

GABRIELLA BEZERRA DO NASCIMENTO

**Tendência a precipitação de asfaltenos em tratamentos de
estimulação ácida nas condições do Pré-Sal brasileiro**

Santos
2018

GABRIELLA BEZERRA DO NASCIMENTO

**Tendência a precipitação de asfaltenos em tratamentos de
estimulação ácida nas condições do Pré-Sal brasileiro**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do grau de bacharel em Engenharia de
Petróleo.

Área de concentração:
Engenharia de Petróleo

Orientador:
Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Santos
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santos, 07 de dezembro de 2018.

Assinatura do autor Gabriella Bezerra do Nascimento

Assinatura do orientador [Assinatura]

Catálogo-na-Publicação

Nascimento, Gabriella Bezerra

Tendência a precipitação de asfaltenos em tratamentos de estimulação ácida nas condições do Pré-Sal brasileiro / G. B. Nascimento – São Paulo, 2018.

33 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

**1.Precipitação de asfaltenos 2.Precipitação induzida por ácido
3.Precipitação induzida por íons de ferro 4.Estimulação ácida 5.Pré-Sal
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia de Minas e Petróleo II.t.**

DEDALUS - Acervo - EPBS



31900001101

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os dias da minha vida e por me permitir chegar onde estou.

Agradeço a minha família: Cleide, Inácio e Fabricio por serem meu porto seguro, para os tempos bons e ruins. Agradeço aos meus pais, pois sei que meu esforço para estar aqui não se compara ao que eles fazem todos os dias por mim e pelo meu irmão.

Aos meus queridos amigos por tornarem esses anos de graduação mais leves e alegres. E por todos os momentos de estudos juntos.

Ao Jonathan, que me acompanhou em quase toda a graduação, por me ajudar sempre que eu preciso.

Ao meu orientador Jean Ferrari pelo apoio na execução deste trabalho.

Aos professores que me acompanharam durante toda minha vida acadêmica. Aos bons e aos ruins.

À Escola Politécnica, com seus professores, funcionários e alunos, por ser um espaço onde podemos nos desenvolver mais do que academicamente.

RESUMO

A precipitação de asfaltenos é causada quando há mudanças nas condições em que o óleo bruto está submetido, seja mudanças na temperatura, na pressão ou na composição. Ácidos usados para estimulação ácida do reservatório alteram a composição do óleo bruto, o que contribui para a precipitação de asfaltenos. Além disso, o ácido pode corroer tubulações liberando íons de ferro na mistura que aumentam ainda mais o potencial de precipitação. Este trabalho visa entender melhor como ocorre o fenômeno de precipitação de asfaltenos, em especial na presença de ácido, e verificar se o Pré-Sal brasileiro apresenta condições para a precipitação. Com a revisão bibliográfica foi possível verificar que a estimulação ácida é aplicada nos poços do Pré-Sal porque os reservatórios são muito heterogêneos com variada permeabilidade. Não foi encontrado nenhum artigo que relacionasse diretamente a precipitação de asfaltenos, acelerada por ácidos ou/e íons de ferro presentes na mistura ácida, nos reservatórios do Pré-Sal brasileiro. No entanto a literatura relata ocorrência da precipitação em óleos de outras localidades com °API semelhante aos do Pré-Sal. Dessa forma, há indícios de que o Pré-Sal apresenta um ambiente suscetível para que ocorra precipitação de asfaltenos.

Palavras-chave: Precipitação de asfaltenos, Pré-Sal, Estimulação ácida, Precipitação induzida por ácido, Precipitação induzida por íons de ferro

ABSTRACT

Asphaltene precipitation occurs when there are changes in the conditions in which the crude oil is subjected. Those changes can be in temperature, pressure or composition. Acids used in acid stimulation modify the crude composition, which contributes to asphaltene precipitation. In addition, the acid can corrode pipes by releasing iron ions into the mixture, which further increase the precipitation potential. This work aims to better understand how the phenomena of asphaltenes precipitation occurs, especially in the presence of acid, and verify if the Brazilian Pre-Salt presents conditions for the precipitation. After reviewing the literature, it was possible to verify that the acid stimulation is applied in the Pre-Salt wells because the reservoirs are very heterogeneous with varied permeability. No article that directly related acid-accelerated and/or iron ions-accelerated asphaltenes precipitation in the Brazilian Pre-Salt reservoirs was found. However, the literature reports other localities with occurrence of precipitation in crudes with °API similar to those of the Pre-Salt. Therefore, there are indications that the Pre-Salt presents a favorable environment for precipitation of asphaltenes.

Key-words: Asphaltene precipitation, Pre-Salt, Acid stimulation, Acid-Induced asphaltene precipitation, Iron-Induced asphaltene precipitation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
1.1	OBJETIVO	7
1.2	RELEVÂNCIA DO ESTUDO	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1	CONSTITUIÇÃO E PROPRIEDADES DO PETRÓLEO	9
2.2	PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS.....	12
2.2.1	<i>ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS.....</i>	<i>15</i>
2.3	ESTIMULAÇÃO ÁCIDA	16
2.4	PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS DEVIDO A OPERAÇÕES DE ESTIMULAÇÃO ÁCIDA	19
2.5	PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS NA PRESENÇA DE ÍONS DE FERRO	21
2.6	CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL.....	22
2.6.1	<i>CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO BRASILEIRO</i>	<i>25</i>
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4	CONCLUSÕES.....	28
5	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

A estimulação ácida é uma técnica de estimulação de poços que utiliza uma mistura acidificante com objetivo de remover danos ou de fraturar a formação, com o intuito de aumentar a produção. Diversos ácidos podem ser utilizados, como o fluorídrico e ácidos orgânicos, porém o mais utilizado na estimulação ácida de rochas carbonáticas é o ácido clorídrico (HCl) (SMITH; HENDRICKSON, 1965). Tal técnica é usada para estimular formações carbonáticas como a formação do Pré-Sal brasileiro (FILHO et al., 2010).

A técnica pode ainda ser dividida em limpeza ácida, acidificação da matriz e fraturamento ácido (MILLIGAN, 1994). A limpeza ácida é usada para remover depósitos de calcário e lama de perfuração de dentro do poço (SINGH, 1985). Na acidificação da matriz, uma mistura ácida é injetada na formação com pressão abaixo da pressão de fraturamento com objetivo de remover danos da formação (NETO et al., 2013). No fraturamento ácido, a mistura ácida é injetada com pressão superior à pressão de fraturamento da formação, com objetivo de criar novas fraturas e conectar fraturas naturais (SINGH, 1985).

Porém, a estimulação ácida pode ocasionar danos ao reservatório quando os ácidos utilizados reagem com o óleo bruto da formação causando a precipitação de asfaltenos (MOORE et al., 1965). Diversos estudos foram conduzidos afim de compreender o que são os asfaltenos, como ocorre o fenômeno de deposição e os mecanismos responsáveis por sua ocorrência (MOORE et al., 1965; JACOBS; THORNE, 1986; MULLINS, 2010; O'NEIL et al., 2015).

1.1 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é relacionar a estimulação ácida com a precipitação de asfaltenos e verificar se o Pré-Sal brasileiro oferece condições para que ocorra esse fenômeno. Esse estudo será conduzido através da revisão bibliográfica acerca da composição dos óleos brutos, dos asfaltenos, como ocorre e o que afeta a precipitação de asfaltenos, além das características do Pré-Sal e de óleos brasileiros.

1.2 RELEVÂNCIA DO ESTUDO

A precipitação de asfaltenos causada pela estimulação ácida já foi documentada como sendo um grande problema em poços em regiões como os Estados Unidos e o Canadá (MOORE et al., 1965). Porém, até a redação desse

trabalho não foram encontrados artigos que relatem esse problema nos poços do Pré-Sal brasileiro. Dessa forma, esse trabalho tem como relevância a avaliação da tendência a precipitação de asfaltenos em tratamentos de estimulação ácida nas condições do Pré-Sal brasileiro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSTITUIÇÃO E PROPRIEDADES DO PETRÓLEO

O nome óleo bruto é usado para o petróleo de ocorrência natural e não processado (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016). Muitas vezes chamado apenas de petróleo, o óleo bruto é constituído por uma complexa mistura de hidrocarbonetos e outras substâncias como oxigênio, enxofre, nitrogênio e compostos organometálicos. A composição química do óleo varia dependendo do reservatório do qual foi extraído e pode ter grande variação de volatilidade, gravidade específica e viscosidade (SPEIGHT, 2017).

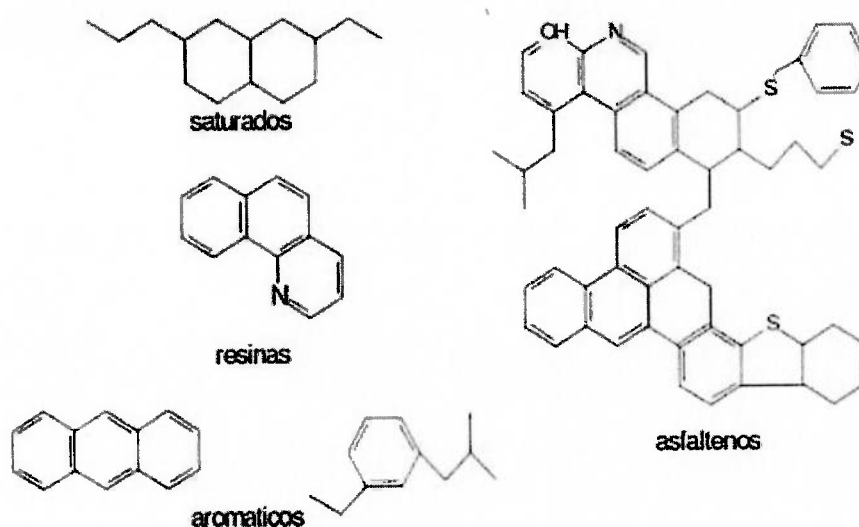
O petróleo é uma mistura composta por cerca de 10^5 a 10^6 moléculas diferentes sem repetir unidades moleculares (WIEHE; LIANG, 1996). Como o petróleo possui uma ampla variedade de constituintes e em proporções diversas, suas propriedades físicas também possuem grande variação. A cor, por exemplo, pode variar de incolor a preto (SPEIGHT, 2017).

Em relação a composição elementar do petróleo, o teor de carbono é relativamente constante e as principais diferenças entre os petróleos de diversas fontes estão relacionadas com o conteúdo de hidrogênio e heteroátomos (SPEIGHT, 2017).

A composição do óleo cru pode ser descrita por inúmeros métodos. A análise SARA utiliza uma família de técnicas analíticas relacionadas para dividir os componentes do petróleo de acordo com a sua polarizabilidade e polaridade. Alguns exemplos de métodos de análise SARA são: separação utilizando solventes de diferentes polaridades, separação cromatográfica por gravidade, cromatografia em camada delgada e cromatografia líquida de alta pressão (FAN; WANG; BUCKLEY, 2002). De acordo com essa análise, o petróleo pode ser separado em quatro componentes: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) (ASHOORI et al., 2017). As estruturas desses componentes podem ser observadas na Figura 1.

