

THALES SIMÃO DO AMARAL CAMARGO

**Estudo da alteração da molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de
água calibrada**

Santos
(2019)

THALES SIMÃO DO AMARAL CAMARGO

**Estudo da alteração da molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de
água calibrada**

Trabalho de Formatura em Engenharia de
Petróleo do curso de graduação do Depar-
tamento de Engenharia de Minas e de Pe-
tróleo da Escola Politécnica da Universi-
dade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Marcio Augusto Sam-
paio Pinto

Santos
(2019)

THALES SIMÃO DO AMARAL CAMARGO

**Estudo da alteração da molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de
água calibrada**

Trabalho de Formatura em Engenharia de
Petróleo do curso de graduação do Depar-
tamento de Engenharia de Minas e de Pe-
tróleo da Escola Politécnica da Universi-
dade de São Paulo

Área de Concentração: Simulação de re-
servatório

Orientador: Prof. Dr. Marcio Augusto Sam-
paio Pinto

Santos

(2019)

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.

Catálogo-na-publicação

Camargo, Thales Simão do Amaral

Estudo da alteração da molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de água calibrada / T. S. A. Camargo, P. Marcio Augusto Sampaio -- São Paulo, 2019.

65 p.

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

1.Água de baixa salinidade 2.Reservatórios carbonáticos 3.Alteração de molhabilidade I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t. III.Marcio Augusto Sampaio, Pinto

Aos meus pais, Cristina e Laerte.

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo incansável incentivo aos estudos e pelos ótimos exemplos fornecidos. Sem vocês, a minha trajetória acadêmica não seria possível.

À Malu, que tantas vezes ao longo dessa jornada foi minha única fonte de paz, conforto, e que muita força me trouxe para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado por toda compreensão e carinho.

Sou grato a todos os professores que contribuíram com minha trajetória acadêmica. Agradeço em especial ao Marcio Sampaio, pela oportunidade, confiança e orientação durante este trabalho.

Aos colegas do LASG, por toda a ajuda com o modelo de simulação, do In-TRA, pela assistência, discussões e contribuições e do LCT, pelos dados de caracterização fornecidos.

À FUSP, pelo apoio financeiro, e à Petrobras, pela liberação da pesquisa.

Gostaria de agradecer aos amigos que fizeram os árduos anos da graduação, também os anos mais incríveis da minha vida. Em especial, João Victor, Fernando Rocha, Rafael Passos, Arthur Henrique e Anderson Castro, obrigado por formarem o meu lar em Santos.

Aos queridos Fernando, Pedro e Juliana, por terem sido uma verdadeira família durante o meu ano de intercâmbio

Por fim, agradeço às minhas mais longevas amigas do Rio de Janeiro. Vocês sempre me mostraram aonde eu podia chegar e nunca me fizeram esquecer de onde eu vim.

“Agora que o terrível desconhecido libertara-o, ele se esqueceu de que o desconhecido possuía qualquer terror. Ele estava ciente apenas da curiosidade por todas as coisas à sua volta” (Jack London)

RESUMO

Este trabalho visa estudar os principais mecanismos envolvidos no método de recuperação chamado injeção de água de baixa salinidade ou calibrada, assim como os impactos desse método na alteração de molhabilidade da rocha e na recuperação do óleo. Esse método consiste na injeção de água com o intuito de alterar a molhabilidade da rocha de preferencial ao óleo para preferencial à água ou à um nível intermediário. Pelo fato de reservatórios carbonáticos corresponderem a cerca de 60% das reservas mundiais de óleo, além de ser o tipo de reservatório predominante no Pré-Sal brasileiro, existe um grande potencial de utilização. Uma das explicações mais aceitas para a alteração de molhabilidade é o modelo da troca iônica, que alega ser o íon sulfato (SO_4^{2-}) da água de injeção adsorvido na superfície positivamente carregada do carbonato, deteriorando a ligação entre a componente negativa do óleo e a superfície da rocha. Por causa da diminuição da carga superficial positiva, mais íons Ca^{2+} poderão se ligar à superfície da rocha, permitindo o desprendimento da componente negativa do óleo. Neste projeto, os impactos da injeção de água calibrada em rochas carbonáticas foram estudados com auxílio do simulador de reservatórios CMG-GEM™, em que o sistema de *coreflooding* foi reproduzido em um plugue de rocha. A modelagem geológica utilizou dados reais de amostras de campo, caracterizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP, e alguns outros dados sintéticos foram incorporados ao modelo. Foi observado que o íon sulfato, de fato, é o que possui maior influência na recuperação de óleo e a modelagem da troca iônica apresentou resultados esperados e coerentes com a literatura. Além disso, a água do mar com concentração de sulfato aumentada em quatro vezes obteve fator de recuperação 1,97% maior do que a água do mar dessulfatada, mais comumente utilizada em operações marítimas. Por fim, a modelagem permitiu um estudo acerca das trocas iônicas e as simulações permitiram quantificar uma composição iônica otimizada para a água de injeção.

Palavras-Chave: Água de baixa salinidade, reservatórios carbonáticos, alteração de molhabilidade e modelagem de reservatório.

ABSTRACT

This work aims to study the main mechanisms involved in the recovery method called low salinity or engineered water injection, as well as the impacts of this method on the rock wettability change and oil recovery. This method consists of injecting water in order to change the wettability of the rock from oil-wet to water-wet or at an intermediate level. Since carbonate reservoirs comprises a share of about 60% of the world's oil reserves, besides being the predominant type of reservoir in the Brazilian pre-salt, there is a great potential for application. One of the most accepted explanations for the wettability alteration is the ion exchange model, which states that the sulfate ion (SO_4^{2-}) of the injected brine will be adsorbed onto the positively charged carbonate surface, deteriorating the bond between the negative oil component and the rock surface. Because of the decrease in the positive surface charge, more Ca^{2+} ions may bind to the rock surface, allowing detachment of the negative oil component. In this project, the impacts of calibrated water injection on carbonate rocks studies were carried out with the CMG-GEMTM reservoir simulator, in which the waterflooding system was reproduced in a core. The geological model relied on real data from field samples, characterized at the Technological Characterization Laboratory (LCT-USP), and some other synthetic data were embedded into the model. It was observed that the sulfate ion, in fact, has the greatest influence on oil recovery and the ion exchange modeling showed expected results, consistent with the literature. Furthermore, seawater with four times increased sulfate concentration obtained recovery factor 1.97% greater than desulphated seawater, most commonly used in marine operations. Finally, the model allowed a study on ion exchange and simulations allowed to quantify an optimized ionic composition for injection brine.

Keywords: Low Salinity Water, carbonate reservoirs, wettability alteration, simulation model.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mecanismo proposto para alteração de molhabilidade no chalk.	4
Figura 2 – Ajuste de histórico entre experimentos de <i>coreflooding</i> e simulação computacional	6
Figura 3 – Modelagem da dissolução da rocha como principal mecanismo de alteração de molhabilidade.	8
Figura 4 – Modelo simplificado para alteração de molhabilidade em um sistema de alta salinidade (esquerda) e baixa salinidade (direita).	9
Figura 5 – Curvas de permeabilidade relativa do óleo (k_r) em função da saturação (S_w) de água do mar (preto) e Smart-Water (vermelho) dez vezes diluída.....	10
Figura 6 – Representação de reservatórios molháveis à água e ao óleo.....	18
Figura 7 – Valores de tensão interfacial e ângulo de contato entre dois líquidos em um sistema de água e óleo em contato com uma superfície sólida.	18
Figura 8 – Características de molhabilidade para quatro diferentes fluidos orgânicos em contato com calcita.....	19
Figura 9 – Ilustração de relações de pressão em um tubo capilar parcialmente preenchido por água rodeada de óleo.....	20
Figura 10 – Fluxograma do desenvolvimento do modelo de simulação	22
Figura 11 – Fluxograma de trabalho	24
Figura 12 – Exemplos de amostras de plugues de rocha carbonática utilizada como fonte de dados para desenvolvimento do modelo de simulação.....	26
Figura 13 – Distribuição de permeabilidade na direção x.....	27
Figura 14 – Distribuição de porosidade no modelo	28
Figura 15 – Composição do óleo utilizado no modelo.....	29
Figura 16 – Curvas de permeabilidade relativa adotadas no modelo.....	31
Figura 17 – Representação esquemática de alteração nas curvas de permeabilidade relativa em um <i>waterflood</i> a alta e baixa salinidade.	32
Figura 18 – Resultados dos experimentos de <i>coreflooding</i> que serviram como base para a modelagem.	33
Figura 19 – Vista aérea sequência da injeção de água do mar no plugue carbonático	35
Figura 20 – Queda de pressão ao longo do <i>coreflooding</i>	36
Figura 21 – Recuperação de óleo para salmouras testadas	36
Figura 22 – Comparação entre o efeito da temperatura na injeção da salmoura SW0S.	38
Figura 23 – Comparação entre a mudança de porosidade por deposição mineral no início e no fim do experimento.....	39
Figura 24 – Molalidade de Ca^{2+} no início e fim da simulação da injeção de SW0S a 65 °C com interpolação por SO_4^{2-}	40
Figura 25 – Molalidade de Mg^{2+} no início e fim da simulação da injeção de SW0S a 65 °C com interpolação por SO_4^{2-}	40
Figura 26 – Molaridade de SO_4^{2-} no início e fim da simulação da injeção de SW0S a 65 °C com interpolação por SO_4^{2-}	41
Figura 27 – Curvas de recuperação de óleo para modelo de troca iônica utilizando SO_4^{2-} - X_2 como interpolador	42
Figura 28 – Fração equivalente de SO_4^{2-} - X_2 e $\text{CH}_3\text{COO-X}$ no bloco {1, 1, 1}.....	43
Figura 29 – Quantidade de moles de CaCH_3CO^+ no plugue ao longo da injeção	43

Figura 30 – Otimização da composição iônica para a modelagem utilizando SO_4^{2-} como interpolador.....	44
Figura 31 – Otimização da composição iônica para a modelagem utilizando $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ como interpolador.....	44
Figura 32 – Relação entre recuperação de óleo e concentração do íon sulfato para interpolação por SO_4^{2-}	45
Figura 33 – Relação entre recuperação de óleo e concentração do íon sulfato para interpolação por $\text{SO}_4 - \text{X}_2$	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMG	<i>Computer Modelling Group Ltd.</i>
CMOST	<i>Intelligent Optimization and Analysis Tool</i>
EOR	Recuperação melhorada de óleo (do inglês <i>Enhanced Oil Recovery</i>)
FW	Água de formação (do inglês <i>Formation Water</i>)
GEM	<i>Compositional and Unconventional Simulator</i>
HS	Alta salinidade (do inglês <i>High Salinity</i>)
IFT	Tensão interfacial
InTRA	<i>Integrated Technology of Rock and Fluid Analysis</i>
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica – USP
LS	Baixa salinidade (do inglês <i>Low Salinity</i>)
LSW	Injeção de água de baixa salinidade (do inglês <i>Low Salinity Water-flood</i>)
NMR	Ressonância nuclear magnética (do inglês <i>NuclearMagnetic Resonance</i>)
OOIP	<i>Original Oil in Place</i>
PDI	Ions potenciais (do inglês <i>Potential Determining Ions</i>)
STARS	<i>Thermal and Advanced Processes Simulator</i>
SW	Água do mar (do inglês <i>Seawater</i>)
TDS	Total de sólidos dissolvidos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1. Primeiras descobertas e evolução do método	2
2.2. Aplicação em reservatórios carbonáticos	3
2.3. Estudos de alteração de molhabilidade em carbonatos	3
2.3.1. Modelo da troca iônica	3
2.3.2. Modelagens alternativas	7
2.4. Estudos com simulação computacional	9
2.4.1. Modelos de simulação de experimentos de coreflooding	11
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1. Definição e características de rochas carbonáticas	17
3.2. Propriedades petrofísicas de rochas carbonáticas	17
3.2.1. Molhabilidade	18
3.2.2. Capilaridade	19
4. METODOLOGIA	22
4.1. Construção do modelo de simulação	22
4.2. Simulação do Escoamento no Plugue	23
5. ESTUDO DE CASO	25
5.1. Modelo Geológico	25
5.1.1. Dados de rocha	25
5.1.2. Modelagem do plugue	26
5.2. Modelo de fluidos	29
5.2.1. Dados do Óleo	29
5.2.2. Dados da Salmoura	29
5.3. Modelo petrofísico	30
5.4. Modelo geoquímico	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
REFERÊNCIAS	49
ANEXO A – Injeção de SW pelo modelo de interpolação por SO_4^{2-}	54
ANEXO B – Injeção de SW pelo modelo de interpolação por $\text{SO}_4 - \text{X}_2$	56
ANEXO C – Artigo síntese	58

1. INTRODUÇÃO

Por sua natureza complexa, a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos é muito desafiadora. A maioria dos reservatórios é composta por blocos fraturados microporosos, de alta porosidade, mas baixa permeabilidade. A molhabilidade das rochas, por sua vez, varia de neutra à preferencial ao óleo, causando uma alta pressão capilar negativa que tende a segurar o óleo no reservatório. Por esse motivo, apesar da abundância em volume de óleo, reservatórios carbonáticos costumam atingir baixos fatores de recuperação. Nesse cenário problemático, uma das técnicas utilizadas para melhorar a recuperação de óleo é alterar a molhabilidade do reservatório para preferencial à água, por meio da injeção de água calibrada ou de baixa salinidade. Essa técnica se resume a adicionar e/ou extrair determinados íons da água de injeção com o intuito de alterar a molhabilidade de carbonatos, facilitando o deslocamento de óleo pela água de injeção.

