade de chegar, do que o propante, aumentando o volume estimulado de reservatório.

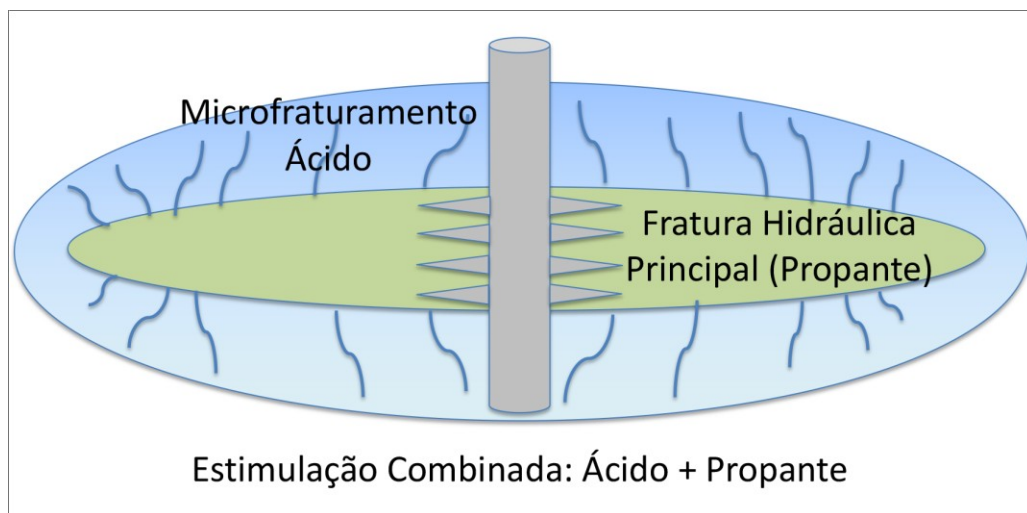


Figura 1.4. Fraturamento combinado capaz de maximizar o volume estimulado do reservatório de óleo ou gás. Adaptado de: Ding et al. [2010].

A proposta de fraturamento combinado foi introduzida inicialmente em 1957, mas somente na década passada começou a ser utilizada.

Alguns autores discutem o tema fraturamento combinado:

- Cardwell et al. [1957] patentaram o uso de ácido emulsificado para transportar propantes e acidificar formações rochosas simultaneamente.
- Bale et al. [2010] listaram as vantagens do do fraturamento combinado chamando-o de CAPF: *Combination of Acid Fracturing with Proppant*.
- Azevedo et al. [2010] relataram os primeiros poços no Brasil, perfurados em calcário estromatolítico da bacia de Sergipe-Alagoas, que foram estimulados por um método combinado patenteado pela Petrobras chamado de *LZ Fracturing*. O LZ

Fracturing consiste em um *Tip Screenout*, que é um fraturamento hidráulico onde se tenta compactar a maior quantidade possível de propante dentro da fratura, seguido de acidificação.

- Ding et al. [2010] relataram o primeiro trabalho com um fluido ácido, de alta viscosidade e à base de polímeros, utilizado para transportar propantes e acidificar simultaneamente um reservatório carbonático da China;

- Li et al. [2013] apresentaram testes realizados com uma emulsão ácida do tipo *Water-in-Oil*, ou W/O, contendo polímeros na fase externa da emulsão que comprovadamente aumentaram a capacidade de sustentação de propantes e retardaram a velocidade de reação do ácido em calcário;

- Karadkar et al. [2016] estudaram a estabilidade em altas temperaturas da emulsão ácida testada por Oliveira et al. [2014];

- Zhang et al. [2018] comprovaram em laboratório os excelentes resultados obtidos com a combinação de propante e ácido em fraturamento hidráulico, em comparação com a utilização de propante ou ácido sozinhos na estimulação de reservatórios carbonáticos;

- [Smith et al., 2018] apresentaram dois casos históricos de fraturamento hidráulico combinado em formações carbonáticas do Kuaite;

- Che et al. [2018] relataram oito casos de fraturamento combinado (ácido + propante) em formações carbonáticas não convencionais na China;

- Mingguang [2018] detalhou a formulação do sistema ácido de alta viscosidade, à base polímeros, utilizado nos casos relatados por Ding et al. [2010] e Che et al. [2018];

- Gasprom [2018] analisou a utilização de fraturamento combinado em poços de formações carbonáticas não convencionais na Rússia.

- Guo et al. [2019] realizaram testes de laboratório comprovando as vantagens da combinação de ácido e propante na estimulação calcário não convencional (baixa permeabilidade).

- Gilaev et al. [2020] relataram a implantação do método de fraturamento hidráulico combinado em depósitos carbonáticos de gás na região de Samara na Rússia.

- Ovsepián & Migunova [2021] estudaram o método de fraturamento combinado para estimulação de reservatórios carbonáticos não convencionais utilizando modelamento matemático.

Um dos motivos para que o fraturamento combinado demorasse tanto tempo para começar a ser implementado, desde a primeira vez que foi sugerido, foi a suspeita que o ácido poderia criar na superfície da rocha uma camada porosa e frágil capaz de incorporar os grãos de propante causando o fechamento da fratura.

Porém, a cada novo trabalho publicado surgem novas evidências que apontam que fraturamento combinado é um método promissor. A intenção do presente trabalho é dar mais um passo nessa direção e contribuir para que o método de fraturamento combinado seja cada vez mais utilizado e possa talvez no futuro ajudar a viabilizar a indústria do gás natural em Minas Gerais.

Dessa forma, as amostras utilizadas nesse trabalho foram retiradas da Formação Sete Lagoas (calcário cristalino e estromatólito) e da Formação Lagoa do Jacaré (siltito) situada na parte média do Grupo Bambuí.

A caracterização detalhada dessas amostras mostrou que neocamadas frágeis resultantes do processo de acidificação se formam para alguns tipos de calcário, porém não estão presentes no calcário de origem microbiana (estromatólito) da formação Sete Lagoas. Portanto, a combinação de ácido com propante (fraturamento combinado) nas rochas estromatolíticas da Formação Sete Lagoas, não teria nenhuma desvantagem em relação ao fraturamento hidráulico convencional, que utiliza somente propante, e pelo contrário, teria a capacidade de aumentar o volume estimulado dos reservatórios devido à facilidade que o ácido tem de penetrar nas microfraturas ao redor da fratura principal onde os grãos propantes tem dificuldade em chegar. Vale a pena ressaltar que a principal litologia do Pré-Sal brasileiro é o calcário estromatolítico, lembrando que ele é mais jovem e não possui metamorfismo, portanto com maior permeabilidade (convencional), do que aquele encontrado na Formação Sete Lagoas. Resumidamente, a ausência de neocamadas em calcários biogênicos é um forte argumento a favor do fraturamento combinado para essa litologia específica.

Como complemento desse trabalho, um sistema ácido original com baixa velocidade de reação e apropriado para o fraturamento combinado foi proposto e desenvolvido.

Capítulo 2

Motivação e Objetivos

2.1 Motivação

A infraestrutura de transportes e distribuição de gás em MG é escassa e não atende a maior parte das cidades do interior e grandes consumidores de regiões importantes de MG, como o Triângulo Mineiro. Ela se concentra principalmente na região metropolitana de Belo Horizonte onde chegam os gasodutos vindos do Rio de Janeiro [Braga & Almeida, 2014].

A importância do gás natural para Minas Gerais deve-se ao fato de que as principais indústrias desse estado, siderurgia e mineração, serem grandes consumidoras de gás. A principal consumidora de gás natural é a indústria do ferro-gusa e do aço (38%), seguido pela mineração e pelletização (16%) e pela indústria do cimento e da cal (11%) [Braga & Almeida, 2014].

Até hoje em Minas Gerais, não existem campos produtores de gás natural. Em 2015 a demanda por energia no Estado alcançou cerca de 36,1 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (toe), sendo que 37% deste montante era representado pelo gás natural, petróleo e derivados [Reis & Siqueira, 2017]

Com base na escassez de distribuição de gás natural, estima-se que há um expressivo potencial para aumento do consumo de gás natural em MG, desde que haja uma infraestrutura adequada de distribuição. Na análise realizada pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) no plano Decenal de Expansão da Malha de Transporte Duto viário – PEMAT 2013-22, existe um gasoduto proposto que atende as necessidades de escoamento do gás da bacia do São Francisco, interligando o norte de Minas Gerais à Belo Horizonte e ao restante da malha [Ramos et al., 2012]. Uma vez que os recursos de gás da Bacia do São Francisco sejam melhor estudados, a construção desse gasoduto pode ser confirmada pelo Ministério das Minas e Energia (MME) [Braga & Almeida 2014]. A Fig. 2.1 mostra a malha de gasodutos já existentes em Minas Gerais.

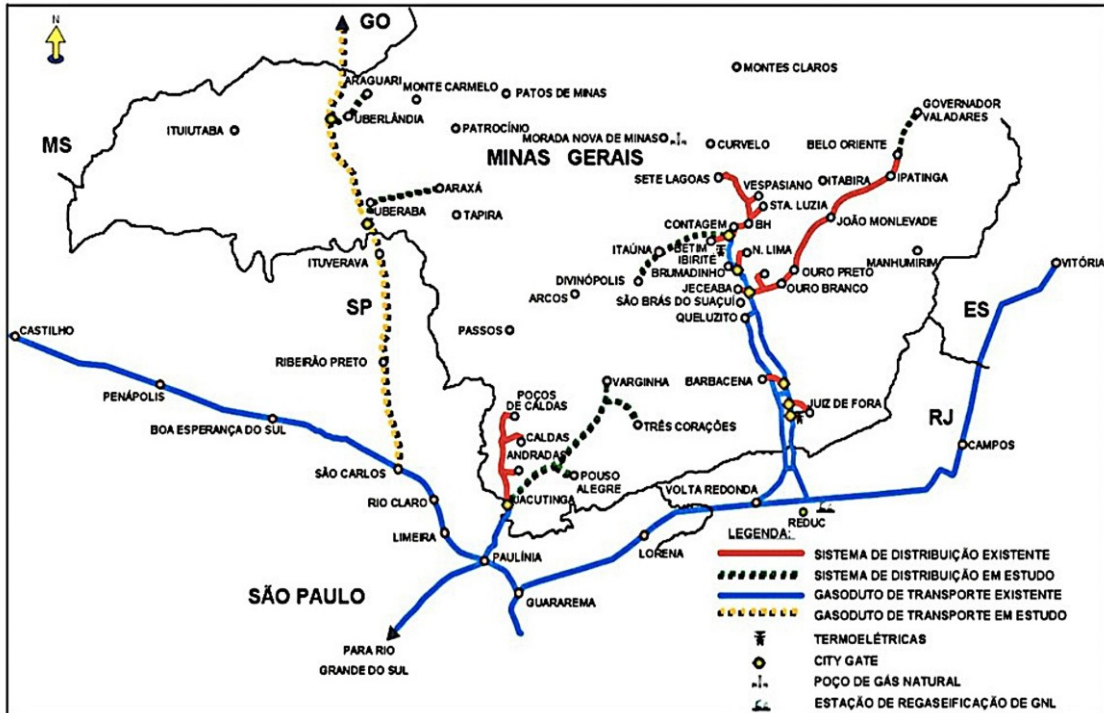


Figura 2.1. Mapa de gasodutos de Minas Gerais (Fonte: EPE [2016])

2.2 Objetivo

O objetivo desse trabalho é investigar a aplicação do método de fraturamento combinado para reservatórios de gás não convencionais em calcários da Formação Sete Lagoas, Grupo Bambuí; incluindo o desenvolvimento de um novo sistema ácido apropriado à utilização do método de fraturamento combinado.

2.2.1 Objetivos Específicos

- Análises de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de força atômica das fácies carbonáticas da porção superior da Formação Sete Lagoas.
- Análises química e mineralógica das amostras coletadas.
- Testes de nanoindentação e de incorporação de propante.
- Formulação e testes preliminares para um sistema ácido original adequado ao método de fraturamento combinado.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.0.1 Formação Sete Lagoas e suas Fácies

As amostras utilizadas nesse estudo são provenientes das formações Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré, pertencentes ao Grupo Bambuí que, por sua vez, fazem parte do Supergrupo São Francisco. A porção superior da Formação Sete Lagoas é considerada um dos principais reservatórios de gás da Bacia do São Francisco ([Ronan et al., 2020]; [Reis & Suss, 2016]).

Os carbonatos da Formação Sete Lagoas têm idade entre 505 e 610 milhões de anos ([Santos, 2017]; [Pimentel et al., 2001]; [Rodrigues, 2008]) e podem alcançar cerca de 500 metros de espessura ocorrendo numa extensão de mais de 1000 km norte-sul e 500 km Leste-Oeste, abrangendo os Estados de Minas Gerais, Goiás, Bahia e Tocantins [Misi et al., 2007].

As diferentes fácies sedimentares da Formação Sete Lagoas foram agrupadas em nove grupos ou associações de fácies (AF) de acordo com Vieira et al. [2007]:

- AF1: Conglomerado calcário e arenito seixoso com cimento de calcita,
- AF2: Precipitação de calcilulito (tipo de calcário argiloso consolidado),
- AF3: Calcário cristalino,
- AF4: Calcário cristalino e pelito (rocha detrítica com minerais argilosos),
- AF5: Alternância de precipitação carbonática e deposição de pelitos em suspensão,
- AF6: Calcário cristalino (Fácies Cc) e estromatólitos colunares ou *Microbial Boundstone* (Fácies Mb),
- AF7: Calcário cristalino,
- AF8: Siltitos e margas,
- AF9: Arenito.

AF6 é a associação de fácies mais expressiva da formação Sete Lagoas alcançando mais de uma centena de metros de espessura em algumas sessões geológicas. O Calcário microbiano (estromatólito) foi observado em algumas áreas no topo da AF6 e está recoberto por uma espessa sucessão de siltitos e margas (AF8) [Vieira et al., 2007]. Os estromatólitos da AF6 foram identificados como sendo do tipo Gimnosolen [Marchese, 1977] e a sua espessura varia ao longo da toda a extensão da Formação Sete Lagoas [Lima, 2011].

As amostras utilizadas neste trabalho pertencem à associação de fácies AF6 (Fácies Cc - calcário cristalino e Fácies Mb - estromatólito) e à Formação Lagoa do Jacaré. A amostra Cc da AF6 foi cedida pela mina da Lapa Vermelha na cidade de Pedro Leopoldo nas coordenadas 19°36'27.12"S e 43°59'37.65"W enquanto a amostra Mb da AF6 foi obtida em afloramento rochoso no km 471 da BR-040 com as coordenadas 19°28'30.23"S e 44°17'30.57"W. Por último amostra de siltito da Formação Lagoa do Jacaré foi cedida pela Mineração Sete Lagoas nas coordenadas 19°16'42.98"S e 44°2'42.64"W .

3.0.2 Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Inorgânico e Carbono Elementar (Grafítico)

O valor de carbono orgânico total (COT) em amostras de calcário pode ser usado como indicativo para reservatórios de óleo e gás. O COT é obtido utilizando um aparelho conhecido como analisador LECO que realiza análise de infra-vermelho para medir o dióxido de carbono resultante da combustão direta do carbono orgânico presente na amostra.

Inicialmente as amostras de rocha são secadas, pesadas e tratadas quimicamente (dissolução em HCl) para remoção e determinação do conteúdo de carbono inorgânico.

Em seguida o carbono orgânico é determinado a partir da queima das amostras com excesso de oxigênio (calcinação a 400°C) permitindo a formação de dióxido de carbono a partir do carbono orgânico (livre) presente na amostra. A quantidade de dióxido de carbono produzido na combustão é diretamente proporcional a quantidade de carbono orgânico ou COT da rocha. O valor de COT medido pelo método de LECO não inclui a medida de hidrocarbonetos livres presentes na amostra. Os hidrocarbonetos livres seriam volatilizados no processo de secagem após o tratamento ácido para remoção dos minerais carbonáticos [Schumacher, 1999].

O carbono residual do processo de calcinação a 400°C é o carbono grafítico ou elementar.

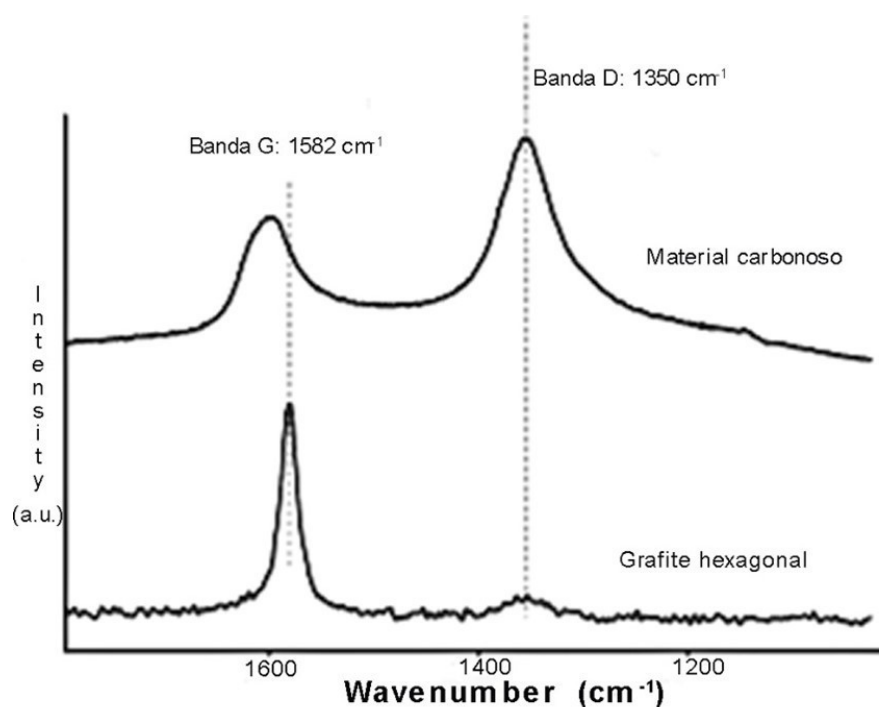


Figura 3.1. Espectro Raman primário para querogênio. Modificado de Marshall et al. [2010]

3.0.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman que utiliza o modo vibracional das moléculas para identificar diversos tipos de substâncias pode ser usada para confirmar qualitativamente os resultados obtidos com o analisador LECO.

De uma maneira mais específica, a espectroscopia Raman é utilizada para investigar o querogênio originado em diferentes tipos de ambientes. O querogênio é definido como a matéria orgânica dispersa proveniente de rochas sedimentares ou metassedimentares ou ainda como a parte insolúvel da matéria orgânica contida nas rochas. O querogênio também é conhecido por ser capaz de produzir volumes significantes de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos durante a evolução dos sedimentos.

O espectro Raman primário do querogênio consiste de dois picos principais conhecidos como bandas G e D. A banda G se refere ao grafite e aparece em, aproximadamente, 1600 cm^{-1} e a banda D se refere a desordem dos átomos de querogênio e aparece por volta de 1350 cm^{-1} . O espectro secundário é formado por bandas menos intensas a partir de 2450 cm^{-1} (Fig. 3.1) [Marshall et al., 2010].

Um parâmetro comumente utilizado para se estimar o grau de organização da matéria orgânica é a razão entre as intensidades dos picos G e D (IG/ID) [Marshall &

Olcott Marshall, 2013].

3.0.4 Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica utilizada para caracterizar as propriedades mecânicas de diferentes materiais tais como ligas metálicas, polímeros, e materiais cimentícios [Liu et al., 2018].

Com o início da extração de gás dos depósitos não convencionais (gás de xisto ou *shale gas*) nos Estados Unidos, a nanoindentação também começou a ser usada para estudar as propriedades mecânicas do xisto com o objetivo de otimizar os projetos de fraturamento hidráulico [Kumar et al., 2012].

A base teórica da nanoindentação foi estabelecida por Oliver & Pharr [1992]. Em geral, os testes de nanoindentação podem ser realizados por variação constante de carga (Modo CLR: *Constant Loading Rate*), ou por variação constante de deformação (Modo CSR: *Constant Strain Rate*). A maioria dos experimentos de nanoindentação para estudo das propriedades mecânicas de rochas são realizados no modo CLR, onde a carga máxima do experimento precisa ser pré-determinada e profundidades maiores de nanoindentação indicam propriedades mecânicas inferiores [Shi et al., 2020].

A Fig.3.2 ilustra o processo de nanoindentação. A profundidade de indentação (h_{max}) na Eq.(3.1) corresponde à soma da profundidade de deflexão superficial (no perímetro de contato) (h_s) com a profundidade de contato (h_c).

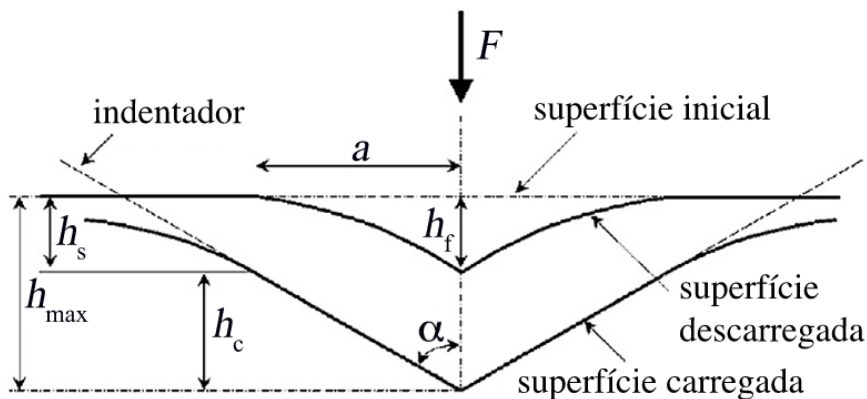


Figura 3.2. Seção esquemática mostrando o processo de nanoindentação. Modificado de Oliver & Pharr [1992].

$$h_{max} = h_s + h_c \quad (3.1)$$

A Fig. 3.3 ilustra a curva de carga vs. profundidade de indentação que consiste de três estágios: carga, contenção (*holding*) e descarga. O estágio de carga é uma combinação das deformações elástica e plástica e o estágio de descarga consiste somente de deformação elástica.