Essa análise é empregada para prever propriedades do petróleo como a densidade, viscosidade, biodegradação, temperatura de ebulição, módulo de cisalhamento, formação de coque e estabilidade de asfaleno (RUDYK, 2018). A estabilidade de asfaltenos num óleo está relacionada com as proporções de cada uma das frações de SARA (FAN; WANG; BUCKLEY, 2002).

Figura 1: Representação das estruturas dos compostos Saturados, Asfaltenos, Aromáticos e Resinas



Fonte: Adaptado de Masson, 2001

A classe dos saturados inclui os alcanos e as cicloparafinas. Os aromáticos são formados pelos hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos. As resinas são as frações constituídas de moléculas polares contendo heteroátomos como N, O ou S. Por fim, os asfaltenos são moléculas semelhantes às resinas, porém com maior peso molecular e núcleo poliaromático (CHRISMAN et al., 2010).

A fração saturada consiste em material não polar, os aromáticos são mais polarizáveis e as duas frações restantes, resinas e asfaltenos, têm substituintes polares (FAN; WANG; BUCKLEY, 2002). À temperatura ambiente, os saturados e os aromáticos se apresentam como líquidos viscosos, enquanto as resinas e os asfaltenos podem ser desde líquidos viscosos a sólidos (RUDYK, 2018).

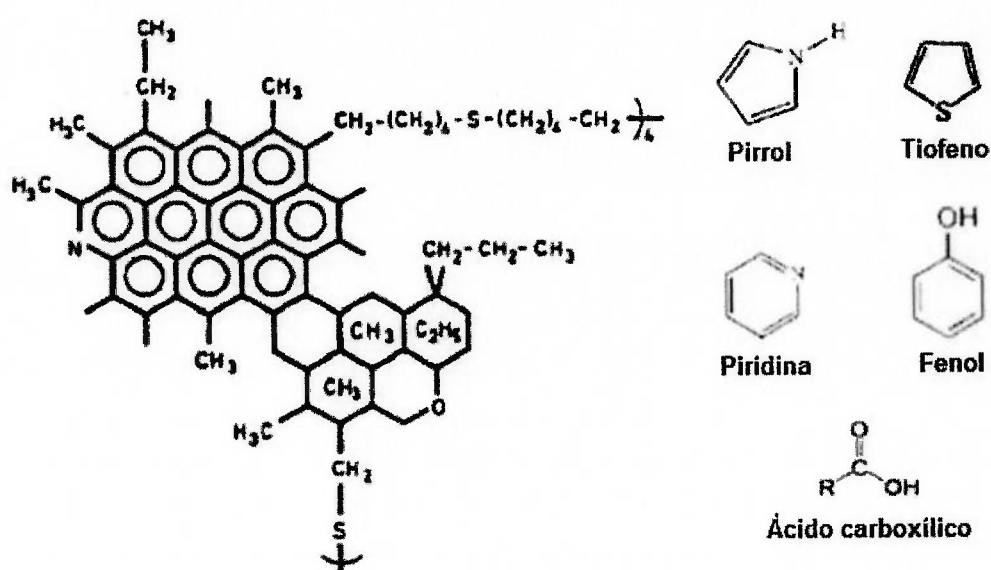
Chen et al. (2018) descrevem em nível molecular alguns compostos extraídos do petróleo, por exemplo, as frações de hidrocarbonetos aromáticos incluem uma variedade de heterocompostos muito pouco polares como benzotiofenos, dibenzotiofenos e dibenzofuranos.

Resinas e asfaltenos correspondem a massa molecular média relativa dos componentes maiores e mais polares do óleo bruto. A viscosidade do óleo bruto se torna mais alta devido as ligações de hidrogênio que se formam entre as moléculas de resina e de asfaltenos, tornando a extração e o transporte do óleo mais difíceis (CHEN et al., 2018).

Com relação à propriedade de solubilização, as resinas são insolúveis em propano, porém solúveis em pentano e hidrocarbonetos superiores (RUDYK, 2018). Enquanto os asfaltenos são insolúveis em n-alcanos de baixo peso molecular (n-heptano e n-pentano) e solúveis em aromáticos (tolueno e benzeno) (AKBARZADEH, 2004; RUDYK, 2018).

As frações de resina podem conter nitrogênio individual, enxofre e grupos de oxigênio. As frações de asfaltenos podem conter porfirinas e ácidos carboxílicos (CHEN et al., 2018). A Figura 2 mostra uma molécula típica de asfaleno e seus heteroátomos comuns.

Figura 2: Molécula típica de asfaleno (esquerda) e heteroátomos comuns (direita)



Fonte: Adaptado de Langevin; Argillier, 2016

Os asfaltenos presentes nos óleos brutos asfálticos são hidrocarbonetos aromáticos com estrutura amorfa e são os componentes mais pesados do petróleo (JACOBS; THORNE, 1986). São moléculas poliaromáticas grandes que podem consistir em um ou mais sistemas de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) dentro da molécula com uma média de sete anéis fundidos no sistema PAH (O'NEIL et al., 2015). Essa fração sozinha contém pelo menos 10⁵ moléculas diferentes (WIEHE; LIANG, 1996).

Chrisman et al. (2010) analisaram a composição de cinco diferentes óleos brutos brasileiros de acordo com a análise SARA. A análise foi realizada no DOPOLAB – Laboratório de Desenvolvimento e Otimização de Processos Orgânicos e a porcentagem de cada fração pode ser observada na Tabela 1. É possível notar que,

apesar de a origem de cada óleo não ter sido especificada, os cinco óleos têm composições bem distintas, variando a porcentagem de cada fração. Esses óleos também apresentaram metais em níveis que variaram de 1 a 1200 ppm, tais como ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio (CHRISMAN et al., 2010). Verifica-se dos dados apresentados que a análise dos óleos apresentou elevados teores de asfaltenos, o que pode estar associado a óleos pesados.

Tabela 1 - Composição química de cinco óleos brutos brasileiros

Óleo	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
A	22,4	22,8	36,4	18,4
B	20,7	29,8	30,4	19,1
C	16,0	25,1	25,0	33,9
D	14,2	40,5	24,7	20,5
E	19,4	36,7	12,6	31,2

Fonte: Adaptado de Chrisman et al., 2010.

2.2 PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

A deposição de asfaleno é bem documentada como sendo um problema que gera enormes custos para a indústria de petróleo. Esse fenômeno afeta tanto as operações de produção quanto as de refino (ASHOORI et al., 2017). A zona de produção de óleo e o sistema de produção podem ser afetados, causando inúmeros problemas como dano ao reservatório, redução da produtividade do poço e entupimento de instalações de tubulação (BURIRO; SHUKER, 2012).

Tratamentos para remover depósitos de asfaltenos aumentam os custos operacionais (AKBARZADEH, 2004). Tais tratamentos podem custar desde 0,5 bilhão de dólares, para tubulação em terra ou em águas rasas, até 3 bilhões de dólares ou mais para um poço em águas profundas. Esses números são estimativas aproximadas e não incluem a produção perdida, que pode chegar a 2 milhões de dólares por dia (por exemplo, 40 MBOD a US\$ 50/bbl) (CREEK, 2005). Dessa forma, é necessário prever a precipitação de asfaltenos para prevenir ou mitigar sua deposição (AKBARZADEH, 2004).

A precipitação é considerada uma transição de fase líquido-sólido ou líquido-líquido (AKBARZADEH, 2004). Ela é referida como a formação de lodo¹, este pode diminuir a permeabilidade da formação, revestir a formação tornando-a molhada em

¹ LODO (*sludge*) é uma emulsão espessa e viscosa contendo óleo, água, sedimento e resíduo (Schlumberger – *Oilfield Glossary*).

óleo e estabilizar as emulsões (O'NEIL et al., 2015). Os asfaltenos são responsáveis por grande parte das mudanças de molhabilidade observadas nas formações de campos de petróleo (BARKER; NEWBERRY, 2007).

Hidrocarbonetos com diferentes números de carbono afetam de forma diferente a agregação de asfaltenos. Os componentes dos hidrocarbonetos e a distribuição do número de carbonos variam para diferentes óleos brutos, e assim, a solubilidade e a agregação dos asfaltenos são diferentes, provocando variadas características de emulsificação (WEN et al., 2016).

Geralmente, a formação de emulsões em óleo ocorre devido à presença de compostos polares (resinas), compostos heterocíclicos como ácidos, bases, fenólicos, asfaltenos e compostos complexos de alto peso molecular, que agem como um surfactante. Eles prendem gotículas de água na fase de óleo (ALMUBARAK et al., 2015).

Há indícios de que, os asfaltenos tendam a se associar entre si devido a forças de atração de van der Waals entre as grandes áreas moleculares planas de aromáticos polinucleares (WIEHE; LIANG, 1996).

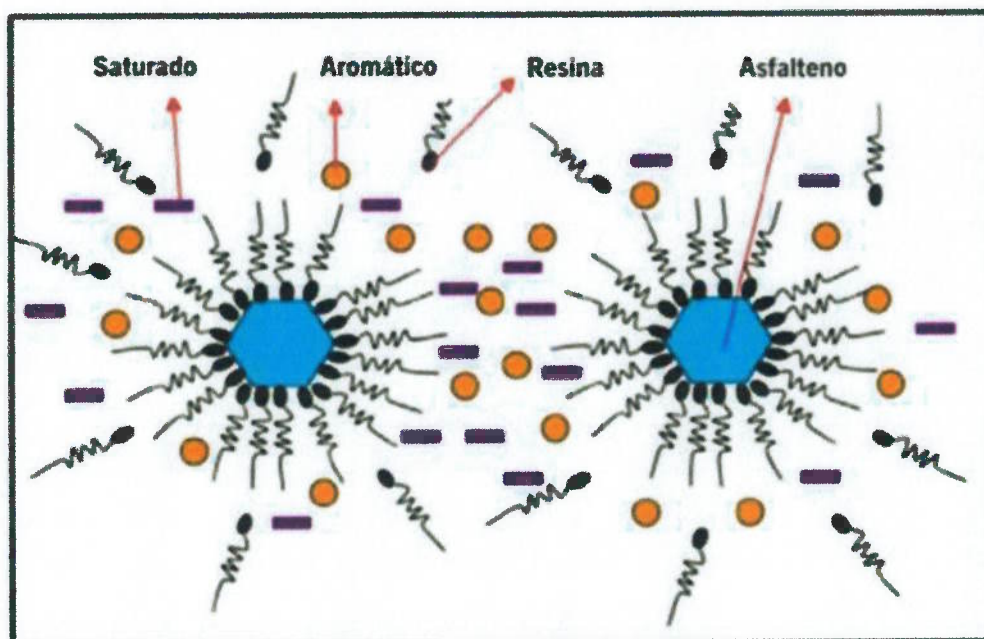
De acordo com o Modelo Coloidal Clássico, existem partículas sólidas formadas por um núcleo de *stacks* de asfaleno rodeado por resinas e moléculas aromáticas. Devido à sua carga oposta, as resinas têm forte tendência a se associar com asfaltenos, sendo absorvidas por eles formando uma espécie de escudo protetor (ASHOORI et al., 2017).