Em razão de uma série de benefícios, o método de injeção de água de baixa salinidade se tornou um dos tópicos de pesquisa mais importantes da indústria do petróleo. Especialmente em reservatórios carbonáticos marítimos, onde costuma haver grandes reservas de óleo, essa técnica tem se mostrado bastante atrativa sobretudo pelo baixo investimento e custo de operação, além dos baixos impactos ambientais. A utilização de água calibrada, que pode ser a própria água do mar, pois, em diversas situações, apresenta-se como uma alternativa aos altos custos de surfactantes. Sabe-se, ainda, que reservatórios carbonáticos correspondem à cerca de 60% das reservas mundiais de óleo, além de ser o tipo de reservatório encontrado no Pré-Sal brasileiro. Apesar do enorme potencial de uso e apesar de muitas pesquisas, ainda não há uma clara compreensão sobre os mecanismos físicos e químicos envolvidos nesse método.

1.1. Objetivo

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um modelo de escoamento em um plugue de rocha carbonática que possibilite uma melhor compreensão dos principais mecanismos envolvidos no método de recuperação de água de baixa salinidade, além de estudar quais os impactos desse método na alteração de molhabilidade da rocha e na recuperação do óleo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Primeiras descobertas e evolução do método

A técnica de injeção de água de baixa salinidade foi introduzida pela primeira vez por Bernard (1967), que observou um aumento na recuperação de óleo a partir da injeção de água de baixa salinidade em testemunhos de arenito com presença de argila. Em seu trabalho, o autor introduziu a noção de que a salinidade, dentre outras variáveis já bastante estudadas, é um dos fatores que afetam a injeção de água em testemunhos. No entanto, este trabalho não atraiu grande atenção da indústria do petróleo. Jadhunandan e Morrow (1995) demonstraram, novamente, baseados em resultados de mais de 50 testes de injeção de água em laboratório, que a injeção de água de baixa salinidade aumenta a recuperação de óleo em reservatórios areníticos. Tang e Morrow (1999) observaram recuperação adicional de óleo em amostras de arenitos Berea com a redução da salinidade da água de injeção, em testes de deslocamento forçado.

Os esforços de autores como Webb et al. (2005) e Lager et al. (2007) confirmaram e validaram a aplicabilidade do método em condições de reservatório. Lager et al. (2007) reportaram um aumento médio de 14% na recuperação de óleo em mais de 20 experimentos de *coreflood*¹ de reservatório. Webb et al. (2005) concluíram que injetar água salgada com TDS (*Totally Dissolved Solids*) menor que 5.000 ppm acarreta um aumento na recuperação de óleo, enquanto a injeção de água mais salgada não. Os mecanismos mais associados ao aumento na recuperação de óleo na literatura, conforme revisto por Yousef (2011), são presença de minerais argilosos, composição do óleo, presença de água de formação com alta concentração de cátions divalentes (ex., Ca^{2+} , Mg^{2+}) e o nível de salinidade da água de injeção, em um intervalo de 1.000 ppm a 5.000 ppm. Em uma investigação mais profunda sobre os mecanismos que causam aumento na recuperação de óleo, Lager et al. (2006) demonstraram que um aumento no pH e migração de finos são mais sintomas do efeito da baixa salinidade do que potenciais mecanismos. No mesmo trabalho, os autores indicaram que

¹ *Coreflood* é o termo inglês para experimentos que envolvem injeção de água em testemunhos de rocha. Uma tradução literal seria injeção em testemunhos.

o mecanismo de injeção de água de baixa salinidade parecia não funcionar em carbonatos.

2.2. Aplicação em reservatórios carbonáticos

Por algum tempo, o efeito da água de baixa salinidade não foi muito investigado em carbonatos, em contraste com as rochas areníticas, já que a mudança da molhabilidade observada era relacionada à presença de argilas, não sendo este o caso de rochas carbonáticas (Al-Shalabi et al., 2014). O interesse científico no tópico foi estimulado pela observação histórica de Hallenbeck et al. (1991), em que uma inesperada alta recuperação de óleo ocorreu depois da injeção de água do mar em reservatórios de *chalk*² naturalmente fraturados no Mar do Norte. Baseado nessa observação, o Prof. Dr. Tor Austad da Universidade de Stavanger (Noruega), conduziu uma série de pesquisas em laboratório com amostras análogas aos reservatórios do *chalk* (rochas calcárias) do Mar do Norte. Durante anos de pesquisa nos afloramentos de *chalk* Stevns Klint, Austad e outros pesquisadores identificaram que o efeito da água do mar na molhabilidade do reservatório pode ser atribuído ao tipo e concentração relativa dos chamados PDI (sigla inglesa para *Potential Determining Ions*), como Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} (Austad et al. 2005; Zhang et al., 2006a, 2006b; Strand et al. 2006).

Os primeiros experimentos de *coreflood* com injeção de água de baixa salinidade em reservatórios carbonáticos foram conduzidos por Bagci et al. (2001). Alguns resultados indicaram um aumento na recuperação de óleo à medida que a salinidade da água diminui, principalmente quando a concentração de cloreto de potássio (KCl) é reduzida e quando não há cátions divalentes na água injetada.

2.3. Estudos de alteração de molhabilidade em carbonatos

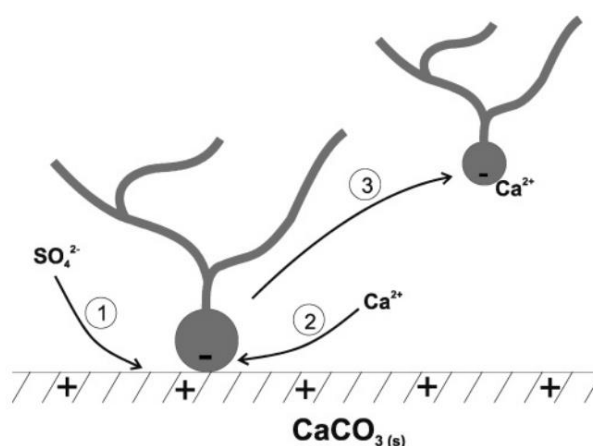
2.3.1. Modelo da troca iônica

Mais precisamente, os estudos da equipe do Prof. Austad sugeriram que ocorre uma alteração nas cargas na superfície da rocha *chalk* pela adsorção de SO_4^{2-} com co-adsorção de Ca^{2+} , e substituição do Ca^{2+} por Mg^{2+} na superfície da rocha em

² *Chalk* é uma rocha sedimentar porosa, uma espécie de calcário branco constituído essencialmente por carbonato de cálcio sob a forma de calcita.

razão do aumento na reatividade iônica em elevadas temperaturas. Durante a embebição de água do mar na rocha *chalk*, foi proposto que o íon sulfato (SO_4^{2-}) foi adsorvido na superfície positivamente carregada de *chalk*. Por conseguinte, a ligação entre a componente negativa do óleo e a superfície da rocha se deteriora. Por causa da diminuição da carga superficial positiva, mais íons Ca^{2+} podem se ligar à superfície da rocha, permitindo o desprendimento da componente negativa do óleo. Este processo está esquematizado na Figura 1. Com o aumento da temperatura, esse efeito se torna mais evidente, e isso representa uma explicação para a correlação entre recuperação de óleo e temperatura observada em testes de embebição espontânea (Strand et al., 2006). Autores como Zhang e Sarma (2012), chegaram a especificar uma temperatura (90 °C) acima da qual os fenômenos de alteração de molhabilidade podem ser observados.

Figura 1 – Mecanismo proposto para alteração de molhabilidade no chalk.



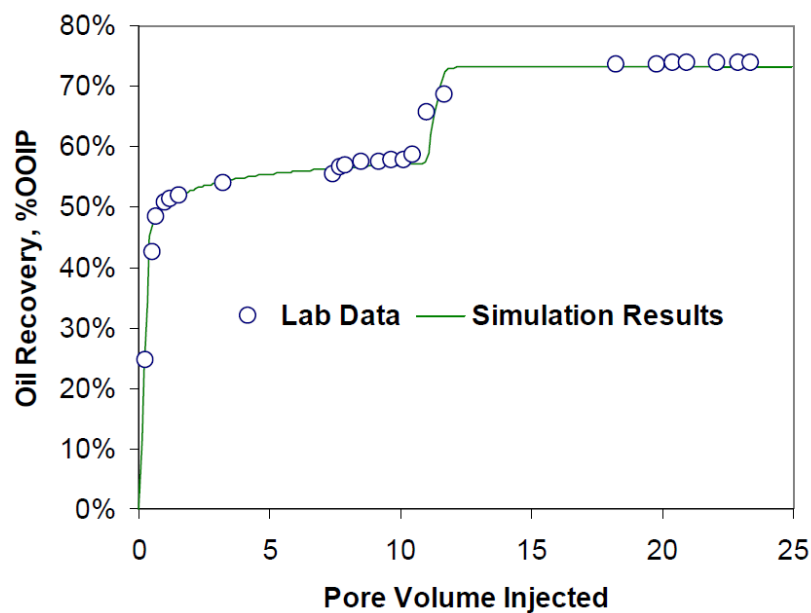
Fonte: Zhang (2006b)

Yousef et al. (2010), por sua vez, investigaram os efeitos da utilização de água do mar diluída em testemunhos de carbonatos no Oriente Médio. Os autores mediram um significativo aumento de 18 a 19% na recuperação de óleo atribuído aos efeitos de baixa salinidade. O estudo confirmou que mudança de molhabilidade é a principal causa do aumento de recuperação, isso foi verdade tanto para água diluída duas vezes quanto para dez vezes. A injeção de *Smart Water*, nome que os autores deram ao método, tem impacto irrelevante nas medições de IFT (sigla inglesa para tensão interfacial) em relação à medição do ângulo de contato, evidenciando que diluir a água do mar afeta principalmente as interações rocha-fluido; as medições com NMR (sigla

inglesa para ressonância nuclear magnética) feitas em experimentos de *coreflood* em todas as amostras de rocha, antes e depois do *Smart Waterflooding*, indicaram que injetar doses de água do mar com diferentes salinidades nos testemunhos de carbonatos causa uma significativa alteração nas cargas da superfície da rocha. Em um estudo posterior, Yousef et al. (2011b) confirmaram que é necessária uma significativa redução da salinidade da água do mar no campo para ativar o efeito de alteração de molhabilidade. Finalmente, Yousef et al. (2012) replicaram, satisfatoriamente, os resultados laboratoriais na escala de campo.

Um estudo de bastante impacto na investigação da injeção de água de baixa salinidade foi realizado por Gupta et al. (2011). Os autores elaboraram experimentos de *coreflooding* adicionando ou removendo íons da água de injeção, com o intuito de aumentar a recuperação de óleo. Os experimentos foram conduzidos em plugues simples para agilizar os testes de triagem e poder, assim, desenvolver uma compreensão mais ampla do processo. O material dos testemunhos foi calcário e dolomita, ambas rochas carbonáticas. O calcário foi obtido de um reservatório no Oriente Médio, e a dolomita em um afloramento considerado análogo a um reservatório no Texas. O óleo utilizado é também de um reservatório do Oriente Médio, e todas as composições de água usadas para injeção foram sinteticamente preparadas em laboratório. Cada plugue foi saturado com água de formação até que se atingisse a saturação inicial desejada. Óleo cru foi inserido nos testemunhos e curados por seis semanas até que se atingisse molhabilidade e demais condições de laboratório. Uma série de simulações computacionais foram realizadas com um simulador próprio da ExxonMobil. Os resultados dos *corefloodings* foram cruzados com as previsões dadas pelo modelo de simulação, e o ajuste para uma amostra de calcário está ilustrado na Figura 2. Esses experimentos foram os primeiros a demonstrar o aumento da recuperação em (1) calcários com adição de borato (BO_3^{3-}) ou fosfato (PO_4^{3-}), (2) calcários não fraturados com adição de sulfatos, (3) dolomitas com adição de sulfato e em (4) calcários utilizando água suavizada (remoção de íons selecionados). Além disso, as simulações corroboraram com a premissa de que o mecanismo dominante desse fenômeno é alteração de molhabilidade em rochas.

Figura 2 – Ajuste de histórico entre experimentos de *coreflooding* e simulação computacional



Fonte: Gupta et al. (2011)

Estudos, em suma, demonstraram que a composição da água tem maior relevância para a alteração de molhabilidade do que a salinidade em si. Austad et al. (2005) concluíram que existe uma concentração ótima de íons capaz de maximizar o fator de recuperação de óleo. Já Strand et al. (2006) notaram que, mantendo-se a salinidade constante por meio da adição ou remoção de NaCl, melhor recuperação foi observada para quantidades maiores de íons sulfato. Lima (2016) estudou com maior profundidade o efeito do íon sulfato no modelo da troca iônica defendido pela equipe do Prof. Austad. A autora, destacando os resultados de Gupta et al. (2011), salientou que outros ânions multivalentes como o borato e o fosfato poderiam substituir o sulfato no modelo – contudo eles são pouco estudados por terem sua aplicação técnica e comercial limitada, uma vez que não estão naturalmente presentes na água do mar.