O estágio de contenção, também chamado de deslocamento com carga constante (*creep displacement*) [Li et al., 2019], é usado para o estudo do comportamento da superfície do material em função do tempo [Liu et al., 2018].

O estágio de descarga é usado para cálculo do módulo de Young (E) conforme a Eq.(3.2):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.2)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson da amostra, E_i e ν_i são respectivamente o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do indentedor diamantado (Para um indentedor Berkovith, $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0.07$).

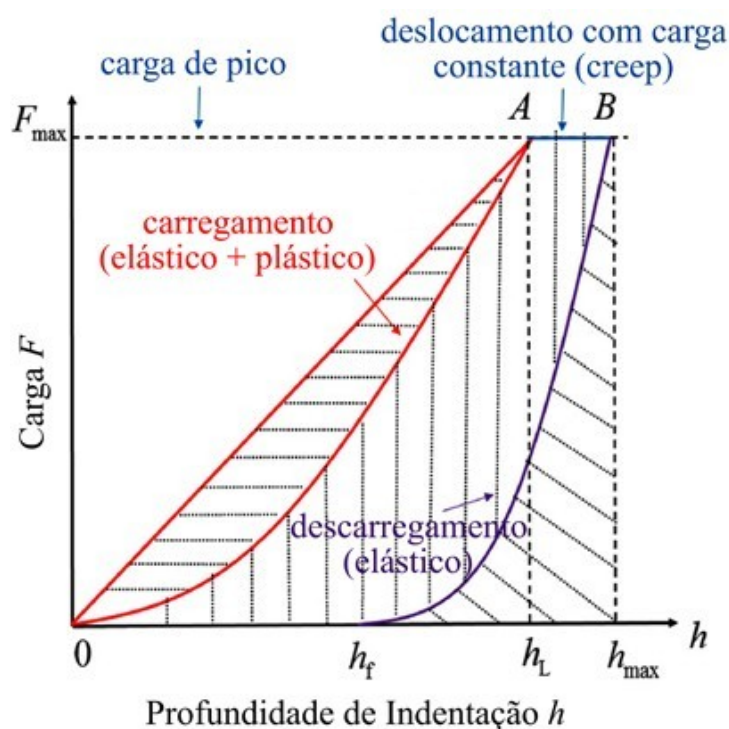


Figura 3.3. Curva de Carga vs. Profundidade em um ensaio de nanoindentação (Modificado de Shi et al. [2020]).

É importante notar que o resultado do módulo de Young (E) calculado pela Eq.(3.2) não é fortemente influenciado pela imprecisão ou pela falta de exatidão no valor

do coeficiente de Poisson (ν). Um erro grande na estimação de ν causa apenas um pequeno erro em E. Isso porque o coeficiente de Poisson, considerando comportamento elástico, é tipicamente um número entre 0.0 e 0.5, e então o valor $1-\nu^2$ na Eq.(3.2) fica limitado entre 1.00 e 0.75. O erro estatístico ao se realizar medidas de ν normalmente é muito superior ao erro cometido quando se escolhe um coeficiente de Poisson inexato. Dessa maneira, o valor do coeficiente de Poisson para cálculo do módulo de elasticidade geralmente é retirado da literatura científica para tipos similares de materiais; e para calcário o valor encontrado na literatura é aproximadamente 0.300.

O módulo de Young reduzido (E_r) na Eq.(3.2) pode ser calculado a partir da Eq. 3.3):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (3.3)$$

onde β é uma constante dependente da geometria do indentador, e A_c é a área de contato fornecida pela Eq. (3.4.):

$$A_c = 24,5h_c^2 \quad (3.4)$$

onde h_c é a profundidade de contato definida pela Eq. (3.5.):

$$h_c = h_{max} - 0,75 \times \frac{F_{max}}{S} \quad (3.5)$$

onde h_{max} é a profundidade de indentacao máxima e S é a rigidez de contato. A rigidez de contato S, mostrada a Eq. (3.6.), é calculada pela inclinação da porção superior da curva de descarga (h_{max}):

$$S = \frac{dF}{dh} / h_{max} \quad (3.6)$$

onde F é a carga de nanoindentação.

Finalmente, a dureza H é fornecida pela Eq. (3.7.):

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} / h_{max} \quad (3.7)$$

onde F_{max} é a carga máxima e A_c é a área projetada do indentador.

A Fig. 3.4 mostra as curvas de nanoindentação típicas para os polimorfos de carbonato de cálcio.

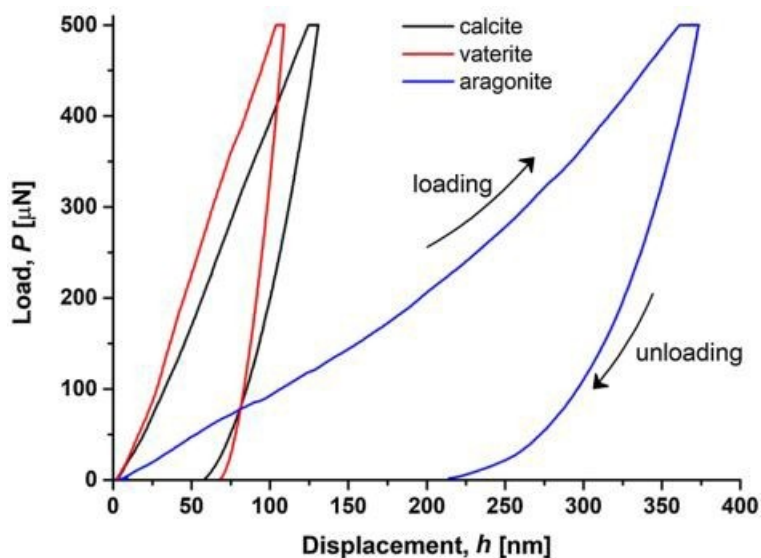


Figura 3.4. Nanoindentação dos polimorfos de carbonato de cálcio. Adaptado de [Sevcík et al., 2018]

3.0.5 Incorporação de Propante (*Proppant Embedment*)

A incorporação de propante é a principal preocupação relacionada ao método de fraturamento combinado por se acreditar que o ácido causa o aparecimento de neocamadas frágeis nas superfícies da fratura hidráulica.

Em geral, a incorporação do propante na rocha é responsável pela maior parte da redução da abertura e, conseqüentemente, da condutividade da fratura. A compactação do pacote de propantes no interior da fratura, também contribui para a redução da condutividade, mas em uma escala secundária [Gao et al., 2013].

Os fatores que influenciam a incorporação dos grãos de propante nas paredes da fratura estão relacionados diretamente às características da formação geológica (conteúdo de argila, carbono orgânico total - COT, porosidade da formação, conteúdo de carbonato e de sílica) e características do propante (tipo de propante, tamanho, distribuição granulométrica do propante, concentração e número de camadas) [Bandara et al., 2019].

A condutividade da fratura mede a capacidade da mesma em conduzir o óleo ou o gás da formação geológica para o poço, e é definida pela Eq. (3.8):

$$F_c = k_f \times w_f \quad (3.8)$$

onde F_c é a condutividade da fratura, K_f é a permeabilidade do pacote de propantes

w_f é a abertura da fratura.

A permeabilidade do pacote de propantes pode ser calculada pela equação empírica de Carman-Kozeny, Eq.(3.9), amplamente utilizada para prever a permeabilidade de arranjos aleatórios de esferas [Sanematsu et al., 2015]:

$$k_f = \frac{d_p^2 \phi^3}{180(1 - \phi)^2} \quad (3.9)$$

onde d_p é a mediana do tamanho dos grãos de propante e ϕ é a porosidade do pacote de propantes que pode ser calculada pela Eq.(3.10):

$$\Phi = \frac{V_p}{V_b} = 1 - \frac{V_s}{V_b} \quad (3.10)$$

onde V_p é o volume de vazios entre os grãos de propante, V_s é o volume dos grãos de propante, e V_b (Eq. (3.11)) é o volume total dos grãos de propante mais o volume de vazios (bulk volume) [Neto et al., 2015].

$$V_b = V_p + V_s \quad (3.11)$$

Existem vários modelos numéricos e analíticos que tentam prever a incorporação de propantes na rocha e a redução da condutividade da fratura. Alguns desses modelos mais conhecidos estão relacionados na Tabela 3.1.

Modelo	Deformação da Rocha	Deformação do Propante	Distribuição não uniforme do propante	Tipo
Guo et al. [2012]	X			Analítico
Khanna et al. [2012]	X		X	Numérico
Neto et al. [2015]	X	X		Semi-analítico
Li et al. [2015]	X	X		Analítico
Guo et al. [2017]	X	X	X	Analítico

Tabela 3.1: Modelos Matemáticos de Incorporação de Propante.

O modelo analítico proposto por Guo et al. [2012] considera tanto a deformação elástica (instantânea) como a deformação ao longo do tempo submetida à uma carga constante, conhecida também como fluência (*creep*). Esse modelo assume que os grãos de propante estejam bem empacotados (arranjados de maneira a ocupar o menor volume possível) e que os grãos de propante são indeformáveis.

De acordo com Guo et al. [2012], o grão de propante, num primeiro estágio é incorporado instantaneamente à uma certa profundidade na rocha seguindo a teoria da elasticidade e em seguida, num segundo estágio (fluência), o propante continua a ser

incorporado na rocha de maneira lenta e constante ao longo do tempo obedecendo a teoria da visco-elasticidade.

A profundidade total de incorporação $H(t)$, Eq.(3.12.), pode ser dividida em H_1 , Eq.(3.13.), que descreve a deformação elástica e instantânea, e H_2 , Eq.(3.14), que descreve a deformação visco-elástica e gradual ao longo do tempo.

$$H(t) = H_1 + H_2(t) \quad (3.12)$$

$$H_1 = \frac{2P_c(1 - \nu^2)a}{E} \quad (3.13)$$

$$H_2(t) = \frac{P_c a}{2} \left[\frac{t}{\eta_2} - \frac{(1 - 2\nu)^2}{E} \left(e^{-\frac{E}{3\eta_2} t} - 1 \right) \right] \quad (3.14)$$

onde P_c é a pressão de fechamento da fratura em MPa, η_2 é o coeficiente de cisalhamento visco-elástico do segundo estágio de incorporação em MPa, ν é o coeficiente de Poisson, E é o módulo de elasticidade em MPa, e a é o raio equivalente em mm da área total de contato entre o propante e a rocha.

3.0.6 Emulsão Ácida (*Water/Water* - **W/W**)

Em fraturamento combinado, o ácido deve manter o seu poder de dissolução até chegar ao sistema de microfraturas, além da rede de fraturamento principal, maximizando o volume estimulado do reservatório. Então, é importante que o sistema ácido tenha uma baixa velocidade de reação.

Os sistemas ácidos que possuem as menores velocidades de reação são os ácidos emulsificados. Os ácidos emulsificados usados atualmente em estimulação são emulsões do tipo *Water/Oil* - *W/O*, onde a fase externa da emulsão é o óleo diesel ou algum solvente orgânico, o que restringe a utilização dessas emulsões ácidas em áreas ambientalmente sensíveis, ou países com leis ambientais restritivas.

Esse trabalho então propõe um novo sistema de ácido emulsificado, que não contenha óleo ou solventes orgânicos, baseado em sistemas aquosos bifásicos.

3.0.6.1 Sistemas Aquosos Bifásicos

Um sistema aquoso bifásico (ou *Aqueous Biphasic System* - *ABS*) é um sistema ternário formado de água e mais dois compostos solúveis em água. Esse tipo de sistema é produzido quando combinações de solutos hidrosolúveis apresentam incompatibilidade em solução aquosa acima de concentrações críticas. [Rito-Palomares, 2004].

ABSs são sistemas com características únicas de tal modo que cada fase contém mais de 80% de água em concentração molar, e mesmo assim as duas fases aquosas do sistema são imiscíveis, com propriedades distintas daquelas observadas em sistemas água-óleo tradicionais (Chao & Shum [2020]; Zaslavsky et al. [2016])

Em 1896, Martinus Beijerinck observou pela primeira vez a formação de um ABS depois de dissolver amido concentrado e gelatina em água que se separaram em duas fases imiscíveis [Walter, 2012].

Posteriormente, em 1958, ABSs foram redescobertos por Per-Ake Albertsson que utilizou esse tipo e sistema para concentrar e isolar diferentes tipos de materiais [Albertsson, 1958].

Assim como água e óleo, as duas fases aquosas imiscíveis do ABS apresentam também uma tensão interfacial inerente. Contudo, em contraste com os sistemas formados por água e óleo, a tensão interfacial dos sistemas aquosos bifásicos é extremamente baixa [Chao & Shum, 2020], variando entre 0,01 mN/m e 1 mN/m, o que é várias ordens de magnitude menor do que sistemas convencionais água-óleo. (Chao & Shum [2020]; Shahid et al. [2017]; Song et al. [2013]).

3.0.6.2 A Curva Binodal do Sistema Aquoso Bifásico

Para sistemas aquosos bifásicos, a curva binodal (Fig. 3.5) divide a região bifásica (acima da curva) da região monofásica (abaixo da curva [Sinha et al., 2000]).

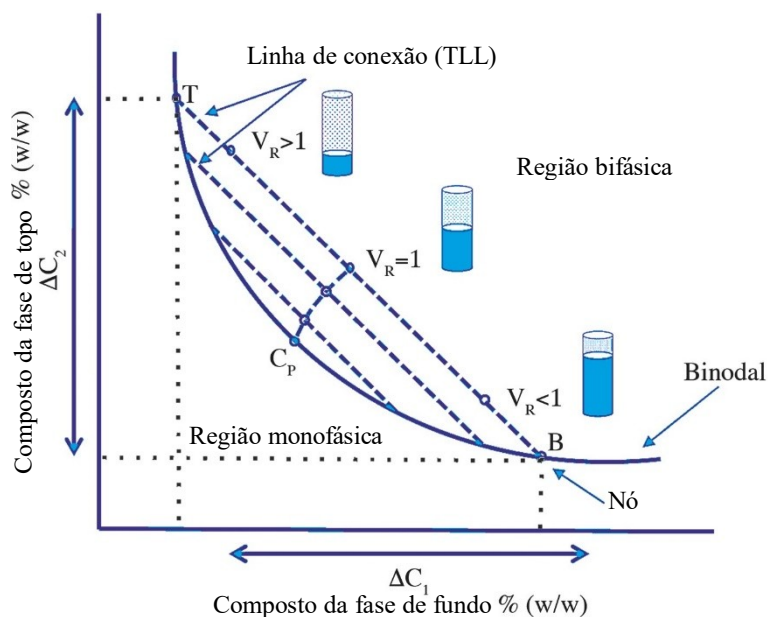


Figura 3.5. Diagrama de fase do sistema aquoso bifásico, modificado a partir de Mayolo-Deloisa et al. [2017].

Por convenção, as concentrações do componente da fase de topo são representadas no eixo das ordenadas e as concentrações do componente da fase de fundo são representadas no eixo das abscissas. T é a composição da fase de topo and B e a composição da fase de fundo e a linha que une os nós, T-B, é conhecida por *tie-line* (TL). [Albertsson, 1970].

Ao longo de uma mesma linha de conexão (TL), o sistema ABS tem concentrações constantes das fases de topo e fundo, mas a razão entre os volumes das fases de topo e fundo (V_R) varia de acordo com a composição global do sistema [Kaul, 2000].

O comprimento da linha de conexão (*Tie Line Length* - TLL) é calculado pela Eq.3.15:

$$TLL = \sqrt{\Delta C_1^2 + \Delta C_2^2} \quad (3.15)$$

onde ΔC_1^2 e ΔC_2^2 são as diferenças absolutas de concentração dos solutos, das fases de topo e de fundo.

As linhas de conexão são normalmente paralelas e, a medida que elas diminuem, se aproximam de um ponto crítico (C_P) onde $TLL=0$. Em C_P a composição e o volume de ambas as fases são praticamente iguais. (Friberg [1995]; Zaslavsky et al. [2016]).

A razão de volumes (V_R) (Eq.3.16) é definida como a relação entre o volume da fase de topo (V_T) e o volume da fase de fundo (V_B) [Benavides Lozano et al., 2011].

$$V_R = \frac{V_T}{V_B} \quad (3.16)$$

Tradicionalmente, as curvas binodais são contruídas utilizando-se um método conhecido como ponto de nuvem. Nesse método, um estoque de soluções concentradas é adicionada gota a gota, uma a outra, até a observação visual de uma solução turva quando a ocorre a imiscibilidade das duas fases; nesse ponto de nuvem, a turbidez da amostra indica a formação de duas fases distintas. A partir daí, a composição da mistura pode ser calculada pela quantificação do peso de todos os componentes adicionados [Kaul, 2000].

3.0.6.3 Sistemas Aquosos Bifásicos (*Water/Water* - W/W) à Base de Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (ILs) são sais orgânicos de baixa temperatura de fusão que são compostos de cátions orgânicos e ânions que podem ser orgânicos ou inorgânicos [Pabby & Sastre, 2019].

Líquidos iônicos são uma alternativa viável para solventes orgânicos voláteis devido a pressão de vapor desprezível e ampla habilidade de solvatação. Outras propriedades atraentes incluem elevada estabilidade térmica e o fato de serem recicláveis e não serem inflamáveis (Oppermann et al. [2011]; Plechkova & Seddon [2008]; Rogers & Seddon [2003]; Schaeffer et al. [2019]; Wasserscheid & Keim [2000]).

Sistemas aquosos bifásicos baseados em líquidos iônicos foram propostos pela primeira vez por Huddleston et al. [1998]. Posteriormente, Louros et al. [2010] descobriram que líquidos iônicos à base de fosfônio são mais promissores que outras classes de líquidos iônicos na formação de sistemas aquosos bifásicos, menos tóxicos e mais biodegradáveis que seus pares hidrofóbicos [Schaeffer et al., 2018].

Vale a pena ressaltar que líquidos iônicos à base de fosfônio, como por exemplo cloreto de tributil tetradecil fosfônio [P44414]Cl, são também surfactantes promissores para redução das forças capilares que aprisionam gotículas de óleo nos poros de reservatórios de petróleo (Blesic et al. [2010]; Rodriguez-Palmeiro et al. [2017]) e também são usados como bactericidas em géis à base de goma guar para fraturamento hidráulico convencional (Alali & Bentivegna [2019]; Ferrar et al. [2021]).

3.0.6.4 Sistema Aquoso Bifásico Ácido

O sistema aquoso bifásico ácido foi relatado pela primeira vez por Gras et al. [2017] que apresentaram um sistema aquoso bifásico contendo uma quantidade elevada

de ácido clorídrico (HCl), cloreto de tributil tetradecil fosfônio [P44414]Cl, conhecido também como TTPC, e água.

A Fig.3.6 mostra que o sistema aquoso bifásico ácido composto de [P44414]Cl, água e HCl, apresenta um comportamento termo-sensível, onde região bifásica do sistema HCl / [P44414]Cl / H₂O é favorecida pelo aumento de temperatura. Ou seja, quanto mais alta é a temperatura, menor é a quantidade de HCl necessária para se produzir um sistema aquoso bifásico. Em concentrações de HCl acima de 20%, a região monofásica se contrai rapidamente, tornando-se totalmente bifásica à temperatura ambiente [Schaeffer et al., 2019].

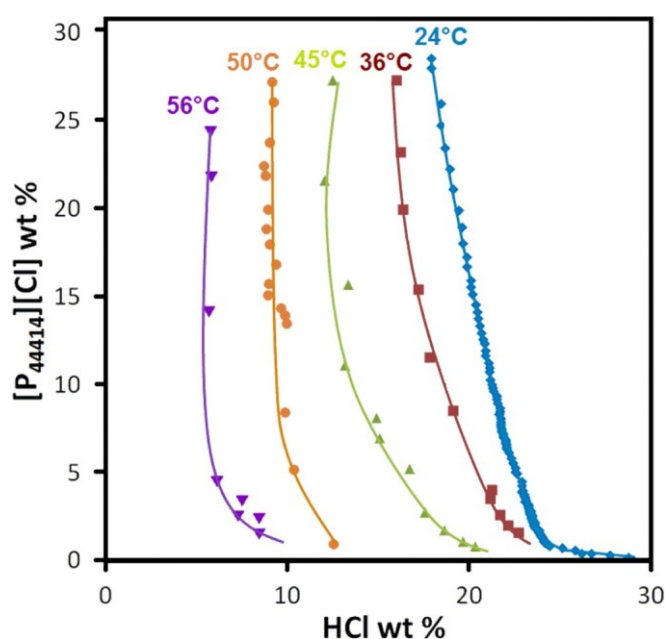


Figura 3.6. Curva binodal para o sistema [P44414]Cl-HCl-H₂O em várias temperaturas. Adaptado de Gras et al. [2017]

3.0.6.5 Emulsão de Sistema Aquoso Bifásico (*Water/Water - W/W*)

Emulsões de sistema aquoso bifásico ou emulsões W/W podem ser preparadas pela aplicação de agitação mecânica em sistemas aquosos bifásicos.

A estabilidade de emulsões W/W é difícil de ser alcançada em geral. O desafio de estabilizar as gotículas de emulsões W/W é proveniente de duas propriedades fundamentais relacionadas a interface W/W: (i) espessura elevada, e (ii) tensão interfacial muito baixa [Esquena, 2016], geralmente inferior a 10⁻²mN/m (Buzza et al. [2013]; Vis et al. [2015b]; Vis et al. [2015c]).