A precipitação de asfaltenos pode ocorrer quando as resinas são removidas desse colóide, isto é, quando esse escudo protetor é removido, permitindo a agregação e separação de fases (AKBARZADEH, 2004; BARKER; NEWBERRY, 2007; ALMUBARAK et al., 2015; ASHOORI et al., 2017). Dessa forma, as resinas são consideradas um componente crucial na manutenção das micelas de asfaltenos em suspensão (ASHOORI et al., 2017).

Hammami; Phelps e Little (2000) explicam esse processo mais detalhadamente. A remoção de resinas adsorvidas peptizantes força as micelas de asfaleno a se aglomerarem com objetivo de reduzir sua energia superficial total livre. Se a aglomeração continuar de forma que as forças brownianas de suspensão sejam superadas pela força de gravidade, ocorrerá a precipitação de partículas de asfaleno na forma de uma fase sólida discreta.

Os asfaltenos associados são considerados moléculas independentes tal qual as resinas e outros constituintes do petróleo, considerando uma abordagem macromolecular (AKBARZADEH, 2004). A Figura 3 ilustra o equilíbrio de forças entre as moléculas de resina adsorvidas e as partículas de asfalto, no qual, as cabeças polares das resinas estão cobrindo os asfaltenos (ASHOORI et al., 2017).

Figura 3: Ilustração do balanço de forças nos asfaltenos



Fonte: Adaptado de Ashoori et al., 2017

Na presença de um ambiente desfavorável, os asfaltenos também tendem a se precipitar da fase oleosa se aglomerando e formando macroestruturas chamadas clusters (MULLINS et al., 2011 apud O'NEIL et al., 2015).

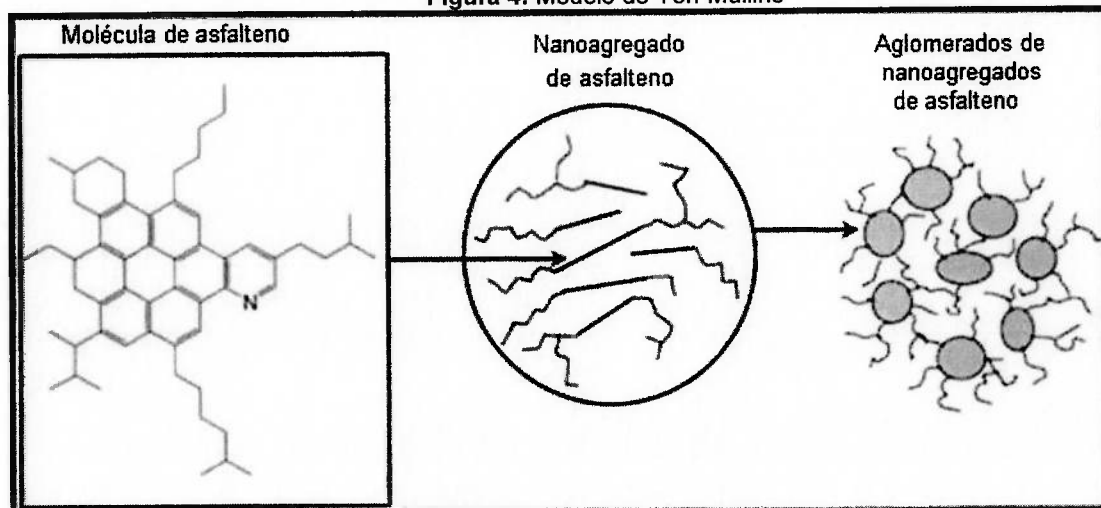
Ambientes desfavoráveis podem ocorrer quando o óleo bruto entra em contato com solventes alifáticos, quando ocorre alterações de pH, mudanças de temperatura ou pressão, oxidação do óleo, adição de íons específicos ou diminuição da tensão superficial causada por surfactantes (O'NEIL et al., 2015).

O Modelo Modificado de Yen, também conhecido como Modelo de Yen-Mullins, pode ser usado para entender o comportamento do asfalto na formação dos clusters. O Modelo, apresentado na Figura 4, enfatiza as diferentes estruturas hierárquicas do asfalto que estão relacionadas em termos de estrutura e energia (MULLINS, 2010).

A arquitetura molecular predominante do asfalto é um sistema de anéis de hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) de tamanho único e moderado, com

alcanos substituintes periféricos. Essas moléculas podem formar nanoagregados de asfalto com uma única pilha desordenada de PAHs com número de agregação igual a 6. Os nanoagregados podem ainda formar aglomerados, os chamados clusters. É estimado que os clusters sejam formados por 8 nanoagregados (MULLINS, 2010).

Figura 4: Modelo de Yen-Mullins



Fonte: Adaptado de Mullins, 2010

2.2.1 ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS

Segundo Hammami, Phelps e Little (2000), observações experimentais e experiências de campo indicam que a estabilidade do asfalto depende, além da composição do óleo, da pressão e da temperatura nas quais ele se encontra.

A pressão de início de asfalto (AOP) é o ponto em que o asfalto perde sua estabilidade em termos de temperatura, pressão e composição. O cálculo da AOP é um importante parâmetro para a predição do risco da precipitação de asfaltos no reservatório. A AOP é medida por depleção de pressão isotérmica utilizando células PVT com um Sistema de Detecção de Sólidos (SDS) (BURIRO; SHUKER, 2012).

A estabilidade do asfalto não está relacionada com a quantidade desse componente no óleo cru (BURIRO; SHUKER, 2012). Reservatórios com deposição de asfalto não são, necessariamente, aqueles cujo óleo apresenta grandes quantidades de asfalto em sua composição. Pelo contrário, podem ser aqueles cujo óleo apresenta frações de alta saturação (ASHOORI et al., 2017).

Cada uma das frações - saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltos (A), influencia a estabilidade do óleo bruto. O óleo estável tem valores mais altos de fração polar, isto é, asfalto, resina e aromático. A fração não polar provoca a

saturação do óleo bruto, que também tem um papel importante na estabilidade do óleo (ASHOORI et al., 2017).

O Índice de Instabilidade Coloidal (CII) mostrado na Equação 1 leva em consideração o teor das frações SARA para determinar a estabilidade do asfalto.

$$CII = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Resinas} + \text{Aromáticos}} \quad \text{Equação 1}$$

Altos teores de resina e aromático ajudam a manter o asfalto estabilizado no óleo, evitando que ele precipite. Por outro lado, altos teores de saturados desestabilizam o asfalto. $CII > 0,9$ indica que os asfaltenos são instáveis. Enquanto $0,7 < CII < 0,9$ indica que há um potencial problema de precipitação de asfalto. Por fim, $CII < 0,7$ indica que os asfaltenos são estáveis no óleo (ALMUBARAK et al., 2015).

As características estruturais e composicionais do próprio asfalto também influenciam fortemente seus problemas de deposição. Os óleos brutos instáveis comumente apresentam asfaltenos com baixo teor de hidrogênio e alta aromaticidade, além de uma alta condensação dos anéis aromáticos. Por outro lado, os asfaltenos de óleos crus estáveis apresentam alto teor de hidrogênio, baixa aromaticidade e baixa condensação de seus anéis aromáticos (ROGEL et al., 2001).

2.3 ESTIMULAÇÃO ÁCIDA

Há diversos fatores que influenciam o desempenho de um poço e a capacidade dos fluidos de fluírem para dentro dele quando o poço é perfurado. Dentre esses fatores, os principais são as propriedades do reservatório, a geometria do poço e como essa geometria interage com o reservatório (BYRNE; MCPHEE, 2012). Com relação às características do reservatório, o chamado dano à formação pode afetar negativamente a produção de um poço.

Dano à formação é um problema operacional e econômico que pode ocorrer durante várias fases da recuperação de óleo e gás, incluindo perfuração, produção, fraturamento hidráulico e entre outras operações. O dano é causado por vários processos adversos incluindo processos químicos, físicos, biológicos e interações térmicas entre a formação e fluidos. Parâmetros de dano à formação incluem prejuízos a permeabilidade, efeito de película (*skin*) e diminuição da performance do poço (CIVAN, 2007).

O efeito de película foi definido por Van Everdingen (1953) como sendo a queda de pressão em um poço por taxa unitária de vazão causada por uma resistência adicional concentrada ao redor do poço resultante das operações de perfuração, completação e das práticas de produção utilizadas. O efeito de película pode diminuir consideravelmente a capacidade de um poço de produzir.

Os tratamentos de estimulação de poços são utilizados para remover ou evitar qualquer dano e prejuízo ao redor do poço e aumentar a capacidade de fluxo da formação através da criação de fraturas condutoras. O objetivo fundamental desses tratamentos é aumentar a receita obtida, através do aumento da produtividade em poços produtores ou da injetividade para poços injetores (MILLIGAN, 1994).

De uma forma simplificada, os tratamentos de estimulação de poços podem ser classificados em tratamentos com ácidos e fraturamento hidráulico. (MILLIGAN, 1994; FERNANDES, 2001). O fraturamento hidráulico consiste na injeção de um fluido com pressão acima da pressão de fraturamento da formação para causar rupturas. Junto ao fluido fraturante são empregados propantes, tais como areia, bauxita sinterizada ou cerâmica, com a função de manter a fratura aberta (FERNANDES, 2001). A estimulação ácida pode ainda ser dividida em limpeza ácida, acidificação da matriz e fraturamento ácido (MILLIGAN, 1994).

A limpeza ácida é usada para remover depósitos de calcário e lama de perfuração de dentro do poço. Consiste em aplicar o ácido no poço de forma a envolver o material a ser removido e esperar tempo suficiente para o ácido agir, dissolvendo o material (SINGH, 1985). A acidificação da matriz envolve injetar uma mistura ácida de forma lenta e sem fraturar a formação, com objetivo de remover danos da formação. Já no fraturamento ácido, a mistura ácida é injetada com pressão maior do que a formação consegue suportar resultando em criação de fraturas e rupturas (SINGH, 1985).

Estimulação ácida, utilizando misturas de ácidos clorídrico e fluorídrico, tem sido empregada com sucesso em reservatórios areníticos por vários anos. O ácido fluorídrico (HF) é mais eficaz que o ácido clorídrico (HCl) para o uso em arenitos porque tem uma reatividade específica com a sílica (SMITH; HENDRICKSON, 1965).