Ainda de acordo com Lima (2016), o íon sulfato atua como catalisador da troca iônica promotora da alteração da molhabilidade do carbonato na direção de molhabilidade preferencial à água. Para que o mecanismo ocorra, os íons sulfato da água de injeção devem ter acesso à superfície da rocha. Esse acesso é facilitado se houver íons inativos em menor quantidade na camada dupla superficial ou se a concentração dos íons sulfato na água injetada for aumentada. A temperaturas acima de 70 °C, os íons Mg^{2+} ficam menos hidratados e mais ativos, passando a ser capazes de deslocar os íons Ca^{2+} adsorvidos da superfície do carbonato na proporção 1:1, podendo formar

dolomita ou carbonato de magnésio, a depender das proporções entre Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os íons Mg^{2+} dessorvem tanto os íons Ca^{2+} quanto os complexos de cálcio e ácidos carboxílicos formados na superfície, tornando a superfície da rocha menos molhável ao óleo e consequentemente aumentando o fator de recuperação do reservatório. Esse fenômeno depende da salinidade na medida em que, considerando-se o modelo da dupla camada elétrica, a superfície da rocha carbonática estaria coberta por diversos íons, potenciais e não potenciais; em cenários de alta salinidade, íons como Na^+ e Cl^- funcionariam como uma proteção da superfície da rocha ao contato com os PDI (SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Mg^{2+}).

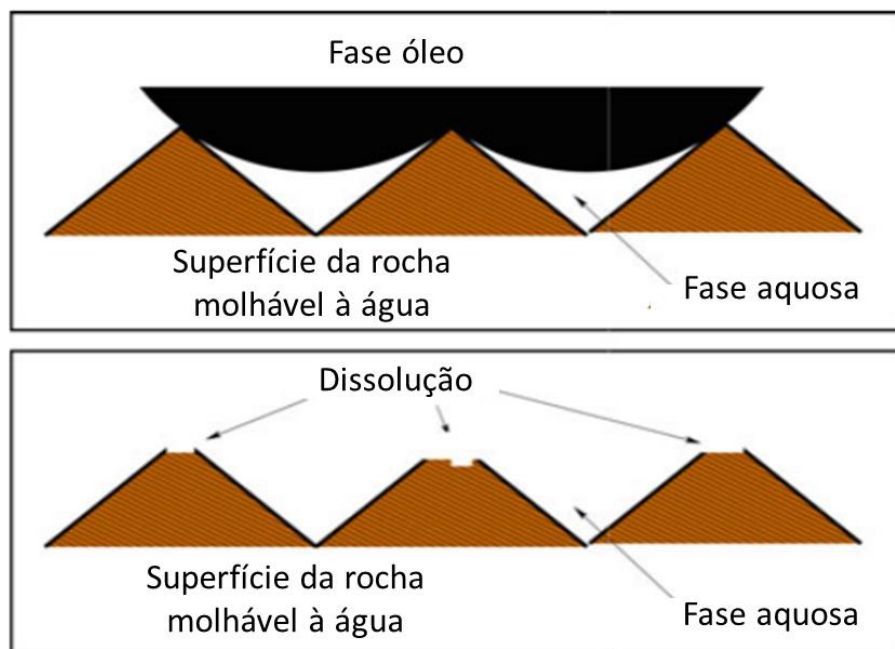
Mahani et al. (2017) buscaram encontrar percepções mais gerais que governam as trocas iônicas entre a salmoura, o óleo e a superfície dos carbonatos. Por meio de medições do potencial zeta, os autores investigaram, sobretudo, diferenças eletrocinéticas entre diferentes tipos de carbonatos. Descobriram que, independentemente do tipo de rocha, a tendência do potencial zeta em relação à salinidade e ao pH são muito similares. Em todos os casos, a carga superficial foi medida como positiva para água de formação (favorecendo molhabilidade ao óleo), decrescendo em direção a valores negativos conforme se reduzia a salinidade da salmoura para os níveis da água do mar e da água do mar diluída, favorecendo molhabilidade à água.

2.3.2. Modelagens alternativas

Hiorth et al. (2010) investigaram o efeito da composição química da água de injeção tanto na mudança das cargas na superfície da rocha, quanto na dissolução da rocha. Os autores construíram um modelo que prevê com boa precisão o potencial de superfície da calcita e a adsorção do íon sulfato da água nos poros. Concluíram preliminarmente, contudo, que, embora o potencial de troca iônica na superfície da rocha explique alguns fenômenos observados, a dissolução da calcita tem relação de dependência com a composição química e temperatura, permitindo um modelo mais sistemático que explique a recuperação de óleo. Logo, segundo os autores, a dissolução mineral seria o mecanismo preponderante para alteração de molhabilidade. O fenômeno seria ativado pela precipitação da anidrita (CaSO_4), que aumenta conforme a temperatura e presença de íons sulfato na água, o que provocaria redução de íons cálcio em solução. Essa redução, por sua vez, estimularia a dissolução da calcita para suprir novamente a solução desses íons. Quando essa dissolução ocorre em sítios

com óleo adsorvido, o óleo é desprendido da superfície para a solução, podendo, assim, ser mais facilmente recuperado. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Modelagem da dissolução da rocha como principal mecanismo de alteração de molhabilidade.

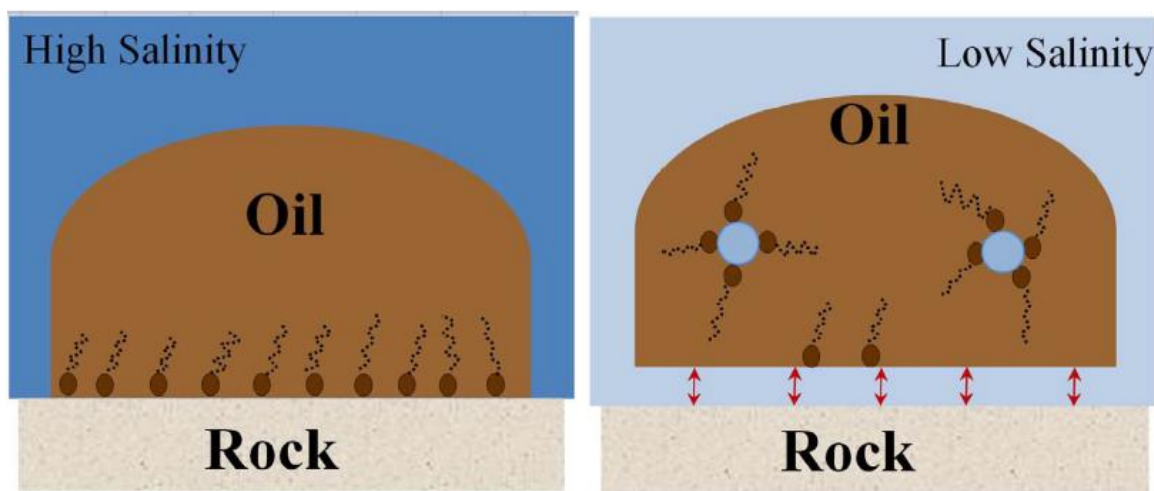


Fonte: Adaptado de Hiorth et al. (2010).

Mais recentemente, uma equipe de pesquisadores da universidade Heriot-Watt (Reino Unido) alegou que os estudos anteriores estavam conferindo demasiada atenção aos processos geoquímicos nas interações entre a rocha e a água salgada, que acontecem independentemente da presença de óleo. Os autores investigaram, então, o papel do óleo e as interações fluido/fluido na medição das formações de micro-dispersões em diferentes salinidades (Alhammadi et al., 2018). A Figura 4 ilustra, de modo simplificado, o mecanismo proposto pelos autores. A mancha de óleo pré-aderida na superfície da rocha interage com a água de baixa salinidade e micro-dispersões começam a se formar. Uma vez que as micro-dispersões estão associadas aos componentes polares do petróleo, a formação destas micelas invertidas perturbaria o equilíbrio entre os componentes polares do óleo e os componentes polares pré-adsorvidos. Então as componentes polares da superfície da rocha serão removidas em direção à mancha de óleo, enfraquecendo a ligação entre o óleo e a rocha. Esse enfraquecimento, ou dessorção, traria condições mais favoráveis à molhabilidade pela água, permitindo maior mobilização do óleo. Em suma, é a formação inicial da micro-dispersão que subsequentemente provoca a perturbação dos componentes do óleo

na superfície da rocha e enfraquece a ligação óleo/rocha e causa alteração de molhabilidade (Alhammadi et al., 2018). Na situação em que o meio é preenchido por água de alta salinidade, agentes ativos na superfície tendem a aderir à superfície da rocha, criando condições de molhabilidade favoráveis ao óleo.

Figura 4 – Modelo simplificado para alteração de molhabilidade em um sistema de alta salinidade (esquerda) e baixa salinidade (direita).



Fonte: (Alhammadi et al., 2018).

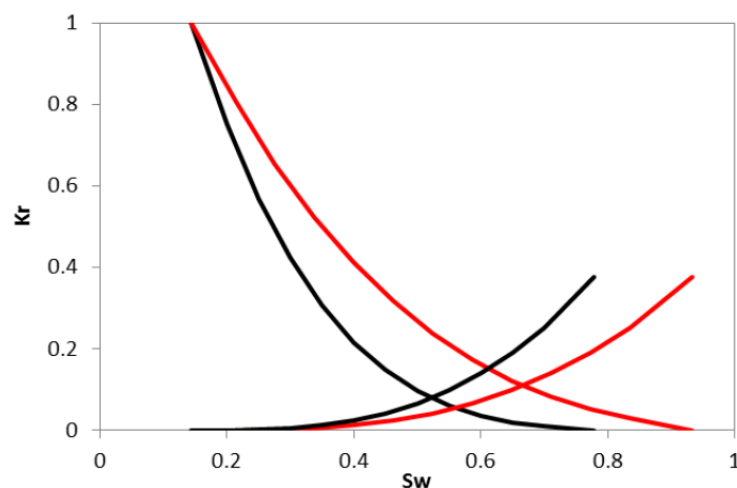
2.4. Estudos com simulação computacional

Simulação computacional é um método eficiente não apenas para estudar os mecanismos por trás da injeção de água de baixa salinidade, como também para prever a recuperação de óleo. Al-Shalabi et al. (2014) utilizaram o simulador UTCHEM, desenvolvido na Universidade do Texas, para investigar os mecanismos por trás da injeção de água de baixa salinidade. Os autores se basearam nos experimentos de *coreflooding* realizados por Yousef et al. (2010), em que foram realizados ciclos de injeção de água com diferentes diluições. A ideia foi alterar os parâmetros do escoamento no simulador até que os resultados de recuperação de óleo se assemelhassem aos dados experimentais. Os resultados da pesquisa corroboraram para o fato de alteração de molhabilidade ser a principal razão para os efeitos da água de baixa salinidade, uma vez que uma redução no óleo residual, por si só, não confere com as observações experimentais, mas uma mudança adicional nas permeabilidades relativas é necessária.

AlSofi e Yousef (2013) conduziram um estudo para desenvolver um modelo representativo de permeabilidade relativa capaz de prever o desempenho da Smart-

Water. Os autores se basearam no fato de que, apesar de o óleo residual diminuir, acarretando em recuperação adicional, o resíduo absoluto não necessariamente muda. A recuperação adicional de óleo não é, portanto, necessariamente estimulada pela redução dos resíduos absolutos, mas, possivelmente, por mudanças nas curvas de permeabilidade relativa próximas aos resíduos. Citaram, como uma desvantagem da pesquisa de Al-Shalabi et al. (2014) e de outras interpretações implícitas de experimentos de regime transiente, a definição de pontos finais – mais especificamente o ponto final da água e seu suposto respectivo óleo residual associado. Na visão dos autores, o ponto terminal em um *waterflood* não é necessariamente o ponto final, mas apenas um ponto sobre a curva de permeabilidade relativa que exibe uma vazão muito alta de água fracionária. Além disso, os autores salientam que outra limitação das técnicas implícitas convencionais é a definição preliminar de uma função para a permeabilidade relativa. As curvas de Corey, por exemplo, podem não capturar rochas reservatório com diferentes variações na escala de poros. Com uso do simulador UTCHEM, os autores conseguiram estimar as permeabilidades relativas da água do mar e da Smart-Water, como ilustra a Figura 5.

Figura 5 – Curvas de permeabilidade relativa do óleo (k_r) em função da saturação (S_w) de água do mar (preto) e Smart-Water (vermelho) dez vezes diluída.



Fonte: AlSofi e Yousef (2013).

Zeinijahromi et al. (2015) utilizaram o software Tempest para construir um modelo e ajuste de histórico de 25 anos de injeção de água de baixa salinidade em um campo de Barstrykskoye (Rússia). O modelo foi utilizado para comparar o fator de recuperação em dois diferentes cenários: injeção de água de baixa salinidade e injeção de água da formação. Os resultados mostraram que não há significantes

diferenças entre injeção de água de baixa salinidade e água da formação no aumento de recuperação de óleo considerando um cenário de redução em cinco vezes da permeabilidade relativa para água de baixa salinidade em razão da indução da migração de finos.