A espessura da interface W/W é calculada teoricamente em torno de algumas

dezenas de nanômetros. Portanto, uma molécula de surfactante com um comprimento típico de alguns nanômetros, que é larga o bastante para se acomodar na interface O/W ou W/O, pode não se acomodar numa interface espessa do tipo W/W. Essa dificuldade de acomodação na interface W/W pode explicar porque moléculas pequenas não conseguem estabilizar gotículas de emulsões W/W [Yao et al., 2018].

Porém, surfactantes macromoleculares ou partículas coloidais que consigam se acomodar na interface W/W podem formar uma membrana compacta com potencial para estabilizar as gotículas da emulsão W/W [Esquena, 2016].

Um histórico dos trabalhos que foram publicados na literatura científica abordando a estabilização de emulsões W/W englobam:

- Poortinga [2008] relatou os primeiros casos de que emulsões W/W estabilizadas pela adsorção de partículas sólidas na interface água-água.

- Firoozmand et al. [2009] publicaram que partículas de latex na interface W/W possibilitam a preparação de emulsões do tipo Pickering em sistemas W/W. Emulsões do tipo Pickering são estabilizadas por partículas sólidas ao invés de um agente emulsificante ou tensoativo.

- Hanazawa & Murray [2013] relataram que gotículas do tipo O/W podem aumentar a estabilidade de emulsões W/W, por meio da adsorção na interface água-água, agindo como estabilizadores do tipo Pickering em sistemas W/W.

- Hanazawa & Murray [2014] relataram que a adição de uma pequena fração (até 3% em massa) de pequenas gotículas de óleo parece ter a capacidade de inibir significativamente a separação de fases das misturas W/W.

- Murray & Phisarnchananan [2014] comprovaram a estabilidade de emulsões W/W na presença de nanopartículas de sílica em concentração de 1,0% em massa.

- Vis et al. [2015a] relataram que nanoplacas de Gibbsita conseguem estabilizar de emulsões W/W do tipo Pickering.

- Peddireddy et al. [2016] demonstraram que nanobastões hidrofílicos, como por exemplo nanocristais de celulose, podem estabilizar eficientemente emulsões água-água.

3.0.6.6 Emulsão Estruturada de Sistema Aquoso Bifásico

Qualquer emulsão, incluindo as emulsões do tipo W/W, pode ser estruturada (ou viscosificada) para atender à diversas finalidades, como por exemplo transportar material particulado (propante) ou retardar a taxa de liberação de um agente químico presente na fase interna da emulsão (HCl por exemplo).

Para que um sistema ácido consiga estimular grandes volumes do reservatório, a sua velocidade de reação deve ser controlada, caso contrário a capacidade de dissolução do ácido termina quase que instantaneamente, assim que o ácido entra em contato com as rochas do reservatório.

Os ácidos emulsificados são os sistemas com menor velocidade de reação, comparados a outros sistemas ácidos, porque neles a velocidade de reação é uma função da mobilidade das gotículas de ácido dentro da fase externa e não da mobilidade dos íons H^+ , como é explicado por Buijse & van Domelen [1998].

A estruturação, ou aumento da viscosidade, das emulsões ácidas permite reduzir ainda mais a velocidade de reação dos ácidos emulsificados [Beauterbaugh et al., 2014], através da redução da mobilidade das gotículas de ácido dentro da fase externa da emulsão.

Os géis são os sistemas usados para a estruturação das emulsões e usualmente são compostos de um componente líquido (polar ou apolar), que age como um solvente, e um componente sólido que age como agente gelificante.

Quando o solvente líquido é polar, o gel é chamado de hidrogel; e quando o solvente líquido é apolar, o gel é chamado de organogel. Hidrogéis podem ser definidos como sistemas gelatinosos nos quais um agente gelificante hidrofílico forma uma cadeia tridimensional que aprisiona a fase aquosa polar.

Baseado nas estruturas 3-D formadas pelos gelificantes, os géis podem ser classificados em duas categorias: (i) géis poliméricos formados por moléculas de polímeros ou (ii) géis particulados formados pela agregação de partículas coloidais.

Emulgel ou gel-emulsão é uma emulsão onde a fase externa ou contínua da emulsão é estruturada. Nos bigéis, ambas as fases, externa e interna, são estruturadas [Shakeel et al., 2018].

Estrutura gel lamelar, conhecida em inglês como *Lamellar Gel Network* (LGN), é uma forma coloidal multifásica de gel particulado [Iwata, 2017]. LGNs normalmente exibem comportamento elástico quando submetidos à pequenas deformações [Datta et al., 2020] e são comumente utilizadas para dar um aspecto cremoso para as emulsões [Colafemmina et al., 2020].

Álcoois de cadeia longa, como álcool cetoestearílico, são geralmente combinados

em solução aquosa com surfactantes de amônio quaternário, como o CTAC, para formar um sistema ternário, surfatante/álcool graxo/água, que é a base do LGN.

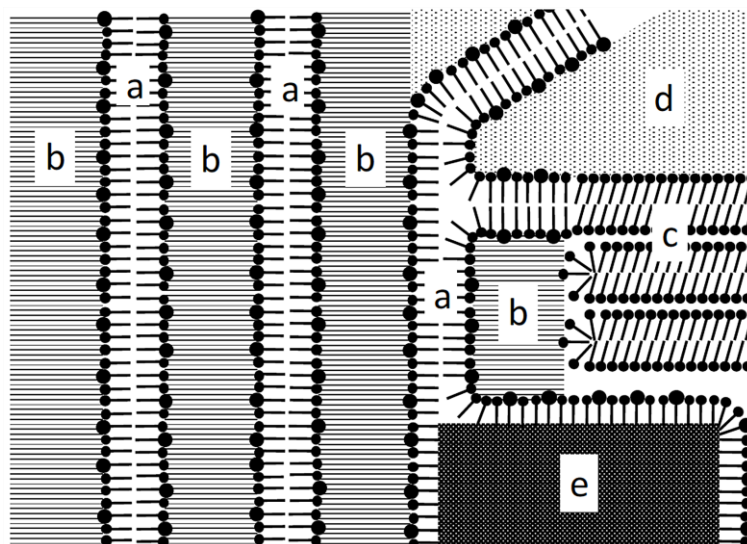


Figura 3.7. Estrutura gel lamelar (LGN): a) α -gel composto de álcool cetoes-tearílico e surfatante, b) água interlamelar, a+b) fase gel lamelar (L_{β}), c) fase cristalina hidratada de álcool cetoes-tearílico, d) fase aquosa, e) fase óleo emulsificada. Extraído de Iwata [2017]

O álcool cetoes-tearílico, formado por álcool cetílico (C16OH) e álcool estearílico (C18OH), é um composto anfifílico de elevado índice HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) e relativamente barato. Em concentrações elevadas, as moléculas anfifílicas espontaneamente se agrupam em micelas ou vesículas. Em concentrações ainda mais elevadas e estabilizadas por um surfatante (e.g. CTAC), as moléculas anfifílicas se agrupam em extensas folhas separadas por água, formando camadas duplas, que são as unidades da estrutura gel lamelar (LGN) (de Oliveira et al. [2020]; Iwata [2017]), como mostrado na Fig. 3.7.

O CTAC é um surfatante catiônico que possui uma série de vantagens tais como baixa corrosividade e baixa toxicidade [Jiang et al., 2019]. Curiosamente, o CTAC também é utilizado como agente redutor de fricção em soluções aquosas. Ou seja, quando o CTAC é adicionado em solução aquosa acontece uma clara transição de regime turbulento para regime laminar [Nesyn et al., 2018]. Além disso, como já mencionado anteriormente, o CTAC é capaz de alterar a molhabilidade do carbonato de cálcio ajudando a reduzir a velocidade de reação com ácido clorídrico [Shen et al., 2021], da mesma maneira como faz o nonilfenol, um conhecido agente modificador de molhabilidade [Rodrigues et al., 2021].

A Fig. 3.8 compara testes de *coreflow* entre ácidos emulsificados (W/O) não viscosificados e viscosificados realizados em um mesmo tipo de calcário. O teste no topo da figura teve duração de 15 min, enquanto o teste do meio teve duração de 65 min, ambos com ácido emulsificado (W/O) normal, ou seja, não viscosificado ou não estruturado. O teste na parte inferior da Fig. 3.8 teve duração de 65 min com ácido emulsificado viscosificado ou estruturado. A vazão em todos os testes foi 5 mL/min com uma temperatura de 80°C, as dimensões dos corpos de prova são 5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, e o fluxo do ácido ocorreu da esquerda para direita.

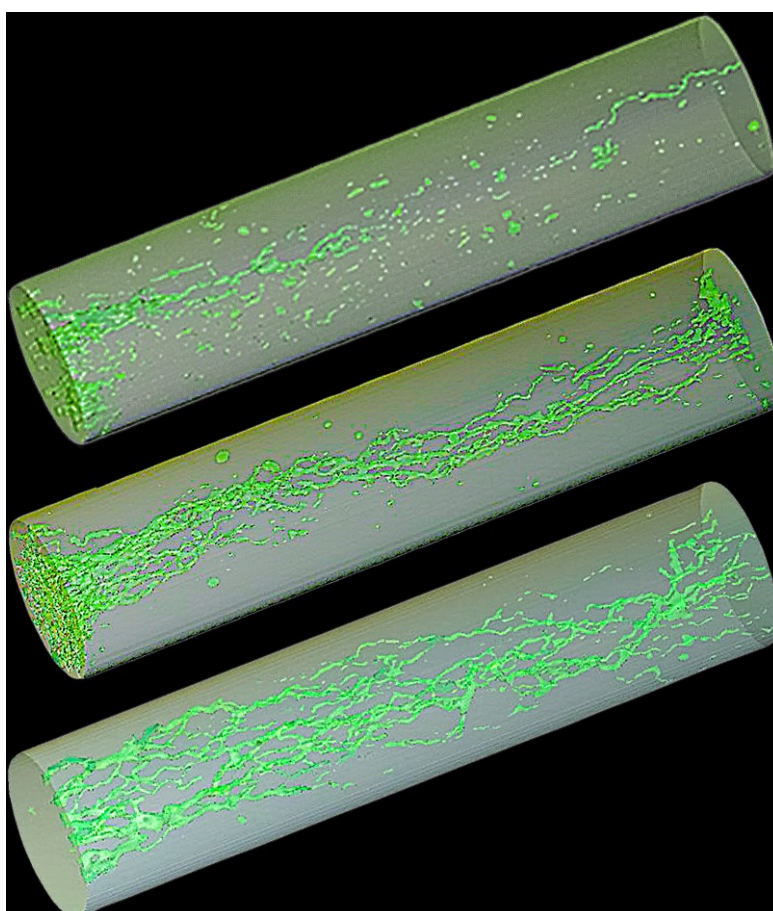


Figura 3.8. Testes de *core flow* com ácido emulsificado (W/O) (em cima 15 min e no meio 65 min de duração do teste com vazão constante) e ácido emulsificado (W/O) viscosificado (em baixo - 65 min de duração do teste com a mesma vazão dos testes anteriores). Extraído de Beauterbaugh et al. [2014].

Pode-se observar claramente na Fig. 3.8 que no caso do ácido emulsificado e viscosificado a ação do ácido ocorre muito mais internamente no corpo da amostra do que na face esquerda onde ocorre a injeção do ácido. Isso não acontece nos outros dois casos que utilizam ácido somente emulsificado. Percebe-se que o ácido emulsificado e

viscosificado tem uma velocidade de reação ainda mais baixa do que o esperado para ácidos emulsificados e não se gasta logo no início do processo de injeção no calcário. Ele consegue manter o seu poder de dissolução por muito mais tempo e por maiores distâncias aumentando assim o volume estimulado do reservatório.

Isso pode ser melhor observado na Fig. 3.9, adaptada de Beauterbaugh et al. [2014], que quantifica, utilizando técnicas de CT Scan, e extrapola os volumes dissolvidos de calcário ao longo dos corpos de prova da Fig. 7.

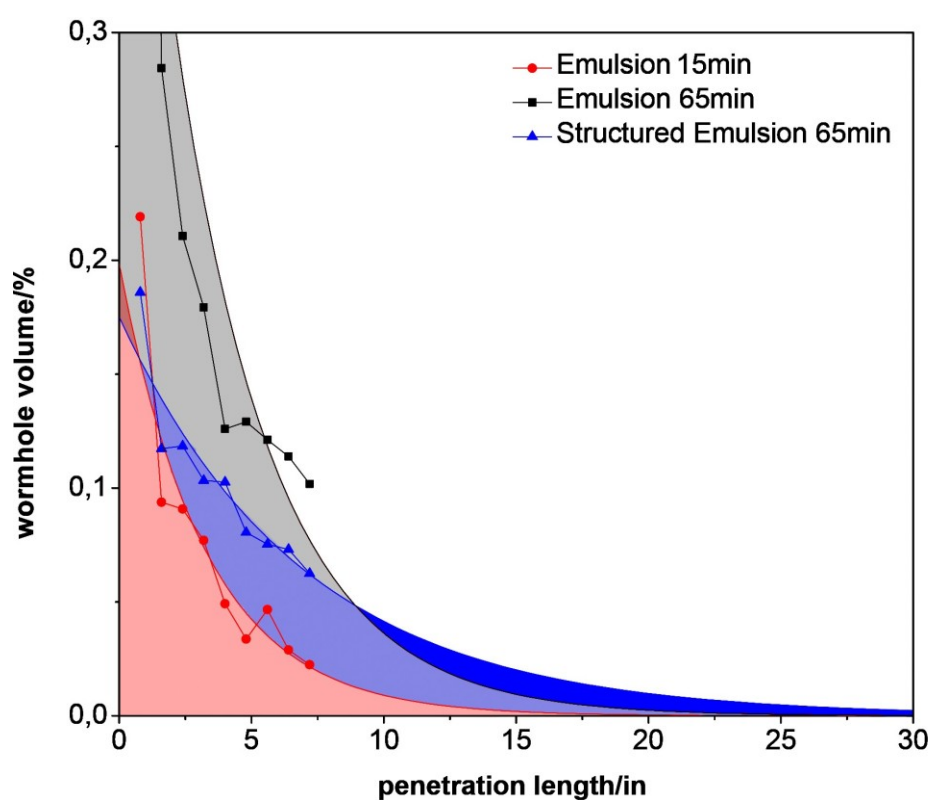


Figura 3.9. Volumes dissolvidos ao longo dos corpos de prova mostrados na Fig. 3.8

A extrapolação dos volumes dissolvidos de calcário na Fig. 3.9, com uma função exponencial decrescente [Ali & Ziauddin, 2020], mostra claramente o maior poder de penetração das emulsões viscosificadas (linha azul).

Uma outra vantagem da viscosificação ou estruturação de uma emulsão, é possibilitar que ela se torne um eficiente meio transportador de propantes; o que é especialmente útil no caso de um fraturamento simultâneo com ácido e propante.

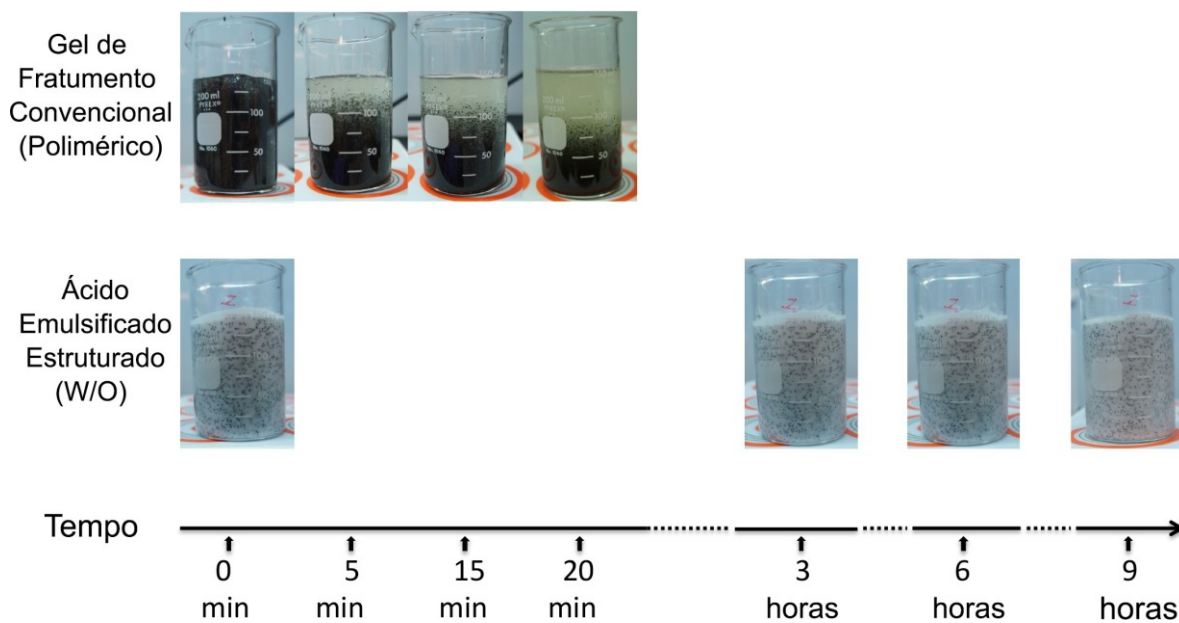


Figura 3.10. Testes de sedimentação de propante comparativos utilizando-se bauxita 20/40 em gel de fraturamento convencional (em cima) e emulsão ácida (W/O) estruturada (em baixo). Foto extraída de Li et al. [2013]

A Fig. 3.10 extraída de [Li et al., 2013] compara a capacidade de sustentação de propante entre um gel de fraturamento comum à base de goma guar ativado com íons borato e uma emulsão ácida (W/O) estruturada com um polímero solúvel em óleo (a mesma emulsão ácida utilizada nos testes de *coreflow* da Fig. 3.8). É claramente perceptível que a capacidade de sustentação de propante em uma emulsão estruturada pode ser superior a um gel de fraturamento convencional.

Capítulo 4

Métodos e Materiais

O calcário cristalino e o calcário microbiano, da AF6 da Formação Sete Lagoas, juntamente com o siltito da Formação Lagoa do Jacaré foram selecionados para o estudo das neo-camadas resultantes do processo de acidificação. As amostras (acidificadas e também não acidificadas) foram caracterizadas por técnicas microscópicas, testes de nanoindentação e testes de incorporação de propante.

Para o desenvolvimento da emulsão ácida W/W foi utilizado ácido clorídrico (HCL) na fase interna e cloreto de tributil tetradecil fosfônio [P44414]Cl na fase externa da emulsão. A emulsão foi caracterizada por testes de imiscibilidade e análise em microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

4.1 Caracterização Microscópica e Nanoindentação

Para a caracterização das amostras de calcário e siltito por meio de microscopia e nanoindentação foram preparadas lâminas delgadas e seções polidas conforme descrito abaixo.

4.1.1 Preparação das Amostras Acidificadas para Caracterização Microscópica e Testes de Nanoindentação

Os corpos de prova para acidificação foram extraídos dos blocos de calcário provenientes da Formação Sete Lagoas, e siltito da Formação Lagoa do Jacaré, utilizando-se uma broca diamantada com diâmetro interno de 5.60 cm. Uma vez extraídos os testemunhos de rocha, um furo central de 0.60 cm de diâmetro foi adicionado atravessando longitudinalmente cada amostra (Fig.4.1).



Figura 4.1. Preparação das amostras para os testes de acidificação e posterior caracterização microscópica e testes de nanoindentação.

A acidificação e criação da superfície acidificada para as análises microscópicas ocorreu nas paredes do furo central. Inicialmente a vazão de 15 mL/min foi estabelecida utilizando-se somente água. Então a acidificação propriamente dita com HCl, na concentração de 15% em massa, ocorreu em pressão atmosférica e temperatura ambiente de laboratório registrada em 22°C, mantendo-se a vazão constante com auxílio de uma bomba peristáltica. A injeção do ácido durante 60 minutos totalizou um volume de 900 ml de HCl (Fig.4.2). Nesse teste dinâmico, as bolhas de CO₂ são continuamente removidas da superfície da rocha não atuando como uma barreira entre o ácido e a rocha. O ideal seria realizar os testes de acidificação com uma pressão acima de 1000psi para manter todo o CO₂ gerado em solução [Mumallah, 1991], mas por uma questão de simplicidade e de segurança do operador optou-se pelo teste dinâmico em condições atmosféricas.



Figura 4.2. Acidificação das amostras do Formação Sete Lagoas para posterior caracterização microscópica e nanoindentação

4.1.2 Preparação das Seções Polidas para MEV e de Lâminas Delgadas para Microscopia Óptica, AFM e Nanoindentação

Após a acidificação, as amostras foram imersas em resina azul para preservação das microestruturas resultantes do processo de acidificação e posteriormente seccionadas utilizando uma serra diamantada (Fig. 4.3). As seções transversais retiradas dos corpos de prova deram origem às lâminas delgadas (petrográficas) e sessões polidas (Fig. 4.4).

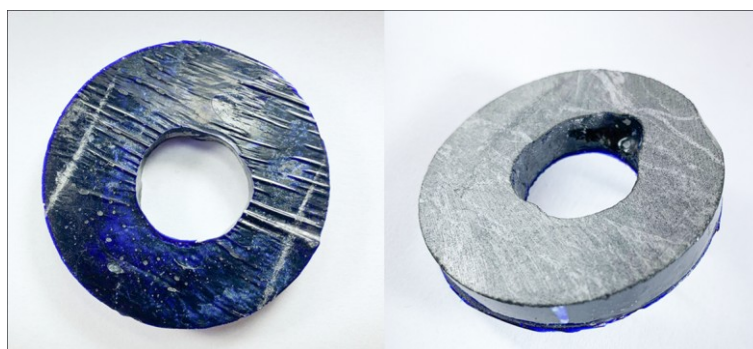


Figura 4.3. Detalhe da resina azul aplicada nas amostras para a preservação das microestruturas superficiais resultantes da acidificação.

