República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020006183-6 A2

(22) Data do Depósito: 26/03/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 28/09/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE FLUIDO ÁCIDO DIVERGENTE PARA ESTIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO POR ACIDIFICAÇÃO MATRICIAL

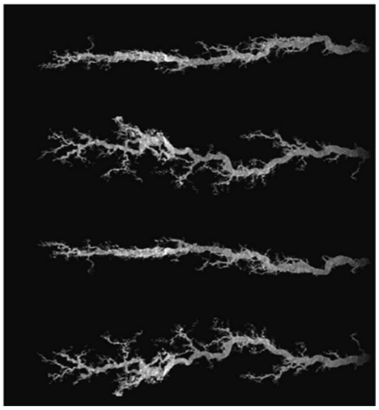
(51) Int. Cl.: C09K 8/60; C09K 8/72.

(52) CPC: C09K 8/602; C09K 8/725.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP; PETRÓLEO BRASILEIRO S/A - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): RENATO NUNES DE SOUZA; MANAZAEL ZULIANI JORA; MATHEUS DA SILVA BARBOSA; EDVALDO SABADINI; CARLOS SPEGLICH.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE FLUIDO ÁCIDO DIVERGENTE PARA ESTIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO POR ACIDIFICAÇÃO MATRICIAL. A presente invenção se refere a uma composição de fluído ácido divergente para uso na estimulação de poços de petróleo durante sua exploração, denominada Quovadis. O invento é utilizado como fluido ácido divergente para estimulação de poços de petróleo durante acidificação matricial. Sua função é melhorar o rendimento de processos de estimulação de poços por meio de tratamentos ácidos permitindo que o fluido entre em contato com regiões de baixa permeabilidade da matriz de rocha carbonácea, ou seja, regiões de difícil acesso. Além de remover danos permanentes na formação ao redor do poço, possibilitando maior abrangência do tratamento e consequentemente um maior aproveitamento do tratamento.



COMPOSIÇÃO DE FLUIDO ÁCIDO DIVERGENTE PARA ESTIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO POR ACIDIFICAÇÃO MATRICIAL

Campo da invenção

[1] A presente invenção se refere a uma composição de fluído ácido divergente para uso na estimulação de poços de petróleo durante sua exploração, denominada Quovadis.

[2] O invento é utilizado como fluido ácido divergente para estimulação de poços de petróleo durante acidificação matricial. Sua função é melhorar o rendimento de processos de estimulação de poços por meio de tratamentos ácidos permitindo que o fluido entre em contato com regiões de baixa permeabilidade da matriz de rocha carbonácea, ou seja, regiões de difícil acesso. Além de remover danos permanentes na formação ao redor do poço, possibilitando maior abrangência do tratamento e consequentemente um maior aproveitamento do tratamento.

Fundamentos da Invenção

[3] O Estado da Técnica apresenta como problema a eventual baixa eficiência das operações de estimulação de reservatórios carbonáticos utilizando o processo de acidificação matricial devido às propriedades dos fluidos divergentes utilizados. Um dos desafios enfrentados durante a exploração de petróleo encontra-se na otimização das operações de estimulação em reservatórios carbonáticos, haja vista as relações complexas entre reações do fluido com a matriz rochosa e o fluxo ocorrendo em um meio poroso. A estimulação do poço, uma das etapas da extração de petróleo, tem como objetivo remover os danos causados na rocha durante a perfuração e, principalmente, visa melhorar as condições de fluxo ao redor de um poço já ativo, levando a um incremento

significativo na produtividade, aumentando assim a rentabilidade do projeto e fornecendo o retorno do investimento na operação. Inúmeras técnicas são empregadas visando aumentar a permeabilidade do substrato ou reduzir a viscosidade dos fluidos, tais como o fraturamento hidráulico e a acidificação matricial.

[4] A acidificação matricial é uma técnica de estimulação, a qual faz uso de composições ácidas não convencionais para a remoção de dano e melhoria das condições de fluxo em regiões periféricas ao poço. Os fluidos utilizados geralmente são misturas ácidas (ácido clorídrico, ácido acético ou ácido fluorídrico dependendo do tipo da rocha da formação) abaixo da pressão de fraturamento. Quando empregada em reservatórios carbonáceos, a acidificação cria padrões de ramificações, chamados de buracos de minhoca (*wormholes*), devido a reação química entre o ácido do fluido injetado com as rochas do reservatório, o que garante o aumento da permeabilidade do poço. Este processo de estimulação ocorre devido a uma simples reação ácido-base entre os íons H^+ do fluído ácido divergente e a rocha carbonácea do reservatório segundo a reação abaixo.

$$2\,H^{+}_{(aq.)} + CaCO_{3_{(s)}} \rightleftharpoons CO_{2_{(g)}} + Ca^{2+}_{(aq.)} + H_2O_{(l)}$$

[5] Para as misturas ácidas convencionais, a melhoria das condições de fluxo ocorre majoritariamente em regiões que já são naturalmente mais permeáveis e, como consequência, os fluídos estimulantes não acessam regiões de maior resistência e menor permeabilidade. Para contornar esse problema, são empregados fluídos divergentes que, quando injetados, diminuem momentaneamente a mobilidade do fluido em de regiões de fácil acesso, devido ao aumento de viscosidade, forçando

o fluido a acessar regiões de menor permeabilidade. Fluidos divergentes podem responder a diferentes características do poço, tais como pressão, temperatura, força iônica e pH. Como resposta, tem-se a modificação de suas propriedades reológicas, a fim de dificultar o fluxo momentaneamente nas regiões de maior permeabilidade para que o fluido se disperse atacando também as regiões de mais difícil acesso.

[6] Fluidos ácidos divergentes desempenham um papel fundamental na estimulação de poços de petróleo. O perfil reológico do fluido bombeado em função do avanço da reação ácido-base deve apresentar características específicas. Inicialmente, é desejável baixa viscosidade para facilitar o bombeamento do fluido e possibilitar que o mesmo permeie nas rochas. Com o avanço da neutralização do ácido pela reação com a matriz, ocorrem alterações nas propriedades do fluido que levam a um aumento de viscosidade. Dessa forma, momentaneamente, a mobilidade da região que foi estimulada é reduzida, redirecionando a mistura ácida injetada para uma região distinta. Por fim, a viscosidade da solução deve diminuir novamente, de modo a facilitar o fluxo.

[7] A presente invenção propõe uma composição que atinge resultados mais vantajosos para produção de óleo, por se tratar de um fluido capaz de responder reologicamente a estímulos de íons metálicos (por exemplo íons de cálcio e de magnésio que são provenientes da corrosão de rochas carbonáceas) e a mudanças na acidez do meio. Desta forma, o fluido ácido apenas aumenta sua viscosidade em regiões nas quais a reação entre o ácido e o carbonato ocorre. Esta característica pode ser usada em operações de acidificação matricial para aprimorar a divergência do fluido no poço, em

prol de zonas de menor permeabilidade, maximizando assim, a cobertura do tratamento e consequentemente o resultado da operação.

[8] O artigo científico de D. Taylor, SPE, intitulado "Viscoelastic Surfactant based Self-diverting Acid for Enhanced Stimulation in Carbonate Reservoirs", 82263 (2003) reporta um fluido ácido auto-divergente baseado em surfactantes viscoelásticos (VES), a composição do fluido não é revelada. O artigo traz dados de viscosidade aparente em altas taxas de cisalhamento para soluções preparadas com diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl), isto é, soluções com acidez diferentes. A fim de simular o produto da neutralização do ácido pelo carbonato de cálcio ($CaCO_3$) de uma rocha carbonácea é adicionado nas soluções alíquotas de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) em diferentes concentrações. Os autores afirmam que o fenômeno de divergência ocorre quando o fluido ácido é parcialmente neutralizado, fazendo com que os VES passem de um estado de agregação de micelas esféricas para micelas gigantes, ganhando viscosidade. O fluido apresentado pela presente invenção possui perfil reológico distinto do apresentado pelo artigo, possuindo maior viscosidade aparente.

[9] No artigo científico de F. C. Lechuga, 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, intitulado "Avaliação de tensoativos comerciais com potencial aplicação como agentes divergentes", 2 a 5 de outubro de 2005, Salvador BA, foi avaliado a aplicabilidade de duas formulações compostas por tensoativos comerciais para fluidos divergentes. Uma formulação foi baseada em um tensoativo iônico misto do tipo sultaína e a outra baseada em um tensoativo anfótero tipo

aminopropionato. Os autores caracterizaram o comportamento reológico das formulações comerciais em condições de reservatório, para isso foram realizados ensaios variando a taxa de cisalhamento, temperatura e pH do meio. Os resultados obtidos mostraram que ambas formulações apresentam estabilidade frente a variação de temperatura e pH. O tensoativo anfótero apresenta perfil de viscosidade mais característico de fluidos divergentes, este comportamento pode estar associado à característica anfótera do tensoativo. O documento não apresenta a composição detalhada das soluções avaliadas, mas a presente invenção se diferencia principalmente no tipo de surfactante utilizado e tem como vantagem o perfil reológico obtido ao variar-se a acidez do meio; o perfil reológico da composição da presente invenção é mais eficiente para atuação como divergente ácido.

[10]O artigo científico de H. A. Nasr-El-Din, SPE Journal, intitulado “Impact of Acid Additives on the Rheological Properties of a Viscoelastic Surfactant and Their Influence on Field Application”, 89418 (2008) reporta o comportamento reológico de fluidos viscoelásticos, de composição não especificada, baseados em surfactante anfotéricos da família carboxibetaína frente a variações na temperatura, pressão, pH, taxa de cisalhamento e composição do meio. O artigo reporta dados de viscosidade aparente para diferentes composições de fluidos divergentes, variando taxa de cisalhamento, temperatura, concentração de ácido e aditivos e contaminantes. Parte das composições reportadas no artigo são fluidos autodivergentes capazes de estruturar-se em agregados alongados para aumentar a viscosidade do meio ao se modificar a acidez do meio. A presente invenção não faz

uso de surfactantes da família carboxibetaina e tem como vantagem o perfil reológico obtido apresentando maiores ganhos de viscosidade, o que permite rendimentos maiores durante o tratamento ácido.

[11]O artigo científico de Z. Yan, Colloid Polym Sci, intitulado “Study of pH-responsive surface active ionic liquids: the formation of spherical and wormlike micelles”, 293 (2015) 1759–1766 reportam um sistema responsivo ao pH, constituído por surfactante catiônico N-hexadecyl-N-methylpyrrolidinium bromide (C_{16}MPBr) e hidrogenoftalato de potássio (PPA). Os autores reportam uma variação nas propriedades do sistema quando a microestrutura do mesmo alterna, dependentemente do pH, entre micelas esféricas e gigantes. Os autores fundamentam essa hipótese com resultados de reologia, microscopia de transmissão criogênica (Cryo-TEM) e espalhamento de luz dinâmico (DLS). Ensaios de ressonância magnética (RMN) e UV-vis foram realizados e com os resultados, atribuiu-se essa propriedade a alteração na capacidade do PPA em blindar as cargas do surfactante em diferentes pHs. Além disso, os autores avaliaram o sistema quanto a variação da razão molar entre as espécies, variando [RPPA]/[C_{16}MPBr] de aproximadamente 0,2 até 1,8, e a concentração total de componentes, variando C_{Total} de aproximadamente 50 até 350 mM (em [RPPA]/[C_{16}MPBr] = 0,71) usando reologia estacionária. Curvas de fluxo são reportadas para 6 amostras contendo 70 mM de C_{16}MPBr e 50 mM de PPA, em uma janela de pH que varia de 2,03 a 6,02. Com exceção das amostras em pH 2 e 6, que apresentaram perfis de líquidos newtonianos, observou-se comportamento pseudoplástico para as demais amostras. Em tais casos, a viscosidade do sistema variou de valores baixos até

aproximadamente 16 Pa.s. Foram reportados ensaios de reologia oscilatória variando-se o pH das amostras entre 3,07 e 5,03, analisando-se os resultados de acordo com o modelo de Maxwell e obtendo-se valores de tempo de relaxação e G_0. Nesta investigação, a amostra em pH 4 apresentou os maiores valores para ambas grandezas. O artigo ainda aponta uma reversibilidade na agregação do sistema quando reporta valores de η_0 obtidos ao se alternar o pH de uma amostra entre 2 e 4, por 7 vezes. Tanto as imagens de Cryo-TEM como os ensaios de DLS apontam um crescimento dos agregados em pH 4.Por fim, o artigo aponta a modificação do PPA quando varia-se o pH entre 2 e 6, e também quando adiciona-se o C_{16}MPBr no sistema por meio da modificação do espectro de UV-vis e no acoplamento dos H^1 do PPA no espectro de RMN. O sistema descrito no artigo possui um surfactante catiônico de amina quaternária e um cossoluto aromático responsivo ao pH, porém sua composição é muito simples comparada à composição da presente invenção. O fluido apresenta perfil reológico com viscosidade máxima inferior ao QuoVadis, fluido descrito na presente invenção. A presente invenção tem como vantagens a performance na aplicação do fluido como divergente e o perfil reológico obtido ao neutralizar parcialmente o fluido.