O mud acid², foi introduzido na indústria de petróleo em 1935 e desde então o ácido fluorídrico tem sido largamente utilizado em tratamentos de estimulação. A

mistura recebeu esse nome porque originalmente destinava-se a remover o reboco (*mud cake*) (SMITH; HENDRICKSON, 1965).

Os tratamentos com *mud acid* têm um histórico de sucesso em reservatórios areníticos, no qual o ácido clorídrico não é reativo porque a formação é pobre em calcita. Quantidades relativamente pequenas de ácido fluorídrico reagem com grãos de areia, argilas e traços de calcita, presentes em reservatórios areníticos. O comportamento do HCl em calcário é afetado pela temperatura, concentração do ácido, composição da formação e relações entre a permeabilidade e porosidade, da mesma forma que o comportamento do HF em arenito é afetado (SMITH; HENDRICKSON, 1965).

Em reservatórios carbonáticos, a acidificação de matriz é uma abordagem comum para aumentar a produção. O objetivo da acidificação do carbonato é a remoção do dano nas zonas próximas ao poço (FILHO et al., 2010).

Nesses tratamentos, o ácido é injetado com pressão abaixo da pressão de fraturamento da formação e segue os caminhos de menor resistência, isto é, tipicamente os caminhos com maior permeabilidade ou em zonas menos danificadas. O ácido injetado dissolve os minerais de carbonato criando os chamados buracos de minhoca (*wormhole*) (NETO et al., 2013).

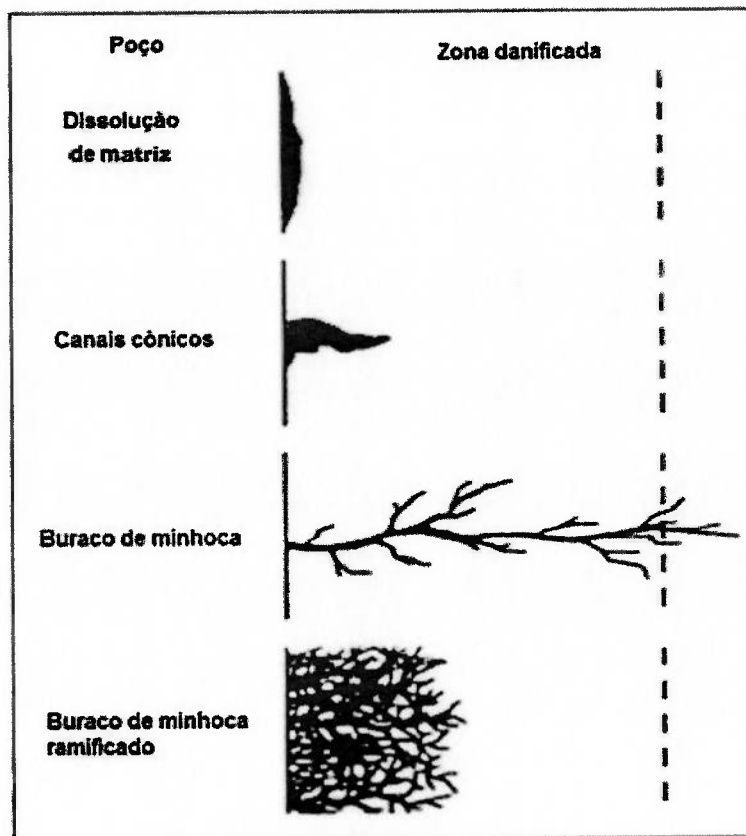
Os buracos de minhoca são canais que atuam como caminhos altamente condutores. Dessa forma, quanto mais longos, profundos e definidos os buracos de minhoca, mais eficaz será o tratamento, aumentando a produtividade do reservatório. Portanto, uma vez iniciados os buracos de minhocas ao redor do poço, é desejável estendê-los o mais longe possível dentro da formação (FILHO et al., 2010).

A forma, padrão e comprimento dos buracos de minhoca dependem de parâmetros como a taxa de injeção, tipo do fluido e temperatura. Um tratamento bem-sucedido de acidificação de matriz em um reservatório carbonático envolve a criação de buracos de minhoca dominantes e bem desviados ao longo do intervalo de tratamento ácido.

² *MUD ACID* é uma mistura de ácido fluorídrico com ácidos orgânicos ou clorídrico usado como principal fluido em tratamentos de matriz arenítica (Schlumberger – *Oilfield Glossary*).

A Figura 5 mostra regimes de dissolução comuns em rochas carbonáticas (FILHO et al., 2010).

Figura 5: Regimes de dissolução em rochas carbonáticas



Fonte: Adaptado de Filho et al., 2010

2.4 PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS DEVIDO A OPERAÇÕES DE ESTIMULAÇÃO ÁCIDA

Embora as técnicas de acidificação sejam usadas para remover danos, alguns fenômenos resultantes do uso dessa técnica podem ter efeito inverso, isto é, podem causar ainda mais danos à formação. Entre esses fenômenos estão a formação de emulsões, também chamadas de emulsões rígidas de filme, e a precipitação de asfaltenos, referido como lodo (HOUCHIN et al., 1990; ALMUBARAK et al., 2015; O'NEIL et al., 2015).

O lodo de asfalto que ocorre quando o petróleo bruto entra em contato com o ácido, pode ser diferenciado dos depósitos de asfalto que ocorrem naturalmente. Primeiro, porque o lodo é formado como resultado do contato químico de uma fonte

externa. Segundo, o lodo é relativamente insolúvel em solvente e/ou não dispersível. Uma vez formado, este precipitado é extremamente difícil de remover. Como resultado, pode ser classificado como uma das formas mais graves de dano de formação (HOUCHIN et al., 1990). A formação de emulsão e de lodo podem entupir os poros da formação e causar danos severos (ALMUBARAK et al., 2015).

A formação de lodo pelo contato do óleo bruto com ácido tem sido um sério problema observado há muito tempo. Aparentemente, o problema foi observado pela primeira vez em certos poços na Califórnia. Após o tratamento de acidificação, os poços demoravam muito para serem limpos e um material semelhante ao asfalto retornava junto dos fluidos de tratamento. Sólidos se precipitavam quando o óleo bruto, proveniente desses poços, entrava em contato com ácido. Os precipitados eram compostos principalmente de asfaltenos, resinas, parafinas, ceras e outros hidrocarbonetos de alto peso molecular (MOORE et al., 1965).

Os asfaltenos e outros componentes mais pesados têm uma forte tendência de se atraírem para interfaces de óleo bruto-água. É pressuposto que asfaltenos, resinas e ceras atraídos para a interface estejam originalmente estabilizados no óleo por complexos adsorvidos de porfirina e metal. Esses complexos são responsáveis pelas propriedades de superfície-ativa e formação de película apresentados pelo material asfáltico e de alto peso molecular presentes. Os filmes interfaciais se tornam rígidos quando a fase aquosa apresenta pH menor que 8 (MOORE et al., 1965).

Os asfaltenos e as resinas formam micelas estabilizadas no óleo bruto. (ALMUBARAK et al., 2015). Quando o óleo é exposto a um ácido forte, como o ácido clorídrico (HCl), parte do volume de ácido é transferido para a fase de óleo, causando uma desestabilização nos asfaltenos (O'NEIL ET AL. 2015). O ácido provoca o rompimento das micelas, resultando na precipitação do asfalto por dois mecanismos principais: dissolução de resinas e neutralização de asfaltenos por íons de prótons (H^+) (ALMUBARAK et al., 2015).

A protonação de grupos básicos nos asfaltenos, aumenta a sua polaridade e consequentemente sua afinidade com outras moléculas de asfaltenos (O'NEIL et al. 2015). Por causa dessas reações, as partículas de asfalto coloidal formam grandes agregados que precipitam de óleos brutos e podendo se depositar em gargantas de poros de formação (ALMUBARAK et al., 2015). Em seu trabalho Rietjens e Nieuwpoort (1999) observaram que resinas protonadas e outros componentes polares se agregam

mais fortemente que os asfaltenos protonados, de forma que o lodo da fração não polar se agrega mais fortemente que a fração polar.

As tendências de formação de lodo e filmes rígidos poderiam ser classificadas de acordo com a natureza química e física do óleo bruto específico. Por exemplo, óleos brutos com gravidades API < 22 e teores de asfaltenos > 4% em peso preferencialmente formam emulsões de filme rígido (HOUCHIN et al., 1990). Enquanto que o lodo induzido por ácido ocorre primordialmente em óleos brutos com gravidades API ≥ 27 e teores de asfaleno de < 3% em peso (HOUCHIN et al., 1990; O'NEIL et al., 2015).

Estudos indicam que o potencial de formação de precipitado também é afetado pelo tipo de ácido. Geralmente, a precipitação de asfaleno é relativamente maior quando o óleo é exposto a um ácido forte, como o ácido clorídrico (HCl) (ALMUBARAK et al., 2015; O'NEIL et al., 2015). Em comparação com o live HCl, os ácidos orgânicos e o spent HCl (ácido enfraquecido pelo uso) têm menor potencial de causar lodo (ALMUBARAK et al., 2015). As propriedades oxidantes do ácido nítrico (HNO₃) aumentam significativamente a formação de precipitado. Além disso, a adição de ácido fluorídrico ao HCl aumenta a formação de precipitado em comparação com a mesma concentração de HCl (O'NEIL et al., 2015). Dessa forma, a diminuição da concentração de ácido tem forte impacto na diminuição do potencial de precipitação de asfaltenos (ALMUBARAK et al., 2015; O'NEIL et al., 2015).

2.5 PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS NA PRESENÇA DE ÍONS DE FERRO

Conforme verificado na literatura, a precipitação de asfaltenos ocorre na presença de ácidos. Além disso, o ácido pode corroer tubulações liberando íons de ferro na mistura que aumentam significativamente o potencial de precipitação de asfaltenos (HOUCHIN et al., 1990; ALMUBARAK et al., 2015; O'NEIL et al., 2015; SUNG et al., 2016). A fonte primária de Fe III (íons férricos, Fe³⁺) é a tubulação de produção, já o Fe II (íons ferrosos, Fe²⁺) é produzido predominantemente como resultado da dissolução ácida de minerais ricos em ferro, como siderita e argila de clorita, encontrados em alguns reservatórios (HOUCHIN et al., 1990).

A solubilidade das espécies de ferro é relativamente alta na fase oleosa, em comparação com outros cátions (SUNG et al., 2016). A presença de ferro confere certo grau de polaridade ao óleo e, portanto, implica que o óleo se torne mais instável,

com relação à precipitação do asfalteno, à medida que o teor de ferro ou a polaridade do óleo aumenta (IBRAHIM; IDEM, 2004).

O mecanismo de adsorção de frações pesadas como asfaltenos em materiais de ferro está fortemente associado com a aromaticidade, as relações entre hidrogênio e carbono (H/C) e a formação de ligações em heteroátomos. Além disso, os prótons carregados positivamente do ácido aumentam a adsorção da superfície das partículas de asfalteno contribuindo para a precipitação de asfaltenos (SUNG et al., 2016).