2.4.1. Modelos de simulação de experimentos de coreflooding

Poucos modelos de simulação existem na literatura, uma vez que muitos dos esforços da comunidade científica ao longo dos últimos anos se concentraram em provar a aplicabilidade do método de injeção de água de baixa salinidade. Jerauld et al. (2008) introduziram um dos modelos mais simples para prever os efeitos da injeção de água de baixa salinidade na recuperação do óleo em escala de campo, baseado em experimentos de *coreflooding* e testes de poço. Os autores criaram um modelo baseado nas já bem conhecidas abordagens para EOR (sigla inglesa para recuperação melhorada de óleo) químicos. O sal foi modelado como um componente agrupado adicional na fase aquosa, que pode ser injetado e rastreado. A viscosidade e densidade da fase aquosa é dependente da salinidade. Permeabilidade relativa e pressão capilar também foram modeladas em função da salinidade, conforme as seguintes considerações: essa dependência desaparece em altas e baixas salinidades; as curvas de permeabilidades relativa para alta e baixa salinidades são entradas, e é realizada uma interpolação entre as duas. A saturação residual de óleo como função da salinidade é entrada como uma matriz, para permitir maior definição de dependência. As equações incluídas no modelo para representar curvas de capilaridade e permeabilidade relativa com os limites inferior e superior de salinidade estão relacionadas a seguir:

$$k_{rw} = \theta \times k_{rw}^{HS}(S^*) + (1 - \theta) \times k_{rw}^{LS}(S^*) \quad (1)$$

$$k_{ro} = \theta \times k_{ro}^{HS}(S^*) + (1 - \theta) \times k_{ro}^{LS}(S^*) \quad (2)$$

$$P_{cow} = \theta \times P_{cow}^{HS}(S^*) + (1 - \theta) \times P_{cow}^{LS}(S^*) \quad (3)$$

$$\theta = (S_{orw} - S_{orw}^{LS}) / (S_{orw}^{HS} - S_{orw}^{LS}) \quad (4)$$

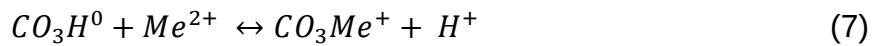
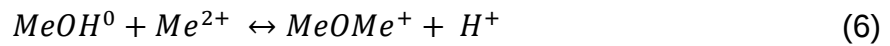
$$S^* = (S_o - S_{orw}) / (1 - S_{wr} - S_{orw}) \quad (5)$$

em que k_{rw} é a permeabilidade relativa da água, k_{ro} a permeabilidade relativa do óleo, P_{cow} a pressão de capilaridade entre óleo e água, θ um índice adimensional entre os termos de baixa e alta salinidade, S^* é a saturação normalizada, S_{orw} a saturação

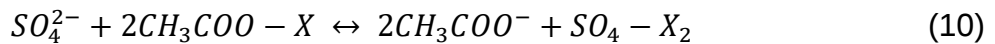
residual de óleo no *waterflood*, S_{wr} a saturação irreduzível de água, S_o a saturação de óleo e S_w a saturação de água. Os sobrescritos LS e HS significam os limites, respectivamente, de baixa e alta salinidade (*Low Salinity* e *High Salinity*).

Adgebite et al. (2018) foram um dos pioneiros no desenvolvimento de um modelo mais completo de simulação de *coreflooding* em carbonatos usando o CMG-GEM™. No modelo, os autores inicialmente descreveram as possíveis trocas iônicas na superfície de um carbonato. Algumas equações e consideradas importantes acerca desse modelo serão descritas a seguir.

A superfície dos carbonatos inclui locais hidratados como CO_3H^0 e $MeOH^0$, onde Me^{2+} é um metal divalente dos carbonatos como Ca, Mn ou Fe. No equilíbrio, possíveis especiações na interface aquosa-mineral incluem:



A soma das concentrações individuais dessas espécies na superfície confere aos carbonatos, usualmente, um balanço de cargas positivas. Os locais positivamente carregados agem como um trocador, resultando em reações de trocas iônicas. O ânion sulfato da água de injeção realiza uma troca com o grupo carboxílico negativamente carregado do óleo. Essa troca resulta do desprendimento do óleo, alterando a molhabilidade da rocha para um estado mais favorável à água. Com o aumento da temperatura no reservatório, a adsorção do sulfato na superfície da rocha aumenta, conforme a seguinte equação:



em que X representa o trocador na rocha carbonática. Essa equação é utilizada no GEM™ para modelar a recuperação de óleo por injeção de água projetada. Além disso, a interpolação entre permeabilidade relativa e pressão capilar foram incorporadas ao modelo dos autores conforme o trabalho de Jerauld et al. (2008). As reações geoquímicas, no GEM™, são divididas em dois grupos: homogêneas (aquosas) e heterogêneas (dissolução/precipitação mineral e reações de troca iônica).

As constantes de equilíbrio químico foram usadas para modelar as reações de equilíbrio químico. As equações para as reações homogêneas são:

$$Q_\alpha - K_{eq,\alpha} = 0, \alpha = 1, \dots, R_{eq} \quad (11)$$

$$Q_\alpha = \prod_{k=1}^{n_{eq}} a_k^{v_{k\alpha}} \quad (12)$$

em que $K_{eq,\alpha}$ é a constante de equilíbrio químico para a reação aquosa α , a_k é a atividade do componente k , $v_{k\alpha}$ é o coeficiente estequiométrico e Q_α é o produto de atividade. Tabelas de $K_{eq,\alpha}$ em função da temperatura podem ser encontradas na Literatura (Kharaka et al, 1989; Delany e Lunden, 1990) e, e a_k pode ser calculado em termo da molaridade m_k (moles por kg de água), conforme a equação a seguir:

$$\alpha_i = \gamma_i m_i, \quad i = 1, \dots, n_{aq} \quad (13)$$

em que γ_i e m_i são os coeficientes de atividade e molaridade das espécies i , respectivamente. O modelo do coeficiente de atividade é usado para descrever a relação entre o coeficiente de atividade das espécies e a força iônica (I) da solução. A força iônica é definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (14)$$

em que z_i e m_i são o número de valência e molaridade, respectivamente, de uma espécie i . Existem três modelos empregados na versão de 2017 do CMG-GEM™ que podem ser utilizados. O primeiro é o modelo IDEAL, mas na maioria dos casos, em que a solução não é ideal, os modelos de Debye-Hückel e B-DOT podem ser utilizados. Os autores preferiram o modelo de B-DOT, descrito como:

$$\log \gamma_i = - \frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \frac{0}{\tilde{a}_i} B_\gamma \sqrt{I}} + \dot{B} I \quad (15)$$

em que z_i é a valência da espécie química i , I é a força iônica da solução, A_γ , B_γ e $\tilde{B}$ são parâmetros dependentes da temperatura e $\tilde{a}_i^0$ é um parâmetro dependente do tamanho do íon.

A dissolução e precipitação dos minerais são assumidas como cineticamente controladas. A lei da taxa de dissolução e precipitação em reações minerais é dada por:

$$r_\beta = \tilde{A}_\beta k_\beta \left(1 - \frac{Q_\beta}{k_{eq,\beta}} \right), \quad \beta = 1, \dots, R_{mn} \quad (16)$$

em que r_β , $\tilde{A}_\beta$, k_β , $k_{eq,\beta}$, Q_β são a taxa, área de superfície reativa, taxa constante, constante de equilíbrio químico (produto de solubilidade) e o produto de atividade da reação mineral β , respectivamente.

As equações para área superficial reativa, assim como as mudanças na porosidade e permeabilidade causada pela dissolução e precipitação de minerais também entram no modelo e são descritas com maiores detalhes pelos autores. Também é importante levar em conta o efeito da temperatura na taxa constante de reação k_β . O produto de atividade Q_β pode ser calculada analogamente à Eq. 12.

$$Q_\beta = \prod_{k=1}^{n_{eq}} a_k^{v_{k\beta}} \quad (17)$$

O produto não envolve as atividades dos minerais, uma vez que valem uma unidade. No entanto, o índice de saturação da reação é dado por $\log(Q_\beta/k_{eq,\beta})$. A dissolução mineral ocorre quando o índice de saturação é menor que zero. Quando o índice é maior do que zero, ocorre precipitação. Se $Q_\beta = k_{eq,\beta}$, o índice vale zero e isso significa que o mineral está em equilíbrio com a solução aquosa. A Eq. 17 fornece a taxa de dissolução/precipitação de minerais. No entanto, a taxa formação/consumo de diferentes espécies aquosas é obtida multiplicando-se r_β pelo respectivo coeficiente estequiométrico: $r_\beta = v_{k\beta} \times r_\beta$.

Para o cálculo da área superficial reativa com mudanças nos moles dos minerais em razão da dissolução ou precipitação, a seguinte equação é usada:

$$\tilde{A}_\beta = \tilde{A}_\beta^0 \frac{N_\beta}{N_\beta^0} \quad (18)$$

em que $\tilde{A}_\beta^0$ é a área reativa superficial no tempo 0, N_β é o número de moles do mineral β por unidade de volume da célula de simulação em um determinado tempo, e N_β^0 é o número de moles do mineral β por unidade de volume da célula no tempo 0.

A dissolução e precipitação de minerais altera o volume de poros do meio poroso. A porosidade resultante é calculada como:

$$\tilde{\varphi}^* \equiv \varphi^* - \sum_{\beta=1}^{n_m} \left(\frac{N_\beta}{\rho_\beta} - \frac{N_\beta^0}{\rho_\beta} \right) \quad (19)$$

$$\varphi = \tilde{\varphi}^* [1 + c_\varphi (p - p^*)] \quad (20)$$

em que φ é o valor resultante final da porosidade, φ^* é a porosidade de referência sem dissolução/precipitação mineral, $\tilde{\varphi}^*$ é a porosidade de referência com dissolução/precipitação mineral, N_β é o total de moles do mineral β por volume total da rocha no tempo atual, N_β^0 é o total de moles do mineral β por volume total da rocha no tempo 0, ρ_β é a densidade molar do mineral, c_φ é a compressibilidade da rocha, p^* é a pressão de referência correspondente à porosidade de referência com dissolução/precipitação mineral e p é a pressão que diz respeito ao estado atual da porosidade.

Também a equação de Kozeny-Carman é usada para captar mudanças na permeabilidade absoluta conforme a dissolução/precipitação mineral ocorre:

$$\frac{k}{k^0} = \left(\frac{\varphi}{\varphi^0} \right)^3 \left(\frac{1 - \varphi^0}{1 - \varphi} \right)^2 \quad (21)$$

em que k^0 e φ^0 são a permeabilidade e porosidade iniciais, respectivamente.

No que se refere aos efeitos da temperatura, geralmente se utiliza 298,15 K ou 25 °C como valor de referência T_0 para reportar as constantes de taxa de reação k_β . Para calcular k_β em uma diferente temperatura (T), Adgebite et al. (2018) utilizaram a seguinte equação:

$$k_\beta = k_{0\beta} \exp \left[-\frac{E_{\alpha\beta}}{R} - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (22)$$

em que $E_{\alpha\beta}$ (J/mol) é a energia de ativação da reação β , R é a constante dos gases (8,314 J/mol K) e $k_{0\beta}$ (mol/(mol² · s)) é a constante da taxa de reação para a reação β à temperatura T_0 . Além disso, é importante ressaltar que valores para a constante de equilíbrio são calculados em função da temperatura do reservatório por meio de um polinômio de quarta ordem, conforme a seguinte expressão:

$$\log(K_{eq}) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (23)$$

em que a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são valores *default* e estão embutidos no CMG-GEM™.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Definição e características de rochas carbonáticas

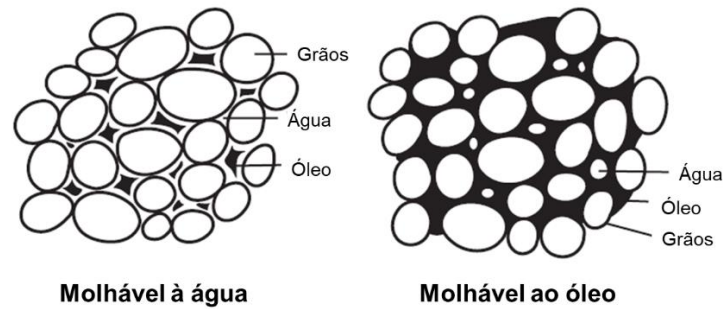
Segundo Ahr (2008, p.2), carbonatos são complexos aniônicos de $(\text{CO}_3)^{2-}$ e cátion metálicos divalentes como Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Ba, Sr e Cu, além de outros menos comuns. A ligação entre o cátion metálico e o grupo carbonato não é tão forte quanto as ligações internas na estrutura do CO_3 , que, por sua vez, não é tão forte quanto as ligações covalentes do dióxido de carbono (CO_2). Na presença de íons de hidrogênio, o grupo carbonato se quebra para produzir CO_2 e água. Essa reação, comumente vista quando ácido é posto em contato com o calcário, é a base química para o teste de efervescência que distingue carbonatos de não carbonatos.

Os minerais mais comuns em carbonatos são a calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$). Os calcários e dolomitos, juntos, correspondem a cerca de 90% das ocorrências naturais de carbonatos (Ahr, 2008, p.4 apud Reeder, 1983). Dentre outros minerais presentes em carbonatos pode-se citar ainda: aragonita, azurita e malaquita. A maioria dos reservatórios carbonáticos têm porosidade variando entre 5% e 15%. A permeabilidade varia muito em carbonatos, desde valores menores de 0.1 mD a cerca de 10 D. Qualitativamente, um bom reservatório tem uma permeabilidade superior a 50 mD.