[12] Kalur *et. al.* apresentou um estudo intitulado “Viscosity Increase with Temperature in Cationic Surfactant Solutions Due to the Growth of Wormlike Micelles” 21 (2005) 10998-11004, de um fluído constituído de surfactante catiônico, cloreto de erucil bis(hidroxietil)metilamônio (EHAC) com o sal aromático aniônico, hidroxinaftaleno carboxilato de sódio (SHNC), onde mostrou-se a possibilidade modular a viscosidade da mistura através da alteração da

proporção entre surfactante e cossoluto e temperatura. Os resultados foram comparados com dados obtidos utilizando-se salicilato de sódio (NaSal) em um trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisa. Os autores apresentaram resultados de diagrama de fases de temperatura em função da concentração de NaSal e SHNC, de modo a isolar as concentrações e temperaturas necessárias para a formação das estruturas coloidais desejadas em solução, as micelas gigantes. Experimentos de reologia no regime linear e não-linear, mostrando a viscosidade e viscoelasticidade do fluído na região de formação das micelas gigantes também foram realizados, bem como experimentos de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS) para caracterizar parâmetros estruturais das micelas gigantes. Fixando a concentração do EHAC em 40 mM e a temperatura em 25 °C, os autores construíram o diagrama de fases e observaram que em concentrações de SHNC inferiores a 10 mM, o fluído apresentou altos valores de viscosidade, para concentrações de SHNC entre a faixa de 15 a 85 mM, o fluído apresentou baixos valores de viscosidade, além da separação de duas fases líquidas imiscíveis, e, para concentrações de SHNC acima de 85 mM, os valores de viscosidade tornaram a crescer em uma solução de única fase. Analisando as variações de temperatura, de 25 a 70 °C, os autores demonstraram que um perfil de aumento de viscosidade em função do aumento de temperatura, passando por um máximo de viscosidade e então sua diminuição. Este perfil foi observado para os casos de 260 e 280 mM de SHNC. Através das medidas de SANS, os autores mostraram que o aumento de viscosidade se dá devido ao aumento do tamanho do comprimento de contorno dos agregados micelares formados. O fluido da presente invenção possui perfil

reológico que depende da concentração dos componentes em solução e da temperatura assim como foi apresentado por este artigo. Porém, os módulos de viscosidade obtidos pela presente invenção são muito superiores aos relatados pelo artigo em questão, parâmetro fundamental para a atuação como um divergente. Além disso, o fluído apresentado pelo artigo sofre de separação de fases em concentrações relativamente baixas, característica a qual não ocorre no fluído da presente invenção. Os autores também não apresentam o efeito que o pH possui na formulação, outra propriedade fundamental para o desenvolvimento de um fluído ácido divergente.

[13]Ali *et. al.* apresenta em "Hydrogen-Bond-Induced Microstructural Transition of Ionic Micelles in the Presence of Neutral Naphthols: pH Dependent Morphology and Location of Surface Activity" 133 (2009) 15563-15571, resultados de um fluído formado com surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e um dos dois cossolutos aromáticos derivados de naftaleno, 2-metoxinaftaleno (MN) ou 2-hidroxinaftaleno (HN). Para a caracterização, eles realizaram experimentos de ressonância magnética nuclear e de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, para investigação da alteração do pKa do HN devido aos diferentes ambientes químicos e o papel da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila do HN com o meio aquoso. Experimentos de reologia não-linear foram realizados para determinação da viscosidade das soluções, medidas de tensão interfacial para determinação da concentração onde os agregados micelares são formados e microscopia eletrônica de transmissão em temperaturas criogênicas (cryo-TEM) para a aquisição de imagens dos agregados formados em solução. Com os resultados, os autores

mostraram que ambos os MN e HN reduzem a tensão interfacial da solução contendo agregados micelares de CTAB, porém, apenas o HN é capaz de induzir o crescimento micelar de esferas para estruturas alongadas, conferindo à solução propriedades viscoelásticas e de aumento de viscosidade. O fenômeno é observado apenas com naftol, pois quando os cossolutos são encorpados nos agregados o grupo hidroxila do HN fica exposto ao meio aquoso, favorecendo ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Para isso acontecer a molécula deve se acomodar na interface entre o agregado e o bulk, levando a formação de estruturas alongadas. No caso do MN, estas interações são ausentes e o HN é totalmente incorporado pelo agregado micelar, preservando a estrutura esférica. Os autores também mostram que o fluído contendo CTAB e HN é responsivo ao pH na faixa de 2 a 12. Imagens de cryo-TEM comprovam as estruturas esféricas formadas no caso do MN e as alongadas formadas com o HN. Por mais que o fluido desenvolvido neste artigo científico seja responsivo a alterações de pH do meio, ele apresenta diversas desvantagens quando levantado como um possível divergente e quando comparado ao fluído proposto na presente invenção. É desejável que fluídos ácidos divergentes apresentem ganhos de viscosidade em valores de pH ácidos, logo após a reação do fluido com as rochas carbonáceas. O fluído apresentado neste artigo não pode ser considerado um divergente eficiente, pois apresenta decréscimo de viscosidade em valores de pH ácidos, ganhando viscosidade apenas quando os valores de pH atingem algo em torno de 5-6. Além disso, o ganho de viscosidade observado é de apenas algumas dezenas de cP quando comparado a sua viscosidade máxima com sua viscosidade inicial. Já a

composição da presente invenção ganha diversas ordens de magnitude de viscosidade quando sua viscosidade máxima é comparada com sua viscosidade inicial. Assim, o fluído apresentado neste artigo científico não pode ser enquadrado como um potencial ácido divergente.

[14]No artigo científico "Rheological properties and application of wormlike micelles formed by sodium oleate/benzyltrimethyl ammonium bromide" 500 (2016) 222-229 publicado por Huang *et. al.* é apresentado um fluido contendo micela gigante responsivo ao pH formado a partir de um surfactante aniônico, oleato de sódio (NaOA), e um cossoluto orgânico catiônico, brometo de benziltrimetilamonio (BTAB). Este fluido foi utilizado como modelo para a síntese de nanopartículas de tetraetil ortosilicato (TEOS). Para a caracterização do sistema, os autores apresentam resultados de reologia linear e não-linear, com o intuito de obter informações das características de viscosidade e de viscoelasticidade do fluído nos diferentes valores de pH estudados. Experimentos de espalhamento de luz dinâmico foram realizados para obter o raio hidrodinâmico do agregado coloidal formado e microscopia eletrônica de transmissão para obter imagens das nanopartículas de TEOS formadas. Experimentos de difração de raio-x foram realizados para investigar a composição das nanopartículas de TEOS e medidas de adsorção isotérmicas foram conduzidas para determinação de parâmetros físicos das nanopartículas formadas, tais como distribuição de tamanho de poros, espessura da parede, área superficial e volume poroso. O fluido preparado a partir de 120 mmol L^{-1} de NaOA e 200 mmol L^{-1} de BTAB apresentou ganho de viscosidade aumentando o pH de 8 para 10, com viscosidade

máxima em aproximadamente pH 8,4. O ganho de viscosidade do fluído, é associado com a formação de micelas gigantes e foi de 6 vezes ao se comparar o máximo de viscosidade com sua viscosidade inicial. Após o máximo de viscosidade, as estruturas micelares diminuem de tamanho e por isso o fluído diminui sua viscosidade. Embora o fluído proposto por este artigo científico seja um fluído responsivo ao pH, ele não apresenta características necessárias para ser aplicado como um fluído divergente. Os fluídos divergentes são utilizados em ambientes de extrema acidez, caracterizado por baixos valores de pH, no entanto, o fluído apresentado no trabalho em questão sofre separação de fases para valores de pH menores que 8,0. Nesse caso o oleato de sódio é hidrolisado, levando a formação do ácido oleico, totalmente insolúvel em água.

[15]No artigo "pH-Responsive self-assembly in an aqueous mixture of surfactant and hydrophobic amino acid mimic", 5 (2009) 2919-2927, G. Verma e colaboradores descrevem um sistema de agregados responsivos a variação do pH. Tais agregados são constituídos por um surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ácido antranílico (AA), um aminoácido hidrofóbico que atua como cossoluto. O sistema é caracterizado por reologia, espalhamento de luz e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS). Os autores apresentam dados que sugerem as mudanças estruturais dos agregados com a variação do pH. Para baixos valores de pH, até aproximadamente 3, a molécula AA deve se encontrar em sua forma protonada. Essa espécie não fornece grande contribuição para a formação de agregados alongados, portanto, os dados apresentados sugerem que os agregados formados apresentam estruturas esféricas. Com o aumento do pH para valores

próximos a 4, a carboxila do ácido antranílico é desprotonada adquirindo carga negativa e a molécula é majoritariamente incorporada na estrutura micelar em decorrência da redução da carga superficial das micelas, levando a uma evolução estrutural de pequenas micelas esféricas para longas micelas gigantes. Os ensaios reológicos foram realizados com soluções preparadas com 50 mmol L^{-1} de CTAB e 50 mmol L^{-1} de AA, ajustando-se o pH para 2,9; 4,1; 5,0; 5,9; 7,0; 12,0 e 12,3. Esses dados mostraram um aumento de quatro ordens de grandeza na viscosidade obtida no platô newtoniano para o fluido com pequenas alterações no pH da solução, além de evidenciar transições nas curvas de fluxo do fluido, que passam de newtonianas (evidenciada em pH 2,9) para a viscoelásticas com um aumento no pH da solução. Avaliando-se os dados obtidos para viscosidade no platô newtoniano em função do pH observa-se que a viscosidade do fluido apresenta baixos valores em pH igual a 2,9, passa por um máximo em valores de pH em torno de 4 e 5 e, então, torna reduzir após atingir valores de pH maiores que 6. Esse perfil de viscosidade é obtido protonando e/ou desprotonando os grupos COOH e NH_2 do cossoluto, o que modifica o estado de agregação com o surfactante. O sistema apresentado neste artigo não possui o perfil reológico requerido para divergentes, a faixa de pH em que o mesmo apresenta elevada viscosidade é muito reduzida, limitando a janela de atuação; também observa-se que o máximo de viscosidade é obtido em pH 5, o que significa que o fluido deve ser neutralizado muito para atingir sua eficiência máxima. Por fim, o fluido não apresenta redução de viscosidade relevante após ser neutralizado, sendo que a viscosidade em pH 12 é de aproximadamente 100 cP.

[16]Patel e colaboradores, no artigo “pH controlled size/shape in CTAB micelles with solubilized polar additives: A viscometry, scattering and spectral evaluation” 455 (2014) 67–75, realizaram ensaios de reologia, ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de luz dinâmico (DLS) e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS)e relatam modificações estruturais em agregados de três sistemas diferentes, as quais são causadas pela variação no pH. Todos os sistemas possuem como surfactante o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e como cossoluto, os sistemas podem apresentar o ácido 4-metilbenzoico, 4-metilfenol ou 4-aminotolueno. Os autores avaliam o efeito da concentração dos cossolutos sob a viscosidade, para amostras com concentração de CTAB de 50 mmol L^{-1}.Para isso, varia-se a concentração do cossoluto entre 0 a 35 mmol L^{-1} para o ácido 4-metilbenzoico, 0 a 80 mmol L^{-1} para o 4-metilfenol e 0 a 200 mmol L^{-1} para o 4-aminotolueno. Quanto aos ensaios avaliando os efeitos da variação do pH do meio sobre a estrutura dos agregados ocorrem com soluções de 50 mmol L^{-1} de surfactante e 25 mmol L^{-1} de cossoluto aromático, variando-se o pH entre 1 e 12. Os autores defendem que as mudanças morfológicas dos agregados em função do pH são decorrentes de alterações nas interações entre os aditivos e o CTAB. A variação do pH altera a carga no grupo polar e leva à protonação/desprotonação do grupo ácido/básico dos aditivos. Avaliando-se a resposta da viscosidade em função do pH para o ácido 4-metilbenzoico observou-se que a solução apresenta elevada viscosidade em pH 1. Porém, para um leve aumento de pH para 2 nota-se que a viscosidade despenca, atingindo seu menor valor em valores de pH entre 2 e 3. Em seguida, a viscosidade aumenta levemente até pH 5 e torna-se

praticamente constante até pH 12. O comportamento observado para o 4-metilfenol é semelhante, onde o fluido apresenta elevada viscosidade em pH 1, queda nos valores de viscosidade em pH 2,permanecendo aproximadamente constante até valores de pH próximos a 8, atinge-se um valor máximo próximo a pH 10 para posteriormente decrescer em valores de pH de aproximadamente 11. Por outro lado, o perfil do 4-aminotolueno é diferente dos demais, ele apresenta baixa viscosidade em valores de pH mais baixos, um máximo de viscosidade para valores de pH entre 4 e 6 e torna a aumentar sua viscosidade em ambientes alcalinos com valores de pH próximos a 11. O controle reológico do fluido apresentado neste artigo ocorre por meio de alterações na polaridade e na carga dos cossolutos, esse mecanismo é observado em diversos divergentes, porém o perfil reológico de variação de viscosidade com o pH não é adequado para esta aplicação em nenhum dos sistemas estudados, sendo que nenhum deles apresenta ganho de viscosidade substancial em valores de pH intermediários, uma vez que os valores máximos de viscosidade ocorrem quando o meio é muito ácido ou muito alcalino.