As lâminas delgadas foram utilizadas na microscopia ótica de luz transmitida, na microscopia de força atômica-AFM e nos testes de nanoindentação. As sessões

polidas foram utilizadas para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).



Figura 4.4. Lâmina delgada para microscopia óptica, AFM e nanoindentação (esq.). Secções polidas para MEV e EDS (dir.).

4.1.3 Nanoindentação

As análises de nanoindentação foram realizadas utilizando um nanoindentador modelo MFP-3D-SA AFM do Centro de Microscopia da UFMG, com uma ponta indentadora do tipo Berkovich. A taxa da aplicação de carga foi estabelecida em $70\mu\text{N/s}$ e a carga máxima $700\mu\text{N}$ mantida por 10s.

Foram utilizadas as mesmas lâminas delgadas preparadas para a microscopia óptica de luz transmitida devido ao alto grau de polimento dessas lâminas (Fig. 4.4).

Os testes de nanoindentação foram realizados tanto na matriz de rocha intacta que não teve nenhum contato com o ácido, como nas superfícies resultantes do processo de acidificação (neo-camadas).

4.2 Incorporação de propante

4.2.1 Preparação das Amostras Para os Testes de Incorporação de Propante

Os corpos de prova para os testes de incorporação de propante foram extraídos com 9.80 cm de diâmetro e 4.00 cm de altura, utilizando-se uma broca diamantada circular. As faces circulares do topo e da base dos corpos de prova foram retificadas

de tal maneira que estivessem perfeitamente lisas ao tato e paralelas antes do teste de incorporação.

Foram realizados testes de incorporação tanto em amostras não acidificadas como também acidificadas. Na preparação das amostras acidificadas, uma das faces do corpo de prova foi imersa em 300 ml de 15% HCl, por 1 hora (5 mm de profundidade de imersão do corpo de prova). O ideal novamente seria realizar esse processo de acidificação com uma pressão de 1000 psi ou superior, para manter o CO_2 em solução [Mumallah, 1991], mas por questão de simplicidade e segurança, esse teste estático ocorreu dentro de uma célula pressurizada com uma pressão mínima de 100 psi (Fig. 4.5). Uma fita impermeável foi utilizada para proteger as laterais e a outra face paralela do corpo de prova de qualquer contato com o ácido durante o a acidificação na célula pressurizada.



Figura 4.5. Célula pressurizada para acidificação das amostras utilizadas nos testes de incorporação de propante.

4.2.2 Incorporação de propante.

Nos testes de incorporação de propante foram utilizados pares de corpos de prova tanto não acidificados como também acidificados. A Fig. 4.6 mostra exemplos de corpos de prova após a acidificação e antes dos testes de incorporação de propante.



Figura 4.6. Corpos de prova com superfícies acidificadas para os testes de incorporação de propante. O ataque ácido, que cria asperezas nas superfícies acidificadas, foi claramente mais acentuado no estromatólito do que nos outros dois tipos de calcário.

Propante de bauxita de alta resistência à compressão, com granulometria 20/40 mesh ($400\ \mu\text{m}$ - $841\ \mu\text{m}$), na concentração de $10.00\ \text{Kg}/\text{m}^2$, foi utilizado nos testes de incorporação de propante, que ocorreram com uma pressão de 40 MPa por 8 horas.

Vale a pena ressaltar que em fraturamento hidráulico de reservatórios não convencionais, normalmente se utiliza areia de quartzo com granulometria entre 80 e 100 mesh ($149\ \mu\text{m}$ - $177\ \mu\text{m}$) e não bauxita 20/40 mesh. Porém, como na literatura técnica, a maioria dos testes de incorporação é feita com bauxita 20/40 mesh, optou-se por utilizar esse mesmo tipo de material para que os resultados pudessem ser facilmente relacionados com outros trabalhos.

Também é importante ressaltar que a incorporação de propante em rocha tende a ser menor com a redução do tamanho dos grãos de propante [Bandara et al., 2021]. Então caso os testes tivessem sido realizados com propante 80/100 mesh, os valores de incorporação provavelmente seriam ainda menores do que aqueles encontrados a até possivelmente difíceis de medir.

Na montagem da Fig. 4.7, travas metálicas inseridas nas laterais dos corpos de prova foram utilizadas para as medições do deslocamento axial com auxílio de um micrômetro em C com precisão de $1 \times 10^{-3}\ \text{mm}$. Um aro em aço de alta resistência foi utilizado para manter os grãos de propante no lugar durante a compressão. Teflon foi usado como camada lubrificante, facilitando o deslocamento do corpo de prova superior por dentro do aro metálico. Ressaltando que o propante foi renovado para cada teste realizado.



Figura 4.7. Montagem utilizada nos testes de incorporação de propante.

O valor de incorporação total (I_{tot}) nos dois corpos de prova usados nos testes da Fig. 4.7, foi calculado subtraindo-se o deslocamento axial total D_{tot} , do deslocamento do par de specimens D_{par} , mais o deslocamento do pacote de propantes D_{prop} , conforme a Eq.(4.1):

$$I_{tot} = D_{tot} - (D_{par} + D_{prop}) \quad (4.1)$$

O valor de D_{par} foi previamente medido para cada tipo de calcário, assim como também o valor de D_{prop} para o propante de bauxita 20/40 mesh na concentração de $10.00\text{Kg}/\text{m}^2$. A valor de incorporação em somente um dos corpos de prova, o que equivaleria a dizer, em somente em uma das paredes da fratura hidráulica, pode ser considerado como a metade do valor I_{tot} .

4.3 Formulação e Desenvolvimento da Emulsão Ácida W/W (*Water in Water*).

Com o objetivo de desenvolver um sistema ácido original para acidificação de depósitos carbonáticos, nesse trabalho foi utilizado um líquido iônico para emulsificar ácido clorídrico no lugar de óleo diesel. Óleo diesel e, às vezes, solventes orgânicos são os produtos normalmente empregados nos sistemas ácidos emulsificados utilizados em estimulação (acidificação matricial e fraturamento ácido). Em outras palavras, criou-se uma emulsão ácida do tipo W/W (*Water in Water*) diferente das emulsões ácidas W/O (*Water in Oil*) atualmente utilizadas na indústria de óleo e gás.

O método utilizado para estabilizar a emulsão W/W, HCl (fase interna) e [P44414][Cl] (fase externa), foi por meio de gotículas de cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC) agindo como estabilizadores Pickering. Estabilizadores Pickering são partículas e não moléculas que atuam como emulsificantes.

Para gerar as gotículas de CTAC, foi preparada uma solução coloidal contendo 60% (V/V) de CTAC e 35% (V/V) de água (Fig. 4.8). Polietileno glicol dioleato, PEG 400 DO, cedido pela Praid Especialidades Químicas, foi utilizado como dispersante das gotículas de CTAC na concentração de 5% (V/V).



Figura 4.8. Solução coloidal de CTAC (à esquerda) e emulsão ácida W/W (à direita).

Na mistura da emulsão ácida W/W, [P44414]Cl 98% (Pixon Chemie) foi inicialmente diluído (1:3) em água para a preparação da fase externa da emulsão W/W, enquanto que o ácido clorídrico a 37% foi diluído a 28% para a preparação da fase interna da emulsão W/W. A razão volumétrica escolhida para as fases externa e interna da emulsão W/W foi 35:65. Essa razão volumétrica é bastante típica tanto para emulsões W/O como para emulsões O/W sendo que, às vezes, ela pode variar entre 40:60 e 30:70.

Também foi adotado o método de preparação normalmente utilizado tanto para emulsões W/O como para emulsões O/W, ou seja, a fase externa foi pré-misturada com o estabilizador (33% de solução de [P44414]Cl + 2% de solução coloidal de CTAC) e em seguida a fase interna (28% HCl) foi lentamente adicionada à fase externa utilizando-se um misturador do tipo *Waring blender* em alta rotação. Nesse caso específico utilizou-se 3000 rpm por 5 minutos em todas as misturas.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para Visualização das Gotículas da Fase Interna da Emulsão W/W.

A emulsão W/W de HCl em [P44414]Cl é totalmente transparente e bastante estável (Fig. 4.8), o que é típico de nanoemulsões [Mohapatra et al., 2019]. Dessa forma a primeira opção para a visualização das gotículas da fase interna foi o microscópio eletrônico de transmissão (TEM). O modelo utilizado foi o Tecnai G2-12 FEI Spirit Biotwin 120KV, com câmera Eagle, do Centro de Microscopia da UFMG.

3 μL da emulsão ácida W/W foram depositados em um grid (suporte) do tipo *Lacey carbon* de 300 mesh e congelados utilizando o método *plunge freezing* com etano líquido. O conjunto, suporte mais amostra, foi submetido a um processo de metalização denominado *glow-discharge* com uma corrente de 10 mA por 1 minuto e em presença de argônio. Após a preparação o conjunto foi levado ao microscópio de transmissão para análise.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Análises Química e Mineralógica das Amostras de Calcário da Formação Sete Lagoas

A Tabela 5.1 mostra o conteúdo total de $CaCO_3$ e de enxofre para as amostras de calcário cristalino, estromatólito e Siltito.

Rocha	Perda ao Fogo $CaCO_3$ Total (%)	Combustão Direta Enxofre Total (%)
Siltito	2.96	0.04
Estromatólito	40.44	0.01
Calcário Cristalino	43.20	0.03

Tabela 5.1: Análise de $CaCO_3$ e Enxofre Totais. (Nota: Massas moleculares: $CaCO_3$ = 100.08 g/mol; CaO = 56.07 g/mol; CO_2 = 44.01 g/mol; C = 12 g/mol; $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$)

A Tabela 5.2 contém os resultados de espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF) e a Tabela 5.3 contém os resultados difração de raios-X (XRD).

Rocha	Fluorescência de Raios X						
	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	SiO_2 (%)
Siltito	12.37	1.4	5.13	2.66	2.08	2.88	69.26
Estromat.0.34		49.91	0.12	0.14	0.38	<0.1	8.51
Calcario Crist.	<0.1	55.68	0.1	0.01	0.12	<0.1	0.66

Tabela 5.2: Análise de XRF.

Rocha	Difração de Raios X				
	Calcita (%)	Quartzo (%)	Muscovita (%)	Albita (%)	Chamosita (%)
Siltito	-	41.6	18.6	28.0	11.6
Estromatólito	91.5	8.5	-	-	-
Calcário Cr.	99.3	0.7	-	-	-
-					

Tabela 5.3: Análise de XRD.

Finalmente a Tabela 5.4 mostra os resultados da análise de carbono orgânico total (COT) obtidos em ensaios de espectroscopia de infravermelho com um analisador LECO. O estromatólito, calcário de origem microbiana [Riding, 2000], é a amostra que apresenta quantidade de carbono grafítico (ou elementar) maior em comparação com as outras duas amostras.

Rocha	Carbono Orgânico (%)	Carbono Elementar (%)	Carbono Carbonático (%)
Siltito	<0.05	0.06	<0.05
Estromatolito	<0.05	0.17	10.97
Calcario Cr.	<0.05	0.12	11.47

Tabela 5.4: Análise de Carbono.

O resultado da espectroscopia Raman na Fig.5.1 confirma o resultado anterior obtido com o analisador Leco. O estromatólito é a amostra com maior conteúdo de carbono grafítico baseado na relação de intensidade entre as bandas G (grafite) e D (matéria orgânica desorganizada), IG/ID, que é maior para o estromatólito.

O fato do estromatólito ser a amostra com maior conteúdo de grafite é uma possível explicação para que esse tipo de calcário microbiano não apresente neo-camadas resultantes do processo acidificação, como será visto mais adiante.

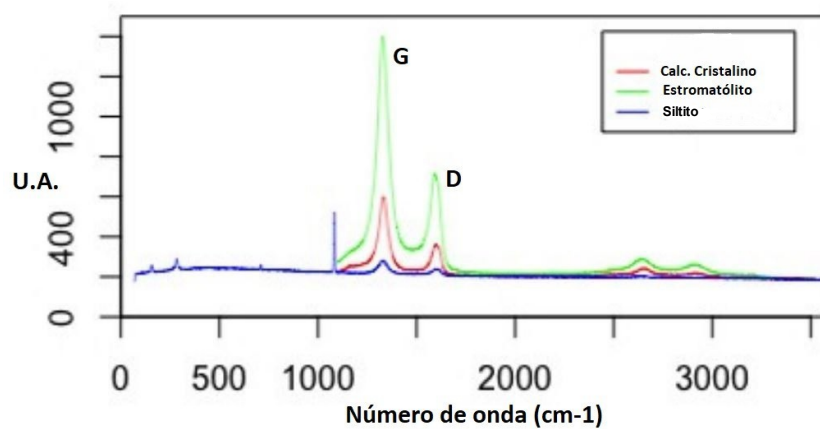


Figura 5.1. Raman Spectra - Estromatólito: IG=361.2, ID=599.6, IG/ID=0.60;
Calcário Cristalino: IG=716.86, ID=1397.5, IG/ID=0.51

Os difratogramas de XRD para as fácies analisadas são mostrados nas Figs.5.2, 5.3 e 5.4

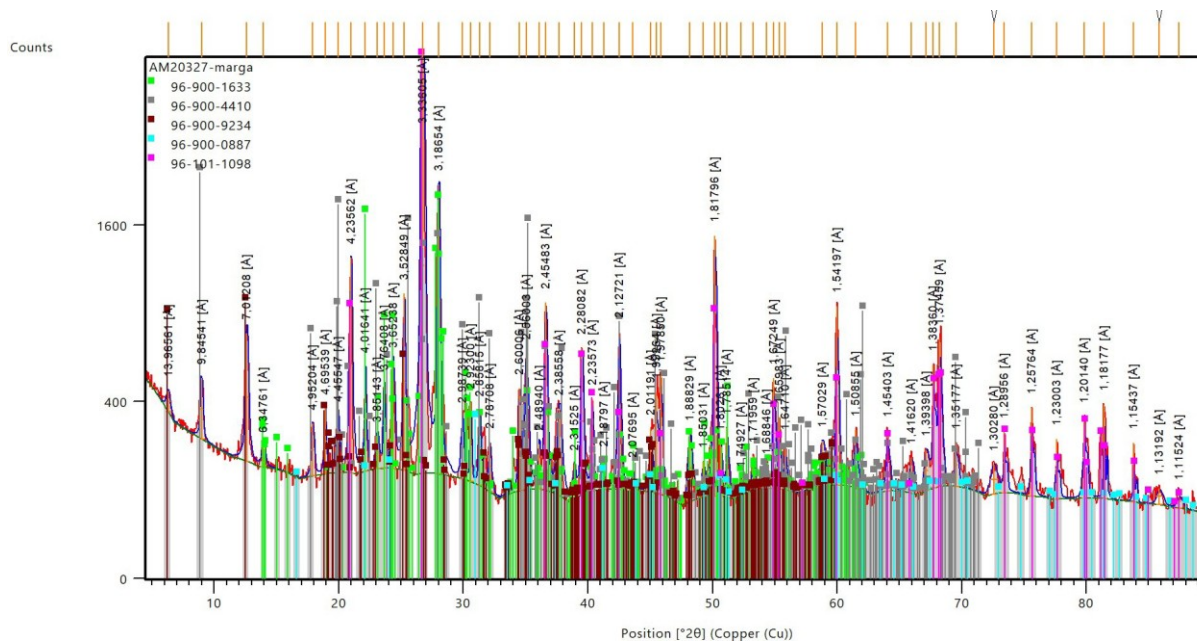


Figura 5.2. Difratograma Siltito

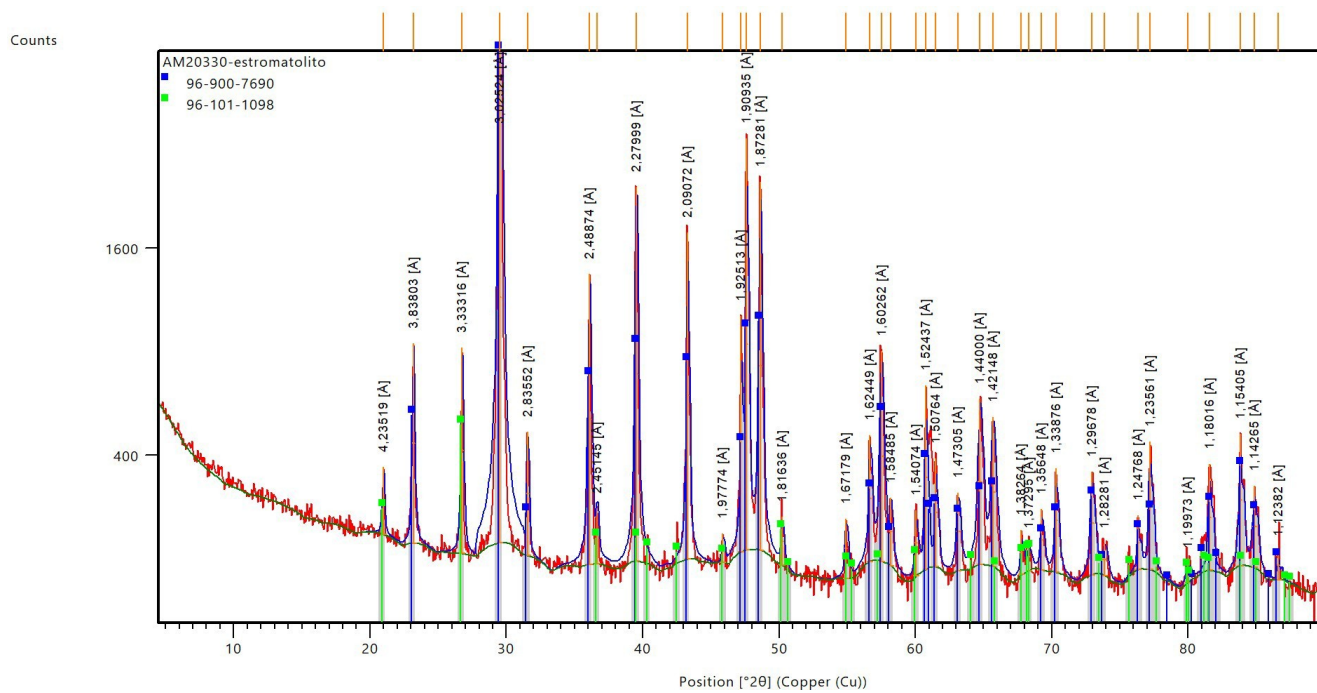


Figura 5.3. Difratoograma Estromatolito

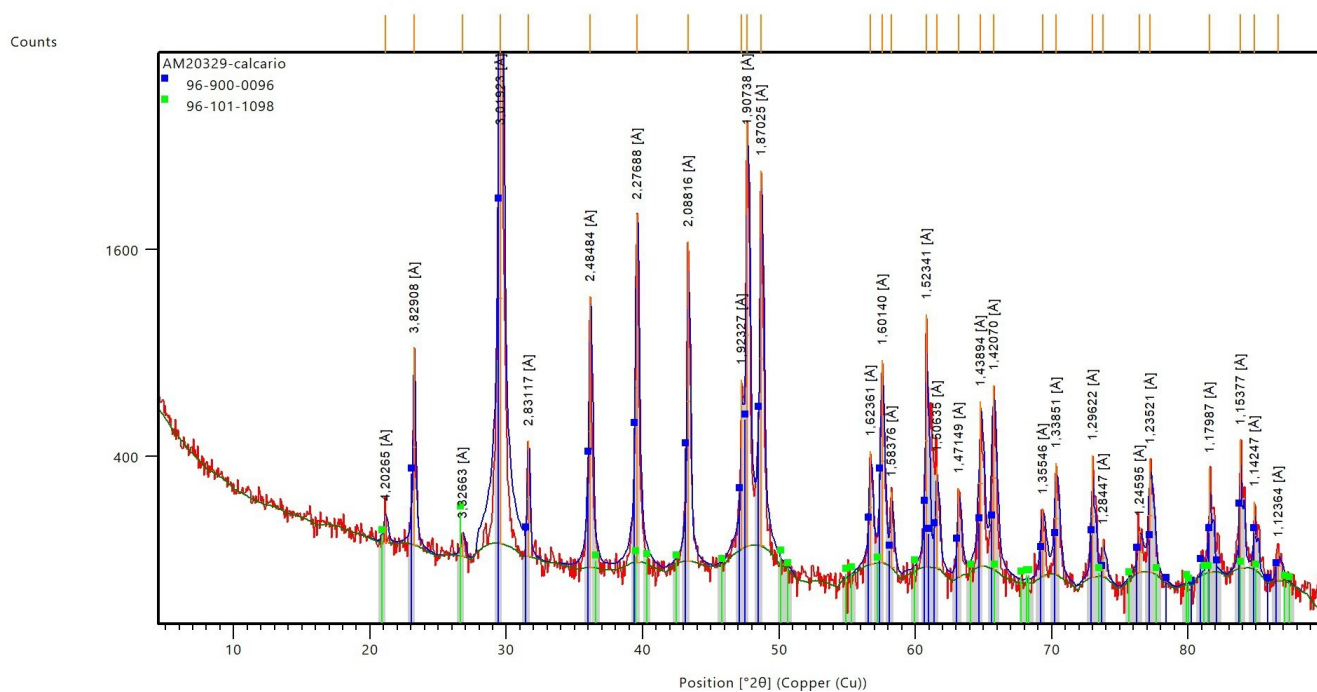
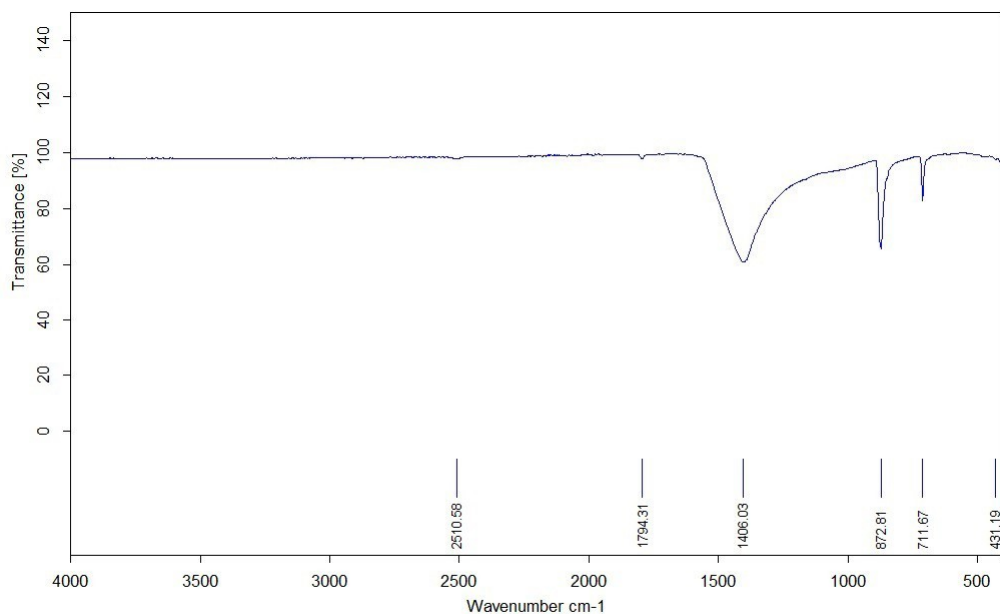


Figura 5.4. Difratoograma Calcário Cristalino

Já os resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) estão mostrados nas Figs.5.5, 5.6 e 5.7, e assim como os difratogramas de XRD não conseguiram identificar a presença de aragonita nas amostras, somente calcita que está muito bem definida por meio das bandas 872 e 712. A banda larga em 1400 não permite distinguir os dois políformos, calcita e aragonita. Por último, a ausência da banda em 854 indica a ausência ou uma porcentagem muito baixa de aragonita.