O ferro propriamente também provoca floculação de asfaltenos em grandes grupos de precipitação através do mecanismo de complexação com a porção aromática dos asfaltenos (O'NEIL et al., 2015). Ou através da coordenação com diferentes grupos funcionais presentes em óleo pesado, como hidroxila fenólica (ALMUBARAK et al., 2015).

Os íons férricos têm maior influência na formação de lodo do que os íons ferrosos, dessa forma, para mitigar esse problema tem sido comum reduzir o ferro de Fe^{3+} para Fe^{2+} . O ferro férrico, especificamente HFeCl_3 , um complexo ácido formado com o FeCl_3 , aumenta a precipitação porque catalisa a transferência de ácido para a fase óleo aumentando, assim, a concentração de HCl no óleo (O'NEIL et al., 2015).

Apesar dos mecanismos de floculação, a maioria dos lodos formados por precipitação induzida por ferro não possuem quantidades significativas de ferro no precipitado. Além disso, a composição química desses lodos é igual à dos lodos induzidos por ácido. Isso indica que o mecanismo predominante do ferro para aumentar a precipitação é a transferência de fase do ácido (O'NEIL et al., 2015).

2.6 CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL

Os reservatórios do Pré-Sal do Brasil foram descobertos no ano de 2006 em águas profundas da região Sudeste offshore brasileira (PINHEIRO et al., 2015). Essa descoberta abriu uma nova fronteira de exploração e produção no Brasil: o Pré-Sal Barremiano/Aptiano nas bacias de Campos e Santos (KATTAH, 2015).

De acordo com Kattah (2015), o Pré-Sal abrange cerca de 800 km de SO a NE e 200 km de NO a SE, desde a Bacia de Santos, ao sul, até a Bacia de Campos, ao norte, alcançando a Bacia do Espírito Santo, como pode ser observado na Figura 6. Os reservatórios do Pré-Sal são formados por carbonatos lacustres (microbiolitos e coquinas).

Figura 6: Província do Pré-Sal, compreendendo a Bacia de Santos, de Campos e do Espírito Santo



Fonte: Adaptado de Petrobras

As estruturas geológicas dos reservatórios do Pré-Sal tiveram origem com a separação geológica do supercontinente Gondwana quando América do Sul e África foram formadas, há cerca de 160 milhões de anos (PINHEIRO et al., 2015).

A calha formada entre os dois continentes na fase de rift criou um ambiente propício para a deposição de sedimentos. A água do mar preenchia o espaço que se formava à medida que continuava a separação, criando um ambiente com alta salinidade e baixa energia, favorável ao crescimento de colônias bacterianas especiais. A secreção destes microrganismos e a precipitação de sais de carbonato criaram núcleos para formar rochas carbonáticas, conhecidas como microbiolitos (PINHEIRO et al., 2015).

Devido a mudanças climáticas severas, o sal antes dissolvido na água do mar se precipitou formando uma espessa camada de sal. Essa camada de sal serviu como

uma camada selante para os hidrocarbonetos que migraram para o reservatório de microbiolitos (PINHEIRO et al., 2015).

Microbiolitos foram definidos por Burne e Moore (1987), como sendo depósitos organosedimentares formados pela interação entre comunidades microbianas bentônicas e sedimentos químicos ou detríticos. A atividade microbiana combinada com a precipitação química foi estabelecida ao longo de zonas de falha, onde ocorreu infiltração de fluidos hidrotermais durante a fase tardia de evolução das bacias sedimentares de Campos e Santos (KATTAH, 2015).

Os reservatórios de carbonato microbiano foram encontrados a uma profundidade total de cerca de 5000 a 6500 m abaixo do nível do mar, sendo cerca de 1900 a 2400m de lâmina d'água e 2000 m de uma camada com diferentes tipos de rochas salíferas (JOHANN et al., 2012).

Além dos reservatórios de carbonato Aptiano (microbiolitos), reservatórios mais profundos de coquina (do Barremiano) também se tornaram importantes alvos de exploração no Pré-Sal, comprovado por testes de desempenho bem-sucedidos nas descobertas de Búzios e Libra. Os reservatórios de coquina são grainstones compostos principalmente por conchas bivalves acumuladas em ambientes lacustres de alta energia, onde ocorreram peneiração, abrasão, fratura e classificação dessas conchas devido às correntes e ondas (KATTAH, 2015).

Unidades ricas em coquina foram depositadas nas bacias de Campos e Santos durante o final do período Barremiano na evolução da bacia da margem do Atlântico. Uma grande discordância erosional separa a sucessão de coquina da sucessão microbiana Apatiana, sugerindo que a deposição de coquina correu de forma episódica e catastrófica (KATTAH, 2015).

Segundo Azevedo et al. (2015), os reservatórios do Pré-Sal requerem estimulação para maximizar a produção dos poços, uma vez que os reservatórios são heterogêneos com permeabilidade variando mais de 4 ordens de magnitude. A acidificação de matriz é um exemplo de técnica de estimulação ácida aplicada no carbonato microbiano dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal (FILHO et al., 2010).

Oscar et al. (2016), em seu trabalho sobre o 'Projeto Piloto de Lula NE', explicam o tipo de configuração e completação dos poços do projeto. A estimulação ácida foi empregada em diversas zonas do projeto para melhorar a produtividade e injetividade dos poços.

Pinheiro et al. (2015) escreveram que entre os desafios superados na perfuração de poços no Pré-Sal estava a otimização da estimulação de poços utilizando fraturamento ácido em multi-estágios. Além disso, o tipo de completação adotada incluía uma etapa de estimulação ácida em cada zona completada.

2.6.1 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO BRASILEIRO

A produção total do Pré-Sal em julho totalizou 1,821 milhão de boe/d, correspondendo a 55,1% do total produzido no Brasil. Foram produzidos 1,454 milhão de barris de petróleo por dia e 58 milhões de metros cúbicos diários de gás natural. O grau API médio do óleo produzido foi de 27,2, sendo 39,7% da produção considerada óleo leve ($\geq 31^\circ\text{API}$), 46,7% óleo médio ($\geq 22^\circ\text{API}$ e $< 31^\circ\text{API}$) e 13,7% óleo pesado ($< 22^\circ\text{API}$) (ANP, 2018).

Cruz et al. (2018) em seu trabalho, analisaram um óleo brasileiro com tendência a precipitação de asfaltenos na presença de CO_2 . As frações de asfalto foram extraídas de um óleo bruto brasileiro usando um método de precipitação de n-heptano baseado no procedimento ASTM D6560/IP143. As características do óleo são apresentadas na Tabela 2, o óleo analisado possui grau API igual a 23,4 e teor de asfaltenos igual a 2,8% em peso.

Tabela 2 - Grau API e composição SARA de um óleo brasileiro

Propriedades	Grau API (°)	Composição SARA (%)			
		S	A	R	A
Óleo	23,4	47,2	26,9	23,1	2,8

Fonte: Adaptado de Cruz et al., 2018

O'Neil et al. (2015) documentaram a precipitação de asfaltenos induzida por ácidos em uma região do Canadá. A formação Beaverhill Lake, localizada no norte de Alberta, é composta por folhelho carbonático (*limestone/calcareous shale*) que produz óleo com grau API de médio a alto. Embora o óleo bruto tenha tipicamente uma baixa concentração de asfalto, ele é sensível à precipitação de asfalto induzida por ácido e/ou ferro.

Na Tabela 3 são apresentadas informações acerca de quatro óleos canadenses com origem na formação Beaverhill Lake. É possível observar que os

óleos, apesar de apresentarem tendência a precipitação de asfaltenos, são óleos leves (com grau API >40) e contêm teor de asfaltenos <3% em peso.

Tabela 3 - Grau API e teor de asfalto de óleos provenientes do Canadá

Localidade	°API	Teor de Asfalto (% peso)
Carson Creek	41,4	1,8
Judy Creek	42,6	1,4
Deer Mountain	40,6	2,1
House Mountain	41,6	2,6

Fonte: Adaptado de O'Neil et al., 2015

Dessa forma, é possível comparar que diferentemente dos óleos de *Beaverhill Lake*, o óleo brasileiro analisado é mais pesado e com teor maior de asfaltenos. No entanto, é documentado que ambos têm potencial de precipitação de asfaltenos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a realização da revisão bibliográfica, foi possível estudar a precipitação de asfaltenos e as condições que afetam essa precipitação. Foi possível identificar na literatura que o tratamento de estimulação ácida é realizado em campos do Pré-Sal. Além disso, foi possível ver a relação entre a precipitação de asfaltenos e a estimulação ácida.

A precipitação de asfaltenos é causada quando há mudanças nas condições em que o óleo bruto está submetido, seja mudanças na temperatura, pressão ou na composição, o que é o caso da precipitação causada pelos ácidos da estimulação ácida.

A estimulação ácida é aplicada nos poços do Pré-Sal porque os reservatórios são muito heterogêneos com variada permeabilidade. O tratamento ácido é utilizado também para remover danos causados a formação ao redor do poço.

Porém, a estimulação ácida pode ocasionar danos ao reservatório quando os ácidos utilizados reagem com o óleo bruto da formação causando a precipitação de asfaltenos. Além disso, o ácido pode corroer tubulações liberando íons de ferro na mistura que aumentam ainda mais o potencial de precipitação de asfaltenos. A precipitação de asfaltenos podem entupir os poros da formação acarretando em grande perda de permeabilidade ao redor do poço.

Consultando a literatura, não foi encontrado nenhum artigo que relacionasse diretamente a precipitação de asfaltenos induzida por ácidos ou/e íons de ferro presentes na mistura ácida nos reservatórios do Pré-Sal brasileiro. Porém a literatura mostra essa reação em óleos provenientes de Alberta no Canadá que têm origem em uma formação carbonática, na qual são empregadas técnicas de estimulação ácida. Foram comparados os graus API e os teores de asfaltenos de quatro óleos canadenses com um óleo brasileiro e foi possível inferir que o óleo do Canadá apesar de ser mais leve e com menor teor de asfaltenos possuía tendência a precipitação quando em contato com ácido. No caso do óleo brasileiro, a precipitação ocorria quando o óleo entrava em contato com CO_2 .

4 CONCLUSÕES

Para que ocorra a precipitação de asfaltenos induzida por ácido ou íons de ferro, é necessário que o óleo entre em contato com esses componentes. Como a estimulação ácida é empregada em reservatórios do Pré-Sal, o óleo está suscetível a essa condição desfavorável. Porém, além de condições adversas, para que ocorra a precipitação de asfaltenos, é necessário que o óleo apresente tendência a precipitar. O óleo do Pré-Sal já foi documentado ter tendência a precipitar quando em contato com CO₂. Além disso, óleos brutos com densidade $\geq 27^\circ$ API e com teor de asfaltenos $\leq 3\%$ em peso possuem maior tendência a formar precipitados. Os óleos do Pré-Sal se encaixam nessa faixa de grau API, no entanto, não foi confirmado se eles possuem teor de asfalto correspondentes a esse intervalo.