[17]O artigo científico intitulado “pH-switchable wormlike micelle formation by N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bromide-based cationic surfactant” 482 (2015) 283–289, publicado por Z. Yan e colaboradores apresenta um sistema responsivo ao pH constituído por 80 mmol L^{-1} brometo de n-hexadecil-n-metilpirrolidona ($C_{16}MPBr$) e 60 mmol L^{-1} de 1,2-dihidroxibenzeno (catecol). Os autores caracterizam a variação de microestrutura dos agregados entre micelas esféricas e gigantes com a alteração do pH por meio de espalhamento de luz dinâmico (DLS), microscopia eletrônica de

transmissão criogênica (Cryo-TEM), fluorescência, ressonância magnética nuclear (RMN) e reologia. Os autores apresentam um gráfico de viscosidade no platô newtoniano em função do pH, em uma faixa de 1 a 14. Nesse gráfico, é observado elevada viscosidade em pH 1, decréscimo da viscosidade até pH 7, onde atinge-se seu valor mínimo, um máximo é observado em pH 9, seguido por mais um decréscimo da viscosidade até pH 12, seguido de uma alteração na taxa de diminuição da viscosidade para algo menos acentuado até pH 14. Os autores baseiam suas explicações para a responsividade ao pH do sistema e formação de diferentes microestruturas no equilíbrio de protonação e desprotonação das hidroxilas ligadas ao anel aromático. Em valores de pH muito baixos, pequenos agregados de surfactante incorporam uma porção das moléculas de catecol, que apresenta ambas hidroxilas protonadas, em decorrência do efeito hidrofóbico. Embora esses agregados sejam relativamente pequenos, sua elevada carga superficial torna-os em estruturas rígidas conferindo elevada viscosidade para a solução. Ao passo que em valores de pH próximos a 7, ambas hidroxilas ainda se encontram majoritariamente protonadas, favorecendo agregados menores que conferem pouca viscosidade a solução. Entre os valores de pH de 7 e 11, uma hidroxila é desprotonada, adquirindo-se uma carga negativa a qual pode neutralizar parcialmente o C_{16}MPBr, favorecendo a formação de micelas gigantes que formam um fluido viscoso. Por fim, depois de pH 11, ambas hidroxilas se encontram majoritariamente desprotonadas e a viscosidade da solução volta a cair, pois as micelas gigantes são desfeitas. O sistema apresentado por este artigo deve ser aprimorado para aplicação como divergente, pois, o ganho de viscosidade em função do aumento

do pH ocorre apenas em valores de pH próximos a 7, o que indica que uma porcentagem de neutralização elevada é requerida para atingir seu máximo de eficiência. Além disso, o fluido apresenta viscosidade elevada em meios muito ácidos, o que poderia inviabilizar o bombeamento do mesmo.

[18]No trabalho apresentado pelo artigo científico de J. Karayil, J Surfact Deterg, intitulado "Micellar Growth in Cetylpyridinium Chloride/Alcohol System: Role of Long Chain Alcohol", Electrolyte and Surfactant Head Group, 19 (2016) 849-860, visou-se caracterizar a microestrutura de sistemas constituídos por cloreto de cetilpiridínio (CPC), brometo de potássio (KBr) e álcoois de cadeia longa (C_nOH, n = 9 a 12), em função da concentração do álcool, do eletrólito e da temperatura. Os autores também compararam amostras contendo brometo de cetrimônio (CTAB) e brometo de cetilpiridínio (CPB). Foram realizadas análises de reologia, microscopia de transmissão criogênica (Cryo-TEM) e espalhamento de luz dinâmico (DLS). Foi apontado que a presença de álcoois de cadeia longa induz ao crescimento dos agregados no sistema CTC/KBr e, quanto maior for a cadeia do álcool, menor é a concentração necessária para promover esse efeito. De forma geral, o aumento na concentração do álcool leva a viscosidades maiores, o que é comumente relacionado a agregados maiores, até atingir um valor de concentração máximo. Acima dessa concentração específica, pequenos acréscimos na concentração de álcool devem levar a diminuição da viscosidade. O aumento na concentração de KBr também induz a formação de agregados maiores. A presente invenção faz uso de componentes distintos para formação de agregados, mas alguns fenômenos físico-químicos apresentados são observados na invenção. A presente

invenção tem como vantagem um melhor desempenho para recuperação ácida de poços carbonáceos em decorrência da distinção no perfil reológico obtido, a composição da presente invenção é capaz de variar suas propriedades reológicas frente variações na acidez do meio, o que possibilita o controle do fluxo de fluido melhorando o rendimento da operação.

[19]O pedido de patente BR112015027494-3 refere-se a um fluido de tratamento para uso em uma acidificação combinada e tratamento de fratura com propantes, o fluido de tratamento compreende: (A) uma emulsão com: (i) uma fase oleosa contínua; (ii) uma fase aquosa dispersa, que compreende: (a) água; e (b) uma fonte de um ácido; e (iii) um emulsionante; e (B) um propante. Um método de fratura de uma zona de tratamento de um poço, o método compreendendo as etapas de: (i) formação de um fluido de tratamento de acordo com a invenção; e (II) a introdução do fluido de tratamento na zona a uma velocidade e pressão maior do que o gradiente de fratura da zona. O documento revela uma composição de fluido de tratamento que compreende dentre outros componentes uma fonte de ácido (HCl) e um agente polimérico para aumento de viscosidade presente na fase aquosa. A concentração do agente polimérico não é suficiente para fazer com que a viscosidade da fase aquosa seja maior do que 10 cP. Julga-se que o fluido de tratamento pode atuar de forma similar ao fluido obtido na presente criação, ou seja, pelo aumento da viscosidade aparente. O método compreende a introdução do fluido de tratamento na zona a uma velocidade e pressão maior do que o gradiente de fratura da zona que consiste essencialmente em um bombeamento controlado, em termos práticos. Diferentemente da presente invenção, o uso do fluido descrito pela anterioridade é

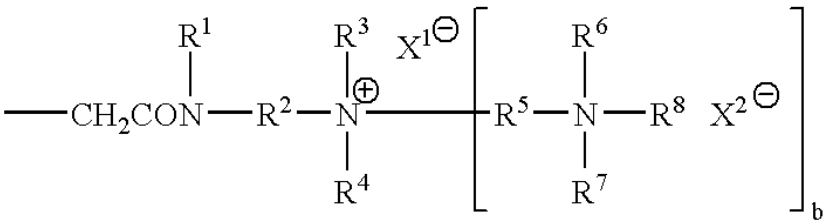
baseado no tratamento combinado, usando estimulação ácida e hidráulica, o qual deve ocorrer em duas etapas distintas. O fluido apresentado pela anterioridade é uma emulsão e deve apresentar algum grau de instabilidade, tendo sua eficiência comprometida. Já a presente invenção é um sistema com estabilidade termodinâmica, uma vez que o mecanismo de ganho de viscosidade é baseado na formação de estruturas transientes e responsivas a da acidez do meio (micelas gigantes). Além disso, ainda diferenciando as invenções, o perfil de viscosidade do QuoVadis varia com o grau de ataque da matriz, bem como o mecanismo de estimulação e o agente viscosificante adotados no sistema QuoVadis são distintos dos apresentados pelo documento BR112015027494-3. A presente invenção tem como vantagens frente ao BR112015027494-3 ser termodinamicamente estável, como dito anteriormente. Fundamentalmente, as estruturas formadas no fluído descrito no documento BR112015027494 são estabilizadas apenas cineticamente, sistema sujeito a separação de fases em função do tempo. A utilização de micelas gigantes garante uma resposta reológica para o fluido dependente de estímulos externos, o que leva ao aprimoramento da estimulação, alcançando o perfil reológico ao longo de todo o processo de estimulação ácida. Ainda, o QuoVadis apresenta baixa viscosidade quando não neutralizado, sendo facilmente bombeado, e a mesma característica é observada depois do QuoVadis ser neutralizado ao final do tratamento, facilitando o bombeamento na etapa injeção e durante a retirada. Os agregados transientes se desfazem ao fim do processo, implicando na diminuição da viscosidade do fluído sem necessidade de aplicação de um quebrador de emulsão, tal como o *breaker;* o que pode ser registrado como

uma vantagem do produto QuoVadis.

[20]A patente PI0312349-9 apresenta um fluido não polimérico com propriedades de espessamento reversível que apresenta baixa viscosidade em ácido forte, transformando-se em um gel quando a concentração do ácido é reduzida ainda que minimamente, e que é subsequentemente decomposto pelo ácido. As composições são baseadas em uma mistura aquosa de surfactantes zwitteriônicos, ácidos inorgânicos e ácidos orgânicos. O sistema é utilizado particularmente como agente desviador ou de divergência para aplicação no tratamento de arenitos passíveis de danos. Por exemplo, o fluído pode ser utilizado anteriormente a um tratamento de acidificação matricial em uma formação geológica. No documento revela-se um agente de acidificação autodivergente para uso no estágio de pré-tratamento de arenitos, caracterizado por compreender uma betaína como agente tensoativo hidrolisável em ácido capaz de formar um gel viscoelástico. Diferentemente da presente invenção, a anterioridade reivindica agentes tensoativos como as betaínas, que pertencem a uma classe de surfactantes chamados de zwitteriônicos, a qual é uma classe distinta da classe adotada na presente invenção. Moléculas orgânicas responsivas a variação da acidez do meio que atuam como cossoluto foram adotadas para compor o fluído Quovadis, diferenciando-se do produto descrito pela anterioridade, uma vez que o documento não traz reivindicações a respeito de cossolutos aromáticos viabilizando a agregação em micelas gigantes em baixas concentrações de tensoativo. O fluido descrito na patente PI0312349-9 utiliza álcoois de cadeia curta (metanol), moléculas as quais são capazes de desestruturar agregados formados por surfactantes, mesmo que

em baixíssimas concentrações, reduzindo drasticamente a viscosidade do fluido e consequentemente sua eficiência na promoção da divergência. Tais tipos de moléculas foram cuidadosamente evitadas na composição do QuoVadis. Ainda, o controle da reologia do fluido não está vinculado a degradação do surfactante, mas sim ao equilíbrio da reação de neutralização do carbonato, o que corresponde a uma enorme vantagem para a presente invenção, uma vez que isso permite maior controle da estimulação e impossibilita a desativação prematura do fluido causada pela degradação tensoativo. Outra vantagem que pode ser indicada é relativa ao mecanismo de desativação da presente invenção, ele não envolve a degradação do surfactante, permitindo que o fluido volte a viscosificar ao entrar em contato com uma região ainda não tratada.

[21]O documento US20040152604 refere-se a um fluido ácido divergente compreendendo pelo menos um surfactante, pelo menos um polieletrólito de amina quaternária, água e um solvente não aquoso, no qual a amina quaternária é capaz de reagir com o surfactante, de modo que pelo menos um polieletrólito apresenta a fórmula geral de:



em que b está entre 2 e 8; R^1 é hidrogênio ou metil; R^2 é um grupo alquileno divalente com 2 a 20 átomos de carbono; R^3, R^4, R^6, R^7 e R^8 são selecionados de forma independente a partir de grupos alquila com 1 a 4 átomos de carbono; R^5 é um

grupo alquileno divalente substituído ou não com 2 a 5 átomos de carbono; e X^1 e X^2 são ânions. O dcoumento de patente US20040152604 refere-se as diversas composições alternativas para o fluido viscoelástico, mas o mecanismo de ganho de viscosidade é baseado na formação de agregados chamados de vesículas. O método descrito para estimulação compreende um pacote de estimulação injetado na formação, seguido pelo bombeamento opcional de um fluido espaçador, seguido pelo bombeamento de um fluido ácido. O procedimento de injeção ocorre com o bombeamento do fluido em seu estado viscoso e em meio alcalino. A perda de viscosidade ocorre quando o fluido é degradado ao entrar em contato com o ácido, que é injetado em uma etapa posterior; portanto, o fluido não modifica sua reologia perante a reação com a matriz rochosa. Pode-se notar algumas semelhanças entre a tecnologia descrita pelo documento US20040152604 e a presente invenção como a presença de polímeros baseados em celulose como aditivos e o fato das propriedades reológicas do fluido poderem ser ajustadas variando-se o seu pH, porém a solução atinge valores elevados de viscosidade apenas em valores de pH muito alcalinos, em uma faixa de 9 a 12. Inúmeras diferenças entre a tecnologia descrito no documento de patente US20040152604 e a presente invenção podem ser destacadas. Por exemplo, o tipo de agregado responsável pelo ganho de viscosidade do fluido, os quais são vesículas na anterioridade e micelas gigantes no QuoVadis. Essas estruturas apresentam propriedades e respostas reológicas consideravelmente diferentes. A composição dos fluídos também divergem entre si. A tecnologia mencionada acima O sistema descrito pela anterioridade reivindica diversos surfactantes, embora dê preferência para a lecitina,

um surfactante de duas caldas e zwitteriônico. O emprego de polieletrólitos modificados, bem como a presença de solventes não aquosos também diferenciam os sistemas propostos. Para o fluído do documento US20040152604 deve ser utilizado um *breaker* para garantir a desestruturação das vesículas, promovendo a "quebra" do sistema. O fluido presente no documento não é injetado juntamente com o ácido, requerendo que frentes de ácidos sejam posteriormente bombeadas; portanto, fica claro que, o mecanismo de estimulação não se assemelha ao método adotado no sistema QuoVadis. Ainda sobre o método de ação do divergente, a responsividade frente a variações de acidez ocorre com o ganho de viscosidade em valores de pH alcalinos, distinguindo os produtos em questão da janela de atuação ótima dos fluídos utilizados para a estimulação. O QuoVadis se mostra um produto mais vantajoso em termos de desempenho, além de apresentar uma formulação mais simples, sendo formado com um número menor de componentes.