Caminho: C:\OPUS_7.2.139.1294\Meas\AM22028 7L-Humberto.0 Nome da Amostra: AM22028 7L-Humberto Observacao: Instrument type and Data: 01/04/2022

Figura 5.5. FTIR - Siltito

A não identificação de aragonita pelas análises de XRD e FTIR é uma surpresa, principalmente para a amostra de estromatólito, pois a aragonita é o segundo polímorfo de carbonato de cálcio mais abundante e está tipicamente associado a sedimentos marinhos. Como será visto posteriormente, a interpretação das curvas de nanoindentação sugere fortemente a presença de aragonita nas 3 amostras analisadas.

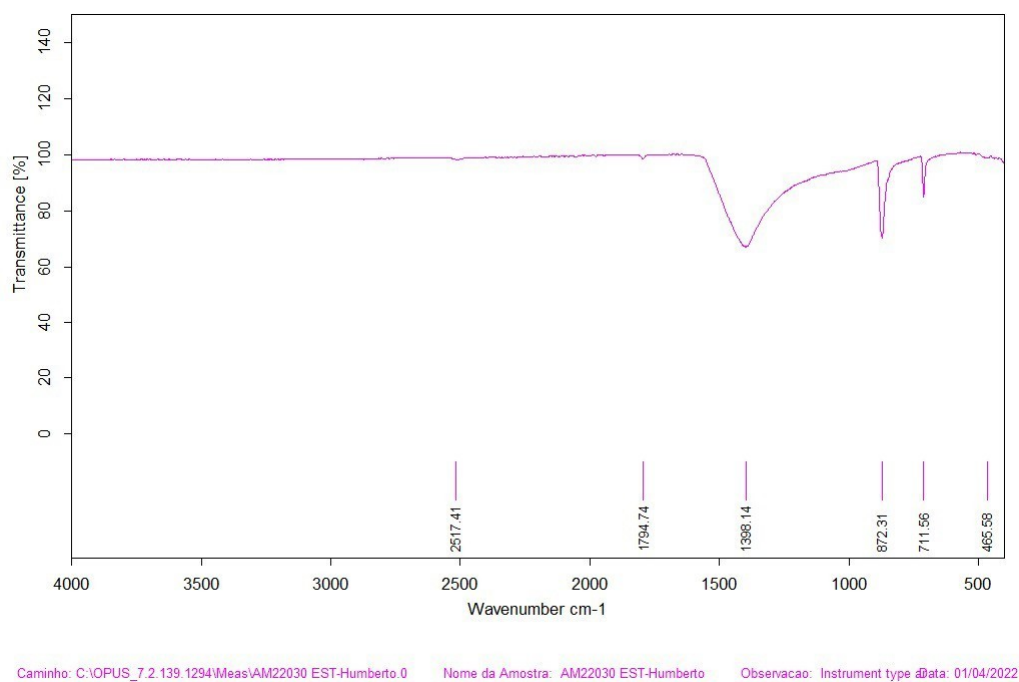


Figura 5.6. FTIR - Estromatólito

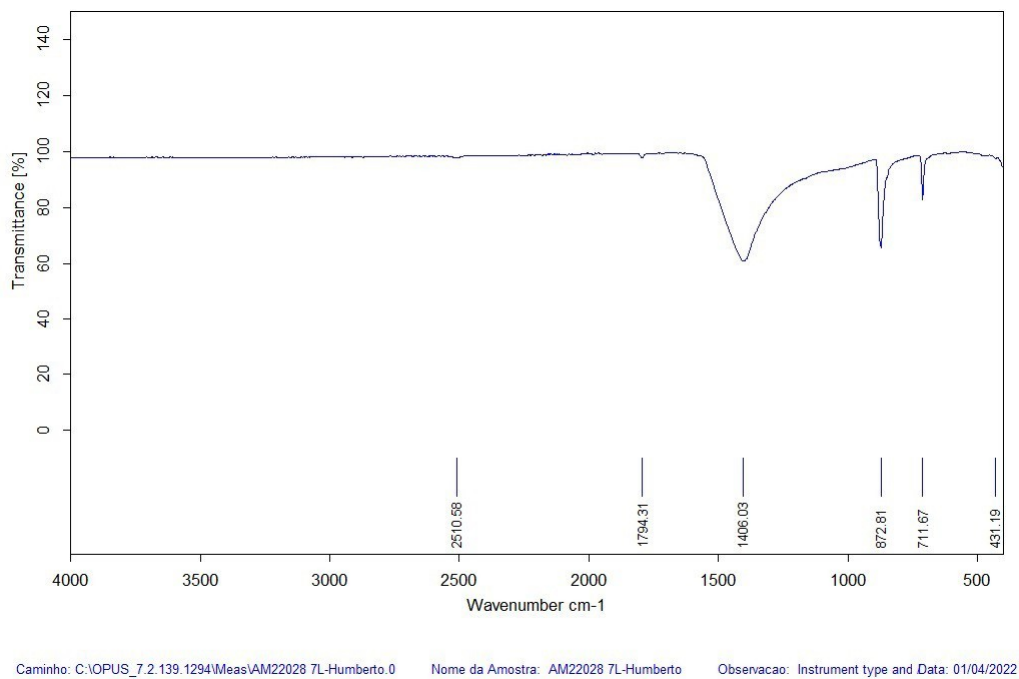


Figura 5.7. FTIR - Calcário Cristalino

5.2 Microscopia Ótica, MEV, EDS e AFM

As seções mostradas na Fig.5.8 foram retiradas dos corpos de prova acidificados, conforme descrito no item 4.1.1, à uma distância de 1.00 cm da entrada do canal onde ocorreu a injeção do ácido. Os resultados da acidificação dinâmica com 15% HCl são claramente diferentes para cada tipo de calcário. No calcário cristalino (esquerda), o orifício central, cujo diâmetro inicial era 0.60 cm, expandiu uniformemente para um máximo de 1.80 cm; no estromatólito (centro) a dissolução ácida causou uma expansão não-uniforme e com um diâmetro máximo de 2.70 cm; e no siltito (direita) houve somente uma alteração de cor na borda do orifício, mas sem expansão do diâmetro inicial do furo de 0.60 cm.

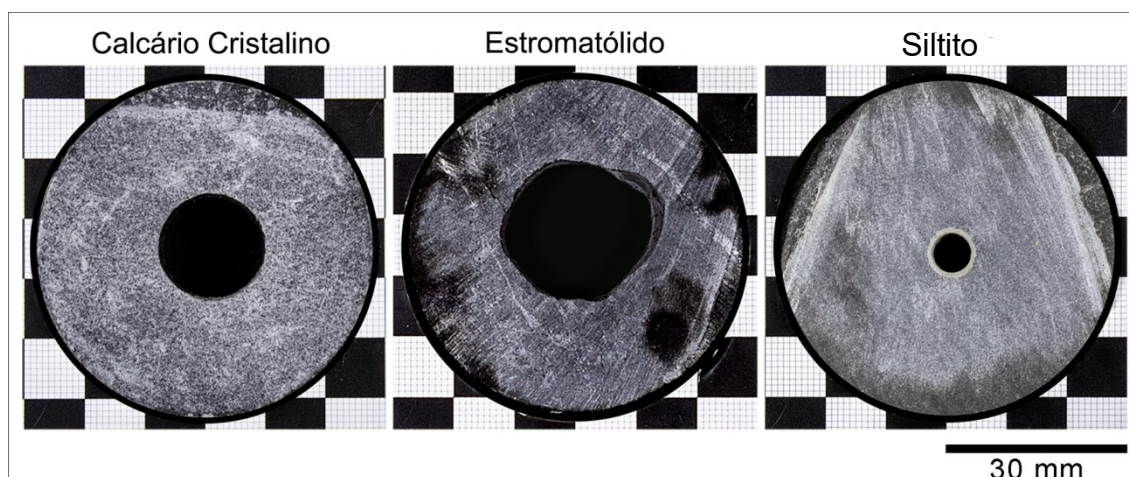


Figura 5.8. Resultados do teste de dissolução ácida para as amostras de calcário cristalino, estromatólito e Siltito.

5.2.1 Análise de Microscopia Ótica com Luz Transmitida

Na Fig.5.9, as regiões da matriz de rocha não acidificadas foram designadas com a letra A. As zonas designadas com as letras B e C são neo-camadas resultantes do processo de acidificação. A resina azul que preencheu o furo central, após a acidificação pode ser vista preenchendo também os vazios criados pela dissolução ácida na região designada pela letra B na amostra de siltito. O estromatólito não apresenta qualquer neo-camada resultante do processo de dissolução e o detalhe em destaque ressalta a presença de microporos, que não aparecem nas outras duas litologias.

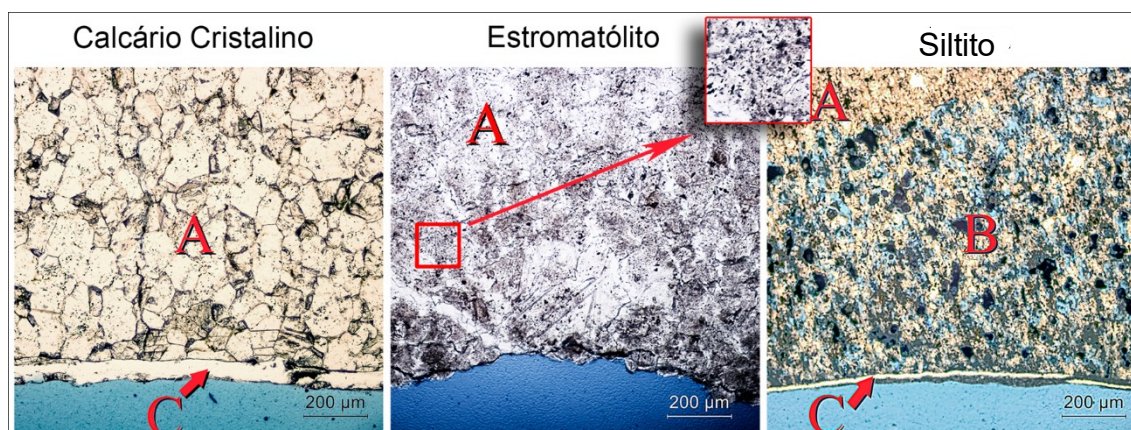


Figura 5.9. Fotomicrografia de luz transmitida de seções acidificadas na Fig. 5.8. A região marcada pela letra A é a rocha que não teve contato com o ácido. As regiões marcadas pelas letras B e C são neo-camadas que surgiram após o processo de acidificação

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Fig.5.10 mostra a textura da matriz de rocha não acidificada para o calcário cristalino, estromatólito e siltito. A presença de microporos identificáveis somente no estromatólito, e mostrados em detalhes na (Fig.5.11), é um importante indício de rocha reservatório de hidrocarbonetos.

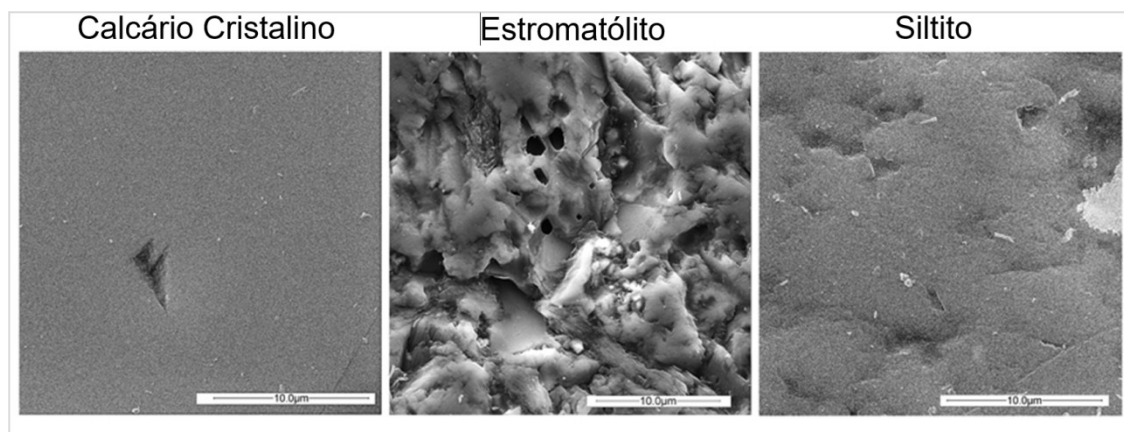


Figura 5.10. Imagens do MEV das superfícies do calcário cristalino, estromatólito e siltito. (Escala nas imagens: 10µm)

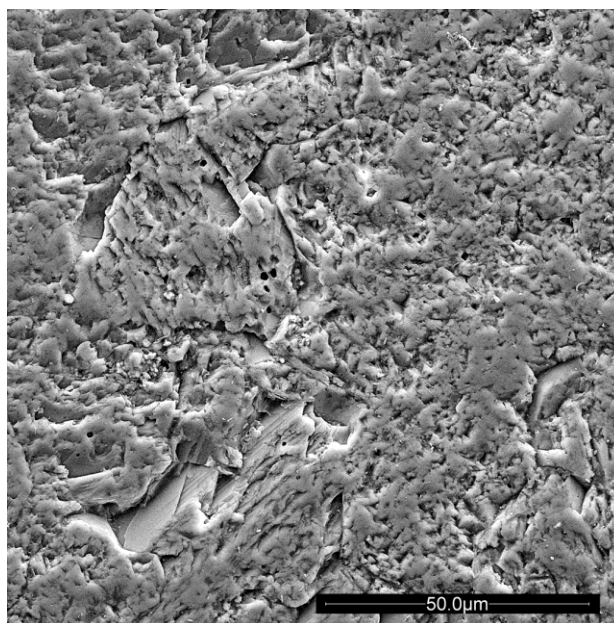


Figura 5.11. Imagem de MEV evidenciando a presença de poros no estromatólito.

As mesmas regiões observadas nas lâminas delgadas da figura Fig.5.9 podem ser identificadas também na Fig.5.12. A letra A designa as regiões não acidificadas, a letra B designa a região esqueletizada resultante da dissolução seletiva da silito pelo HCl 15%, e a região C é a neo-camada formada por fragmentos que não se solubilizaram e foram cimentados em conjunto ao final do processo de acidificação (Fig.5.13).

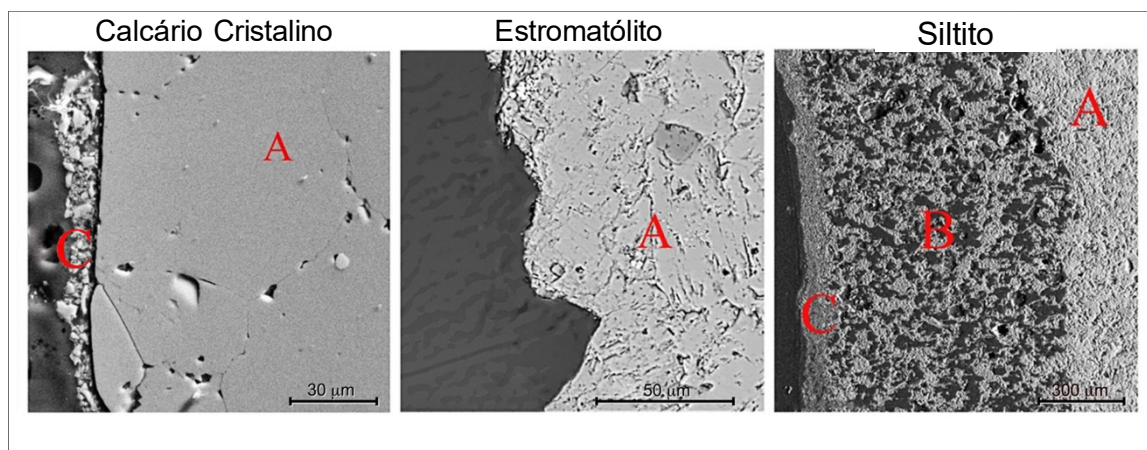


Figura 5.12. Imagens de MEV das regiões acidificadas. Note que a escala em cada uma das imagens acima é diferente - da esquerda para a direita 30, 50 e 300 μm. A região marcada pela letra A é a rocha que não teve contato com o ácido. As regiões marcadas pelas letras B e C são neo-camadas que surgiram após o processo de acidificação

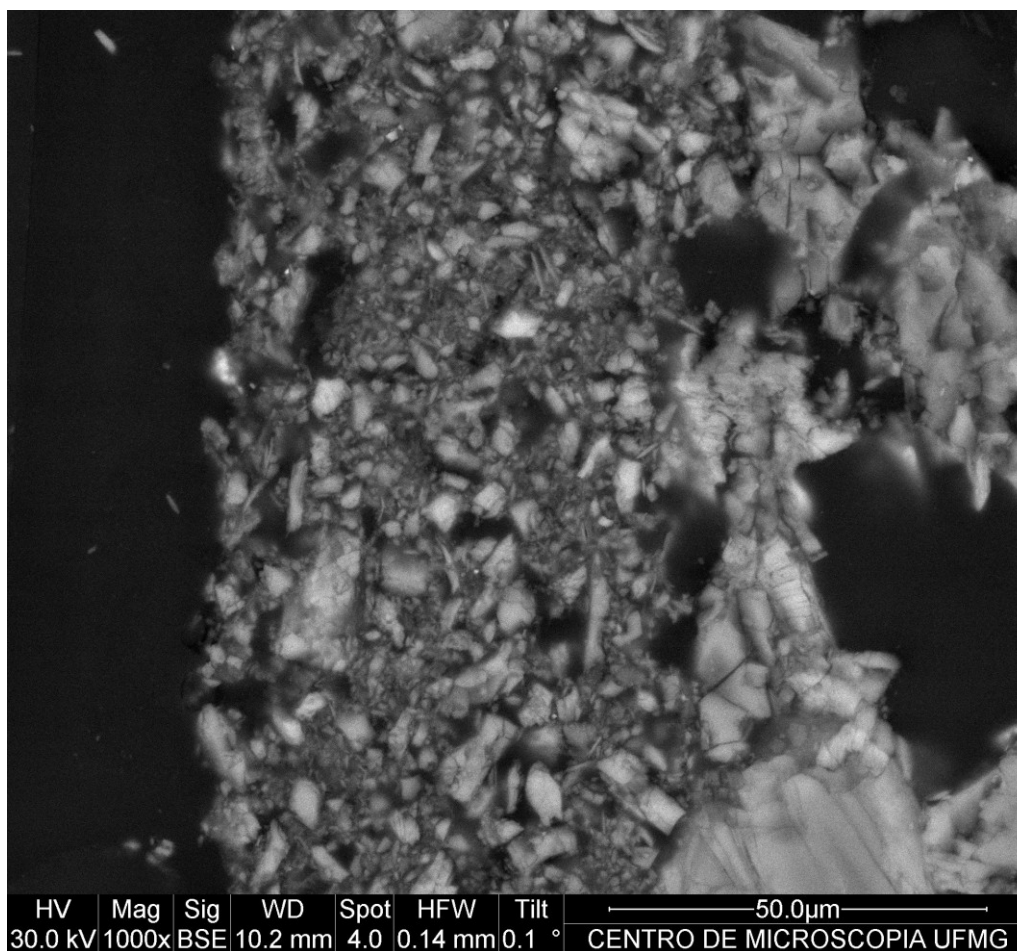


Figura 5.13. Imagem de MEV detalhada da neo-camada C no siltito.

5.2.3 Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) - Mapa Químico

A Fig. 5.14 é um mapa químico das seções mostradas na Fig. 5.12 para cálcio, carbono e silício (de cima para baixo).

No calcário cristalino é possível identificar a região de rocha intacta A e a neo-camada C formada por pequenos fragmentos não solubilizados no topo da rocha não acidificada. A interpretação das curvas de nanoindentação realizada na seção seguinte sugere que esses fragmentos provavelmente são fragmentos de aragonita.