3.2. Propriedades petrofísicas de rochas carbonáticas

Para que óleo e gás entrem em um reservatório, é necessário deslocar a água intersticial. Se o volume de poros for suficientemente grande, o óleo irá mover a água e se alocar no centro dos poros, mas será incapaz de mover a água de poros pequenos ou da cobertura da superfície dos grãos. Essa água imóvel é o fluido molhável. Reservatórios podem incluir óleo, água e gás, e a fase que se torna molhada é determinada pela molhabilidade, fenômeno associado às propriedades de capilaridade da rocha reservatório. A maioria dos reservatórios são considerados molháveis à água, mas reservatórios molháveis à óleo também existem, especialmente em se tratando de carbonatos. Todas as rochas são originalmente molháveis à água, mas algumas se tornam molháveis ao óleo após migração de hidrocarbonetos, uma vez que ocorrem reações químicas entre o hidrocarboneto e as paredes do poro (Ahr, 2008, p. 57). A Figura 6 ilustra reservatórios molháveis à água e ao óleo.

Figura 6 – Representação de reservatórios molháveis à água e ao óleo.



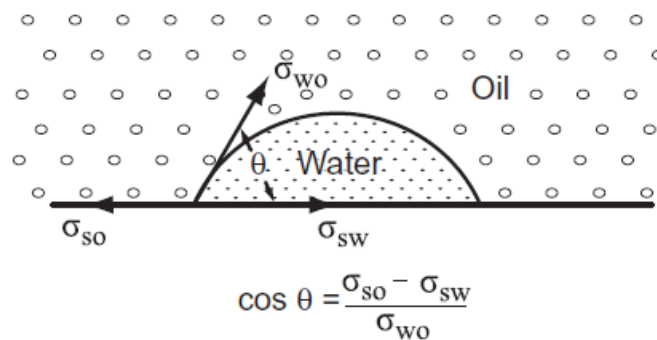
Fonte: Adaptado de Ahr (2008).

3.2.1. Molhabilidade

Em termos qualitativos, molhabilidade é a tendência de um fluido, em detrimento de outro, de ser preferencialmente atraído para uma superfície sólida (Ahr, 2008, p. 62). Em reservatórios de hidrocarbonetos, é necessário lidar com a interface entre gás e líquido, entre dois líquidos imiscíveis (óleo e água) e entre líquidos e sólidos. *Tensão de adesão* é uma função de tensão interfacial que determina qual fluido irá molhar o sólido. Para um sistema que consiste em água e óleo em contato com um sólido (Figura 7), existe um ângulo de contato (θ) que, por convenção, é medido a partir do fluido mais denso, variando entre 0° e 180° . A tensão interfacial entre o sólido e o líquido mais leve é representada por σ_{so} ; entre o sólido e o líquido mais denso, σ_{sw} ; e entre os dois líquidos, σ_{wo} . A tensão de adesão (A_T) é definida como:

$$A_T = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{wo} \cdot \cos \theta_{wo} \quad (24)$$

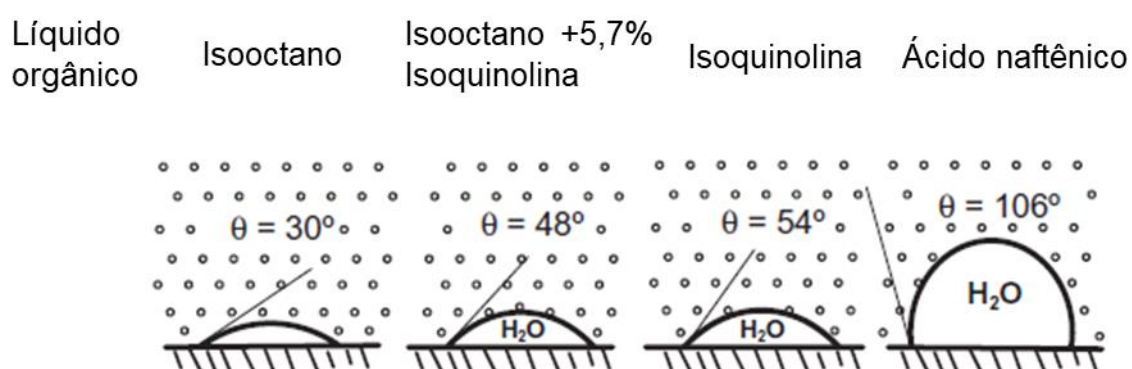
Figura 7 – Valores de tensão interfacial e ângulo de contato entre dois líquidos em um sistema de água e óleo em contato com uma superfície sólida.



Fonte: Ahr (2008).

Um valor positivo de tensão de adesão indica que o líquido mais denso é a fase molhável e um valor de tensão de adesão igual a zero indica que ambos líquidos têm a mesma afinidade pelo sólido. Se θ é pequeno, o líquido mais denso irá se dispersar rapidamente e cobrir a superfície sólida. Se θ for grande, uma força externa será necessária para fazer o líquido mais denso se dispersar pela superfície sólida. A Figura 8 ilustra diferentes exemplos de ângulo de contato para quatro distintos líquidos orgânicos em contato com água e uma superfície sólida composta por calcita.

Figura 8 – Características de molhabilidade para quatro diferentes fluidos orgânicos em contato com calcita.



Fonte: Adaptado de Ahr (2008).

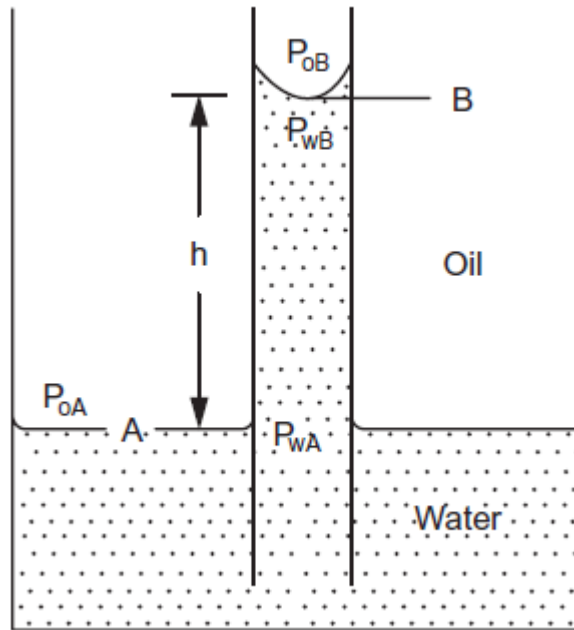
Rochas reservatório que foram depositadas em ambientes aquosos, como a maioria, são originalmente molháveis à água. No entanto, após o óleo ser aprisionado no reservatório, os componentes orgânicos polares do óleo podem aderir à superfície do poro e, com as reações químicas na superfície, a molhabilidade do reservatório pode mudar para molhável ou parcialmente molhável ao óleo (Ahr 2008, p. 63). Tiab e Donaldson (2004, p.383) ressaltam que a natureza química básica de um carbonato os faz reagir imediatamente com ácidos orgânicos presentes no óleo cru, o que, por sua vez, muda a molhabilidade do carbonato.

3.2.2. Capilaridade

A pressão de capilaridade pode ser entendida como a força necessária para conduzir um fluido não molhável a poros saturados com um fluido molhável. A magnitude da pressão de capilaridade depende da tensão interfacial e do raio de curvatura da interface do fluido. Para melhor compreensão desse fenômeno, pode-se considerar um tubo capilar de raio r em um béquer com óleo e água (Figura 9). A pressão no óleo nos pontos A e B são dadas por P_{oA} e P_{oB} , respectivamente. As pressões na

água, por sua vez, são dadas por P_{wA} e P_{wA} . Assume-se que o béquer seja grande o suficiente para que a interface A seja plana e a pressão de capilaridade sobre ela seja zero, de modo que $P_{oA} = P_{wA}$ na superfície livre de água no béquer.

Figura 9 – Ilustração de relações de pressão em um tubo capilar parcialmente preenchido por água rodeada de  leo.



Fonte: Ahr (2008).

Para a pressão no ponto B, a densidade do óleo e da água devem ser consideradas como:

$$P_{oB} = P_{oA} - \rho_o gh \quad (25)$$

$$P_{wB} = P_{wA} - \rho_w gh \quad (26)$$

O diferencial de pressão ao longo da interface é a pressão capilar (P_c), que deve estar em equilíbrio com as forças gravitacionais se os fluidos estão em equilíbrio e não em escoamento.

$$P_c = P_{oB} - P_{wb} = (\rho_w - \rho_o)gh \quad (27)$$

A expressão para capilaridade em termos das forças de superfície pode ser obtida ao se igualar as expressões para as forças verticais para cima e para baixo. Assim, $2\pi A_T = \pi r^2(\rho_w - \rho_o)gh$, respectivamente, o que simplifica a Eq. 27 para:

$$h = gr \left(\frac{2A_T}{\rho_w - \rho_o} \right) \quad (28)$$

Se a Eq. 24, para capilaridade for, ainda, substituída na Eq. 28, a expressão para capilaridade se torna:

$$P_c = \frac{2\sigma_{wo} \cdot \cos\theta_{wo}}{r} \quad (29)$$

A pressão de capilaridade é, portanto, uma função da tensão de adesão e tem relação inversa com o raio do tubo capilar. Em reservatórios carbonáticos, a tensão de adesão depende da tensão interfacial entre as fases molhada e não molhada e entre as superfícies do fluido e do sólido. Em um reservatório com propriedades fixas de fluido, os valores de pressão de capilaridade refletem características dos poros, e o raio dos tubos capilares são assumidos como equivalentes às gargantas dos poros. Isso significa que gargantas de poros são modeladas como tubos cilíndricos. Na maioria dos reservatórios, as gargantas dos poros não são cilíndricas, mas em formato de folha, especialmente em sistemas porosos intercristalinos de dolomitas. Para esses casos, a equação de pressão capilar é melhor escrita como (Ahr, 2008, p.66):

$$P_c = \frac{2\sigma_{wo} \cdot \cos\theta_{wo}}{r} \quad (30)$$

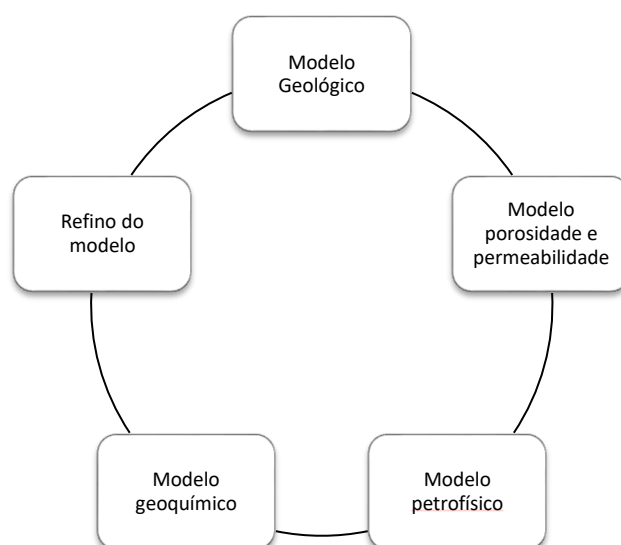
4. METODOLOGIA

4.1. Construção do modelo de simulação

O CMG-GEM™ tem um módulo embutido para simulações envolvendo mecanismos de LSW (*Low Salinity Waterflood*), incluindo reações de troca iônica, geoquímica e alterações de molhabilidade. O modelo geoquímico do GEM™ foi validado com outros pacotes como PHREEQC™, além do Geochemist Workbench® e um software de uso interno da *Total*. Também foi realizada validação com dados experimentais. Mais informações sobre o software podem ser encontradas em Skoreyko e Kumar (2017) e em Computer Modelling Group (2019).

O fluxo de trabalho para o desenvolvimento do modelo pode ser representado por um loop fechado conforme ilustrado na Figura 10:

Figura 10 – Fluxograma do desenvolvimento do modelo de simulação



Primeiro foi gerada uma malha para o modelo geológico representativa dos testemunhos estudados. Então foi incorporado ao modelo os dados reais de porosidade e permeabilidade. No modelo petrofísico foram incorporadas sobretudo as propriedades dos fluidos envolvidos no processo. É importante, nessa etapa, definir também um modelo para as permeabilidades relativas e um para a pressão de capilaridade. O modelo geoquímico usado está embutido no GEM™. As equações que governam o modelo (Eqs. 5 – 23) estão bem descritas no trabalho de Adgebite et al.

(2018). O GEMTM conta, ainda, com uma base de dados com uma série de reações químicas envolvendo minerais que podem ser adicionadas ao modelo.