Assim sendo, para avaliar de fato a ocorrência de precipitação de asfaltenos, seria necessário conduzir testes com diferentes óleos extraídos do Pré-Sal e simular as condições de operações de estimulação ácida e de produção, reproduzindo as pressões e temperaturas.

5 REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Notícias**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/4721-producao-do-pre-sal-cresce-3-3-em-julho-e-corresponde-a-55-1-do-total-do-brasil>>. Acesso em 04 Dez. 2018.
- ALMUBARAK, T.; ALKHALDI, M.; ALMUBARAK, M.; RAFIE, M.; AL-IBRAHIM, H. **Investigation of Acid-Induced Emulsion and Asphaltene Precipitation in Low Permeability Carbonate Reservoirs**. Society of Petroleum Engineers, 2015
- AKBARZADEH, K. **Estimation of SARA Fraction Properties With the SRK EOS**. Calgary: Journal of Canadian Petroleum Technology, 2004. 43(9), 31–39.
- ASHOORI, S.; SHARIFI, M.; MASOUMI, M.; MOHAMMAD SALEHI, M. **The relationship between SARA fractions and crude oil stability**. Egyptian Journal of Petroleum, 2017. 26(1), 209–213.
- AZEVEDO, C. T.; NEUMANN, L. F.; DENADAI, N. J.; CHAGAS, C. M. **Field Results of the First Brazilian Pre-Salt Multi-Fractured Sub-Horizontal**. Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference, 2015.
- BARKER, K. M., & NEWBERRY, M. E. **Inhibition and Removal of Low - pH - Fluid - Induced Asphaltic Sludge Fouling of Formations in Oil and Gas Wells**, 2007, 1–5.
- BURIRO, M. A.; SHUKER, M. T. **Asphaltene Prediction and Prevention : A Strategy to Control Asphaltene Precipitation**. Islamabad: Society of Petroleum Engineers, 2012.
- BURNE, R. V.; MOORE, L. S. **Microbiolitos Organosedimentary Deposits of Benthic Microbial Communities**. Palaios, 1987. V.2, p 241-254
- BYRNE, M. T.; MCPHEE, C. A. **The Extinction of Skin**. Louisiana: Society of Petroleum Engineers, 2012
- CHEN, G.; LIN, J.; HU, W.; CHENG, C.; GU, X.; DU, W.; ZHANG, J. **Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior**, China: Elsevier Fuel 218, 2018, 213–217.
- CHRISMAN, E.; LIMA, V.; MENECHINI, P. **Asphaltenes – Problems and Solutions in**

- E&P of Brazilian Crude Oils. Rio de Janeiro: Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization, 2010, Prof. Manar El-Sayed Abdul-Raouf (Ed.), InTech.
- CIVAN, F. **Reservoir Formation Damage**. In F. Civan (Org.) (p. xv–xviii). Gulf Professional Publishing, 2007.
- CREEK, J. L. **Freedom of Action in the State of Asphaltenes : Escape from Conventional Wisdom†**, 2005, (2), 1212–1224.
- CRUZ, A. A. et al. **CO₂ influence on asphaltene precipitation**. 2018, 143, 24–31.
- FAN, T.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. **Evaluating Crude Oils by SARA Analysis**. Tulsa: Society of Petroleum Engineers, 2002.
- FERNANDES, P. D. **Técnicas de Estimulação: Aumentando a Produtividade de Poços de Petróleo**, Boletim BVEP, ano I, Nº 17, 2001.
- FILHO, H.; WILLIAM, A.; GABRIEL, E.; JUNK, E.; BOUCHER, A.; BAUMANN, C. E. **Effective Perforating Design for Matrix Acidizing in Pre-Salt Carbonates**. Barcelona, Society of Petroleum Engineers, 2010
- HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; LITTLE, T. M. **Asphaltene Precipitation from Live Oils : An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility**, Energy & Fuels, 2000. 14(12), 14–18.
- HOUCHIN, L. R.; DUNLAP, D. O.; ARNOLD, B. D.; DOMKE, K. M. **The Occurrence and Control of Acid-Induced Asphaltene Sludge**, 1990, 1–8.
- IBRAHIM, H. H.; IDEM, R. O. **Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils / Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition Mechanisms : Differences between CO₂- and n-Heptane-Induced Asphaltene Precipitation**, 2004, 1354–1369.
- JACOBS, I. C.; THORNE, M. A. **Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments**. Lafayette: SPE Journal, 1986.
- JOHANN, P.; MARTINI, A.; MAUL, A.; NUNES, P. **Reservoir Geophysics in Brazilian Pre-Salt Oilfields**. Texas: Offshore Technology Conference, 2012.
- KATTAH, S. **Pre-Salt Limestone Plays in Campos and Santos Basins, Brazil : Additional Potential Identified**. Rio de Janeiro: Offshore Techonology Conferene,

2015.

- LANGVIN, D.; ARGILLIER, J. **Interfacial behavior of asphaltenes**, Elsevier Advances in Colloid and Interface Science 233, 2016. 83–93.
- MASSON, J. F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. **Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen**. Journal of Applied Polymer Science., v.79, p.1034-1041, 2001.
- MILLIGAN, M. **Well Stimulation Using Acids**. Canadá: Journal of Canadian Petroleum Technology, 1994. Volume 33, No 1.
- MOORE, E. W.; CROWE, C. W.; HENDRICKSON, A. R. **Formation, effect and prevention of asphaltene sludges during stimulation treatments**. Journal of Petroleum Technology, 1965. 17(09), 1–023.
- MULLINS, O. C. **The Modified Yen Model**. Energy Fuels, 2010. 2179–2207.
- NETO, A. T. J.; SILVA, C. A. M.; TORRES, R. S.; FARIAS, R. L.; PRATA, F. G. M.; SOUZA, L. A. M.; SANDES, E. F. **Self-Diverting Acid for Effective Carbonate Stimulation Offshore Brazil: A Successful History**. Noordwijk: Society of Petroleum Engineers, 2003.
- O'NEIL, B.; MALEY, D.; LALCHAN, C.; WELL, T.; LIMITED, S. **Prevention of Acid-Induced Asphaltene Precipitation: A Comparison of Anionic Vs . Cationic Surfactants**. The Woodlands: Journal of Canadian Petroleum Technology, 2015. 49–62.
- OSCAR, R.; CRUZ, D. M.; ROSA, M. B.; CESAR, C.; BRANCO, M. **Lula NE Pilot Project - An Ultra-Deep Success in the Brazilian Pre-Salt**. Houston: Offshore Technology Conference, 2016.
- PINHEIRO, R. S.; SANTOS, A. R.; MARQUES, M.; SCHNITZLER, E.; SIGNORINI, D.; TOMITA, R. A. **Well Construction Challenges in the Pre-Salt Development Projects**. Houston: Offshore Technology Conference, 2015.
- RIETJENS, M.; NIEUWPOORT, M. **Acid-Sludge : How Small Particles Can Make a Big Impact**. The Hague: Society of Petroleum Engineers, 1999.
- ROGEL, E.; LEÓN, O.; ESPIDEL, Y.; GONZÁLEZ, Y. **Asphaltene Stability in Crude Oils**. Caracas: Society of Petroleum Engineers, 2001. 84–88.

- RUDYK, S. **Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues.** Elsevier Fuel 216, 2018. 330–340.
- SINGH, R. J. **An Evaluation of Acid Frac/Matrix Stimulation of a Tight Limestone Formation in Exploratory Wells in Kuwait.** Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 1985.
- SMITH, C. F.; HENDRICKSON, A. R. **Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs.** Houston: Society of Petroleum Engineers, 1965.
- SPEIGHT, J. G. **Environmental Organic Chemistry for Engineers.** (J. G. Speight, Ed.). Elsevier, 2017.
- SUNG, C.; TAVAKKOLI, M.; CHEN, A.; VARGAS, F. M. **Prevention and Control of Corrosion-Induced Asphaltene Deposition,** 2016, 2–5.
- VAN EVERDINGEN, A.F. **The Skin Effect and its Influence on the Productive Capacity of a Well.** Houston: Petroleum Transactions, 1953. Vol. 198.
- WEN, J.; ZHANG, J.; WANG, Z.; ZHANG, Y. **Correlations between emulsification behaviors of crude oil-water systems and crude oil compositions.** Elsevier Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016. 146, 1–9.
- WIEHE, I. A.; LIANG, K. S. **Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules.** Elsevier Fluid Phase Equilibra 117, 1996. 201–210.

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número: 8585536USP

Data: 07/12/2018



Tendência a precipitação de asfaltenos em tratamentos de estimulação ácida nas condições do Pré-Sal brasileiro

Gabriella Bezerra do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Artigo Sumário referente à disciplina PMI1096 – Trabalho de Formatura para Engenharia de Petróleo II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

Template versão 2018v11.

Resumo

A precipitação de asfaltenos é causada quando há mudanças nas condições em que o óleo bruto está submetido. As alterações podem ser na temperatura, na pressão ou na composição. Ácidos usados para estimulação ácida do reservatório alteram a composição do óleo bruto, o que contribui para a precipitação de asfaltenos. Além disso, o ácido pode corroer tubulações liberando íons de ferro na mistura que aumentam ainda mais o potencial de precipitação. Este trabalho visa entender melhor como ocorre o fenômeno de precipitação de asfaltenos, em especial na presença de ácido, e verificar se o Pré-Sal brasileiro apresenta condições para a precipitação. Com a revisão bibliográfica foi possível verificar que a estimulação ácida é aplicada nos poços do Pré-Sal porque os reservatórios são muito heterogêneos com variada permeabilidade. Não foi encontrado nenhum artigo que relacionasse diretamente a precipitação de asfaltenos, acelerada por ácidos ou/e íons de ferro presentes na mistura ácida, nos reservatórios do Pré-Sal brasileiro. No entanto a literatura relata ocorrência da precipitação em óleos de outras localidades com °API semelhante aos do Pré-Sal. Dessa forma, há indícios de que o Pré-Sal apresenta um ambiente favorável para que ocorra precipitação de asfaltenos.