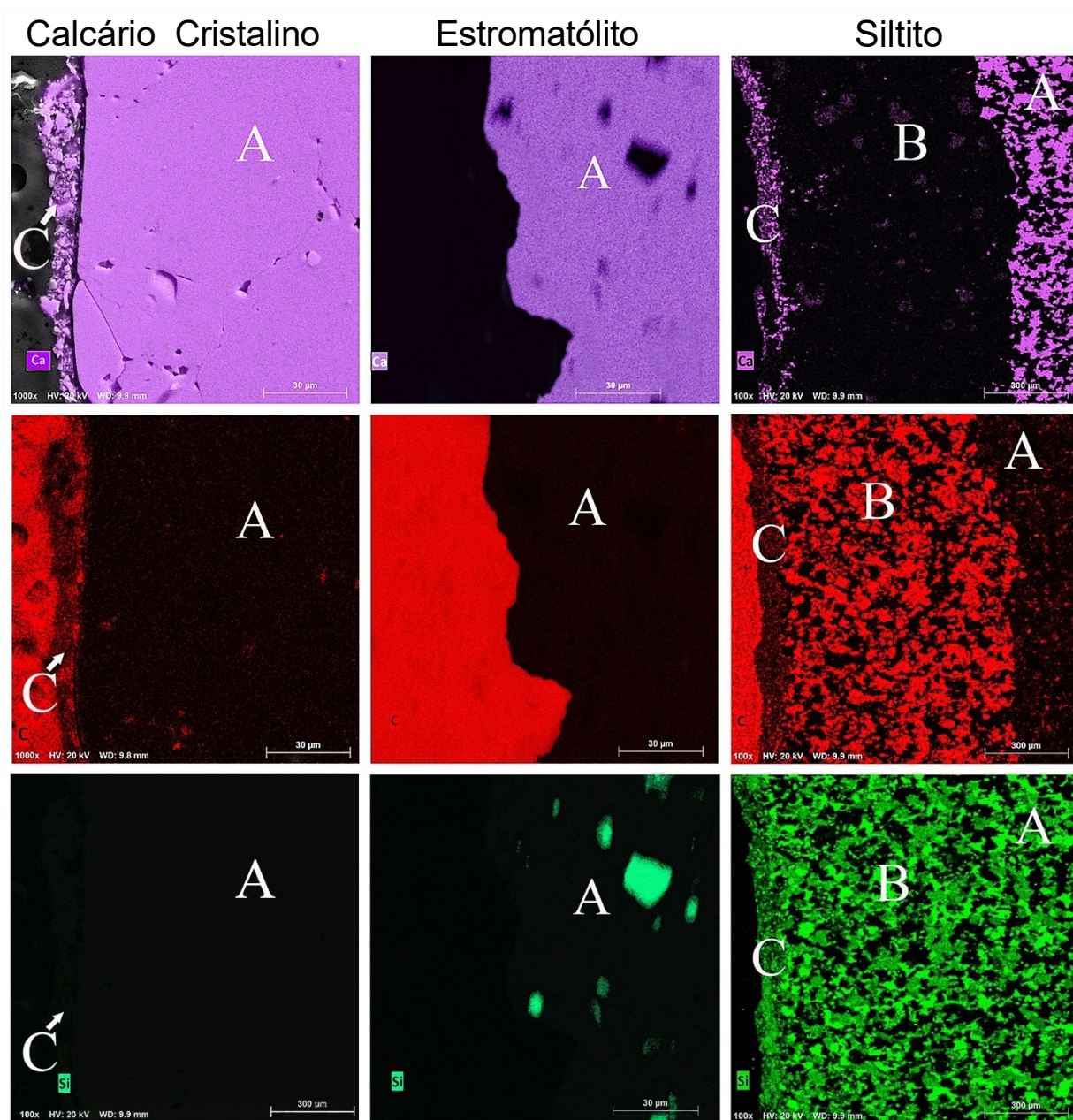


Figura 5.14. Mapeamento EDS para cálcio (topo), carbono-resina (meio) e silício (abaixo). As escalas da esquerda para a direita são 30, 30 e 300 μm .

No siltito, além da neo-camada C, existe também uma neo-camada B esqueletizada resultante da dissolução seletiva da matriz rochosa em 15% HCl, composta principalmente de quartzo e aluminossilicatos (Tabela 5.3). O carbonato de cálcio na neo-camada B foi removido pelo ácido e a resina preencheu os vazios resultantes. A neo-camada C no siltito é formada tanto por pequenos fragmentos de carbonato de cálcio (provavelmente aragonita como será discutido na seção de nanoindentação) como também por grãos finos de quartzo e aluminossilicatos (Fig. 5.15).

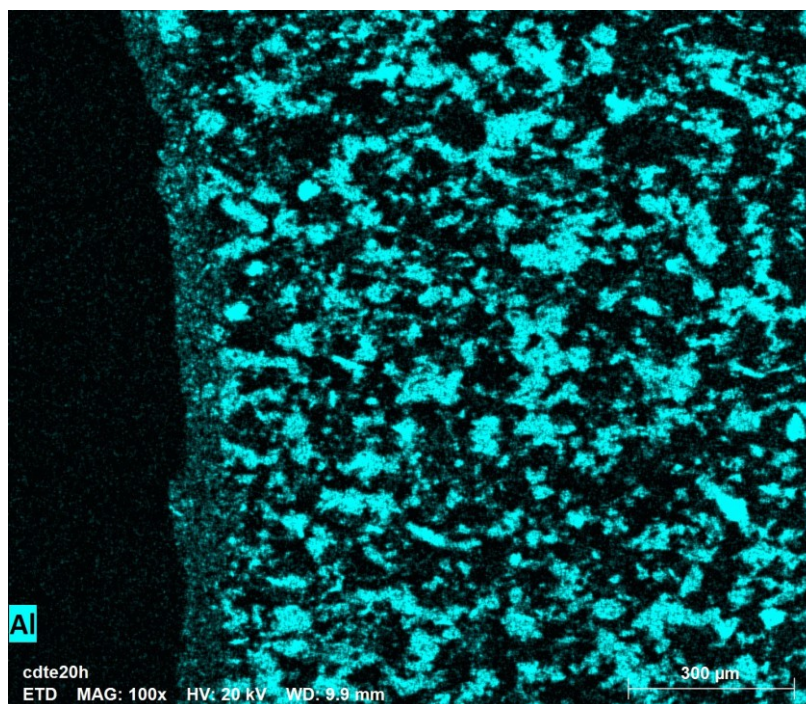


Figura 5.15. Mapeamento EDS para alumínio na amostra de siltito. A neo-camada C está facilmente distinguível no lado esquerdo da imagem. Observe que não existe transição vizível entre a neo-camada C e a rocha intacta A de maneira similar como acontece com o silício - canto inferior direito na Fig. 5.14.

O estromatólito não apresentou nenhuma neo-camada resultante do processo de acidificação. Nas imagens de EDS é possível observar alguns grãos de quartzo na matriz do estromatólito. A presença desses grãos possivelmente está relacionada ao ambiente de formação do estromatólito que tipicamente é um ambiente marinho de pouca profundidade (praia), sujeito a influência de ondas e marés [Vieira et al., 2007].

5.3 Relação entre Ângulo de Contato (Molhabilidade) e Velocidade de Reação do Ácido com o Calcário

A Fig. 5.16 mostra que o ângulo de contato da água com o estromatólito é menor do que o que aquele observado no calcário cristalino, ou seja, o estromatólito apresenta uma maior molhabilidade pela água (ou por uma fase aquosa) em comparação com o calcário cristalino. Por outro lado, a Fig. 5.8 mostra que o volume solubilizado do estromatólito também é maior do que aquele observado no calcário cristalino.

5.3. Relação entre Ângulo de Contato (Molhabilidade) e Velocidade de Reação do Ácido com o Calcário

De acordo com Wanderley Neto et al. [2021], existe uma relação direta entre molhabilidade e velocidade de reação entre a rocha com o ácido; ou seja, quanto maior a molhabilidade apresentada pela superfície da rocha, maior será a velocidade de reação com o ácido.

A maior molhabilidade (pela água e da mesma maneira por um ácido à base de água) verificada no estromatólito provavelmente está relacionado ao maior conteúdo de quartzo em comparação com o calcário cristalino (Tabela 5.3). O quartzo é polar e portanto tem maior afinidade pela água - ao contrário do carbonato de cálcio que tem uma característica apolar.

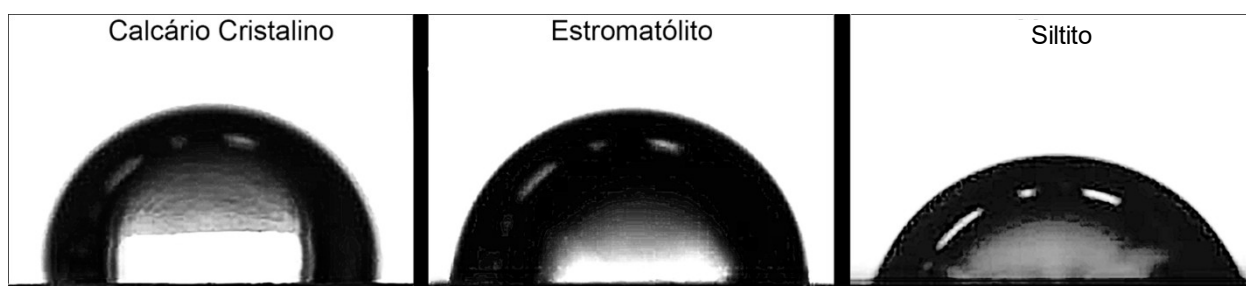


Figura 5.16. Comparação entre os ângulos de contato com a água para o calcário cristalino (89°), estromatólito (80°) e siltito (73°) - O volume de cada gotícula é $10 \mu\text{L}$.

5.3.1 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) em geral apresentam maior resolução do que as imagens geradas a partir de MEV e portanto costumam ser mais apropriadas para análises morfológicas de superfícies [Herrmann et al., 1997].

As imagens de AFM da Fig. 5.17 comprovam a ausência de poros ou microporos nas amostras de calcário cristalino e no siltito, ao contrário do estromatólito que é nitidamente microporoso (Fig. 5.18).

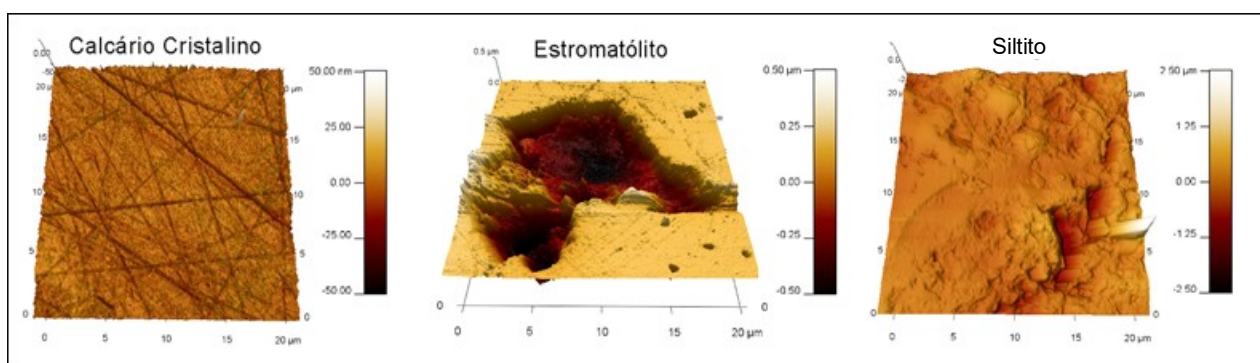


Figura 5.17. Imagens de AFM para calcário cristalino, estromatólito e siltito.

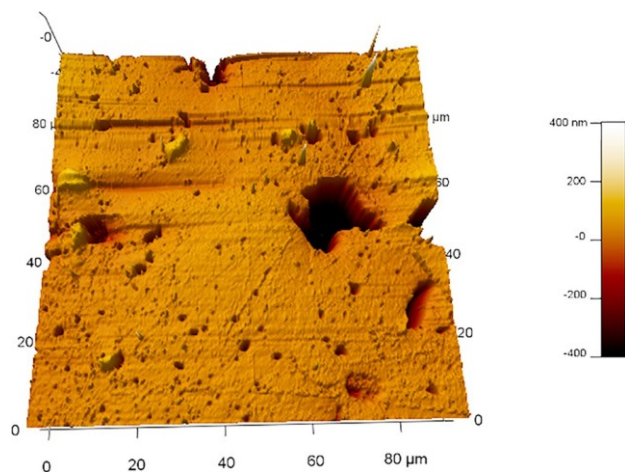


Figura 5.18. Imagem de AFM detalhada da superfície do estromatólito evidenciando a presença de microporos.

5.4 Nanoindentação

As curvas de nanoindentação para o calcário cristalino, estromatólito e siltito são mostradas nas Figs.5.19, 5.20 e 5.21, respectivamente.

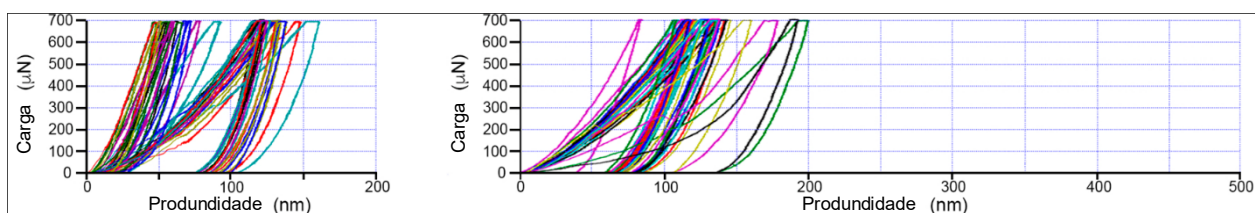


Figura 5.19. Curvas de carga vs. profundidade para a matriz intacta do calcário cristalino (esq.) e sua superfície acidificada (dir.) - neo-camada C na Fig.5.12.

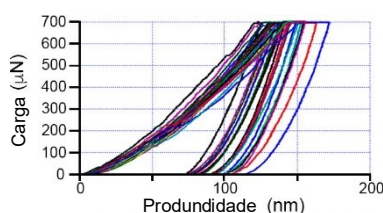


Figura 5.20. Curvas de carga vs. profundidade para a matriz intacta do estromatólito.

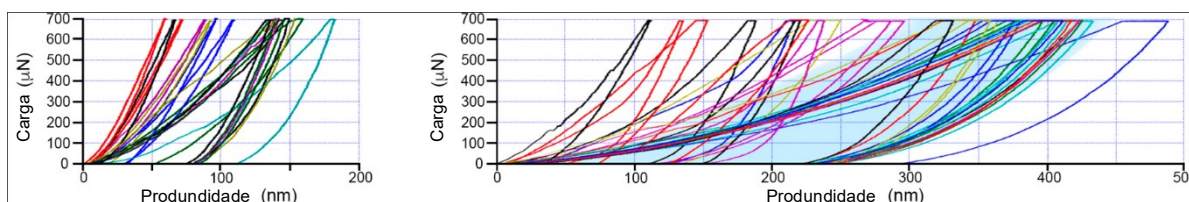


Figura 5.21. Curvas de Carga vs. Profundidade para o siltito não acidificado (esquerda) e acidificado (direita).

As curvas para as superfícies acidificadas do calcário cristalino (neo-camada C) e do siltito (neo-camadas B e C) estão no lado direito das Figs. 5.19 e 5.21, respectivamente. É claramente perceptível um aumento na profundidade das curvas de nanoindentação para as neo-camadas resultantes da acidificação em comparação com as superfícies não acidificadas. Esse aumento na profundidade das curvas de nanoindentação reflete uma deterioração das propriedades mecânicas superficiais do material [Shi et al., 2020]

Para a superfície não acidificada do calcário cristalino, lado esquerdo da Fig.5.19, existem dois grupos bem distintos de curvas: um grupo com profundidades de nanoindentação menores do que 100 nm e outro com profundidades maiores que 100 nm. Apesar dessa nítida divisão das curvas em dois grupos o que sugere a presença de dois polimorfos de carbonato de cálcio, somente a calcita foi identificada nas análises de FTIR e XRD.

Durante o processo de acidificação do calcário cristalino, o grupo de curvas com profundidades menores do que 100 nm desaparece e, então, após a acidificação estão presentes somente as curvas com profundidades acima de 100 nm correspondentes a neo-camada C.

O siltito foi a amostra que se mostrou mais sensível e mais sofreu deterioração das propriedades mecânicas superficiais com o ataque ácido. As curvas de nanoindentação alcançaram 500 nm de profundidade após a acidificação com platôs de topo

mais largos em comparação com as outras duas litologias. O aumento na largura dos platôs está relacionado à uma diminuição do módulo de Young e da dureza da amostra [Liu et al., 2018]. Ainda na marga, o grupo de curvas com profundidades menores que 100 nm, também desapareceu durante a acidificação restando somente as curvas com profundidade maiores que 100 nm após a acidificação, da mesma maneira como ocorreu com o calcário cristalino durante a formação da neo-camada C. Porém no caso da marga, além de aragonita, a neo-camada C é formada também por grãos de quartzo e aluminosilicatos, conforme pode ser observado nos mapas químicos das Figs.5.14 e 5.15.

As curvas no lado direito da Fig.5.21 pertencem ao par de neo-camadas B+C da marga. Não foi possível fazer a nanoindentação separadamente para cada uma das neo-camadas porque o modelo de nanoindentador utilizado estabelece um grid de 50 μm^2 e a largura da neo-camada C observada na marga foi menor ou muito próxima de 50 μm .

A comparação das curvas de nanoindentação de uma amostra de resina azul (Fig.5.22), com as curvas da região acidificada da marga (lado direito da Fig.5.21) indica que, provavelmente, uma parte das curvas mostradas para as neo-camadas B+C na realidade corresponde a pontos de nanoindentação sobre a resina azul que preencheu os vazios deixados na marga pela acidificação (Fig.5.9).

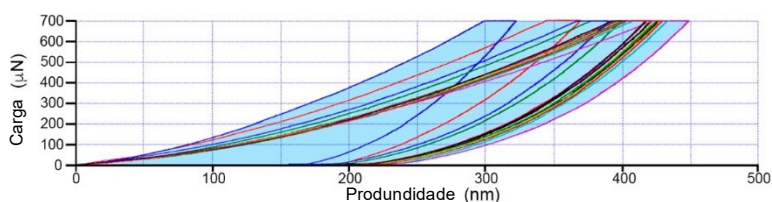


Figura 5.22. Curvas de nanoindentação para a resina azul.

Finalmente, o estromatólito foi a única amostra que não apresentou neo-camadas B ou C (Fig.5.9 e 5.12) e as curvas de nano-indentação bem agrupadas (Fig.5.20) apresentando profundidades de nanoindentação menores do que 100 nm.

5.4.1 Incorporação de Propante (*Propant Embedment*) nas Amostras da Formação Sete Lagoas

A Fig.5.23 mostra o nível de incorporação de propante na matriz rochosa das amostras de calcário cristalino, estromatólito e siltito, antes e depois da acidificação.

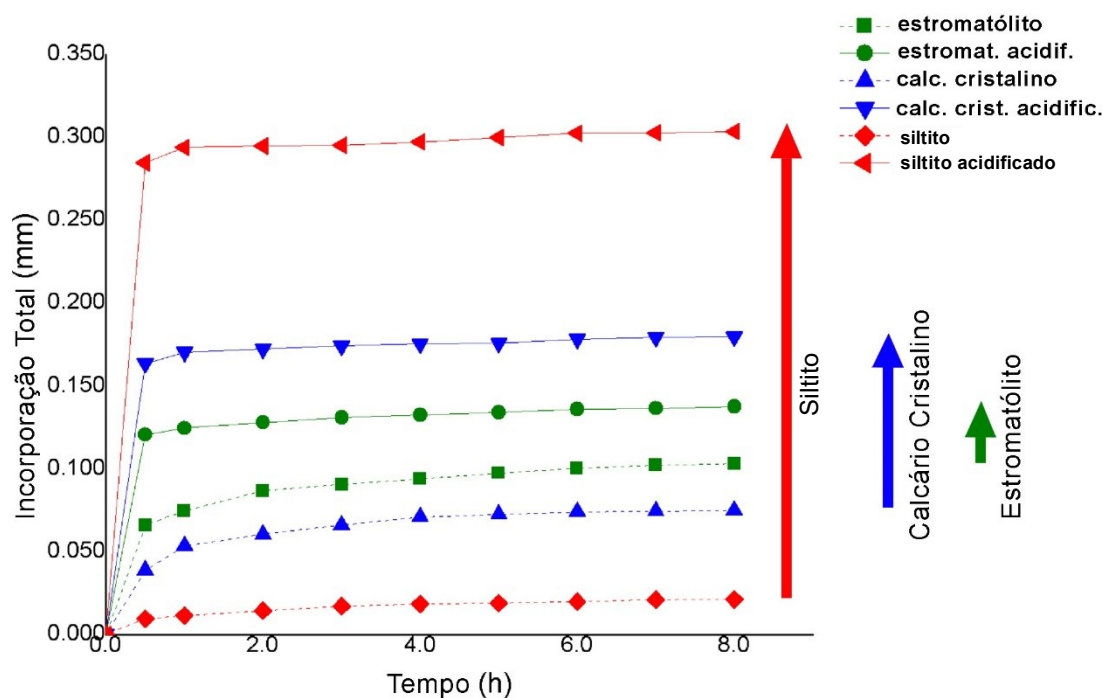


Figura 5.23. Incorporação de propante para as amostras da Formação Sete Lagoas.

O Siltito, onde previamente foram observadas as neo-camadas B e C, apresentou o maior incremento de incorporação de propante com a acidificação. Por outro lado, o estromatólito, sem qualquer tipo de neo-camada, foi a litologia que virtualmente não apresentou incremento de incorporação de propante com a acidificação.