[22]Para compreender o funcionamento de fluidos divergentes é necessário um estudo a respeito das estruturas que garantem seu comportamento, em muitos divergentes tais estruturas são compostas por surfactantes. Surfactantes apresentam de forma geral, uma região hidrofóbica e outra hidrofílica. O grupo hidrofílico pode ter natureza não iônica ou iônica, sendo a segunda classe subdividida em surfactantes catiônicos, aniônicos e até mesmo zwitteriônicos (surfactantes que apresentam ambas as cargas em sua estrutura). Já a parte hidrofóbica pode ser composta por uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos alifáticos saturados ou insaturados.

[23]A adição de surfactante em solução faz com que as moléculas adsorvam preferencialmente nas interfaces (tanto líquido-ar quanto líquido-recipiente) e por isso são muito utilizadas como agentes redutores de tensão interfacial mesmo em baixas concentrações. O aumento de concentração de surfactante leva a formação de agregados e, quando acima da concentração micelar crítica (cmc), o processo ocorre de maneira espontânea. A morfologia desses agregados depende da natureza do surfactante, bem como de parâmetros fisíco-químicos do meio. A estrutura mais comum é a esférica, porém agregados mais complexos podem ser obtidos, no caso de aumento de concentração, variação de força iônica, estímulos de pH e temperatura.

[24]A morfologia do agregado pode ser compreendida com base no parâmetro de empacotamento crítico do surfactante, cpp (*critical packing parameter*), que é uma razão entre o volume da parte hidrofóbica e da parte hidrofílica da molécula de surfactante que compõe o agregado. Quando cpp < 1/3, espera-se a formação de micelas esféricas. Se 1/3 > CPP > 1/2, espera-se a formação de micelas alongadas e estruturas hexagonais. Se 1/2 > cpp > 1, espera-se a formação de vesículas. Embora não façam parte do escopo do trabalho lamelas e estruturas reversas podem ser esperadas quando cpp ~1 e > 1, respectivamente. Na presente invenção, todo o desenvolvimento foi baseado em fundamentos e aspectos relacionados a tipos de agregados específicos, dentre eles as micelas gigantes se destacam.

[25]Uma estrutura de autoagregação em destaque para a invenção são as micelas gigantes que são agregados alongados que podem chegar a milhares de nanômetros em condições

favoráveis. A formação desse tipo de agregado pode ser observada em soluções de surfactantes puros em elevadas concentração. Porém, uma estratégia mais comum, eficiente mesmo em baixíssimas concentrações, é formá-las pela combinação de surfactantes iônicos com aditivos chamados de hidrótopos. Hidrótopos são moléculas pequenas que apresentam algumas similaridades com surfactantes, porém não formam micelas; mas, assim como os surfactantes, causam aumento de solubilidade de compostos hidrofóbicos e apresentam atividade superficial. A adição de hidrótopos em soluções contendo surfactantes catiônicos pode favorecer a formação de micela gigante. Neste caso, a repulsão entre as moléculas de surfactantes diminui na presença do hidrótopo de carga oposta, devido sua inserção entre as cabeças catiônicas. Assim, com a inserção destas moléculas ocorre uma variação da curvatura micelar resultando no aumento do CPP do agregado e possibilitando a formação de micelas gigantes. Soluções contendo micelas gigantes podem ser viscoelásticas dependendo de sua composição e das propriedades físico-químicas do sistema, ou seja, podem apresentar propriedades de materiais viscosos e elásticos simultaneamente.

[26] Para os casos em que se necessita de hidrótopos para o favorecimento de formação de micelas gigantes, é possível atribuir uma certa responsividade para os agregados transientes, baseando-se na natureza da molécula inserida. Dessa forma, pode-se preparar soluções que apresentam diferentes respostas reológicas para diferentes estímulos externos. Há registros de sistemas em que pode-se obter o controle reológico da solução por conta da presença de micelas gigantes que podem se formar ou se desfazer com a incidência

de luz com comprimento de onda específico, com variações de temperatura, pH, presença de íons metálicos específicos, solubilização de gases, entre outros estímulos. Vale ressaltar que, em alguns casos, com surfactantes específicos estas respostas reológicas são observadas até mesmo na ausência de hidrótopo.

[27]Como descrito anteriormente, a estratégia para formação de micelas gigantes que é comumente adotada, reportada e consiste na adição de um hidrótopo para garantir minimização da repulsão eletrostática, além de promover interações de natureza hidrofóbicas e cátion-π, por exemplo. Majoritariamente, a literatura reporta sistemas ternários, os quais consistem na combinação entre água, surfactante e um desses hidrótopos. Dessa forma, a responsividade desses sistemas fica limitada às características do surfactante e da molécula do hidrótopo. No entanto, existe interesse em se modular a responsividade dessas soluções frente a diferentes estímulos, como temperatura, pH, luz e força iônica.

[28]Uma das aplicações de sistemas de micelas gigantes é no aumento da produção de poços de petróleo ou recuperação avançada (enhanced oil recovery – EOR). Características interessantes, tais como: elevada viscosidade, estabilidade em baixos valores de pH, estabilidade em elevadas pressões e temperaturas, a capacidade de responder a diferentes estímulos modificando seu estado de agregação e suas propriedades reológicas, tornam as micelas gigantes fortes candidatas para esta aplicação. De fato, modificando ligeiramente o sistema formador das micelas gigantes ou o ambiente físico-químico é possível modificar o tamanho, forma e as propriedades destes agregados. Dessa forma, sistemas

contendo misturas de micelas gigantes, surfactantes poliméricos e polímeros em solução são fortes candidatos para aumentar a eficiência de processos aplicados em áreas de recuperação avançada, devido a capacidade intrínseca de aumentar a viscosidade do meio, possibilitando a atuação como divergente.

[29]Comumente, os reservatórios carbonáceos apresentam elevada heterogeneidade em termos de porosidade e permeabilidade. O bombeamento de um fluído em um poço ocasionará na permeação do fluído na matriz rochosa. Inevitavelmente, o caminho tomado estará associado com e menor resistência, como previsto pela lei de Darcy. Porém, por se tratar de fluido reativo, um agente ácido deve alterar as características da matriz rochosa, tornando-a mais porosa e mais permeável. Isso significa que uma mesma região estará sujeita a estimulação durante todo o processo. Os fluidos divergentes e autodivergentes são utilizados para contornar essa questão, sua ação é baseada no controle do fluxo de fluido virgem por meio da diminuição momentânea da permeabilidade local da matriz. Com o avanço da reação entre o ácido e o carbonato da matriz rochosa, o ambiente físico-químico é alterado e, como descrito anteriormente, sistemas divergentes devem responder a essas variações. No caso, espera-se que os agregados sejam formados e a viscosidade do fluído seja aumentada nessa determinada zona recém estimulada. Como consequência, essa zona já não é mais facilmente acessada, deslocando o fluido subsequente para uma nova região, garantindo-se um tratamento completo.

[30]Diante do exposto seria útil se a técnica dispusesse de uma composição de fluido ácido divergente capaz de

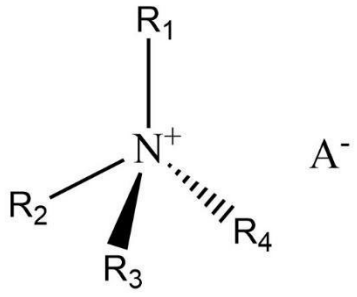
responder reologicamente aos estímulos externos como variações na temperatura, pressão, composição e acidez do meio. A presente invenção propõe uma composição compreendendo aminas quaternárias atuando como agentes tensoativos, moléculas aromáticas responsivas atuando como cossoluto e pelo menos um aditivo do tipo sal orgânico, polimérico ou álcool com finalidade de melhorar a estabilidade e o desempenho do fluido. É possível desenvolver diversas modalidades desta invenção modificando ligeiramente a composição, de maneira a se alterar propriedades reológicas e adequar a composição buscando melhores resultados para o processo de estimulação ácida.

Breve descrição da invenção

[31]A presente invenção se refere a uma composição de fluído ácido divergente para uso na estimulação de poços de petróleo durante sua exploração, denominado Quovadis.

[32]Composição de fluido aquoso ácido divergente para uso durante a exploração de poços de petróleo compreende:

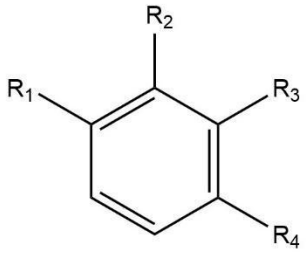
- 0,1 a 0,75 mol L^{-1} de agentes tensoativos catiônicos preferencialmente aminas quaternárias, de fórmula geral I,



onde A^- é um grupo negativo, R_1, R_2, R_3 e R_4 pode ser hidrogênio, grupos alifáticos de cadeias lineares ou ramificadas, curtos (1 a 5 átomos de

carbono) ou longos (até 30 átomos de carbono), saturados ou insaturados;

- 0,1 a 0,75 mol L^{-1} de uma molécula aromática que atua como cossoluto, de fórmula geral II,



onde, R_1, R_2, R_3 e R_4 pode ser hidrogênio, cadeias alifáticas ou um grupo funcional responsivo a variações de acidez do meio selecionados entre: hidroxila, carboxila, amina, amida, boranos, boratos, fosfatos, tióis, tosilatos, sulfatos, sulfonatos, sulfito e seus respectivos sais;

- ao menos um aditivo que pode ser do tipo sal inorgânico, polimérico e/ou álcool;
- 2 a 30% massa/massa de um ácido inorgânico.

[33]Ao menos um dos grupos do agente tensoativo, representado de maneira genérica por R_1, R_2, R_3 e R_4, na fórmula geral I, ser um grupo alifático de cadeia longa (de 9 a 30 átomos de carbono), linear ou ramificada, saturados ou insaturados.

[34]A composição pode ser constituída por uma mistura entre surfactantes que possuam fórmula geral I.

[35]O cossoluto aromático apresenta pelo menos um, e ao máximo 3, grupos funcionais responsivos ao pH (representado de maneira genérica na fórmula geral II por R_1, R_2, R_3 e R_4) escolhido entre: hidroxila, carboxila, amina,

amida, boranos, boratos, fosfatos, tióis, tosilatos, sulfatos, sulfonatos, sulfito e seus respectivos sais. Preferencialmente o cossoluto aromático apresenta duas carboxilas nas posições orto e/ou meta e/ou para, ou seus respectivos sais.

[36]A composição pode ser constituída por uma mistura entre moléculas aromáticas que possuam fórmula geral II.

[37]O aditivo poder ser um, ou mais, polímeros, compreender concentração entre 0,01 a 5% massa/massa e ser selecionado dentre:

- Polímeros não iônicos: poli(acrilamida), poli(metacrilamida), poli(ácido lático), poli(vinilacetato), poli(vinilpirrolidina), poli(vinil álcool), poli(etileno glicol), poli(metil metacrilato), poli(propileno glicol), poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol);
- Polímeros iônicos: poli(acrilamida-co-ácido acrílico), cloreto de polidialildimetilamôni, poli(ácido acrílico) e os seus respectivos sais;
- Polímeros a base de celulose: celulose, amido, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroximetilcelulose e hidroximetilcelulose hidrofobicamente modificada.

[38]O aditivo também pode ser um, ou mais, álcoois de cadeia linear ou ramificada, possuindo de 3 a 15 átomos de carbono e compreender concentração entre 0,05 a 50 mmol L^{-1}.

[39]O aditivo poder ser um, ou mais sais inorgânicos com concentração entre 0,5 a 50 mmol L^{-1} selecionados entre sulfetos, cloretos e brometos de: sódio, magnésio, potássio,

cálcio, ferro, cobre e bário.

[40]O ácido inorgânico pode ser selecionado entre ácido clorídrico, sulfúrico, sulfônico, sulfâmico, fluorídrico, acético, fórmico, cloroacético e misturas dos mesmos.

Breve descrição das figuras

[41]A Figura 1 é uma curva de fluxo, gráfico que representa a viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, para amostras de QuoVadis com diferentes porcentagens de neutralização realizadas com $Ca(OH)_2$, indicadas pelas cores na legenda (0 a 80%). Ensaios realizados a 25 °C. As linhas indicam apenas guia para os olhos.

[42]A Figura 2 apresenta a Viscosidade no repouso, em 10 s^{-1} e 100 s^{-1} em função da porcentagem de neutralização com $Ca(OH)_2$ em 25 °C para o divergente QuoVadis geração (G) 1, 2 e 3 em suas diferentes composições e divergentes comerciais (DC) 1 em seus diferentes lotes, A, B e C, e 2. Em todos os gráficos manteve-se as escalas para facilitar a comparação.