Palavras-chave: Precipitação de asfaltenos, Pré-Sal, Estimulação ácida, Precipitação induzida por ácido, Precipitação induzida por íons de ferro

Abstract

Asphaltene precipitation occurs when there are changes in the conditions in which the crude oil is subjected. Those changes can be in temperature, pressure or composition. Acids used in acid stimulation modify the crude composition, which contributes to asphaltene precipitation. In addition, the acid can corrode pipes by releasing iron ions into the mixture, which further increase the precipitation potential. This work aims to better understand how the phenomena of asphaltenes precipitation occurs, especially in the presence of acid, and verify if the Brazilian Pre-Salt presents conditions for the precipitation. After reviewing the literature, it was possible to verify that the acid stimulation is applied in the Pre-Salt wells because the reservoirs are very heterogeneous with varied permeability. No article that directly related acid-accelerated and/or iron ions-accelerated asphaltenes precipitation in the Brazilian Pre-Salt reservoirs was found. However, the literature reports other localities with occurrence of precipitation in crudes with °API similar to those of the Pre-Salt. Therefore, there are indications that the Pre-Salt presents a favorable environment for precipitation of asphaltenes.

Key-words: Asphaltene precipitation, Pre-Salt, Acid stimulation, Acid-Induced asphaltene precipitation, Iron-Induced asphaltene precipitation

1. Introdução

A estimulação ácida é uma técnica de estimulação de poços que utiliza uma mistura acidificante com objetivo de remover danos ou de fraturar a formação, com o intuito de aumentar a produção. Diversos ácidos podem ser utilizados, como o ácido fluorídrico e ácidos orgânicos, porém o ácido mais utilizado na estimulação ácida de rochas carbonáticas é o ácido clorídrico (HCl) (SMITH; HENDRICKSON, 1965). A estimulação ácida pode ainda ser dividida em limpeza ácida, acidificação da matriz e fraturamento ácido (MILLIGAN, 1994). Tal técnica é usada para estimular formações carbonáticas como a formação do Pré-Sal brasileiro (FILHO et al., 2010).

A limpeza ácida é usada para remover depósitos de calcário e lama de perfuração de dentro do poço (SINGH, 1985). Na acidificação da matriz, uma mistura ácida é injetada na formação com pressão abaixo da pressão de fraturamento com objetivo de remover danos da formação (NETO et al., 2013). No fraturamento ácido, a mistura ácida é injetada com pressão superior à pressão de fraturamento da formação, com objetivo de criar novas fraturas e conectar fraturas naturais (SINGH, 1985).

Porém, a estimulação ácida pode ocasionar danos ao reservatório quando os ácidos utilizados reagem com o óleo bruto da formação causando a precipitação de asfaltenos (MOORE et al., 1965). Diversos estudos foram conduzidos afim de entender melhor o que são os asfaltenos, como ocorre o fenômeno de deposição e os mecanismos responsáveis por sua ocorrência (MOORE et al., 1965; JACOBS; THORNE, 1986; MULLINS, 2010; O'NEIL et al., 2015).

O objetivo desse trabalho é relacionar a estimulação ácida com a precipitação de asfaltenos e verificar se o Pré-Sal brasileiro oferece condições para que ocorra esse fenômeno. Esse estudo será conduzido através da revisão bibliográfica acerca da composição dos óleos brutos, dos asfaltenos, como ocorre e o que afeta a precipitação de asfaltenos, além das características do Pré-Sal e de óleos brasileiros.

A precipitação de asfaltenos causada pela estimulação ácida já foi documentada como sendo um grande problema em poços em regiões como os Estados Unidos e o Canadá. Porém, até a redação desse trabalho não foram encontrados artigos que relatem esse problema nos poços do Pré-Sal brasileiro. Dessa forma, esse trabalho tem como relevância a avaliação da tendência a precipitação de asfaltenos em tratamentos de estimulação ácida nas condições do Pré-Sal brasileiro.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Constituição do petróleo

O nome óleo bruto é usado para o petróleo de ocorrência natural e não processado (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016). Muitas vezes chamado apenas de petróleo, o óleo bruto é constituído por uma complexa mistura de hidrocarbonetos e outras substâncias como oxigênio, enxofre, nitrogênio e compostos organometálicos. A composição química do óleo varia dependendo do reservatório do qual foi extraído e pode ter grande variação de volatilidade, gravidade específica e viscosidade (SPEIGHT, 2017).

A composição do óleo cru pode ser descrita por inúmeros métodos. A análise SARA utiliza uma família de técnicas analíticas relacionadas para dividir os componentes do petróleo de acordo com a sua polarizabilidade e polaridade. De acordo com essa análise, o petróleo pode ser separado em quatro componentes: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) (ASHOORI et al., 2017). As estruturas desses componentes podem ser observadas na Figura 1.

Os asfaltenos presentes nos óleos brutos asfálticos são hidrocarbonetos aromáticos com estrutura amorfa e são os componentes mais pesados do petróleo (JACOBS; THORNE, 1986). São moléculas poliaromáticas grandes que podem consistir em um ou mais sistemas de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) dentro da molécula com uma média de sete anéis fundidos no sistema PAH (O'NEIL et al., 2015).

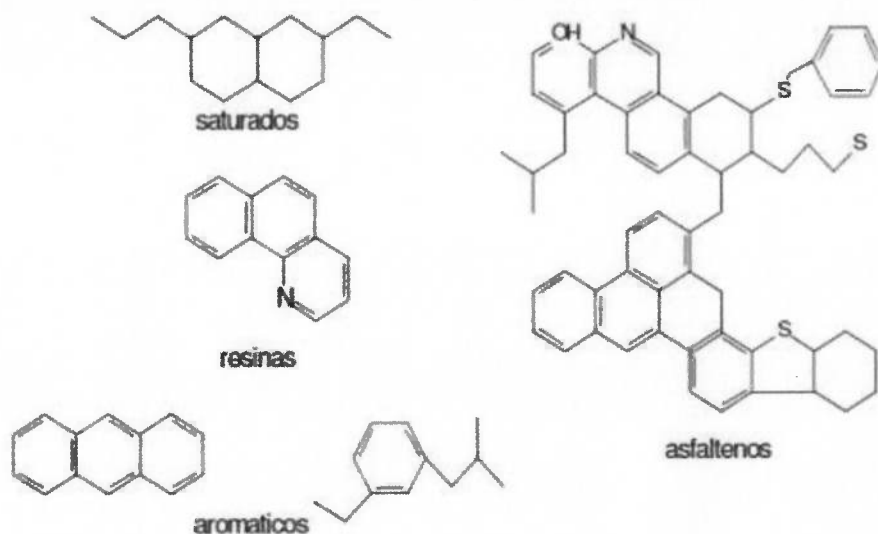


Figura 1: Representação das estruturas dos compostos Saturados, Asfaltenos, Aromáticos e Resinas, Adaptado de Masson, 2001

2.2. Precipitação de asfaltenos

A deposição de asfaleno é bem documentada como sendo um problema que gera enormes custos para a indústria de petróleo. Esse fenômeno afeta tanto as operações de produção quanto as de refino (ASHOORI et al., 2017). Tratamentos para remover depósitos de asfaltenos aumentam os custos operacionais, dessa forma, é necessário prever a precipitação de asfaltenos para prevenir ou mitigar sua deposição (AKBARZADEH, 2004).

Cada uma das frações - saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), influencia a estabilidade do óleo bruto. O óleo estável tem valores mais altos de fração polar, isto é, asfaleno, resina e aromático. A fração não polar provoca a saturação do óleo bruto, que também tem um papel importante na estabilidade do óleo (ASHOORI et al., 2017).

Hammami, Phelps e Little (2000) explicam mais detalhadamente o fenômeno da precipitação de asfaltenos. A remoção de resinas adsorvidas peptizantes força as micelas de asfaleno a se aglomerarem com objetivo de reduzir sua energia superficial total livre. Se a aglomeração continuar de forma que as forças brownianas de suspensão sejam superadas pela força de gravidade, ocorrerá a precipitação de partículas de asfaleno na forma de uma fase sólida discreta. A precipitação é referida como a formação de lodo, este pode diminuir a permeabilidade da formação, revestir a formação tornando-a molhada em óleo e estabilizando as emulsões (O'NEIL et al., 2015).

Na presença de um ambiente desfavorável, os asfaltenos também tendem a se precipitar da fase oleosa se aglomerando e formando macroestruturas chamadas clusters (MULLINS et al., 2011 apud O'NEIL et al., 2015). Ambientes desfavoráveis podem ocorrer quando o óleo bruto entra em contato com solventes alifáticos, quando ocorre alterações de pH, mudanças de temperatura ou pressão, oxidação do óleo, adição de íons específicos ou diminuição da tensão superficial causada por surfactantes (O'NEIL et al., 2015).

O Modelo Modificado de Yen, também conhecido como Modelo de Yen-Mullins, apresentado na Figura 2 enfatiza as diferentes estruturas hierárquicas do asfaleno que estão relacionadas em termos de estrutura e energia. O Modelo pode ser usado para entender o comportamento do asfaleno na formação dos clusters (MULLINS, 2010).

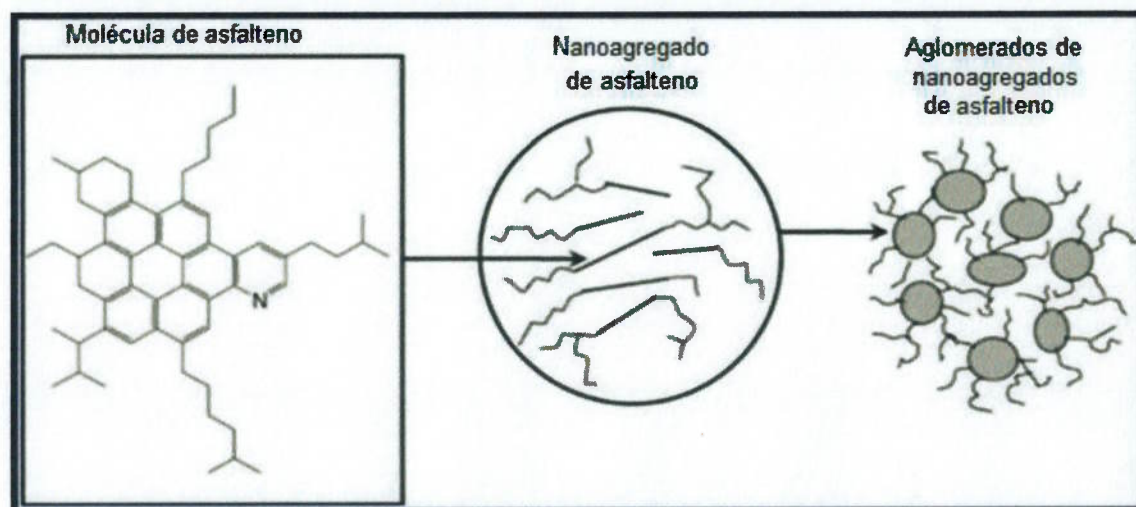


Figura 2: Modelo de Yen-Mullins, Adaptado de Mullins, 2010

A arquitetura molecular predominante é um sistema de anéis de hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) de tamanho único e moderado, com alcanos substituintes periféricos. Essas moléculas podem formar nanoagregados de asfalto com uma única pilha desordenada de PAHs com número de agregação igual a 6. Os nanoagregados podem ainda formar aglomerados, os chamados clusters. É estimado que os clusters sejam formados por 8 nanoagregados (MULLINS, 2010).