4.2. Simulação do Escoamento no Plugue

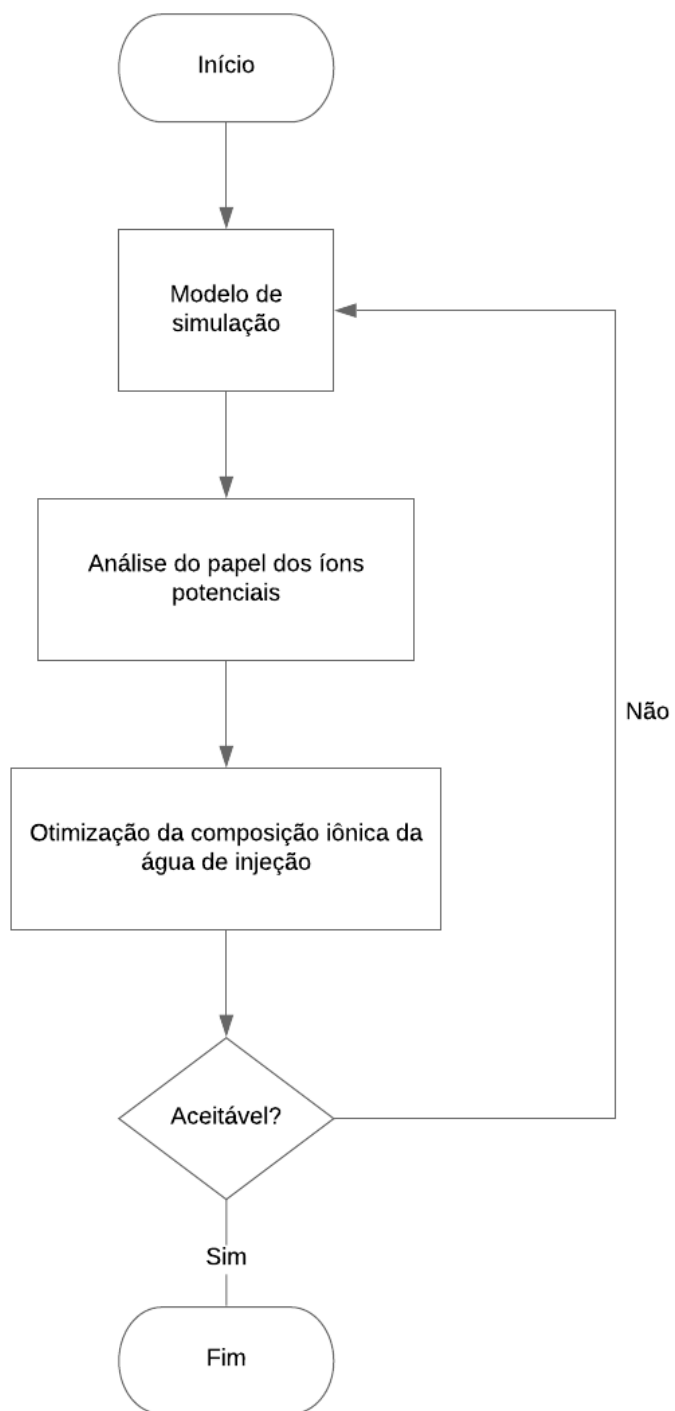
O escoamento no plugue foi estudado a uma vazão de 0,1 cm³/min, assim como nos experimentos de *coreflooding* de Lima (2016). Foi alocado um poço injetor em uma das extremidades do plugue, e um produtor na outra. As simulações foram executadas até que se chegasse a um patamar estável na curva de produção acumulada de óleo, o que se deu, para a maior parte dos casos, por volta de 1h simulada de injeção.

O primeiro teste realizado foi a injeção de diferentes tipos de salmoura relacionadas no trabalho de Lima (2016). Como as águas variam basicamente na concentração de sulfato, qualquer incremento na recuperação de óleo deve ser causado pela atuação do íon SO₄²⁻. Também foi investigado o efeito de se reduzir a concentração dos íons Na⁺ e Cl⁻ como meios de se potencializar a ação do íon sulfato. Em seguida, foi feita uma análise semelhante para avaliação do efeito dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺, de onde espera-se obter um entendimento acerca do efeito individual de cada um dos íons na recuperação de óleo.

Em seguida foi testado o efeito da temperatura. A primeira rodada foi realizada a 65°C, temperatura típica em reservatórios carbonáticos marítimos. Depois a simulação foi refeita a temperaturas de 100°C e 120°C, uma vez que o sucesso dessa técnica é muitas vezes atribuído às elevadas temperaturas do reservatório, que aumentam a reatividade dos íons potenciais.

A partir do caso base da água do mar, foi estudado como parâmetros como porosidade, concentração dos íons potenciais e concentração de calcita e dolomita variam durante a injeção. Esperava-se que essa análise permitisse estimar a fração de mineral que precipita, afetando a porosidade e conseqüentemente o fluxo no plugue, além de permitir estimar a quantidade de íons adsorvidos pela superfície da rocha.

Por fim, este trabalho esperou sugerir, nas condições desse modelo, uma composição iônica otimizada para a água de injeção que maximiza-se a recuperação de óleo no plugue. Para tal, foi utilizado o pacote de otimização CMOSTTM. O fluxograma de trabalho resumido está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma de trabalho

5. ESTUDO DE CASO

Neste capítulo serão apresentados, inicialmente, as propriedades da rocha, óleo e salmoura incorporados ao modelo e, na sequência, será descrita a construção do modelo de simulação utilizado na investigação dos mecanismos responsáveis pela alteração de molhabilidade nos carbonatos, mediante injeção de água de baixa salinidade.

Para esta pesquisa foram incorporados dados reais de amostras de rochas carbonáticas do Pré-Sal brasileiro. O estudo do mecanismo que permeia o método de injeção de água de baixa salinidade foi conduzido com auxílio do simulador desenvolvido pela CMG - Computer Modelling Group™. O CMG™ desenvolve softwares de simulação de reservatórios para a indústria de óleo e gás, compreendendo desde aplicações mais simples às mais inovadoras técnicas de recuperação avançada de óleo. Dentre os vários pacotes oferecidos, a simulação será realizada no GEM, mais recomendado para simulações que envolvem equação de estado para modelos não convencionais, químicos e composicionais.

No simulador, como em um sistema de *coreflooding*, foi reproduzido o escoamento de um plugue de rocha carbonática, a fim de estudar os impactos da injeção de água calibrada na recuperação de óleo.

5.1. Modelo Geológico

5.1.1. Dados de rocha

Foram disponibilizados para este projeto 32 plugues de rochas carbonáticas de um determinado campo do Pré-Sal brasileiro identificado como *Laguna*. As rochas foram estudadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP (LCT-USP) pelo grupo de pesquisa InTRA (*Integrated Technology of Rock and Fluid Analysis*). As amostras foram coletadas de quatro diferentes poços, rotulados como LAG-12, LAG-13, LAG-14 e LAG-15.

A Figura 12 fornece exemplos de amostras de plugues de rocha carbonática utilizadas no desenvolvimento do modelo de simulação. As medições no laboratório evidenciaram o fato de rochas carbonáticas serem extremamente heterogêneas, noção que já se pode ter a partir de uma observação inicial da coloração das amostras. Os dados fornecidos pelo LCT puderam ser utilizados tanto para identificar tendências

entre as amostras, como para se estabelecer modelos estatísticos de modelagem de heterogeneidades.

Figura 12 - Exemplos de amostras de plugues de rocha carbonática utilizada como fonte de dados para desenvolvimento do modelo de simulação.



A modelagem do plugue se baseou em dados apenas das amostras obtidas do poço LAG-12, uma vez que mais amostras foram obtidas nesse poço do que em qualquer outro, fornecendo maiores quantidades de dados.

5.1.2. Modelagem do plugue

Pelo fato de um fluxo em um escoamento em plugue ser linear, foi gerada uma malha retangular de dimensões 100 x 3 x 10, representando um cilindro com 6,9 cm de comprimento e 3,84 cm de diâmetro. A modelagem foi feita de tal modo que o volume do plugue foi mantido. Os dados da malha estão apresentados na Tabela 1. Como foi reproduzido um experimento de *coreflood* horizontal, a direção $\hat{i}$ no modelo diz respeito à direção de profundidade em um poço vertical.

Tabela 1 - Malha do modelo de plugue.

Propriedade	Valor
Malha	100 x 3 x 10
Dimensões	6,9 cm x 3,40 cm x 3,40 cm
Volume da célula	0,0266 cm ³

Para simular as heterogeneidades das rochas carbonáticas, foi feita uma distribuição log-normal por camada da permeabilidade, que pode ser expressa em termos da média e desvio padrão das amostras (Jensen, 1987). Um processo semelhante foi feito para distribuição de porosidade: nesse caso, todas as células do modelo foram populadas seguindo uma distribuição normal, a partir das medições obtidas em laboratório para amostras do poço LAG-12. Os dados estão resumidos na Tabela 2.

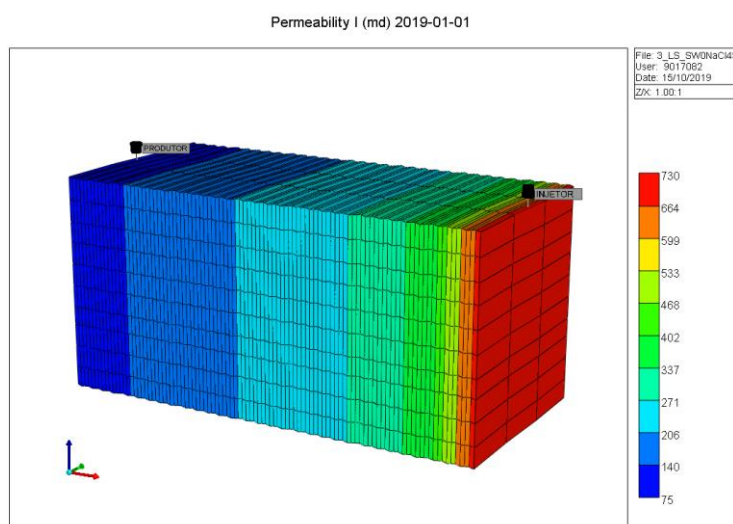
Tabela 2 - Modelo de heterogeneidades do plugue

Propriedade	Heterogeneidade
Permeabilidade em x (por camada)	Lognormal ($\mu=235,06$ mD; $\sigma=406,55$ mD)
Permeabilidade em y (por camada)	Igual permeabilidade em x
Permeabilidade em z (por camada)	10% da permeabilidade em x
Porosidade	Normal ($\mu=0,1564$; $\sigma=0,4760$)

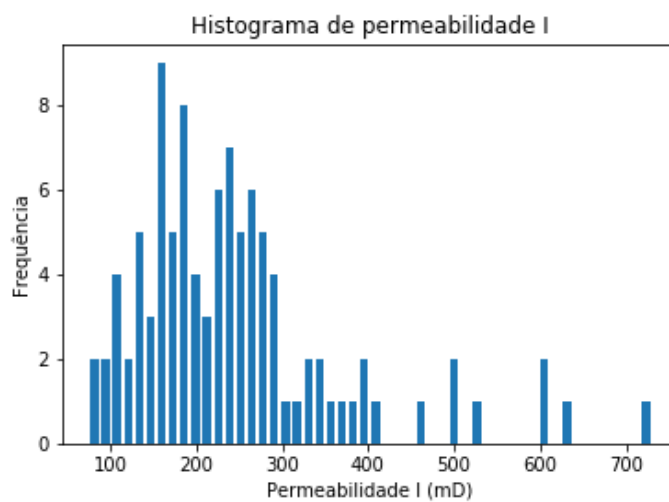
As Figura 13 e Figura 14 ilustram, respectivamente, o modelo de plugue populado com dados de permeabilidade e porosidade obtidos experimentalmente. As medições de permeabilidade foram fornecidas pela Petrobras e a porosidade foi medida no LCT por intrusão de mercúrio.