[43]A Figura 3 é uma representação esquemática do perfil reológico ideal para um fluido divergente eficiente. Nela estão representados os cinco principais parâmetros observados na avaliação da eficácia de um divergente, esses são: (I) porcentagem de neutralização onde o fluído atinge sua viscosidade máxima; (II) comparação da viscosidade máxima (η_{max}) em relação a viscosidade inicial do fluído (η_o), representada pela razão $\frac{\eta_{max}}{\eta_0}$; (III) valor nominal do módulo da viscosidade máxima atingida, em cP; (IV) faixa de porcentagem de neutralização que o divergente mantém sua viscosidade máxima; (V) porcentagem de neutralização onde o fluído perde viscosidade.

[44]Na Figura 4 apresenta-se a variação de pressão em

função do volume poroso de fluido injetado QuoVadis no simulador de fluxo matricial (*core-flooding*). As propriedades petrofísicas da rocha carbonácea utilizada estão representadas no gráfico, onde L é o comprimento do tarugo, K permeabilidade, Φ porosidade e Q o fluxo em mL/min.

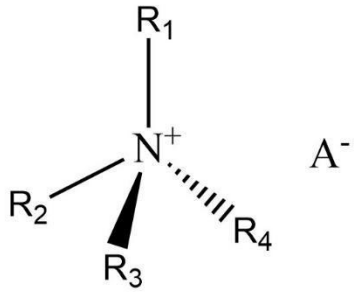
[45]Na Figura 5 apresenta-se o *Wormhole* formado em rocha carbonácea indiana (IL-122) em ensaio de fluxo matricial (*core-flooding)* com o fluído ácido divergente QuoVadis. De cima para baixo, cada figura mostra a mesma imagem 3D rotacionada em 90°, longitudinalmente.

Descrição detalhada da invenção

[46]A presente invenção se refere a uma composição de fluído ácido divergente para uso na estimulação de poços de petróleo durante sua exploração.

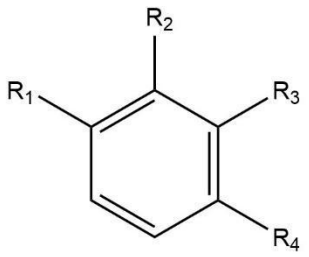
[47]Composição de fluido aquoso ácido divergente para uso durante a exploração de poços de petróleo compreende:

- 0,1 a 0,75 mol L^{-1} de agentes tensoativos catiônicos preferencialmente aminas quaternárias, de fórmula geral I,



onde A^- é um grupo negativo, R_1, R_2, R_3 e R_4 pode ser hidrogênio, grupos alifáticos de cadeias lineares ou ramificadas, curtos (1 a 5 átomos de carbono) ou longos (até 30 átomos de carbono), saturados ou insaturados;

- 0,1 a 0,75 mol L^{-1} de uma molécula aromática que atua como cossoluto, de fórmula geral II,



onde, R_1, R_2, R_3 e R_4 pode ser hidrogênio, cadeias alifáticas ou um grupo funcional responsivo a variações de acidez do meio selecionados entre: hidroxila, carboxila, amina, amida, boranos, boratos, fosfatos, tióis, tosilatos, sulfatos, sulfonatos, sulfito e seus respectivos sais;

- ao menos um aditivo que pode ser do tipo sal inorgânico, polimérico e/ou álcool;
- 2 a 30% massa/massa de um ácido inorgânico.

[48]Ao menos um dos grupos do agente tensoativo, representado de maneira genérica por R1, R2, R3 e R4, na fórmula geral I, ser um grupo alifático de cadeia longa (de 9 a 30 átomos de carbono), linear ou ramificada, saturados ou insaturados.

[49]A composição pode ser constituída por uma mistura entre surfactantes que possuam fórmula geral I.

[50]O cossoluto aromático apresenta pelo menos um, e ao máximo 3, grupos funcionais responsivos ao pH (representado de maneira genérica na fórmula geral II por R_1, R_2, R_3 e R_4) escolhido entre: hidroxila, carboxila, amina, amida, boranos, boratos, fosfatos, tióis, tosilatos, sulfatos, sulfonatos, sulfito e seus respectivos sais.

Preferencialmente o cossoluto aromático apresenta duas carboxilas nas posições orto e/ou meta e/ou para, ou seus respectivos sais.

[51]A composição pode ser constituída por uma mistura entre moléculas aromáticas que possuam fórmula geral II.

[52]O aditivo poder ser um, ou mais, polímeros, compreender concentração entre 0,01 a 5% massa/massa e ser selecionado dentre:

- Polímeros não iônicos: poli(acrilamida), poli(metacrilamida), poli(ácido lático), poli(vinilacetato), poli(vinilpirrolidina), poli(vinil álcool), poli(etileno glicol), poli(metil metacrilato), poli(propileno glicol), poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol);
- Polímeros iônicos: poli(acrilamida-co-ácido acrílico), cloreto de polidialildimetilamôni, poli(ácido acrílico) e os seus respectivos sais;
- Polímeros a base de celulose: celulose, amido, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroximetilcelulose e hidroximetilcelulose hidrofobicamente modificada.

[53]O aditivo também pode ser um, ou mais, álcoois de cadeia linear ou ramificada, possuindo de 3 a 15 átomos de carbono e compreender concentração entre 0,05 a 50 mmol L^{-1}.

[54]O aditivo poder ser um, ou mais sais inorgânicos com concentração entre 0,5 a 50 mmol L^{-1} selecionados entre sulfetos, cloretos e brometos de: sódio, magnésio, potássio, cálcio, ferro, cobre e bário.

[55]O ácido inorgânico pode ser selecionado entre ácido

clorídrico, sulfúrico, sulfônico, sulfâmico, fluorídrico, acético, fórmico, cloroacético e misturas dos mesmos.

[56]Tendo em vista as dificuldades para um divergente eficiente e algumas das opções disponíveis comercialmente, o grupo de pesquisa da Universidade Estadual de Campinas desenvolveu um fluido ácido divergente em parceria com a PETROBRAS, nomeado QuoVadis. O produto está sob constante otimização, e, na geração atual, já apresenta características que se destacam bastante quando comparado aos disponíveis comercialmente.

[57]A invenção se diferencia dos demais fluidos ácidos divergentes em seu desempenho, sua performance e composição, a qual é baseada em uma família de tensoativos que não é comumente adotada na formulação dos demais fluidos ácidos divergentes. Uma molécula específica, chamada de cossoluto, possibilita a estruturação dos agregados responsáveis pela variação de viscosidade do meio. Outra característica importante a respeito da complexidade da composição do fluido se encontra na presença de aditivos, são adicionados a mistura sais inorgânicos, polímeros e álcoois com a finalidade de aperfeiçoar os resultados obtidos e adequar o fluido ao uso industrial.

[58]Ao se mencionar diferença de desempenho, diz-se que a presente invenção apresenta resultados reológicos superiores quando comparados aos produtos comerciais, resultados os quais foram obtidos para a qualificação das modalidades da invenção. Dentre as modalidades da invenção, diferentes gerações de QuoVadis, obteve-se diferentes perfis reológicos que superam os produtos comerciais no que se diz respeito a magnitude da viscosidade, a porcentagem de

neutralização em que o sistema é viscosificado, a faixa de neutralização efetiva que o fluido promove a divergência e porcentagem de neutralização onde o fluido perde viscosidade.

[59]Outra característica importante desta invenção é a ausência de uma substância que atua como quebrador (*breaker*), diversas composições descritas no Estado da Técnica fazem uso de substâncias destinadas a desfazer os agregados formados pelo fluido divergente a fim de recuperar a permeabilidade do meio. Tornar o meio fluído novamente é importante para que não ocorra danos a formação, e a injeção de um quebrador deve encarecer o processo, uma vez que normalmente são moléculas complexas e caras e adicionam etapas no processo de recuperação. Agentes quebradores também podem tornar o processo menos eficiente; pois, no caso destes agentes falharem em diminuir a viscosidade do fluído divergente, parte do fluido não será recuperado podendo, assim, danificar a formação. Já o QuoVadis, fluido da presente invenção, não utiliza nenhum tipo de quebrador, todas as variações reológicas são promovidas por variações no equilíbrio da reação existente entre o carbonato da formação e o ácido presente na formulação. Assim, inevitavelmente, o QuoVadis perderá viscosidade. Como todas as variações são baseadas em um equilíbrio, uma certa reversibilidade é conferida ao produto, de forma que o fluido possua tempo de ação útil estendido, uma vez que esse pode voltar a viscosificar, caso encontre uma região que atenda aos requisitos físico-químicos.

[60]O mecanismo de funcionamento do QuoVadis se baseia na formação de estruturas supramoleculares formados em condições específicas; ou seja, espera-se que tais agregados

sejam formados majoritariamente nas regiões onde se deseja promover a divergência. O QuoVadis apresenta baixa viscosidade quando está virgem ou em baixas neutralizações, nestas condições formam-se agregados pequenos de estruturas relativamente organizadas que pouco se opõem ao fluxo, promovendo um ganho de viscosidade singelo. Com o avanço da reação de neutralização, isto é, um deslocamento do equilíbrio para os produtos, atinge-se o máximo de viscosidade do sistema, evidenciado pela formação de um gel. A arquitetura dos agregados em solução passa por diversas mudanças, onde evidencia-se o crescimento dos agregados presentes até a formação de uma rede emaranhada de micelas gigantes. O crescimento dos agregados ocorre devido a incorporação de moléculas de cossolutos aromáticos responsíveis a acidez na estrutura micelar. Esses cossolutos adquirem cargas com as mudanças na acidez, de acordo com seus respectivos equilíbrios de protonação e desprotonação, favorecendo a incorporação de uma fração maior de tais moléculas no corpo dos agregados, em decorrência da diminuição da carga superficial dos mesmos. Quando a reação de consumo da matriz de carbonato está avançada, indicando elevado consumo de ácido, o QuoVadis tem sua viscosidade reduzida, o que aponta para a extinção das micelas gigantes. De fato, alguns fatores podem levar a destruição dos agregados com o aumento do pH local. Um desses fatores está associado com o aumento da solubilidade em meio aquoso de um componente do sistema, em decorrência de alterações em sua estrutura. Outro fator a ser mencionado é a desestabilização dos agregados causada pela formação de novas espécies carregadas, caracterizados como produto da reação entre o ácido e a matriz rochosa, modificando a força

iônica do meio.

[61] De maneira resumida, a inventividade da formulação reivindicada por este documento se encontra em torno dos seguintes fatores:

- A composição tem potencial de atingir resultados mais vantajosos para a produção de óleo, por ser um fluido capaz de fornecer diferentes respostas reológicas frente aos estímulos externos;
- O fluido ácido sofre um aumento de viscosidade em regiões nas quais a reação entre o ácido e o carbonato ocorre, aprimorando a divergência do fluido no poço, em prol de zonas de menor permeabilidade, maximizando assim, a cobertura do tratamento e consequentemente o resultado da operação.
- A composição ácida possui tensoativo da classe das aminas quaternárias, cossoluto aromático e diferentes aditivos.
- A formulação não requer a adição de um agente quebrador, diminuindo o número de etapas para o tratamento.

[62] Para estudar, caracterizar e comparar o fluido desenvolvido com os fluídos comerciais, foram feitos diversos ensaios de laboratório. Os ensaios reológicos foram realizados seguindo o mesmo procedimento em um reômetro HAAKE MARS 40, com o intuito de determinar as propriedades reológicas das diferentes composições reivindicadas por esta invenção frente a variações de composição, acidez e temperatura as quais as amostras foram submetidas. A Figura 1 mostra curvas de fluxo para amostras de QuoVadis, nela

podemos observar a variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento. As curvas de fluxo proporcionam informações importantes a respeito das propriedades reológicas do sistema essas serão discutidas abaixo. É importante avaliar o comportamento reológico de um divergente responsivo a acidez frente sua neutralização. Para isso, pode-se fazer essa avaliação através do perfil de viscosidade do fluido, sendo esse perfil é uma representação gráfica da viscosidade aparente de uma solução, em determinada taxa de cisalhamento, em função da porcentagem de neutralização. Com isso, é possível comparar informações do comportamento do fluido ao longo de sua aplicação, quando esse é submetido a diferentes condições de neutralização, em decorrência do ataque a matriz de rocha carbonácea, ou diferentes taxas de cisalhamentos em decorrência do fluxo causado pelo bombeamento. A Figura 2 apresenta os gráficos de perfil de viscosidade em função da neutralização, ele foi obtido com o compilado dos dados de diferentes fluidos estudados.

[63]Como podemos observar na Figura 1, todas as curvas de fluxo obtidas apresentam o mesmo perfil reológico; portanto, as interpretações são semelhantes. As curvas de fluxo obtidas são características de fluidos não newtonianos, mais especificamente como pseudoplásticos, onde a viscosidade aparente passa por uma região com valores constantes e, em seguida, varia de maneira descendente em função do aumento da taxa de cisalhamento. Pode-se evidenciar duas regiões distintas para estas amostras. A primeira é localizada em taxas de cisalhamento mais baixas e caracteriza um comportamento newtoniano, pois nesse platô a viscosidade (η) não varia com a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), que é chamada de

platô newtoniano e é onde o sistema apresenta maior valor para viscosidade. A segunda região ocorre após a taxa de cisalhamento atingir um valor limite, ponto característico de afinamento para o sistema. Nesta fase as estruturas não são mais capazes de resistir ao fluxo e se alinham ao campo de cisalhamento, assim deixando de oferecer resistência ao fluxo o que resulta na diminuição da viscosidade aparente.