Comparativamente, o calcário cristalino que apresentou somente a neo-camada C sofreu um incremento de incorporação de propante intermediário entre o siltito e o estromatólito.

5.5 Emulsão Ácida (W/W)

Um novo sistema de ácido emulsificado mais adequado para as normas ambientais, já que não utiliza óleo diesel ou solventes orgânicos como fase externa da emulsão, foi proposto e desenvolvido de maneira bem-sucedida.

A emulsão ácida obtida possui as duas fases aquosas, a interna HCl e a externa [P44414]Cl, e portanto é classificada como uma emulsão do tipo água-água ou W/W, utilizando o CTAC como estabilizador.

Uma maneira simples para evidenciar o caráter aquoso das fases interna e externa de uma solução coloidal ou de uma emulsão é a realização de testes de imiscibilidade.

A Fig. 5.24 mostra a realização de uma bateria de testes de imiscibilidade para a emulsão coloidal de CTAC, que contém as gotículas de CTAC que estabilizam a nova emulsão ácida, assim como também para a própria emulsão ácida W/W. As setas na Fig. 5.24 mostram a posição das interfaces líquido-líquido quando há incompatibilidade ou imiscibilidade entre fases.

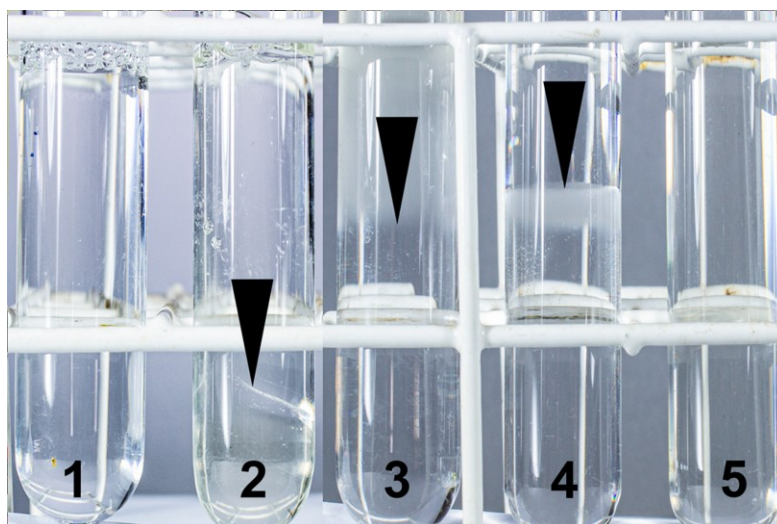


Figura 5.24. Testes de imiscibilidade entre os diferentes componentes utilizados na mistura da nova emulsão ácida W/W.

- No tubo de ensaio 1, água foi adicionada à solução coloidal de CTAC: não há imiscibilidade e a solução original foi simplesmente dispersa e diluída, evidenciando que a fase externa da solução coloidal é formada de água.

- No tubo de ensaio 2, CTAC foi adicionado à solução coloidal de CTAC: as gotas de CTAC afundam no tubo de ensaio e não se misturam com a solução coloidal, evidenciando novamente que a fase a externa da solução coloidal é formada somente por água e que o CTAC está "escondido" como fase interna da solução coloidal.

- No tubo de ensaio 3, HCl (28%) foi adicionado à emulsão W/W: as gotas de HCl 28% afundam no tubo de ensaio e não se misturam com a emulsão W/W evidenciando que a fase externa da emulsão W/W é formada por [P44414]Cl que é imiscível com HCl 28%.

- No tubo de ensaio 4, uma solução de [P44414]Cl diluído em água (1:3) foi adicionado à HCl 28%: as duas fases que compõe a emulsão W/W não se misturam

sem a presença do estabilizador (CTAC) e formam um sistema aquoso bifásico.

- No tubo de ensaio 5, solução de [P44414]Cl diluído em água (1:3) foi adicionada na emulsão W/W: há total dispersão evidenciando novamente que a fase externa da emulsão W/W também é uma solução de [P44414]Cl.

Para a visualização das gotículas da fase interna da nova emulsão ácida W/W foi utilizado um microscópio de transmissão eletrônica (TEM). A Fig.5.25 mostra as nanogotículas de HCl (fase interna) dispersas em cloreto de tributil tetradecil fosfônio ([P44414]Cl).

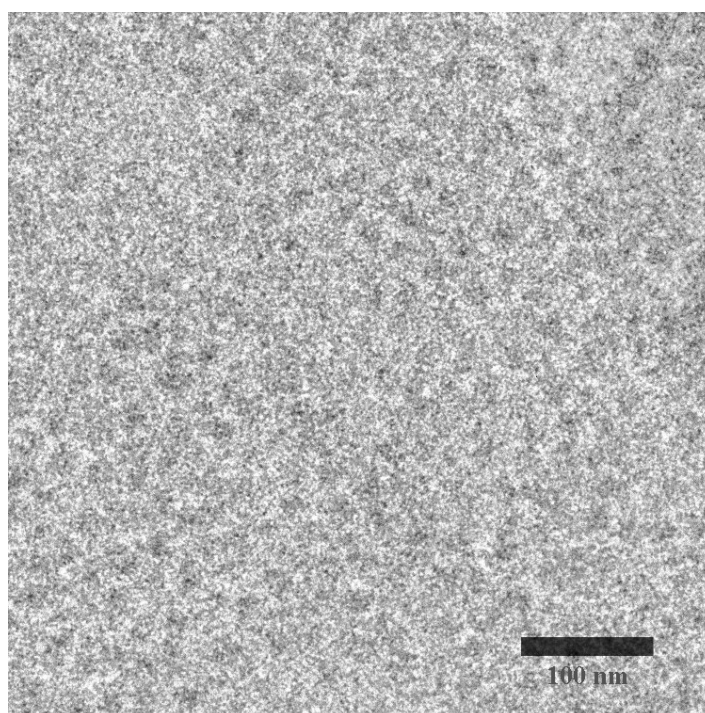


Figura 5.25. Emulsao acida W/W

Para ressaltar a relevância do CTAC como estabilizador, a Fig.5.26 mostra dois experimentos adicionais onde ocorreram tentativas de emulsificação de HCl em [P44414]Cl sem utilizar o CTAC como estabilizador da emulsão W/W. No primeiro experimento não foi utilizado qualquer tipo de estabilizador e no segundo foi utilizado somente PEG 400 DO. Apesar do PEG 400 DO ser um estabilizador não iônico usando tanto para emulsões W/O como para emulsões O/W [Karsa et al., 1991], ele não foi capaz de estabilizar a emulsão W/W. Os resultados dos testes na Fig.5.26 indicam que: (i) as emulsões do tipo W/W realmente necessitam de um estabilizador e (ii) moléculas de surfactantes normalmente são muito pequenas para estabilizarem a interface W/W.



Figura 5.26. Resultados de tentativas de mistura de emulsão ácida W/W sem utilizar CTAC.

Como informação adicional, a primeira tentativa de se estabilizar essa emulsão W/W foi feita com gotículas de óleo, no caso óleo mineral, conforme sugerido por Firozmand et al. [2009] e Hanazawa & Murray [2013] e não obteve sucesso. A explicação para as gotículas de CTAC serem eficientes para estabilizar a emulsão W/W, ao contrário das gotículas de óleo, talvez esteja relacionada com a forma das gotículas. Para a solução coloidal de CTAC, acredita-se que as gotículas na realidade sejam *soft particles* com uma forma alongada, e não esférica. De acordo com Esquena [2016], partículas em forma de placas são estabilizadores Pickering mais eficientes do que partículas esféricas para as emulsões do tipo W/W. Essa hipótese das *soft particles* é baseada nas fotos preliminares de TEM da solução coloidal de CTAC, em escala micrométrica, que mostraram formas não esféricas; e também na observação de que o CTAC sofre um enrijecimento quando entra em contato com água e não se dispersa sem a utilização de um *Waring blender* e do dispersante PEG 400 DO.

Vale a pena ressaltar que o fato da fase externa da nova emulsão ácida W/W ser um líquido iônico, [P44414]Cl, torna esse fluido também um candidato para a estimulação ácida de formações contendo argilominerais sensíveis à água, como por exemplo o xisto, pois líquidos iônicos são bem conhecidos por suas propriedades de inibição de argilas [Ahmed Khan et al., 2022].

5.5.1 Emulsão Ácida W/W Estruturada com LGN

Nesse trabalho a emulsão ácida (W/W) foi estruturada com LGN, para testar uma possível incompatibilidade entre os componentes do sistema W/W com os componentes

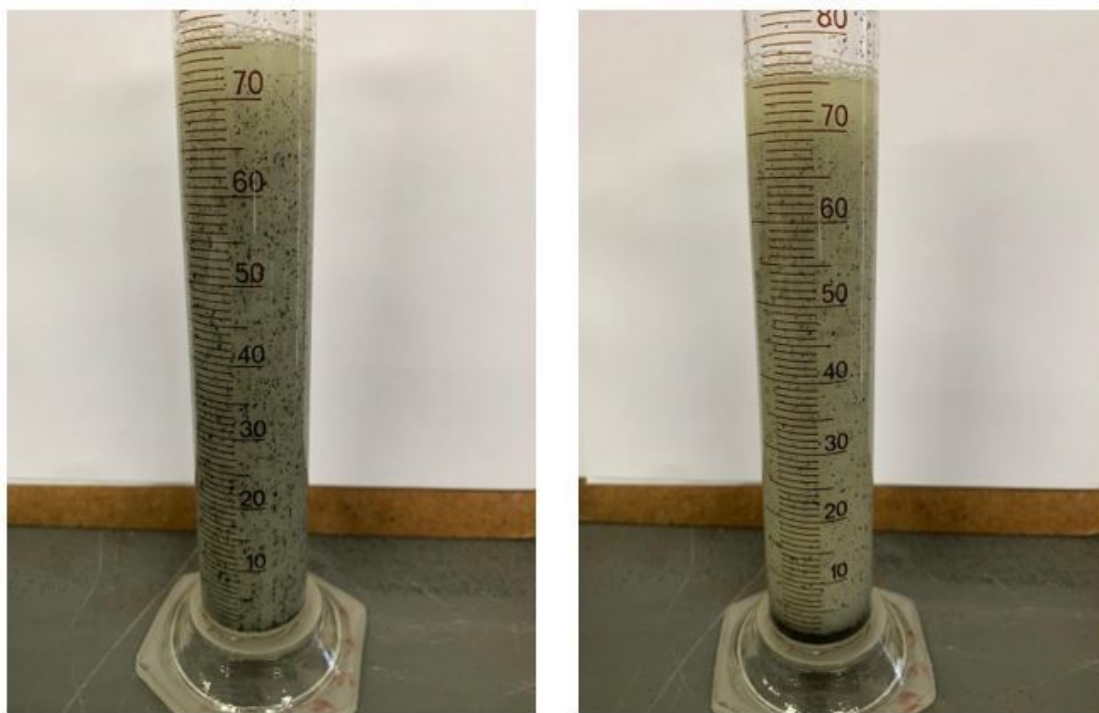


Figura 5.27. Testes de sedimentação utilizando-se propante de bauxita sinterblast 40/120 em emulsão ácida (W/W) estruturada com LGN ao longo de 1 hora.

do sistema LGN; e também avaliar de maneira preliminar e qualitativa a capacidade de sustentação de propante em uma emulsão ácida W/W viscosificada com LGN.

Foi utilizado álcool cetosteárico na concentração de 1.5 % (M/V) e CTAC na concentração de 0.5 % (V/V) na preparação do LGN [Davies & Amin, 2020].

O teste na Fig. 5.27 não mostrou incompatibilidade entre os componentes da emulsão ácida (W/W) e os componentes do LGN e também forneceu um resultado qualitativo da capacidade de sustentação de propante para esse sistema em condições estáticas.

Capítulo 6

Considerações Finais

O resultado surpreendente dos testes de acidificação foi o fato do estromatólito não apresentar neo-camadas resultantes da reação com o HCl, ao contrário do que foi observado no calcário cristalino e no siltito.

Uma primeira explicação para esse fato seria a presença de nanopartículas de grafite no estromatólito que são inibidoras naturais da precipitação de carbonato de cálcio [Wan et al., 2019], baseado nos resultados dos testes de analisador Leco e espectroscopia Raman que mostraram que o estromatólito é a amostra com maior quantidade de carbono grafítico entre todas as amostras. Uma outra explicação seria a maior velocidade de reação do estromatólito com o ácido promovida pela microporosidade (maior superfícies de contato) e pela maior afinidade (molhabilidade) dessa litologia com a fase aquosa (em comparação com o calcário cristalino). A maior velocidade de reação gera um ambiente bastante turbulento na interface entre a rocha e o ácido que provavelmente impede o processo de cimentação dos fragmentos não solubilizados ao final do processo de acidificação quando o pH tende à neutralidade.

Os resultados dos testes de incorporação de propante não apresentaram nenhum conflito com as observações microscópicas e com os testes de nanoindentação: o siltito acidificado apresentou o maior valor de incorporação de propante devido à presença da espessa neo-camada B; por outro lado, o estromatólito acidificado apresentou o menor valor de incorporação de propante devido à ausência de neo-camadas B ou C. E o calcário cristalino acidificado, que apresentou somente a neo-camada C, teve um comportamento intermediário entre as outras duas amostras.

Com relação à emulsão ácida W/W, que pertence a uma classe de fluidos relativamente nova, existem vários pontos a serem destacados.

Os estabilizadores recomendados para emulsões W/W não são moléculas de surfactantes como normalmente é o caso das emulsões W/O ou O/W. Isso porque as

emulsões W/W tem uma interface muito espessa e as moléculas de surfactantes não conseguem se acomodar e preencher essa interface eficientemente. Então o CTAC foi utilizado como um estabilizador Pickering para a nova emulsão ácida W/W e, muito provavelmente, como *soft particles* não esféricas.

O novo sistema ácido apresentou uma estabilidade muito grande e por tempo indeterminado em temperatura ambiente. Acima de 100°C, testes preliminares mostraram que o aumento da concentração % (V/V) da solução coloidal de CTAC melhora significativamente a estabilidade da emulsão W/W e mesmo que ela comece a se separar em duas fases, o sistema facilmente retorna para o estado monofásico com uma pequena agitação e permanece estável novamente por longos intervalos de tempo uma vez que a temperatura caia abaixo novamente dos 100°C. Esse tipo de comportamento não é observado em emulsões W/O ou O/W que dificilmente retornam ao estado monofásico após a separação de fases.

As gotículas de ácido observadas na nova emulsão possuem um tamanho em torno de 20 nm o que é uma escala de magnitude menor do que gotículas normalmente observadas nos ácidos emulsificados utilizados atualmente em estimulação ácida cuja fase externa é composta de óleo diesel ou solvente orgânico.

Capítulo 7

Conclusões e Recomendações

A ausência de neo-camadas resultantes da acidificação no calcário estromatolítico, é um forte argumento em favor do uso de fraturamento combinado (ácido + propante) para estimulação de reservatórios carbonáticos de origem microbiana. A constatação da ausência de neo-camadas resultantes da acidificação no estromatólito derruba a suposição de que o ácido sempre causa o aparecimento de uma superfície macia nas paredes da fratura hidráulica potencializando a incorporação de propante e inviabilizando o método de fraturamento combinado.

Além do estromatólito, técnicas de microscopia e de nanoindentação foram utilizadas para caracterizar as superfícies acidificadas de outras duas fácies carbonáticas encontradas na parte superior da Formação Sete Lagoas: um calcário cristalino que fica na base do estromatólito e um siltito rico em sílica que fica acima do estromatólito na sequência estratigráfica.

As imagens microscópicas permitiram identificar e classificar dois tipos de neo-camadas resultantes do processo de acidificação. Ao passo que os resultados de nanoindentação permitiram uma comparação entre as propriedades mecânicas superficiais da rocha original e da rocha acidificada (neo-camadas).

A gênese de cada uma das neo-camadas observadas é bastante diferenciada. Enquanto a neo-camada B, encontrada somente no siltito rico em sílica, resulta da dissolução seletiva da matriz de rocha em ácido, a neo-camada C, encontrada tanto no calcário cristalino quanto no siltito, é formada por fragmentos insolubilizados e cimentados no topo da rocha não acidificada ao final do processo de acidificação.

Um segundo resultado importante alcançado nesse trabalho, e que está relacionado ao conceito de máximo volume estimulado, foi o desenvolvimento de um novo sistema de ácido, de menor impacto ambiental, com baixa velocidade reação e, portanto, capaz de estimular grandes distâncias dentro do reservatório carbonático maximizando

o volume estimulado.

Esse novo sistema é uma emulsão do tipo água-água (W/W), e não água-óleo (W/O) como é o caso dos ácidos emulsificados utilizados atualmente na indústria de óleo e gás. O novo sistema ácido utiliza cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC) como estabilizador Pickering da emulsão entre o HCl (fase interna) e o [P44414]Cl (fase externa). Estabilizadores Pickering são partículas ou gotículas, portanto com dimensões normalmente maiores do que as moléculas, que conseguem estabilizar um sistema emulsificado.

Nesse trabalho, comprovou-se que o [P44414]Cl, que é considerado um dos líquidos iônicos mais ambientalmente amigáveis, foi capaz de substituir o óleo diesel dos ácidos emulsificados. E como o HCl é a fase interna, verificou-se com testes preliminares que essa nova emulsão ácida W/W possui uma baixa velocidade de reação, da mesma forma como ocorre com as emulsões ácidas W/O. Um fato curioso é que o CTAC também tem a capacidade de aumentar a hidrofobicidade do calcário, através da alteração da molhabilidade e do ângulo de contato, e possivelmente sua presença nesse sistema emulsificado tenha uma pequena contribuição para a redução da velocidade de reação entre o HCl e o calcário [Shen et al., 2021].

Aqui, pela primeira vez, o uso de uma emulsão ácida do tipo W/W é sugerido para a estimulação de depósitos carbonáticos. Espera-se que esse trabalho seja mais uma contribuição para a introdução das emulsões W/W ainda pouco conhecidas e com grande potencial para novas aplicações na indústria do petróleo - como, por exemplo, a aplicação de emulsão W/W como agente redutor de fricção (*drag reducing agent*) no bombeio de fluidos por grandes extensões de *pipe line*, que recentemente começou a ser estudada ([Bu Tao, 2019]; [Shen et al., 2019]) e tem grande relevância para a produção de óleo e gás.

Abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realização dos testes de acidificação de calcário em condições de fundo de poço, com pressão e temperaturas maiores do que aquelas encontradas em superfície.
- Investigação da presença de neo-camadas em pontos situados à diversas distâncias em relação ao ponto de injeção do ácido e para outros tipos de calcário além daqueles utilizados nesse estudo.
- Investigação da presença de neo-camadas para outros tipos de sistemas ácidos: ácido gelificado, ácido emulsificado W/O e sistemas ácidos contendo surfactantes que

alteram a molhabilidade do calcário.

- Investigar o motivo pelo qual ocorre a cimentação de partículas insolubilizadas e formação da neo-camada C.

- Investigar como o cloreto de tributiltetradecilphosfonio [P44414]Cl altera a molhabilidade do calcário.

- Investigar mais profundamente por que o CTAC é um bom estabilizador para emulsões ácidas W/W e se ele é adequado para outros tipos de emulsões do tipo W/W.

- Investigação de outros tipos estabilizadores para a emulsão ácida W/W, como por exemplo nanopartículas de sílica.

- Realização de testes de incorporação de propante com areia de granulometria entre 80 e 100 mesh size, ou seja, o tipo de propante que é comumente utilizado em fraturamento hidráulico de depósitos não convencionais.

- Realização de testes de *core flow* com o novo sistema ácido W/W.

Referências Bibliográficas

- Aguilera, R. & Aguilera, R. (2020). Revisiting the role of natural gas as a transition fuel. *Mineral Economics*, 33(1):73–80.
- Ahmed Khan, R.; Kalam, S.; Norrman, K.; Kamal, M. S.; Mahmoud, M. & Abdulraheem, A. (2022). Ionic liquids as clay swelling inhibitors: Adsorption study. *Energy & Fuels*, 36(7):3596–3605.
- Alali, Z. & Bentivegna, C. (2019). Hydraulic fracturing fluid biocide, tributyl tetradecyl phosphonium chloride, causes mitochondrial dysfunction that is enhanced by sodium chloride in chironomus riparius. *Molecular Cellular Toxicology*, 15:31–39.
- Albertsson, P.-Å. (1958). Partition of proteins in liquid polymer–polymer two-phase systems. *Nature*, 182(4637):709--711.
- Albertsson, P.-A. (1970). Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems. 24:309–341. ISSN 0065-3233.
- Ali, M. & Ziauddin, M. (2020). Carbonate acidizing: A mechanistic model for wormhole growth in linear and radial flow. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 186:106776. ISSN 0920-4105.
- Azevedo, C.; Rosolen, M.; Rocha, J.; Neumann, L. & Melo, R. (2010). Challenges Faced to Execute Hydraulic Fracturing In Brazilian Pre-Salt Wells. volume All Days of *U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. ARMA-10-212.
- Bale, A.; Smith, M. B. & Klein, H. H. (2010). Stimulation of carbonates combining acid fracturing with proppant (capf): A revolutionary approach for enhancement of sustained fracture conductivity and effective fracture half-length. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. SPE-134307-MS.
- Bandara, K.; Ranjith, P. & Rathnaweera, T. (2019). Improved understanding of proppant embedment behavior under reservoir conditions: A review study. *Powder Technology*.