Figura 13 - Distribuição de permeabilidade na direção x

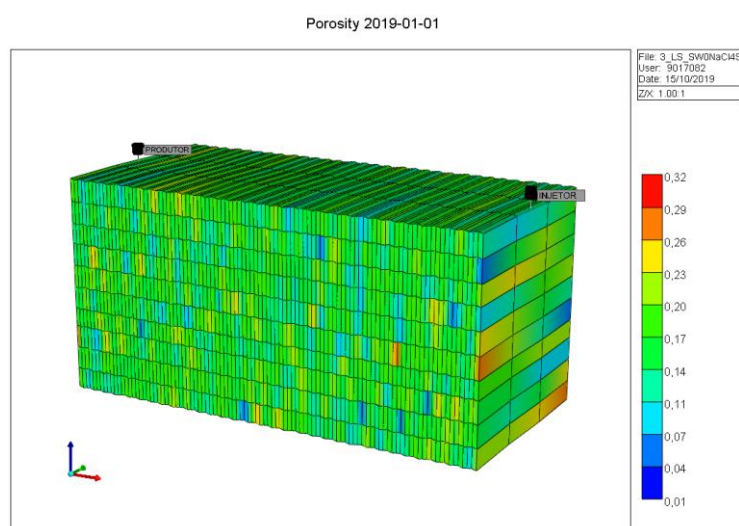
a)



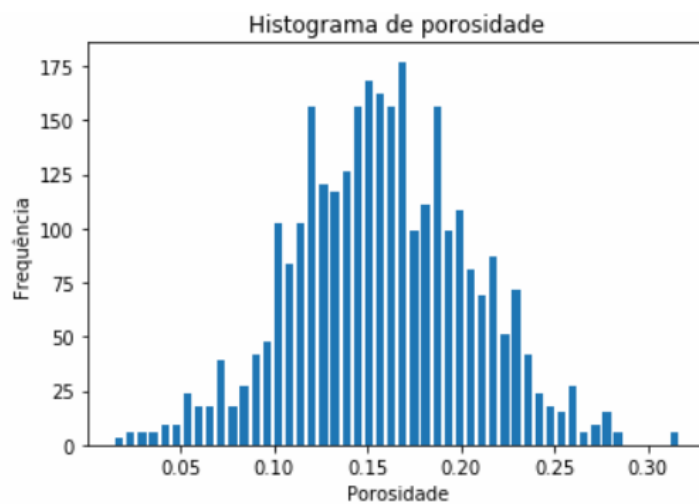
b)

**Figura 14** - Distribuição de porosidade no modelo

a)



b)



5.2. Modelo de fluidos

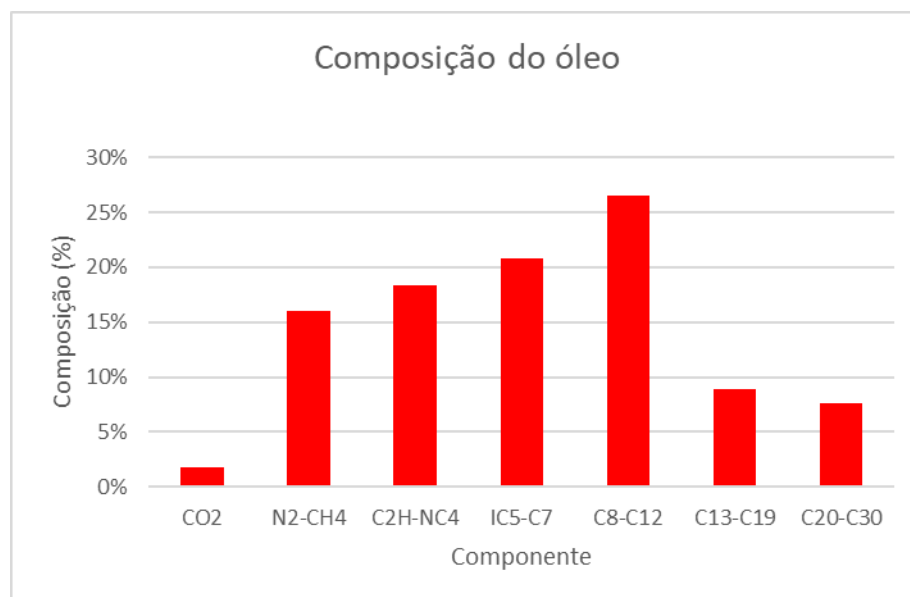
5.2.1. Dados do Óleo

Foi considerado um modelo de óleo dividido em oito componentes conforme as propriedades listadas na Tabela 3. A densidade e viscosidade do óleo são, respectivamente, 797,94 kg/m³ e 0,824 cP.

Tabela 3 – Propriedades de cada componente do óleo utilizado no modelo.

Componente	Pressão crítica (atm)	Temperatura crítica (K)	Fator acêntrico	Peso molar (g/gmol)
CO ₂	72,80	304,2	0,0225	44,01
N ₂ – n-CH ₄	45,24	189,67	0,00844	16,21
C ₂ – n-C ₄	43,49	412,46	0,148	44,79
i-C ₅ – C ₇	37,69	556,92	0,248	83,46
C ₈ – C ₁₂	31,04	667,52	0,328	120,52
C ₁₃ – C ₁₉	19,28	673,76	0,567	220,34
C ₂₀ – C ₃₀	15,38	792,40	0,942	321,52

Figura 15 – Composição do óleo utilizado no modelo



5.2.2. Dados da Salmoura

A composição das salmouras de injeção, bem como da água do mar e da água de formação, também foi adaptada do trabalho de Lima (2016). A autora se propôs a estudar o efeito do íon sulfato na injeção de água de baixa salinidade, por isso utilizou diferentes composições de água de injeção, sumarizadas na Tabela 4. Os parâmetros de controle foram os íons SO₄²⁻, Na⁺ e Cl⁻, uma vez que as terminologias são as

seguintes: SW é a água do mar sintética (conforme modelo adotado pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES), SW0S é a água do mar dessulfatada, SW4S é a água do mar com concentração de sulfato aumentada em 4 vezes, SW0NaCl é a água do mar depletada de NaCl, SW0NaCl4S é a água do mar com concentração de sulfato aumentada em 4 vezes e depletada de NaCl e FW é a água de formação.

Tabela 4 – Composição das salmouras de injeção

Água	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	HCO ₃ ⁻	TSD
FW	68.980	1.674	7.410	127.467	39	18	209.046
SW	11.498	1.376	439	20.721	2.800	151	37.375
SW0NaCl	1.399	1.376	439	5.147	2.800	151	11.702
SW0S	11.498	1.376	439	20.721	119	151	34.694
SW4S	11.498	1.376	439	20.721	11.200	151	45.775
SW0NaCl4S	1.399	1.376	439	5.147	11.200	151	20.102

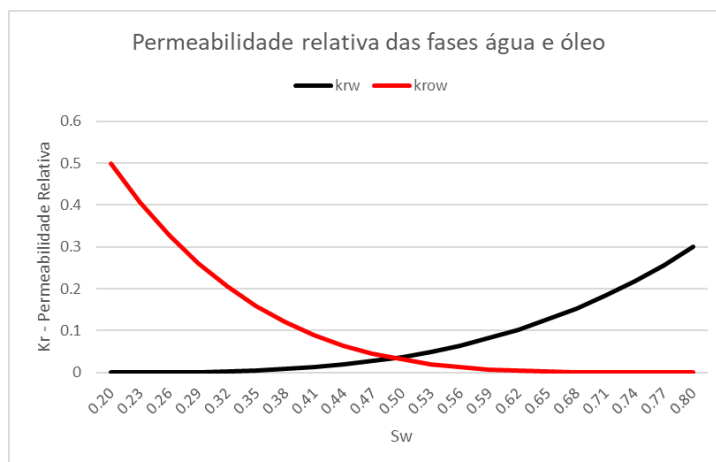
Adicionalmente, será avaliado o efeito dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺. Para essa análise, a água do mar será utilizada como referência, e serão avaliadas as consequências de se injetar o dobro e a metade de cada um desses íons. Doravante, as salmouras com o dobro da concentração iônica serão identificadas como SW2Ca e SW2Mg, e as amostras com metade da concentração, como SW05Ca e SW05Mg.

5.3. Modelo petrofísico

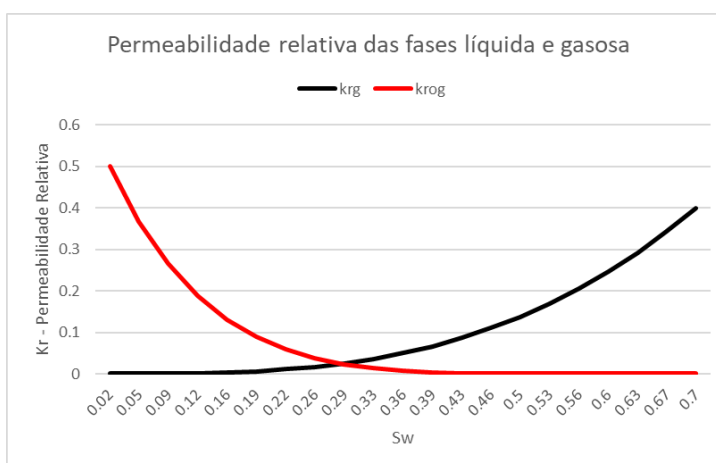
O modelo petrofísico foi adaptado do *benchmark* UNISIM-II, que envolve um modelo de simulação com tendências geológicas e dados da interação rocha/fluido com características dos reservatórios do Pré-Sal (Correia et al., 2015). A Figura 16 ilustra as curvas adotadas.

Figura 16 - Curvas de permeabilidade relativa adotadas no modelo

a)

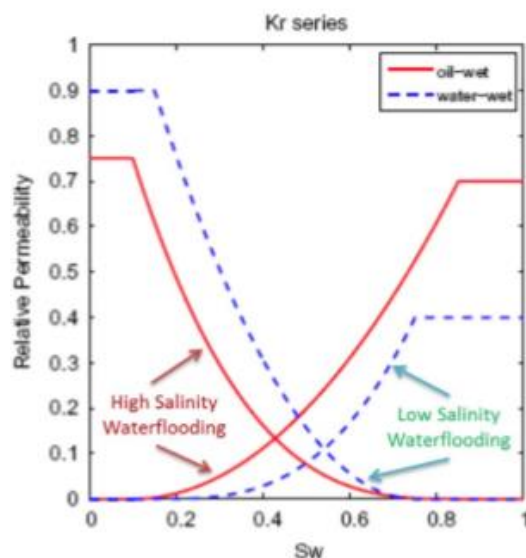


b)



A modelagem da injeção de água de baixa salinidade pelo GEMTM utiliza curvas de permeabilidade relativa como parâmetros de entrada. A alteração de molhabilidade é modelada a partir de uma mudança nas curvas de permeabilidade conforme ilustra esquematicamente a Figura 17. Tipicamente, dois conjuntos de curvas de permeabilidade relativa são considerados, representando a injeção de alta e baixa salinidade. Uma interpolação entre as duas curvas pode, então, ser realizada. O interpolador é a fração equivalente de um íon na superfície da rocha. Os dados de permeabilidade relativa geralmente provêm de experimentos em laboratório, servindo como dados de entrada para a simulação numérica. Na ausência de experimentos nos plugues modelados neste trabalho, serão adotados como parâmetros de interpolação os dados padrão do software, baseado e validados conforme os experimentos de Al-Attar et al. (2013).

Figura 17 – Representação esquemática de alteração nas curvas de permeabilidade relativa em um *waterflood* a alta e baixa salinidade.

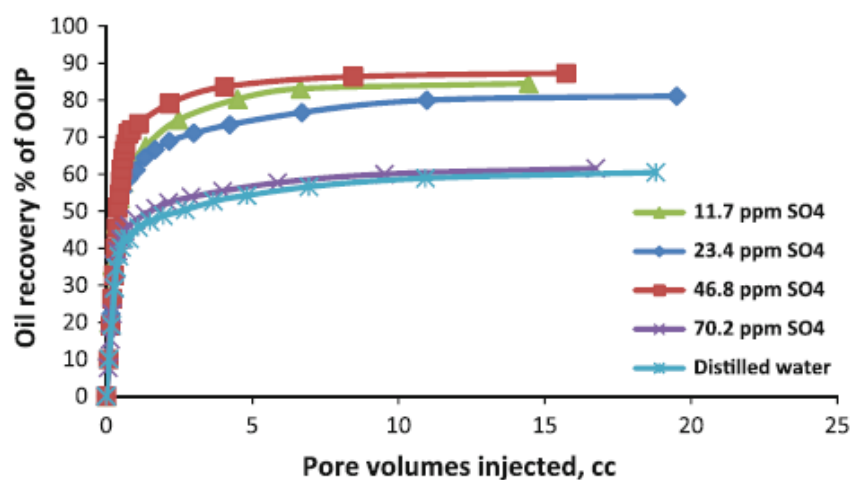


Fonte: Computer Modelling Group (2019).

Al-Attar et al. (2013) realizaram testes de escoamento em testemunhos de rocha carbonática do campo de Bu Hasa, nos Emirados Árabes Unidos. As amostras utilizadas foram muito semelhantes às utilizadas neste trabalho em termos de dimensões e porosidade, diferindo bastante, todavia, em permeabilidade, com valor médio de 8,5 mD. Os autores alcançaram significativo aumento no fator de recuperação de 63% para 84,5% ao reduzir a salinidade da água de injeção de 197.357 ppm para 5.000 ppm, usando esta última salmoura para avaliar o efeito dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Foi observado que aumentar a concentração de Ca^{2+} prejudica a recuperação de óleo, ao passo que não há uma regra clara para a concentração de SO_4^{2-} , encontrada como ótima a 46,8 ppm, conforme ilustra a

Figura 18. Com base nesse trabalho, são utilizados como valores de interpolação para baixa e alta salinidade, respectivamente, 70 ppm e 23,6 ppm de SO_4^{2-} .

Figura 18- Resultados dos experimentos de *coreflooding* que serviram como base para a modelagem.



Fonte: Al-Attar et al. (2013).

Outras alternativas para a modelagem dos mecanismos de injeção de água de baixa salinidade no GEM, além da interpolação por SO_4^{2-} , são: interpolação simples com outros íons (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , dentre outros), interpolação por dissolução mineral e interpolação com troca iônica. Cabe ressaltar que existem diferentes métodos de modelagem, que são mais ou menos indicados conforme a disponibilidade de dados experimentais.

5.4. Modelo geoquímico

Foram considerados, inicialmente, para o modelo geoquímico, 11 componentes aquosos e 2 componentes minerais, calcita e dolomita. As reações químicas que atuam na alteração de molhabilidade estão relacionadas na Tabela 5. As proporções de calcita e dolomita consideradas, baseadas em amostras do LAG-12 classificadas pelo método de Rietveld, foram respectivamente 57% e 36%. Havia, ainda, na amostra, uma fração de 7% de quartzo, não adotada no modelo por não ser considerado um mineral relevante para o modelo de troca iônica em carbonatos.