[64]O comportamento característico de pseudoplásticos é proveniente da microestrutura do sistema. Por conta do estruturamento de seus constituintes, o material é capaz de armazenar parte da energia fornecida pelo cisalhamento, resistindo ao fluxo com um comportamento elástico, formando o platô newtoniano. Podemos inferir que a arquitetura do sistema é mais complexa e contém estruturas maiores e mais emaranhadas nas amostras com porcentagem de neutralização iguais a 30%, 40% e 50, e menores e menos complexas nas amostras com neutralização iguais a 0% e 10%, isso porque a viscosidade no platô decresce nesta ordem para essas amostras. Porém, a ordem destas amostras é invertida quando se avalia a tensão limite de afinamento, as amostras com estruturas menos complexas são capazes de responder de maneira elástica ao longo de uma janela mais extensa de taxas de cisalhamento antes de se alinhar ao fluxo.

[65]Através dos ensaios reológicos, a eficiência de um divergente pode ser discutida em termos de cinco principais características, representadas na Figura 3: (I) porcentagem de neutralização onde o fluido atinge sua viscosidade máxima; (II) comparação da viscosidade máxima (η_{max}) em relação a viscosidade inicial do fluido (η_o), representada pela razão $\frac{\eta_{max}}{\eta_0}$; (III) valor nominal do módulo da viscosidade máxima

atingida, em cP; (IV) faixa de porcentagem de neutralização que o divergente mantém sua viscosidade máxima; (V) porcentagem de neutralização onde o fluido perde viscosidade.

[66] Discutindo os cinco pontos de forma independente e detalhada:

(I) Porcentagem de neutralização onde o fluido atinge sua viscosidade máxima: esse aspecto da curva de neutralização representa a porcentagem em que o fluido atinge sua máxima capacidade de promover divergência. Apesar deste valor não representar a porcentagem de neutralização em que o fluido inicia seu ganho de viscosidade, assim como a porcentagem de neutralização onde o processo de divergência é iniciado, quanto mais esse valor estiver deslocado para menores porcentagens de neutralização, menor é a quantidade de carbonato que deve ser consumido pelo fluido para que o mesmo atinja o máximo de seu potencial para promover a divergência, indicando um divergente mais eficiente. Existe uma ressalva para o limite inferior desse parâmetro para que o fluido seja considerado ideal. Não é desejável que o fluido atinja sua viscosidade máxima em porcentagens de neutralização muito baixas ou próximas de 0%, pois é necessário que o processo de divergência ocorra depois que o fluido permeou uma distância mínima na matriz.

(II) Comparação da viscosidade máxima (η_{max}) em relação a viscosidade inicial do fluido (η_o), representada pela razão $\frac{\eta_{max}}{\eta_0}$: está relacionado ao quanto um fluido pode aumentar sua viscosidade

quando neutralizado pela formação, isso é, a potencialidade do fluido em alterar a permeabilidade local do poço. Quanto maior é esse valor, maior é o ganho de viscosidade do fluido em relação a viscosidade inicial, ao ser parcialmente neutralizado pela matriz. Um elevado valor para esse parâmetro representa um fluido com grande ganho de viscosidade, refletindo em um grande potencial de promoção de divergência. Quando esse parâmetro apresenta valor igual a 1 o fluido possui viscosidade máxima em quando está virgem, 0% de neutralização. Para valores maiores do que 1, tem-se o aumento de viscosidade e para valores menores do que 1, tem-se que a viscosidade inicial do divergente é maior do que qualquer valor atingido posteriormente.

(III) Valor nominal do módulo da viscosidade máxima atingida, em cP: a importância deste parâmetro se dá devido ao intenso fluxo utilizado durante a aplicação destes fluidos no poço. É necessário que o fluido, seja capaz de reduzir o fluxo localmente de fluido virgem para que ocorra a divergência, para isso o módulo da viscosidade obtido depois do fluido ser parcialmente neutralizado pela matriz deve apresentar um alto valor. Pode-se dizer que quanto maior for este parâmetro, mais eficiente é o divergente.

(IV) Faixa de porcentagem de neutralização em que o divergente apresenta viscosidade maior ou igual a 70% do valor de viscosidade máximo (η_{max}): o quarto

parâmetro, de modo geral, refere-se a capacidade do fluido em se manter viscoso com o avanço de sua neutralização promovida pela reação de decomposição da rocha. Ele reflete a competência do fluido em consumir carbonado sem que suas propriedades reológicas se modifiquem drasticamente perdendo viscosidade, o que prejudica o rendimento da divergência. O processo de divergência não está limitado a essa janela de neutralização, mas pode-se estabelecer ligações entre o período em que fluido é capaz de promover divergência com eficiência e o quarto parâmetro. De certa forma espera-se que quanto mais extensa for a faixa deste parâmetro, maior é o tempo que o fluido promove resistência ao fluxo, sendo mais eficiente em se manter eficiente para causar divergência.

(V) Porcentagem de neutralização onde o fluido exibe perda drástica de viscosidade: este parâmetro é bastante simples, ele representa o ponto em que o fluido perde suas propriedades reológicas responsáveis por promover a divergência. É preciso que o produto permita que o fluxo se reestabeleça em algum momento do tratamento para esse ser efetivo, mas uma queda na viscosidade de maneira prematura reduz a eficiência da divergência. Sendo assim, é preferível que o divergente apresente elevada porcentagem de neutralização antes de se tornar fluído novamente.

[67]É relevante pontuar que ao avaliar a eficiência de um fluido divergente por meio destes parâmetros deve-se levar

em consideração todo o conjunto de resultados obtidos, e não apenas os valores dos parâmetros de maneira isolada. Tendo isso em vista, a reologia dos fluidos apresentada na Figura 2, mostra diversos pontos onde o QuoVadis é superior aos fluídos comerciais, principalmente em altas taxas de cisalhamento, levando em consideração os cinco pontos destacados anteriormente. No repouso, na primeira geração do QuoVadis nota-se um incremento de viscosidade com a neutralização considerável, alcançando o máximo de viscosidade em porcentagem de neutralização igual a 40%. O mesmo parâmetro para o divergente comercial 1 ocorre apenas em 60%. Após atingir o máximo de viscosidade, o QuoVadis mantém sua viscosidade até 60% de neutralização, característica a qual não foi observada para nenhum dos divergentes comerciais. Ainda, o módulo de viscosidade máximo é bastante superior quando comparado ao DC1. Ainda vendo a possibilidade de melhoras no QuoVadis, propõe-se a segunda geração do QuoVadis, onde aumentou-se a razão η_{max}/η_0, manteve-se a porcentagem onde ocorre o máximo de viscosidade, expandiu-se consideravelmente a faixa de neutralização onde o QuoVadis mantêm sua viscosidade máxima praticamente constante, de 40 a 80% e conseguiu-se aumentar o módulo de viscosidade máximo. A segunda geração do QuoVadis já é um fluido bastante superior aos fluídos comerciais nos diferentes pontos levantados, mas com o intuito de propor um fluído ácido divergente disruptivo e ainda mais barato do que os disponíveis comercialmente, a terceira geração do divergente QuoVadis e seus derivados, A, B e C foram desenvolvidos. O QuoVadis G3 A seria uma alternativa para o DC 2, enquanto o QuoVadis G3 B e C podem ser uma alternativa

para o DC 1.

[68]Comparando inicialmente o DC 2 com o QuoVadis G3 A, vários pontos podem ser destacados, principalmente em altas taxas de cisalhamento. No repouso, a viscosidade inicial do DC 2 inicia-se superior ao QuoVadis G3 A; porém, ela decai mais rapidamente com a neutralização e, em 50% de neutralização, a viscosidade do QuoVadis passa a ser maior do que a DC 2. Com o cisalhamento, a viscosidade do DC 2 decai vertiginosamente e em 10 s^{-1} por mais que os dois fluidos possuem o mesmo comportamento, onde a viscosidade não aumenta com a neutralização e mantém-se constante até pelo menos 20% de neutralização, a viscosidade do QuoVadis é mais de 6 vezes maior do que a viscosidade do DC 2. Em 100 s^{-1}, enquanto o QuoVadis G3 A mantém a viscosidade praticamente constante até 50% de neutralização, o DC 2 apresenta um leve aumento de viscosidade em 10% onde então decai. Ainda, a viscosidade do QuoVadis é quase 4 vezes superior ao do DC 2 nesta taxa de cisalhamento.

[69]As comparações do DC 1 com os QuoVadis G2, G3 B e G3 C são ainda mais interessantes. No repouso, o ganho de viscosidade do DC 1 é superior aos QuoVadis propostos, porém, a viscosidade no máximo dos QuoVadis pode ser até 100 vezes maior do que a do DC 1. Além disso, o máximo de viscosidade do QuoVadis G3 B ocorre com neutralização de apenas 10% do ácido do divergente, enquanto para o DC 1 é necessário a neutralização de 60% do ácido e, ainda, após atingir o máximo, o QuoVadis G3 C mantém sua viscosidade praticamente inalterada de 40 a 60% de neutralização, o que não é observado para o DC 1. Sob cisalhamento de 10 s^{-1} e 100 s^{-1} o comportamento é bastante parecido e o QuoVadis se sobressai em ambos os

cenários. O incremento de viscosidade do DC 1 ainda é superior aos dos QuoVadis, mas em todos os outros pontos as características dos QuoVadis são muito mais interessantes. O máximo de viscosidade ocorre em porcentagens de neutralização inferiores ao do DC 1, o módulo de viscosidade é pelo menos uma ordem de grandeza superior ao DC 1 e para o QuoVadis G3 C a viscosidade máxima permanece praticamente constante em uma faixa de neutralização de 20 a 70%, mostrando a resistência do fluído em manter seu máximo de viscosidade mesmo sob o processo de neutralização. Essa característica, importante para prolongar os fenômenos de divergência, não é observada para o DC 1 em ambas as taxas de cisalhamento.

[70]A Tabela 1 resume os resultados reológicos exibidos na Figura 2 em termos dos cinco parâmetros que representam a eficiência dos fluidos divergentes apresentados anteriormente. A Tabela 1 traz os parâmetros obtidos no repouso e sob cisalhamento de 10 s^{-1} e 100 s^{-1} para três diferentes gerações do QuoVadis, sendo que uma delas contém três modalidades (A, B e C), além de dois divergentes comerciais (DC), sendo um deles avaliado em quatro lotes diferentes (A, B, C e D).

Tabela 1: Comparativo entre os divergentes comerciais (DC), e as diferentes gerações do produto QuoVadis, sendo a terceira geração subdivida em três formulações distintas. Os dados apresentados se referem a viscosidade no repouso e sob cisalhamento de 10 s^{-1} e 100 s^{-1} em 25 °C. (I) Porcentagem de neutralização onde o fluído ganha viscosidade; (II) comparação da viscosidade máxima, η_{max}, em relação a viscosidade inicial do fluído, η_0; (III) Valor nominal do módulo da viscosidade máxima atingida; (IV) faixa de neutralização que o divergente

mantém sua viscosidade máxima; (V) Neutralização onde o fluido perde viscosidade.

Amostra	**Parâmetro**	**Repouso**	**Taxa de Cisalhamento**	
			10 s^{-1}	**100 s^{-1}**
DC 1 Lote A	(I) / %	50	50	50
	(II) / adm	16,4	13,7	6,2
	(III) / cP	731	600	243
	(IV) / %	50	40 e 50	40 e 50
	(V) / %	60	60	60
DC 1 Lote B	(I) / %	60	60	60 e 70
	(II) / adm	36,8	34,9	13,4
	(III) / cP	616	593	222
	(IV) / %	60 e 70	60 e 70	60 e 70
	(V) / %	80	80	80
DC 1 Lote C	(I) / %	60	60	60
	(II) / adm	17,8	17,4	9,1
	(III) / cP	424	413	211
	(IV) / %	60	60	60 e 70
	(V) / %	70	70	70
	(I) / %	50	50	60

DC 1 Lote D	(II) / adm	12,1	12,3	8,5
	(III) / cP	430	434	289
	(IV) / %	50 e 60	50 e 60	50 e 60
	(V) / %	70	70	70
DC 2	(I) / %	0	30	10
	(II) / adm	1,0	1,2	1,5
	(III) / cP	160858	1065	218
	(IV) / %	0 e 10	0 a 30	10 e 20
	(V) / %	60	60	60
QuoVadis G1	(I) / %	40	40	60
	(II) / adm	5,4	4,6	2,4
	(III) / cP	1809	1460	400
	(IV) / %	20 a 60	20 a 60	20 a 60
	(V) / %	70	70	70
QuoVadis G2	(I) / %	40	40	80
	(II) / adm	10,9	7,6	3,4
	(III) / cP	3794	2590	688
	(IV) / %	30 a 50	30 a 60	70 e 80
	(V) / %	90	90	90
	(I) / %	0	10	30

QuoVadis G3 A	(II) / adm	1,0	1,0	1,3
	(III) / cP	26264	6722	911
	(IV) / %	0 e 10	0 a 30	0 a 30
	(V) / %	60	60	60
QuoVadis G3 B	(I) / %	10	10	60
	(II) / adm	2,1	1,1	1,4
	(III) / cP	66433	5934	875
	(IV) / %	10 e 20	0 a 50	10 e 20; 50 e 60
	(V) / %	70	70	70
QuoVadis G3 C	(I) / %	30	40	30
	(II) / adm	10,8	4,8	1,8
	(III) / cP	13186	5004	686
	(IV) / %	30 e 40	20 a 60	10 a 70
	(V) / %	80	80	80

[71]Baseando-se nos dados apresentados pela Figura 2 e a Tabela 1, é possível observar vários pontos onde ao menos uma geração do produto QuoVadis é superior aos fluídos comerciais. Isso para os parâmetros de I a V, descritos até aqui, e algumas características a mais. Por exemplo, é possível observar que o divergente comercial 1, disponível no mercado, apresenta resultados inconsistentes e pouco reprodutivos quando submetemos diferentes lotes ao mesmo

procedimento de análise. Além disso, diferentes gerações e modalidades do QuoVadis apresentam comportamentos distintos, fazendo com que as gerações 1, 2 e 3 (modalidade C) apresentem características mais semelhantes àquelas obtidas para o divergente comercial 1 e as amostras da geração 3, modalidades A e B, apresentem características que se aproximam do divergente comercial 2.