2.3. Estimulação ácida no Pré-Sal brasileiro

Os tratamentos de estimulação de poços são utilizados para remover ou evitar qualquer dano e prejuízo ao redor do poço e aumentar a capacidade de fluxo da formação através da criação de fraturas condutoras (MILLIGAN, 1994). Diversos ácidos podem ser utilizados, como o fluorídrico e ácidos orgânicos, porém o mais utilizado na estimulação ácida de rochas carbonáticas é o clorídrico (HCl) (SMITH; HENDRICKSON, 1965).

O objetivo da acidificação do carbonato é a remoção do dano nas zonas próximas ao poço (FILHO et al., 2010). Nesses tratamentos, o ácido é injetado com pressão abaixo da pressão de fraturamento da formação e segue os caminhos de menor resistência, isto é, tipicamente os caminhos com maior permeabilidade ou em zonas menos danificadas (NETO et al., 2013).

O ácido injetado dissolve os minerais de carbonato criando os chamados buracos de minhoca (NETO et al., 2013). A acidificação de matriz é um exemplo de técnica de estimulação ácida aplicada no carbonato microbiano dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal (FILHO et al., 2010).

2.4. Precipitação de asfaltenos devido a operações de estimulação ácida

Embora as técnicas de acidificação sejam usadas para remover danos, alguns fenômenos resultantes do uso dessa técnica podem ter efeito inverso, isto é, podem causar ainda mais danos à formação. Entre esses fenômenos estão a formação de emulsões, também chamadas de emulsões rígidas de filme, e a precipitação de asfaltenos, referido como lodo (HOUCHIN et al., 1990; ALMUBARAK et al., 2015; O'NEIL et al., 2015).

Os asfaltenos e as resinas formam micelas estabilizadas no óleo bruto (ALMUBARAK et al., 2015). Quando o óleo é exposto a um ácido forte, como o ácido clorídrico (HCl), parte do volume de ácido é transferido para a fase de óleo, causando uma desestabilização nos asfaltenos (O'NEIL ET AL. 2015). O ácido provoca o rompimento das micelas, resultando na precipitação do asfalto por dois mecanismos principais: dissolução de resinas e neutralização de asfaltenos por prótons (H^+) (ALMUBARAK et al., 2015).

A protonação de grupos básicos nos asfaltenos, aumenta a sua polaridade e consequentemente sua afinidade com outras moléculas de asfaltenos (O'NEIL et al. 2015). Por causa dessas reações, as partículas de asfalto coloidal formam grandes agregados que precipitam de óleos brutos e podendo se depositar em gargantas de poros de formação (ALMUBARAK et al., 2015).

2.5. Precipitação de asfaltenos na presença de íons de ferro

O ácido, utilizado nos tratamentos de estimulação ácida, pode corroer tubulações liberando íons de ferro na mistura que aumentam significativamente o potencial de precipitação de asfaltenos (HOUCHIN et al., 1990; ALMUBARAK et al., 2015; O'NEIL et al., 2015; SUNG et al., 2016). A fonte primária de Fe III (íons férricos, Fe^{3+}) é a tubulação de produção, já o Fe II (íons ferrosos, Fe^{2+}) é produzido predominantemente como resultado da dissolução ácida de minerais ricos em ferro, como siderita e argila de clorita, encontrados em alguns reservatórios (HOUCHIN et al., 1990).

O ferro, propriamente, provoca floculação de asfaltenos em grandes grupos de precipitação através do mecanismo de complexação com a porção aromática dos asfaltenos (O'NEIL et al., 2015). Ou através da coordenação com diferentes grupos funcionais presentes em óleo pesado, como hidroxila fenólica (ALMUBARAK et al., 2015).

Os íons férricos têm maior influência na formação de lodo do que os íons ferrosos, dessa forma, para mitigar esse problema tem sido comum reduzir o ferro de Fe^{3+} para Fe^{2+} . O ferro férrico, especificamente HFeCl_3 , um complexo ácido formado com o FeCl_3 , aumenta a precipitação porque catalisa a transferência de ácido para a fase óleo aumentando, assim, a concentração de HCl no óleo (O'NEIL et al., 2015).

Apesar dos mecanismos de floculação, a maioria dos lodos formados por precipitação induzida por ferro não possuem quantidades significativas de ferro no precipitado. Além disso, a composição química desses lodos é igual à dos lodos induzidos por ácido. Isso indica que o mecanismo predominante do ferro para aumentar a precipitação é a transferência de fase do ácido (O'NEIL et al., 2015).

3. Resultados

Com a realização da revisão bibliográfica, foi possível estudar a precipitação de asfaltenos e as condições que afetam essa precipitação. Foi possível identificar na literatura que o tratamento de estimulação ácida é realizado em campos do Pré-Sal. Além disso, foi possível ver a relação entre a precipitação de asfaltenos e a estimulação ácida.

A precipitação de asfaltenos é causada quando há mudanças nas condições em que o óleo bruto está submetido, seja mudanças na temperatura, pressão ou na composição, o que é o caso da precipitação causada pelos ácidos da estimulação ácida. A estimulação ácida é aplicada nos poços do Pré-Sal porque os reservatórios são muito heterogêneos com variada permeabilidade. O tratamento ácido é utilizado também para remover danos causados a formação ao redor do poço.

Porém, a estimulação ácida pode ocasionar danos ao reservatório quando os ácidos utilizados reagem com o óleo bruto da formação causando a precipitação de asfaltenos. Além disso, o ácido pode corroer tubulações liberando íons de ferro na mistura que aumentam ainda mais o potencial de precipitação de asfaltenos. A precipitação de asfaltenos podem entupir os poros da formação acarretando em grande perda de permeabilidade ao redor do poço.

Consultando a literatura, não foi encontrado nenhum artigo que relacionasse diretamente a precipitação de asfaltenos induzida por ácidos ou/íons de ferro presentes na mistura ácida nos reservatórios do Pré-Sal brasileiro. Porém a literatura mostra essa reação em óleos provenientes de Alberta no Canadá que têm origem em uma formação carbonática, na qual são empregadas técnicas de estimulação ácida. O óleo do Pré-Sal já foi documentado ter tendência a precipitar quando em contato com CO_2 .

4. Conclusão

Para que ocorra a precipitação de asfaltenos induzida por ácido ou íons de ferro, é necessário que o óleo entre em contato com esses componentes. Como a estimulação ácida é empregada em reservatórios do Pré-Sal, o óleo está suscetível a essa condição desfavorável. Porém, além de condições adversas, para que ocorra a precipitação de asfaltenos, é necessário que o óleo apresente tendência a precipitar. O óleo do Pré-Sal já foi documentado ter tendência a precipitar quando em contato com CO₂. Além disso, óleos brutos com densidade $\geq 27^\circ$ API e com teor de asfaltenos $\leq 3\%$ em peso possuem maior tendência a formar precipitados. Os óleos do Pré-Sal se encaixam nessa faixa de grau API, no entanto, não foi confirmado se eles possuem teor de asfalto correspondentes a esse intervalo.

Assim sendo, para avaliar de fato a ocorrência de precipitação de asfaltenos, seria necessário conduzir testes com diferentes óleos extraídos do Pré-Sal e simular as condições de operações de estimulação ácida e de produção, reproduzindo as pressões e temperaturas.

5. Referências

- ALMUBARAK, T.; ALKHALDI, M.; ALMUBARAK, M.; RAFIE, M.; AL-IBRAHIM, H. **Investigation of Acid-Induced Emulsion and Asphaltene Precipitation in Low Permeability Carbonate Reservoirs**. Society of Petroleum Engineers, 2015
- AKBARZADEH, K. **Estimation of SARA Fraction Properties With the SRK EOS**. Calgary: Journal of Canadian Petroleum Technology, 2004. 43(9), 31–39.
- ASHOORI, S.; SHARIFI, M.; MASOUMI, M.; MOHAMMAD SALEHI, M. **The relationship between SARA fractions and crude oil stability**. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017. 26(1), 209–213.
- BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: Petrobras, Abeda, 2006. 504p
- FILHO, H.; WILLIAM, A.; GABRIEL, E.; JUNK, E.; BOUCHER, A.; BAUMANN, C. E. **Effective Perforating Design for Matrix Acidizing in Pre-Salt Carbonates**. Barcelona, Society of Petroleum Engineers, 2010
- HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; LITTLE, T. M. **Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility**, *Energy & Fuels*, 2000. 14(12), 14–18.
- HOUCHIN, L. R.; DUNLAP, D. O.; ARNOLD, B. D.; DOMKE, K. M. **The Occurrence and Control of Acid-Induced Asphaltene Sludge**, 1990, 1–8.
- JACOBS, I. C.; THORNE, M. A. **Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments**. Lafayette: SPE Journal, 1986.
- LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J. **Interfacial behavior of asphaltenes**, Elsevier Advances in Colloid and Interface Science 233, 2016. 83–93.
- MASSON, J. F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. **Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen**. *Journal of Applied Polymer Science*, v.79, p.1034-1041, 2001.
- MOORE, E. W.; CROWE, C. W.; HENDRICKSON, A. R. **Formation, effect and prevention of asphaltene sludges during stimulation treatments**. *Journal of Petroleum Technology*, 1965. 17(09), 1–023.
- MILLIGAN, M. **Well Stimulation Using Acids**. Canadá: Journal of Canadian Petroleum Technology, 1994. Volume 33, No 1.
- MULLINS, O. C. **The Modified Yen Model**. *Energy Fuels*, 2010. 2179–2207.
- O'NEIL, B.; MALEY, D.; LALCHAN, C.; WELL, T.; LIMITED, S. **Prevention of Acid-Induced Asphaltene Precipitation: A Comparison of Anionic Vs . Cationic Surfactants**. The Woodlands: Journal of Canadian Petroleum Technology, 2015. 49–62.
- NETO, A. T. J.; SILVA, C. A. M.; TORRES, R. S.; FARIAS, R. L.; PRATA, F. G. M.; SOUZA, L. A. M.; SANDES, E. F. **Self-Diverting Acid for Effective Carbonate Stimulation Offshore Brazil: A Successful History**. Noordwijk: Society of Petroleum Engineers, 2003.
- SINGH, R. J. **An Evaluation of Acid Frac/Matrix Stimulation of a Tight Limestone Formation in Exploratory Wells in Kuwait**. Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 1985.
- SMITH, C. F.; HENDRICKSON, A. R. **Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs**. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1965.
- SPEIGHT, J. G. **Environmental Organic Chemistry for Engineers**. (J. G. Speight, Ed.). Elsevier, 2017.
- SUNG, C.; TAVAKKOLI, M.; CHEN, A.; VARGAS, F. M. **Prevention and Control of Corrosion-Induced Asphaltene Deposition**, 2016, 2–5.