- Bandara, K.; Ranjith, P.; Rathnaweera, T.; Wanniarachchi, W. & Yang, S. (2021). Crushing and embedment of proppant packs under cyclic loading: An insight to enhanced unconventional oil/gas recovery. *Geoscience Frontiers*, 12(6):100970. ISSN 1674-9871.
- Beauterbaugh, A. et al. (2014). Invert emulsion acid for carbonate stimulation with increased wormhole efficiency for maximized results. In *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2014*. IBP Brasil.
- Benavides Lozano, J.; Rito-Palomares, M. & Asenjo, J. (2011). Aqueous two-phase systems. *Comprehensive Biotechnology*, 2:697–713.
- Blesic, M.; Canongia Lopes, J. N.; Gomes, M. & Rebelo, L. (2010). Solubility of alkanes, alkanols and their fluorinated counterparts in tetraalkylphosphonium ionic liquids. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 12:9685–92.
- Braga, Y. & Almeida, E. (2014). Potencial de demanda para gás natural: uma modelagem regional. In *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2014*. IBP Brasil.
- Bu Tao, Chen Fu, L. Z. W. W. H. (2019). Drag reduction mechanism study about water-in-water emulsion drag reducing agent. *PETROCHEMICAL TECHNOLOGY*, 48(7):724–730.
- Buijse, M. & van Domelen, M. (1998). Novel Application of Emulsified Acids to Matrix Stimulation of Heterogeneous Formations. volume All Days of *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*.
- Buzza, D.; Fletcher, P.; Georgiou, T. & Ghasdian, N. (2013). Water-in-water emulsions based on incompatible polymers and stabilized by triblock copolymers-templated polymersomes. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 29.
- Cardwell, P. H.; Eilers, L. H. & Arthur, P. (1957). Well treatment. US Patent 2,802,531.
- Chao, Y. & Shum, H. C. (2020). Emerging aqueous two-phase systems: from fundamentals of interfaces to biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 49(1):114--142.
- Che, M.; Wang, Y.; Peng, J.; Meng, L.; Zhu, R.; Huang, L.; Wang, L. et al. (2018). Propped fracturing in deep naturally-fractured tight carbonate reservoirs. In *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, pp. 1–11. Society of Petroleum Engineers.

- Colafemmina, G.; Palazzo, G.; Mateos, H.; Amin, S.; Fameau, A.-L.; Olsson, U. & Gentile, L. (2020). The cooling process effect on the bilayer phase state of the ctac/cetearyl alcohol/water surfactant gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 124821.
- Datta, A.; Tanmay, V. S.; Tan, G. X.; Reynolds, G. W.; Jamadagni, S. N. & Larson, R. G. (2020). Characterizing the rheology, slip, and velocity profiles of lamellar gel networks. *Journal of Rheology*, 64(4):851–862.
- Davies, A. R. & Amin, S. (2020). Microstructure design of ctac: Fa and btac: Fa lamellar gels for optimized rheological performance utilizing automated formulation platform. *International Journal of Cosmetic Science*, 42(3):259--269.
- de Oliveira, T. E.; Leonforte, F.; Nicolas-Morgantini, L.; Fameau, A.-L.; Querleux, B.; Thalmann, F. & Marques, C. M. (2020). Fluid bilayer phase in aqueous mixtures of fatty alcohol and cationic surfactant. *Physical Review Research*, 2(1):013075.
- Delgado, F. (2021). O shale gas à espreita no brasil. Online. Accessed February 15th, 2022.
- Ding et al. (2010). Propped fracturing with a novel surface cross-linked acid in high temperature deep carbonate formation. In *North Africa Technical Conference and Exhibition*, pp. 1–6. Society of Petroleum Engineers.
- EPE (2016). Infraestrutura de gasodutos de transporte no brasil, 2016. Online. Accessed February 2nd, 2019.
- Esquena, J. (2016). Water-in-water (w/w) emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 25:109--119.
- Feitosa, M. et al. (2020). Nota técnica n 15/2020/spl/anp-rj. Online. Accessed December 12th, 2021.
- Ferrar, J. et al. (2021). Extended downhole protection by preservative biocides as demonstrated in high pressure, high temperature bioreactors. In *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. OnePetro.
- Firoozmand, H.; Murray, B. & Dickinson, E. (2009). Interfacial structuring in a phase-separating mixed biopolymer solution containing colloidal particles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25:1300–5.

- Friberg, S. E. (1995). A review of: “aqueous two-phase partitioning: Physical chemistry and bioanalytical applications,” Boris Y. Zaslavsky, ed., Marcel Dekker, NY, 1995. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 16(5):393–394.
- Gao, Y.; Lv, Y.; Wang, M. & Li, K. (2013). New mathematical models for calculating the proppant embedment and conductivity. In *IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference*, pp. cp--350. European Association of Geoscientists & Engineers.
- Gasprom (2018). Acid-proppant fracturing used by Gazprom Neft for the first time at the eastern block of Orenburgskoye field. Online. Accessed March 24, 2020.
- GilaeV, G. G.; Khabibullin, M. Y. & GilaeV, G. G. (2020). Prospects for the use of acid gel for proppant fracturing of carbonate reservoirs in the Samara region (Russian). *Neftyanoe khozyaystvo - Oil Industry*, 2020(08):54–57. ISSN 0028-2448.
- Gras, M.; Papaiconomou, N.; Schaeffer, N.; Chainet, E.; Tedjar, F.; Coutinho, J. & Billard, I. (2017). Novel ionic liquid based acidic aqueous biphasic systems for simultaneous leaching and extraction of metallic ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 57.
- Guo, J. et al. (2017). Analytical analysis of fracture conductivity for sparse distribution of proppant packs. *Journal of Geophysics and Engineering*, 14(3):599--610.
- Guo, J.; Liu, Y. et al. (2012). Modeling of proppant embedment: elastic deformation and creep deformation. In *SPE International Production and Operations Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Guo, J.; Ren, J.; Wang, S.; Chen, C.; Lai, J. & Gou, B. (2019). Comprehensive study of fracture flow characteristic and feasibility of hybrid volume stimulation technique in tight fractured carbonate gas reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174:362 – 373. ISSN 0920-4105.
- Hanazawa, T. & Murray, B. S. (2013). Effect of oil droplets and their solid/liquid composition on the phase separation of protein-polysaccharide mixtures. *Langmuir*, 29(31):9841–9848. PMID: 23805874.
- Hanazawa, T. & Murray, B. S. (2014). The influence of oil droplets on the phase separation of protein-polysaccharide mixtures. *Food Hydrocolloids*, 34:128--137.
- Heineck C.A., Leite C.A.S., S. M. (2003). Mapa geológico do estado de Minas Gerais (CPRM). Online. Accessed December 12th, 2021.

- Herrmann, P. S.; Silva, M. A. P.; Bernardes, R.; Job, A. E.; Colnago, L. A.; Frommer, J. E. & Mattoso, L. H. C. (1997). Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros*, 7(4):51–61.
- Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatoski, R. P.; Visser, A. E. & Rogers, R. D. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction. *Chemical Communications*, (16):1765--1766.
- Iwata, T. (2017). Stabilization of emulsion by α -gel. *Pharm. Tech. Japan*, 33(1):75--82.
- Jiang, H.; Han, W.; Zhao, C.; Luo, H. & Xiang, G. (2019). Adsorption behaviors and mechanisms of quaternary ammonium salt collectors on quartz samples with different particle sizes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 581:123748.
- Karadkar, P. et al. (2016). Novel high viscous acid system for proppant fracture acidizing. In *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*.
- Karsa, D. R.; Goode, J. M. & Donnelly, P. J. (1991). Surfactants applications directory.
- Kaul, A. (2000). The phase diagram. In *Aqueous two-phase systems: methods and protocols*, volume 11, pp. 11--21. Springer. <https://doi.org/10.1385/1-59259-028-4:11>.
- Khanna et al. (2012). Conductivity of narrow fractures filled with a proppant monolayer. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 100:9--13.
- Kumar, V.; Curtis, M. E.; Gupta, N.; Sondergeld, C. H.; Rai, C. S. et al. (2012). Estimation of elastic properties of organic matter in woodford shale through nanoindentation measurements. In *SPE Canadian Unconventional Resources Conference*. Society of Petroleum Engineers.
- Li, C.; Ding, J.; Zhu, F.; Yin, J.; Wang, Z.; Zhao, Y. & Kou, S. (2019). Indentation creep behavior of Fe-based amorphous coatings fabricated by high velocity oxy-fuel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 503:62--68.
- Li, K. et al. (2015). New mathematical models for calculating proppant embedment and fracture conductivity. *SPE Journal*, 20(03):496--507.
- Li, W.; Oliveira, H. A. & Maxey, J. E. (2013). Invert Emulsion Acid for Simultaneous Acid and Proppant Fracturing. volume All Days of *Offshore Technology Conference Brasil*. OTC-24332-MS.

- Lima, O. (2011). Estratigrafia isotópica e evolução sedimentar do Grupo Bambuí na borda ocidental do Cráton do São Francisco: implicação tectônica e paleo-ambiental.
- Liu, K.; Ostadhassan, M. & Bubach, B. (2018). Application of nanoindentation to characterize creep behavior of oil shales. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167:729--736.
- Louros, C. L. et al. (2010). Extraction of biomolecules using phosphonium-based ionic liquids+ K_3PO_4 aqueous biphasic systems. *International journal of molecular sciences*, 11(4):1777--1791.
- Marchese, H. (1977). Estromatólitos "gymnosolenides" en el lado oriental de minas gerais. *Revista Brasileira de Geociencias*, 4(4):257--272.
- Marshall, C.; Edwards, H. & Jehlicka, J. (2010). Understanding the application of raman spectroscopy to the detection of traces of life. *Astrobiology*, 10:229--43.
- Marshall, C. & Olcott Marshall, A. (2013). Raman hyperspectral imaging of microfossils: Potential pitfalls. *Astrobiology*, 13.
- Mayolo-Deloisa, K.; Benavides, J. & Rito-Palomares, M. (2017). *General Concepts and Definitions of Aqueous Two-Phase Systems*, pp. 1--18.
- Mingguang, C., R. Z. W. L. (2018). Cross linked acid-carrying proppant fracturing. *International Journal of Innovative Studies in Sciences and Engineering Technology*, 4(4).
- Misi, A.; Kaufman, A. J.; Veizer, J.; Powis, K.; Azmy, K.; Boggiani, P. C.; Gaucher, C.; Teixeira, J. B. G.; Sanches, A. L. & Iyer, S. S. (2007). Chemostratigraphic correlation of neoproterozoic successions in south america. *Chemical Geology*, 237(1-2):143--167.
- Mohapatra, S. S. et al. (2019). Nanobased nano drug delivery: A comprehensive review. *Applications of Targeted Nano Drugs and Delivery Systems*, 4:69--92.
- Moulin, D. S. (2014). Análise do potencial de desenvolvimento de shale gas no brasil a partir da experiência dos eua nesta atividade. Online. Accessed February 15th, 2022.
- Mumallah, N. (1991). Factors Influencing the Reaction Rate of Hydrochloric Acid and Carbonate Rock. volume All Days of *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*.

- Murray, B. S. & Phisarnchananan, N. (2014). The effect of nanoparticles on the phase separation of waxy corn starch+ locust bean gum or guar gum. *Food Hydrocolloids*, 42:92--99.
- Nesyn, G. V.; Sunagatullin, R.; Shibaev, V. & Malkin, A. Y. (2018). Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: From fundamentals to engineering applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161:715--725.
- Neto, L. B.; Khanna, A. & Kotousov, A. (2015). Conductivity and performance of hydraulic fractures partially filled with compressible proppant packs. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 74:1--9.
- Oliveira, H. A.; Li, W. & Tonmukayakul, N. (2014). Simultaneous method for combined acidizing and proppant fracturing. US Patent App. 13/919,047.
- Oliver, W. C. & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6):1564--1583.
- Oppermann, S.; Stein, F. & Kragl, U. (2011). Ionic liquids for two-phase systems and their application for purification, extraction and biocatalysis. *Applied microbiology and biotechnology*, 89(3):493--499.
- Ovsepian, E. & Migunova, S. (2021). Application of combined fracturing in carbonate reservoirs of an oil field. In *E3S Web of Conferences*, volume 266, p. 01009. EDP Sciences.
- Pabby, A. K. & Sastre, A. M. (2019). Extraction | solvent extraction principles. In Worsfold, P.; Poole, C.; Townshend, A. & Miró, M., editores, *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, pp. 109--119. Academic Press, Oxford, third edition edição.
- Peddireddy, K. R.; Nicolai, T.; Benyahia, L. & Capron, I. (2016). Stabilization of water-in-water emulsions by nanorods. *ACS Macro Letters*, 5(3):283--286.
- Pimentel, M.; Dardenne, M.; Fuck, R.; Viana, M.; Junges, S.; Fischel, D.; Seer, H. & Dantas, E. (2001). Nd isotopes and the provenance of detrital sediments of the neo-proterozoic Brasília Belt, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 14(6):571--585.
- Plechkova, N. V. & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1):123--150.

- Poortinga, A. (2008). Microcapsules from self-assembled colloidal particles using aqueous phase-separated polymer solutions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 24:1644–7.
- Ramos, A. et al. (2012). Zoneamento nacional de recursos de Óleo e gás. atualização 2011 / ministério de minas e energia. empresa de pesquisa energética. Brasília: MME/EPE, 2012. Online. Accessed December 25th, 2021.
- Reis, H. (2018). Recursos minerais de Minas Gerais. <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/GasNatural.pdf>. Online. Acessado em 12 de dezembro, 2021.
- Reis, H. & Siqueira, H. (2017). Recursos minerais de Minas Gerais - RMMG. <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/gas-natural/CEMIG2017>. Online. Acessado em 12 de dezembro, 2021.
- Reis, H. & Suss, J. (2016). Mixed carbonate-siliciclastic sedimentation in forebulge grabens: An example from the Ediacaran Bambuí Group, São Francisco Basin, Brazil. *Sedimentary Geology*, 339.
- Riding, R. (2000). Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. *Sedimentology*, 47:179–214.
- Rito-Palomares, M. (2004). Practical application of aqueous two-phase partition to process development for the recovery of biological products. *Journal of Chromatography B*, 807(1):3–11. ISSN 1570-0232. 12th International Conference on Biopartitioning and Purification.
- Rodrigues, M.; Mentges, G.; Da Silva, D. C.; Costa, F.; Brito, M.; Antonino, A. & Wanderley Neto, A. (2021). Application of nonionic surfactant nonylphenol to control acid stimulation in carbonate matrix. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203:108654.
- Rodriguez-Palmeiro et al. (2017). Tributyl(tetradecyl)phosphonium chloride ionic liquid for surfactant enhanced oil recovery. *Energy Fuels*, 31.
- Rodrigues, J. B. (2008). Proveniência de sedimentos dos grupos Canastra, Ibiá, Vazante e Bambuí: um estudo de zircões detríticos e idades modelo Sm-Nd - Tese de Doutorado UNB, 128 p.

- Rogers, R. D. & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids—solvents of the future? *Science*, 302(5646):792–793.
- Ronan, et al. (2020). Nota técnica n 16/2020/sdb/anp-rj. Online. Accessed December 12th, 2021.
- Sanders, C. & Grotzinger, J. (2021). Sedimentological and stratigraphic constraints on depositional environment for ediacaran carbonate rocks of the São Francisco Craton: Implications for phosphogenesis and paleoecology. *Precambrian Research*, 363:106328. ISSN 0301-9268.
- Sanematsu, P.; Shen, Y.; Thompson, K.; Yu, T.; Wang, Y.; Chang, D.-L.; Alramahi, B.; Takbiri-Borujeni, A.; Tyagi, M. & Willson, C. (2015). Image-based stokes flow modeling in bulk proppant packs and propped fractures under high loading stresses. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135:391--402.
- Santos, G. (2017). Químioestratigrafia isotópica (c, o, sr, li, mg) e proveniência sedimentar (u-pb, hf, sm-nd) do grupo bambuí no sul da bacia do São Francisco. Tese de Doutorado, USP.
- Schaeffer, N.; Gras, M.; Passos, H.; Mogilireddy, V.; Mendonça, C.; Pereira, E.; Chai-net, E.; Billard, I.; Coutinho, J. & Papaiconomou, N. (2018). Synergistic aqueous biphasic systems: A new paradigm for the “one-pot” hydrometallurgical recovery of critical metals. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 7.
- Schaeffer, N.; Perez-Sanchez, G.; Passos, H.; Gomes, J.; Papaiconomou, N. & Coutinho, J. (2019). Mechanisms of phase separation in temperatureresponsive acidic aqueous biphasic systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21.
- Schumacher, D. (1999). Treatise of petroleum geology / handbook of petroleum geology: Exploring for oil and gas traps. chapter 18: Surface geochemical exploration for petroleum. The American Association of Petroleum Geologists. January 1999.
- Sevcík, R.; Sasek, P. & Viani, A. (2018). Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline caco₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. *Journal of Materials Science*, 53.
- Shahid, M. Z.; Usman, M. R.; Akram, M. S.; Khawaja, S. Y. & Afzal, W. (2017). Initial interfacial tension for various organicâ“water systems and study of the effect of solute concentration and temperature. *Journal of Chemical Engineering Data*, 62(4):1198–1203.

- Shakeel, A.; Lupi, F. R.; Gabriele, D.; Baldino, N. & De Cindio, B. (2018). Bigels: A unique class of materials for drug delivery applications. *Soft Materials*, 16(2):77--93.
- Shen, L.; Khan, S.; Heller, D. & Fu, D. (2019). A Cationic Friction Reducer Fully Compatible with Produced Water. Day 1 Mon, July 22, 2019. D013S022R002.
- Shen, X.; Wang, S.; Guo, J.; Chen, F.; Xu, B.; Wang, Z. & Liu, Y. (2021). Effect of carbon chain lengths of cationic surfactant on inhibition rate of acid-rock reaction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196:107793. ISSN 0920-4105.
- Shi, X.; Jiang, S.; Wang, Z.; Bai, B.; Xiao, D. & Tang, M. (2020). Application of nanoindentation technology for characterizing the mechanical properties of shale before and after supercritical co₂ fluid treatment. *Journal of CO₂ Utilization*, 37:158-172.
- Silva, A. et al. (2018). Ambiente onshore de petróleo e gás no brasil 2018. Online. Accessed December 25th, 2021.
- Sinha, J.; Dey, P. & Panda, T. (2000). Aqueous two-phase: the system of choice for extractive fermentation. *Applied microbiology and biotechnology*, 54(4):476--486.
- Smith, M. B. et al. (2018). Simulation, design and application of acid + proppant stimulation in a carbonate reservoir. In *SPE International Hydraulic Fracturing Technology Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Song, Y.; Sauret, A. & Shum, H. C. (2013). All-aqueous multiphase microfluidics. *Biomicrofluidics*, 7:61301.
- Tassinari, C. & Sauer, I. (2015). The brazilian network for shale gas – the view of cenpetro (iee-usp). Online. Accessed December 12th, 2021.
- Vieira, L.; Almeida, R.; Trindade, R.; Nogueira, A. & Janikian, L. (2007). A Formação Sete Lagoas em sua área-tipo: fácies, estratigrafia e sistemas deposicionais. *Revista Brasileira de Geociências*, 37:1–14.
- Vis, M.; Opdam, J.; Oor, I.; Soligno, G.; Roij, R.; Tromp, R. & Ern e, B. (2015a). Water-in-water emulsions stabilized by nanoplates. *ACS Macro Letters*, 4:965–968.
- Vis, M.; Peters, V.; Blokhuis, E.; Lekkerkerker, H.; Ern e, B. & Tromp, R. (2015b). Decreased interfacial tension of demixed aqueous polymer solutions due to charge. *Physical Review Letters*, 115:078303.

- Vis, M.; Peters, V.; Blokhuis, E.; Lekkerkerker, H.; Ern , B. & Tromp, R. (2015c). Effects of electric charge on the interfacial tension between coexisting aqueous mixtures of polyelectrolyte and neutral polymer. *Macromolecules*, 48:7335.
- Walter, H. (2012). *Partitioning in aqueous two-phase system: theory, methods, uses, and applications to biotechnology*. Elsevier.
- Wan, C.; Wang, L.-T.; Sha, J.-Y. & Ge, H.-H. (2019). Effect of carbon nanoparticles on the crystallization of calcium carbonate in aqueous solution. *Nanomaterials*, 9(2):179.
- Wanderley Neto, A. d. O.; da Silva, D. C.; Arruda, G. M.; da Hora, L. F. & Rodrigues, M. A. F. (2021). Chemical study of the application of nonionic surfactants nonylphenol in delaying the acidizing reaction of carbonate matrices. *Journal of Dispersion Science and Technology*, pp. 1--8.
- Wasserscheid, P. & Keim, W. (2000). Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21):3772--3789.
- Yao, X.; Liu, Z.; Ma, M.; Chao, Y.; Gao, Y. & Kong, T. (2018). Control of particle adsorption for stability of pickering emulsions in microfluidics. *Small*, 14(37):1802902.
- Zaslavsky, B. Y. et al. (2016). Analytical applications of partitioning in aqueous two-phase systems: Exploring protein structural changes and protein–partner interactions in vitro and in vivo by solvent interaction analysis method. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, 1864(5):622–644. ISSN 1570-9639.
- Zhang, L.; Zhou, F.; Mou, J.; Xu, G.; Zhang, S. & Li, Z. (2018). A new method to improve long-term fracture conductivity in acid fracturing under high closure stress. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171:760--770.
- Zou, C. (2017). *Unconventional Petroleum Geology (Preface)*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128122341050019>, pp. xi–xv. Elsevier, segunda edi o.
- Zou, C.; Yang, Z.; Tao, S.; Yuan, X.; Zhu, R.; Hou, L.; Wu, S.; Sun, L.; Zhang, G.; Bai, B.; Wang, L.; Gao, X. & Pang, Z. (2013). Continuous hydrocarbon accumulation over a large area as a distinguishing characteristic of unconventional petroleum: The ordos basin, north-central china. *Earth-Science Reviews*, 126:358–369.