[72]Retornando para os parâmetros de I e V, ainda baseando-se na Figura 2 e na Tabela 1 pôde-se pontuar inúmeras características vantajosas do QuoVadis frente aos divergentes comerciais estudados. De maneira geral, todas as gerações e modalidades do QuoVadis apresentaram aumento de viscosidade em porcentagens de neutralização mais baixas do que as formulações comerciais (parâmetro I), atingindo valores máximos de viscosidade aparente superiores àqueles encontrados para os produtos comerciais (parâmetro III). Essa viscosidade máxima pode se estender, em até 70% do valor nominal, por uma ampla faixa de porcentagem de neutralização se comparada com os divergentes comerciais 1 e 2 (parâmetro IV). Finalmente, a viscosidade do QuoVadis decresce em uma porcentagem de neutralização invariavelmente maior do que os produtos comerciais comparados (parâmetro V). Comparando-se o divergente comercial 1 com o QuoVadis das gerações 1, 2 e 3 (modalidade C), nota-se que são obtidos melhores resultados, segundo a descrição, para todos os parâmetros considerados, com exceção do parâmetro II. Vale ressaltar que, embora a razão entre η_{max}/η_0 para o DC 1 seja maior do que os valores obtidos para os QuoVadis, a sua viscosidade inicial é mais baixa do que as obtidas na presente invenção; justificando a diferença observada. Além disso, η_{max} para o DC 1 é alcançado

em porcentagens de neutralização relativamente maiores do que as obtidas para o QuoVadis. O QuoVadis G3, variações A e B, superam o DC 2 em todos os quesitos avaliados, com exceção do parâmetro III.

[73]Ensaios de simulação de fluxo em rochas carbonáceas usando sistema de fluxo matricial (*core-flooding*) foram realizados para o QuoVadis G1. Um dos resultados obtidos está apresentado na Figura 4, onde é mostrado a variação de diferencial de pressão (dP) em função do volume poroso (VP) de fluido injetado.

[74]Com a injeção do fluido divergente QuoVadis G1, observa-se inicialmente o incremento de pressão de forma aproximadamente contínua, até atingir um máximo local onde, então, com a contínua injeção de fluido, dP fica mais ruidoso e novos picos de máximo de dP são observados. Provavelmente, a primeira região do fluxo, menos ruidosa, é dominada principalmente pelo fluxo de injeção ao invés da reação ácido-rocha e está associada à incorporação do fluído na matriz rochosa de forma a ocupar parte do volume poroso e a formação parcial do tronco principal do wormhole. Ao passo em que a reação fluido-rocha avança, a viscosidade do fluído aumenta e o fenômeno de divergência passa a ocorrer, o que provavelmente está associado a região mais ruidosa da Figura 4. Nesta etapa, possivelmente, ocorre o retardo da propagação do tronco principal do wormhole e a formação de caminhos alternativos laterais ao tronco principal (vascularização). Um parâmetro interessante dos ensaios de fluxo matriciais, é a relação $\Delta P_{máx}/\Delta P_{inicial}$. A Tabela 2 mostra a média de $\Delta P_{máx}/\Delta P_{inicial}$ de três ensaios em simuladores de fluxo para o fluído comercial DC 1 e o QuoVadis.

Tabela 2: $\Delta P_{máx}/\Delta P_{inicial}$ médio obtido através de ensaios em simulador de fluxo matricial para o divergente comercial (DC) 1 e o fluído QuoVadis

Fluído	Rocha	$\Delta P_{máx}/\Delta P_{inicial}$	Média
DC 1	CP-174 IL-304 IL-298	1,18 1,63 1,08	1,3 ± 0,2
QuoVadis	IL-111 IL-122 IL-121	1,33 2,01 3,05	2,1 ± 0,6

[75] Os ensaios de fluxo realizados para o DC 1 tiveram $\Delta P_{máx}/\Delta P_{inicial}$ médio inferior ao obtido para os ensaios com o QuoVadis (1,3 e 2,1, respectivamente). Além disso, é interessante notar que o desvio médio para os ensaios com o QuoVadis também é superior; pois, um dos ensaios apresentou $\Delta P_{máx}/\Delta P_{inicial}$ quase 2,5 vezes maior que a média apresentada para o DC 1. Possivelmente, esse parâmetro está relacionado com a eficiência do processo de divergência e formação dos caminhos alternativos laterais ao tronco principal do wormhole, o que demonstra a importância das comparações realizadas.

[76] Experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizados com as rochas utilizadas nos ensaios de fluxo matricial para obtenção de imagens 3D dos corpos de prova resultantes, evidenciando-se a estrutura do wormhole formado após o tratamento ácido. A Figura 5 mostra o wormhole formado na rocha indiana (IL-122) através de ensaios de fluxo

matricial com o fluído QuoVadis G1.

[77]O padrão de dissolução interna da rocha, segundo a Figura 5, é o desejado para o processo de estimulação ácida, onde um tronco principal com diâmetro limitado é formado e vários caminhos alternativos laterais são formados devido a reação ácido-rocha e aumento de viscosidade. Portanto, a primeira geração do fluído QuoVadis mostra resultados satisfatórios, tanto reologicamente (Figura 2), quanto através de ensaio de fluxo matricial (Figura 5).

Exemplo de concretização:

[78]Foi preparada uma solução de QuoVadis de formulação: 0,112 $molL^{-1}$ de brometo de cetil trimetil amônio, 0,112 $molL^{-1}$ de ácido ftálico, 0,014 $molL^{-1}$ de salicilato de sódio, 0,012 $molL^{-1}$ de hexanol, 0,015 $molL^{-1}$ de sulfato de sódio, 0,023 $molL^{-1}$ de cloreto de cobre (II) dihidratado, 0,03% (m/m) de hidroxipropilmetilcelulose, 0,063% (m/m) de poli(vinil álcool), 15% (m/m) de ácido clorídrico PA e 0,6% (v/v) de inibidor de corrosão CI-34L. A solução de QuoVadis foi neutralizada com hidróxido de cálcio nas concentrações de 0 a 100% e foram realizados ensaios de curva de fluxo a fim de se obter a viscosidade das soluções. Os resultados obtidos para as análises reológicas podem ser vistos na Tabela 3 e podem ser interpretados com base nas considerações feitas ao logo da discussão do documento.

Tabela 3: Resultados de viscosidade obtidos para os ensaios reológicos em diferentes neutralizações e taxas de cisalhamento para o QuoVadis e para os divergentes comerciais 1 e 2 (DC1 e DC2, respectivamente).

Taxa de cisalhamento	Neutralização	Viscosidade / cP		
		QuoVadis	DC1	DC2

Repouso	0%	299,88	23,87	160857,55
	20%	356,71	34,46	88827,36
10 s^{-1}	0%	314	23,8	888
	20%	349,1	34,5	902
100 s^{-1}	0%	286,9	23,87	148,23
	20%	305,7	34,46	179,79

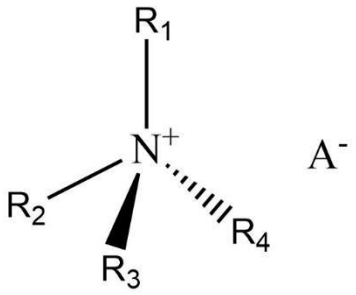
[79]Uma análise dos dados obtidos permite observar o ganho de viscosidade do QuoVadis ao ser neutralizado de 0 a 20%. Esse ganho de viscosidade ocorre para as três taxas de cisalhamento avaliadas: no repouso o QuoVadis neutralizado a 20% apresentou acréscimo de 19% em sua viscosidade, para as taxas de cisalhamento de 10 e 100 s^{-1} o ganho foi de 11 e 6,5%, respectivamente. O aumento da viscosidade em baixas porcentagens de neutralização garante que o processo de divergência ocorra no início do tratamento do poço.

[80]Ao comparamos o QuoVadis ao divergente comercial 1 (DC1), pode-se observar que ambos divergentes apresentam ganho de viscosidade quando neutralizados a 20%, porém a viscosidade do primeiro é superior em todas as taxas de cisalhamento para as duas porcentagens de neutralização. Quando comparamos o QuoVadis com o divergente comercial 2 (DC2), as diferenças são mais notórias, pois o perfil de viscosidade do DC2 é diferente do QuoVadis. Enquanto o QuoVadis varia pouco sua viscosidade com a taxa de cisalhamento, a viscosidade de DC2 decai ao sair do repouso e ser submetido a taxas de cisalhamento mais elevadas, chegando a apresentar valores mais baixos que o QuoVadis para taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} nas duas porcentagens de neutralização.

Reivindicações

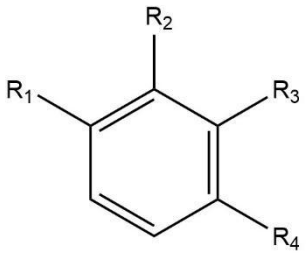
1. Composição de fluido ácido divergente **caracterizada por** compreender:

- 0,1 a 0,75 mol L^{-1} de agentes tensoativos catiônicos preferencialmente aminas quaternárias, de fórmula geral I;



onde A^- é um grupo negativo, R_1, R_2, R_3 e R_4 podem ser hidrogênio, grupos alifáticos de cadeias lineares ou ramificadas, curtos (1 a 5 átomos de carbono) ou longos (até 30 átomos de carbono) saturados ou insaturados;

- 0,1 a 0,75 mol L^{-1} de uma molécula aromática que atua como cossoluto, de fórmula geral II;



onde R_1, R_2, R_3 e R_4 pode ser hidrogênio, uma cadeia alifática ou um grupo funcional responsivo a variações de acidez do meio selecionados entre: hidroxila, carboxila, amina, amida, boranos, boratos, fosfatos, tióis, tosilatos, sulfatos, sulfonatos, sulfito e seus respectivos sais;

- ao menos um aditivo que pode ser do tipo sal inorgânico, polimérico e álcool;

- 2 a 30% massa/massa de um ácido inorgânico.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** ao menos um dos grupos do agente tensoativo, representado de maneira genérica por R_1, R_2, R_3 e R_4 na fórmula geral I, ser um grupo alifático de cadeia longa (de 9 a 30 átomos de carbono), linear ou ramificada, saturados ou insaturados.

3. Composição, de acordo com as reivindicações 2, **caracterizada por** possuir uma mistura entre agentes tensoativos que possuam fórmula geral I.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato que o cossoluto aromático de fórmula geral II apresentar entre um e três grupos funcionais responsivos ao pH selecionados entre hidroxila, carboxila, amina, amida, boranos, boratos, fosfatos, tióis, tosilatos, sulfatos, sulfonatos, sulfito e seus respectivos sais preferencialmente o cossoluto aromático apresenta duas carboxilas, ou seus respectivos sais, nas posições orto, meta ou para.

5. Composição, de acordo com as reivindicações 4, **caracterizada por** possuir uma mistura entre cossolutos que possuam fórmula geral II.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** aditivo poder ser um ou mais polímeros e compreender concentração entre 0,01 e 5% massa/massa, selecionados dentre:

- Polímeros não iônicos: poli(acrilamida), poli(metacrilamida), poli(ácido lático), poli(vinilacetato), poli(vinilpirrolidina), poli(vinil álcool), poli(etileno glicol), poli(metil metacrilato), poli(propileno glicol), poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)- bloco-poli(propileno glicol);

- Polímeros iônicos: poli(acrilamida-co-ácido acrílico), cloreto de polidialildimetilamôni, poli(ácido acrílico) e os seus respectivos sais; e
- Polímeros a base de celulose: celulose, amido, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroximetilcelulose e hidroximetilcelulose hidrofobicamente modificada.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** aditivo poder ser pelo menos um álcool de cadeia linear ou ramificada, possuindo de 3 a 15 átomos de carbono e compreender concentração entre 0,05 a 50 mmol L^{-1}.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** aditivo poder ser um, ou mais sais inorgânicos com concentração entre 0,5 a 50 mmol L^{-1} selecionados entre sulfetos, cloretos e brometos de: sódio, magnésio, potássio, cálcio, ferro, cobre e bário.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato do ácido inorgânico pode ser selecionado entre ácido clorídrico, sulfúrico, sulfônico, sulfâmico, fluorídrico, acético, fórmico, cloroacético e misturas dos mesmos.

Figuras

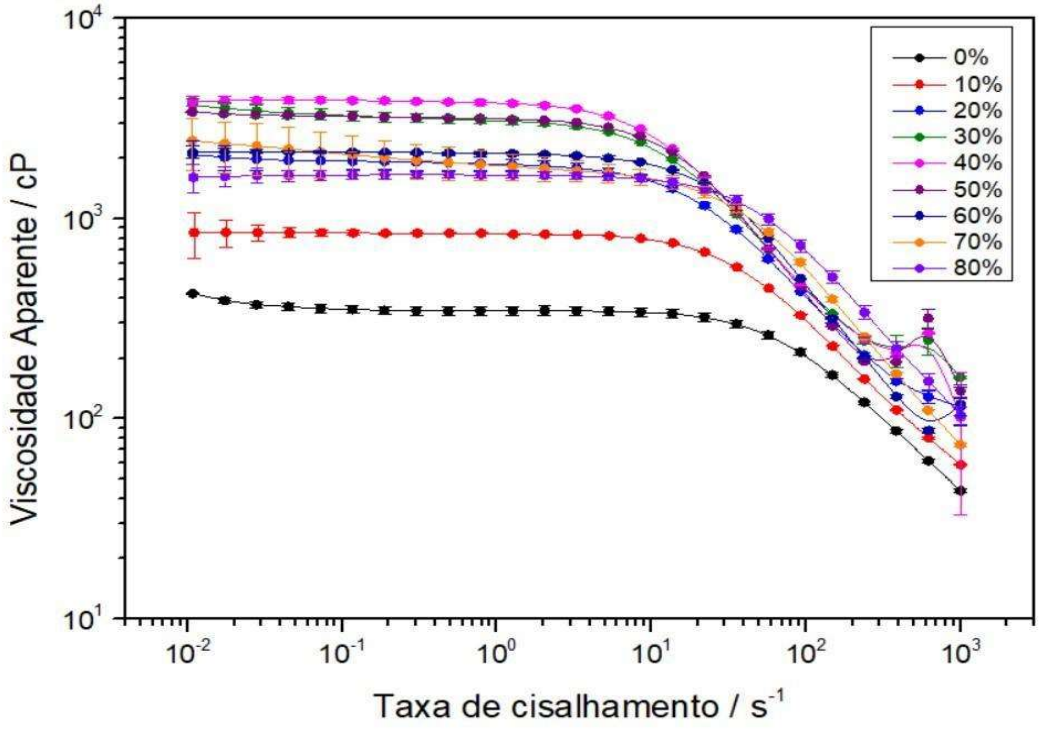


Figura 1

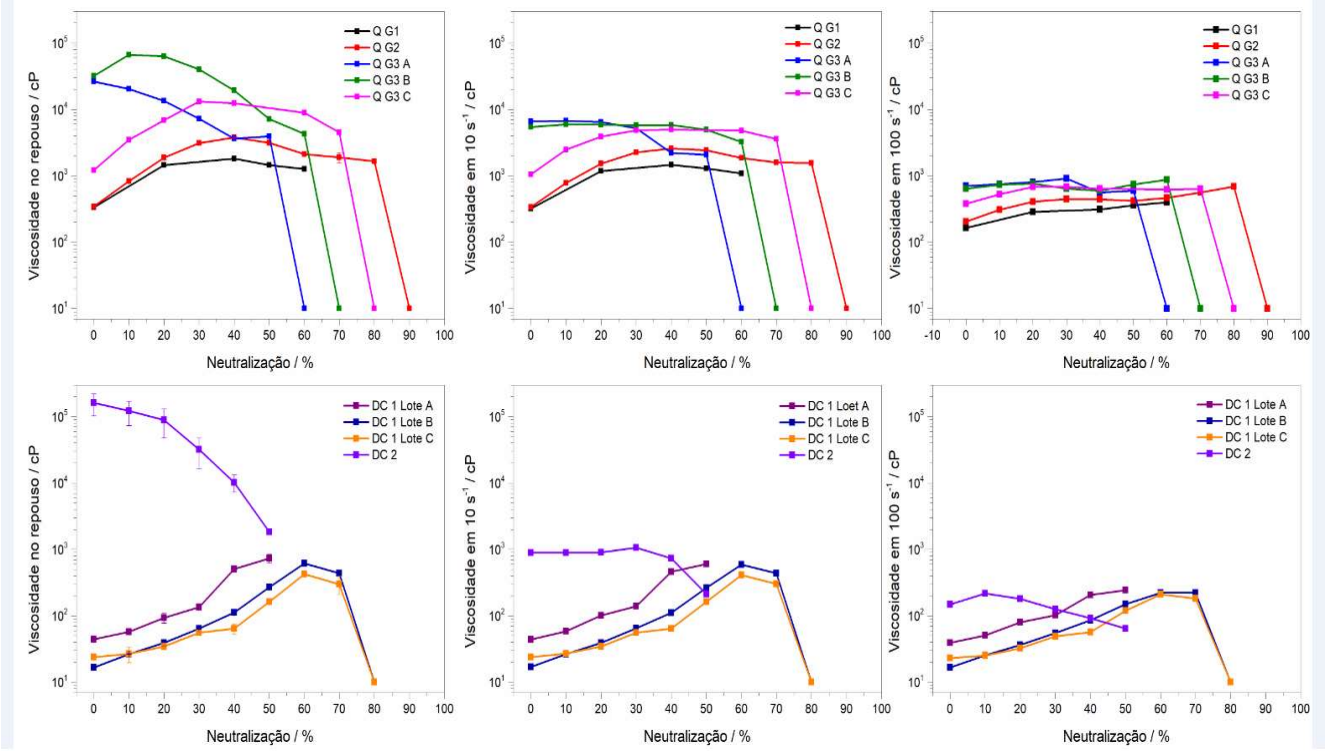


Figura 2

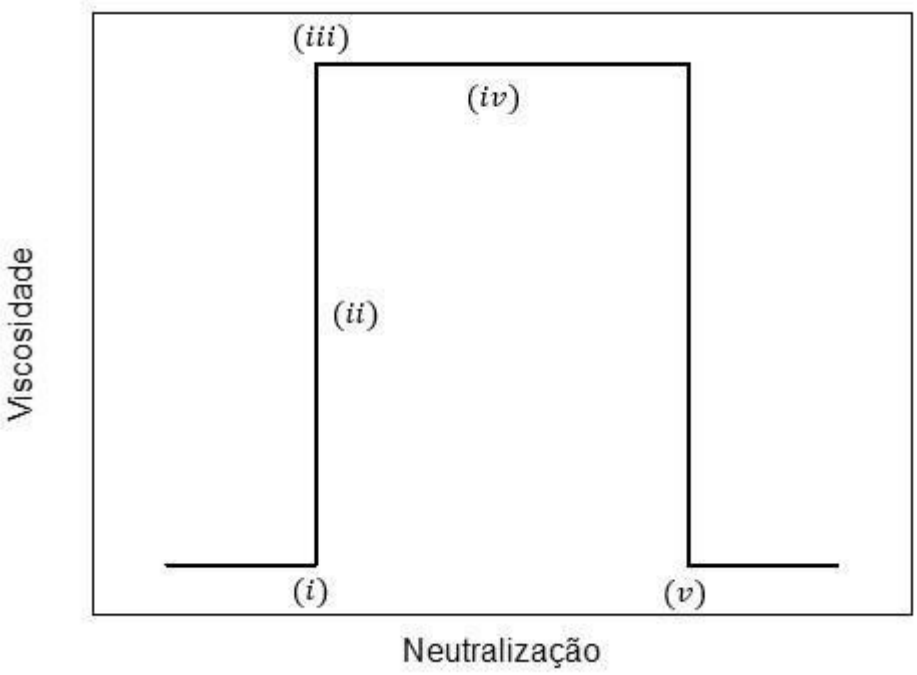


Figura 3

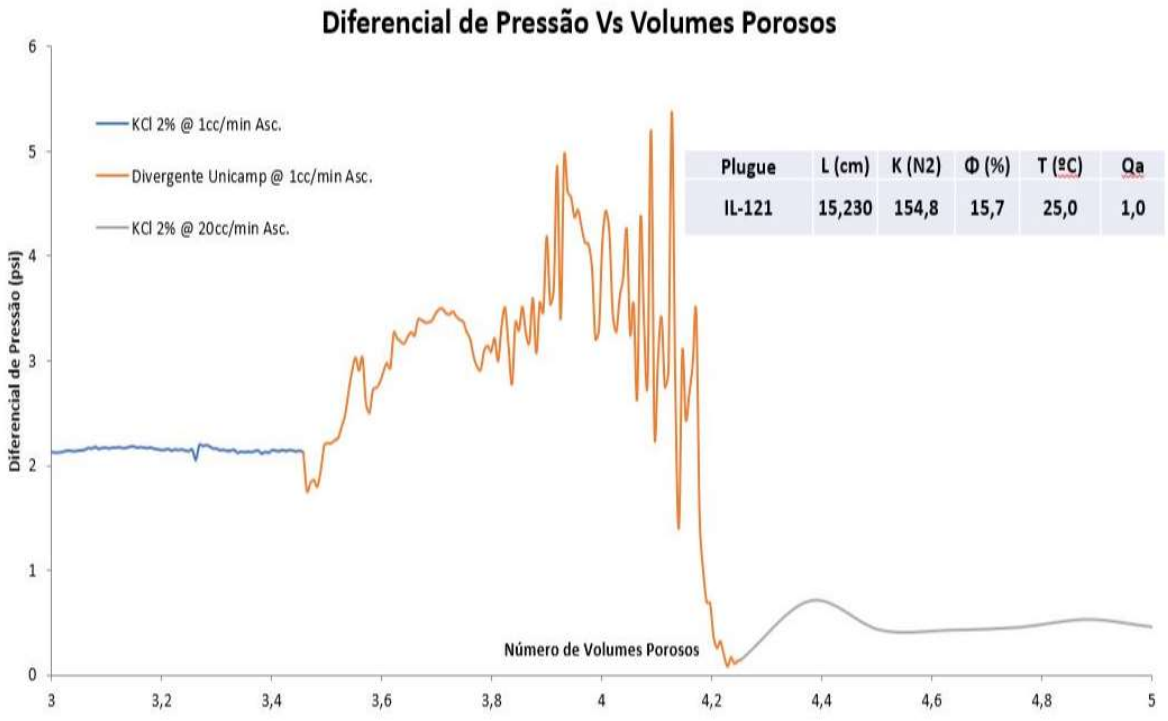


Figura 4

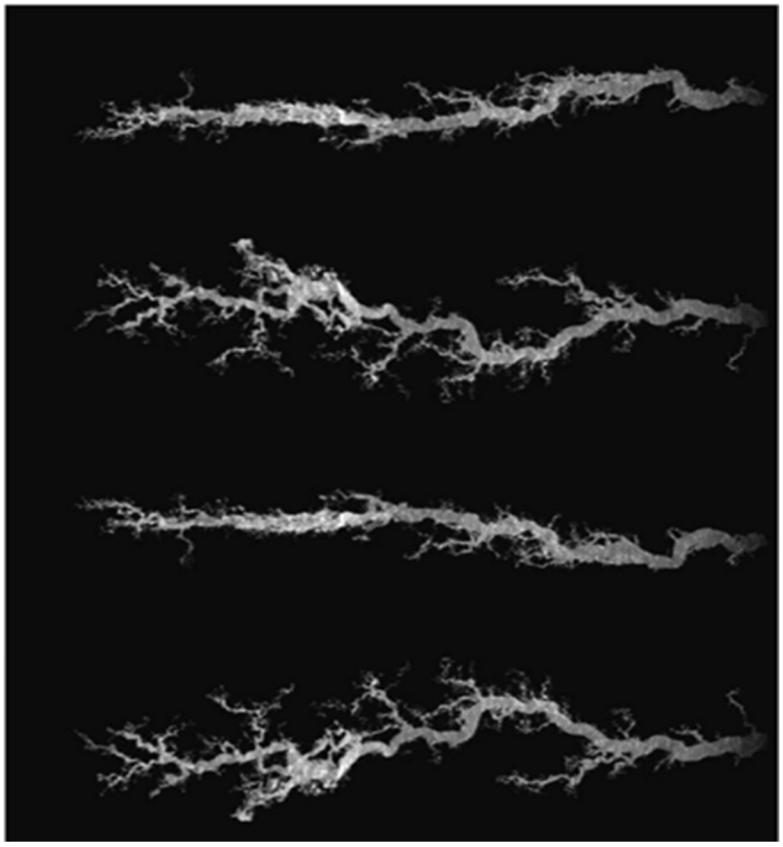


Figura 5

Resumo

COMPOSIÇÃO DE FLUIDO ÁCIDO DIVERGENTE PARA ESTIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO POR ACIDIFICAÇÃO MATRICIAL

A presente invenção se refere a uma composição de fluído ácido divergente para uso na estimulação de poços de petróleo durante sua exploração, denominada Quovadis. O invento é utilizado como fluido ácido divergente para estimulação de poços de petróleo durante acidificação matricial. Sua função é melhorar o rendimento de processos de estimulação de poços por meio de tratamentos ácidos permitindo que o fluido entre em contato com regiões de baixa permeabilidade da matriz de rocha carbonácea, ou seja, regiões de difícil acesso. Além de remover danos permanentes na formação ao redor do poço, possibilitando maior abrangência do tratamento e consequentemente um maior aproveitamento do tratamento.