Tabela 5 - Equações aquosas e minerais do modelo geoquímico

Reações aquosas
$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
$MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$
$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$
Reações minerais
$Calcita (CaCO_3) + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$
$Dolomita (CaMg(CO_3)_2) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Mg^{2+}$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para servir como base de comparação entre as diferentes composições de água injetadas, foi primeiro simulada uma injeção de água do mar a 65 °C. A Figura 19 ilustra o deslocamento de óleo ao longo da injeção. A queda de pressão ao longo da injeção de água está ilustrada na Figura 20. O experimento de *coreflooding* é modelado de modo a se reproduzir condições próximas à de reservatório.

Figura 19 – Vista aérea sequência da injeção de água do mar no plugue carbonático

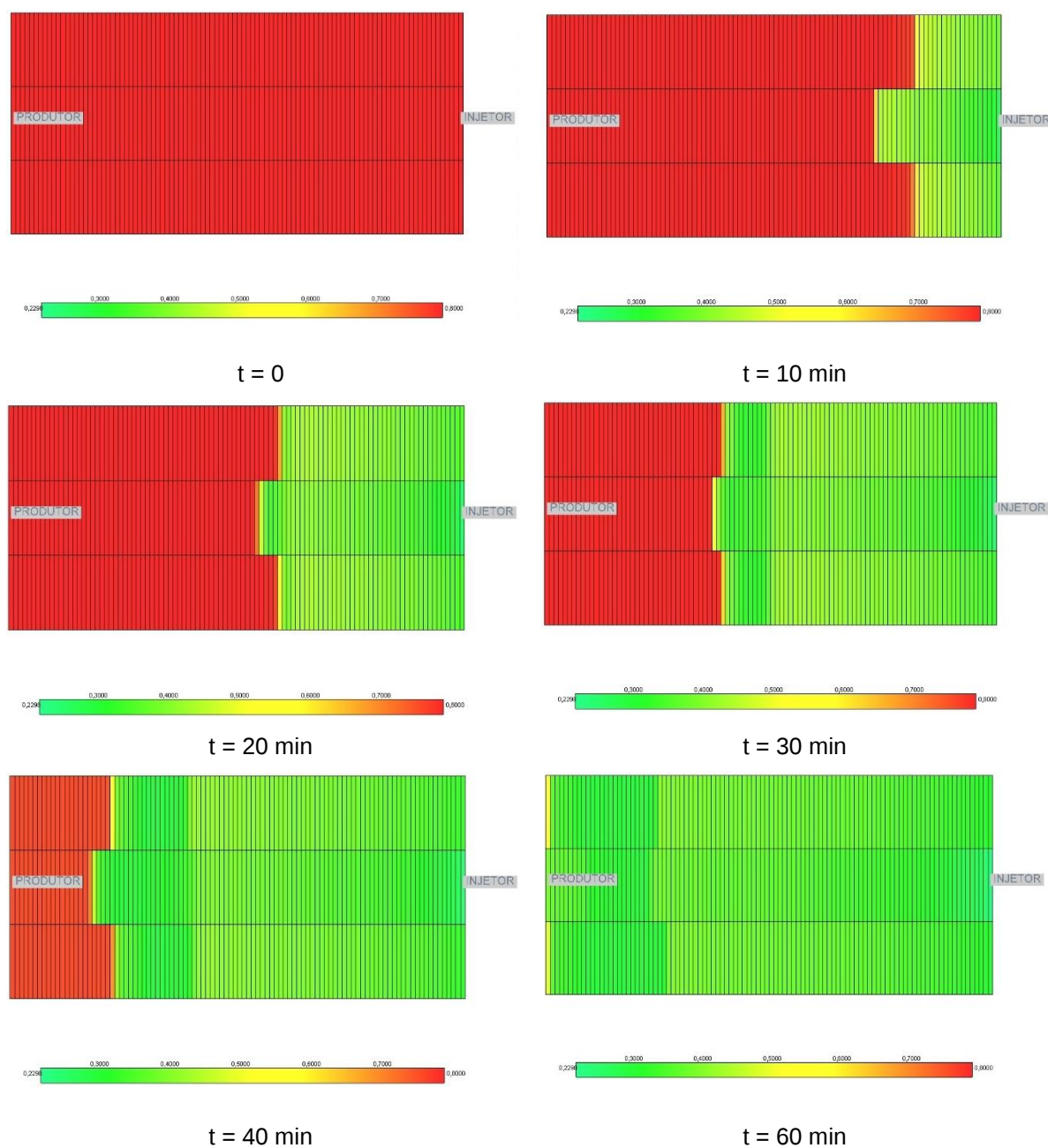
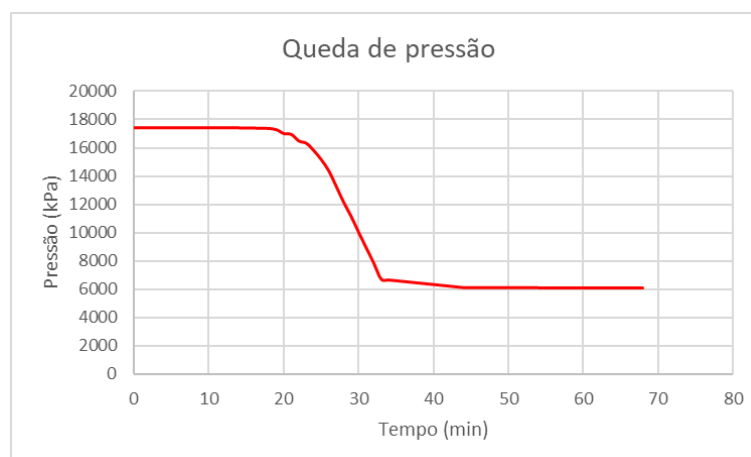
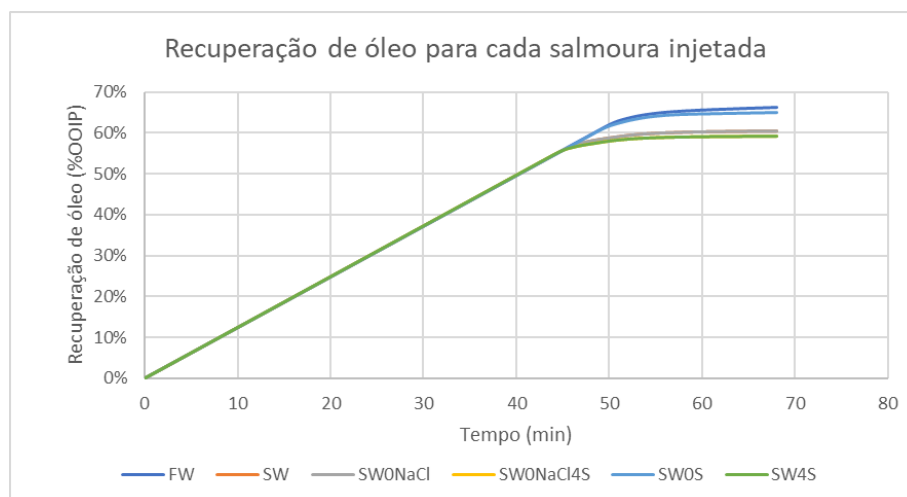


Figura 20 - Queda de pressão ao longo do *coreflooding*

A Figura 21 ilustra as curvas de recuperação para cada uma das salmouras testadas. O fluxo para todos os casos ocorreu de forma muito semelhante, variando sobretudo no fator de recuperação atingido. Nesse teste, realizando todos a temperaturas de 65°C, revelou-se mais eficiente em termos de recuperação a injeção da água de formação (FW) e a água do mar dessulfatada (SW0S).

Figura 21 - Recuperação de óleo para salmouras testadas**Tabela 6** - Fator de recuperação das salmouras testadas a 65 °C

Água	Fator de recuperação
FW	66,24%
SW0S	65,09%
SW	60,52%
SW0NaCl	60,51%
SW4S	59,13%
SW0NaCl4S	59,12%

Este resultado indica que, nas condições desse modelo, o íon SO_4^{2-} causa um impacto muito mais relevante no fator de recuperação do que a salinidade total da água. O par de águas SW e SW0NaCl, assim como SW4S e SW0NaCl4S, em que apenas variam entre si a concentração de SO_4^{2-} , alcançaram praticamente os mesmos fatores de recuperação. A diferença entre o maior e o menor fator foi de 7,12%, que pode atribuído aos efeitos da água de salinidade projetada. A água dessulfatada SW0S é geralmente utilizada como água de injeção para prevenir formação de H_2S e problemas de incrustação e, assim como nos experimentos de embebição espontânea de Lima (2016), demonstrou-se ser uma água suficientemente boa para injeção em reservatórios carbonáticos. Além disso, dentre as águas testadas, é a que possui menor TDS. Em comum entre a SW0S e a FW estão as menores concentrações de SO_4^{2-} . Autores como Zeinijahromi et al. (2015) relataram não ter observado diferenças entre a injeção de água da formação e água de baixa salinidade. Já o fato de os melhores resultados terem sido obtidos para valores baixos de concentração de sulfato pode ser atribuído a um viés da modelagem da injeção de água de baixa salinidade, baseada em um experimento em que as concentrações de sulfato foram duas ordens de grandeza menor que a concentração da água do mar.

Para investigar os efeitos da temperatura no modelo de troca iônica, o ensaio foi repetido a 100 °C e 120 °C. Os resultados podem ser observados nas Tabela 7 e Tabela 8 a seguir.

Tabela 7 - Fator de recuperação das salmouras testadas a 100 °C

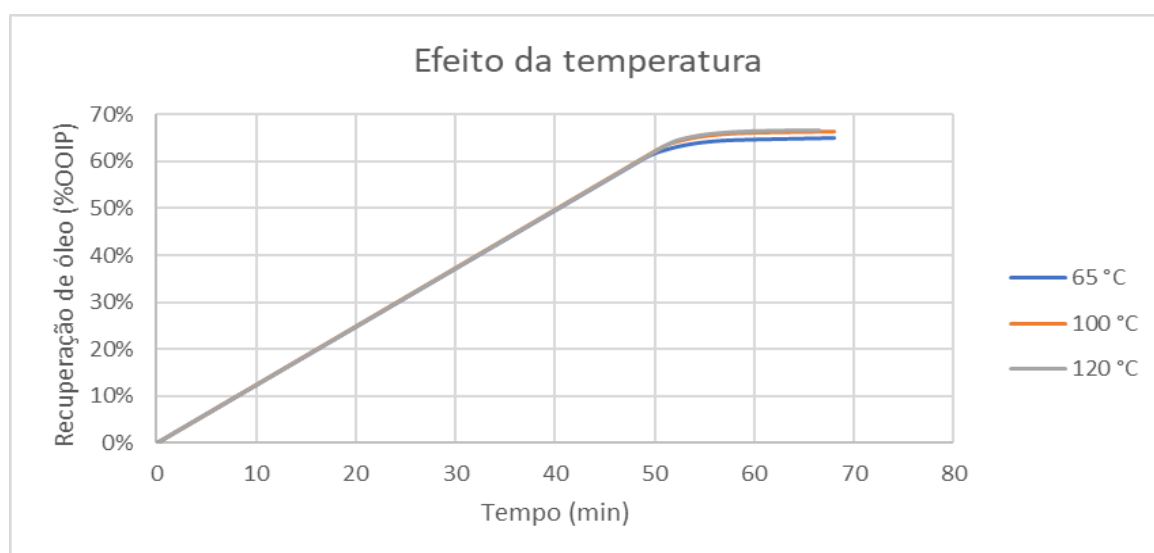
Água	Fator de recuperação	Incremento em relação a caso base
FW	66,59%	0,35%
SW0S	66,24%	1,15%
SW	61,35%	0,83%
SW0NaCl	61,06%	0,55%
SW4S	59,81%	0,68%
SW0NaCl4S	59,71%	0,59%

Tabela 8 - Fator de recuperação das salmouras testadas a 120 °C

Água	Fator de recuperação	Incremento em relação a caso base
FW	66,47%	0,23%
SW0S	66,63%	1,54%
SW	61,47%	0,95%
SW0NaCl	61,45%	0,94%
SW4S	60,00%	0,87%
SW0NaCl4S	59,98%	0,86%

Para quase todas as águas, com exceção da água de formação, houve um leve incremento na produção de óleo. O principal acréscimo ocorreu ao passar a temperatura de 65 °C para 100 °C, ao passo que os resultados de 100 °C para 120 °C foram praticamente os mesmos. A variação total de 65 °C para 120 °C atingiu valores próximos a 1%. No modelo, os efeitos da temperatura são atribuídos às equações (22) e (23), que indicam que as taxas de reação aumentam conforme o aumento da temperatura. Temperaturas mais altas foram testadas, pois alguns autores acreditam que o fenômeno de mudança de molhabilidade só ocorre em temperaturas acima de 90 °C. É importante salientar que o aumento da temperatura causa redução na viscosidade do óleo e expansão térmica do fluido, o que também pode explicar um aumento no fator de recuperação. Ainda assim, os incrementos observados foram baixos, o que não corrobora com as melhores recuperações observadas na literatura. Esse baixo efeito da temperatura evidencia o fato de que, embora a temperatura exerça influência no modelo de troca iônica, a recuperação de óleo é governada pela concentração dos íons potenciais, que não foram variados neste teste. A Figura 22 ilustra os comportamentos da curva de produção em cada uma das temperaturas testadas.

Figura 22 - Comparação entre o efeito da temperatura na injeção da salmoura SW0S.

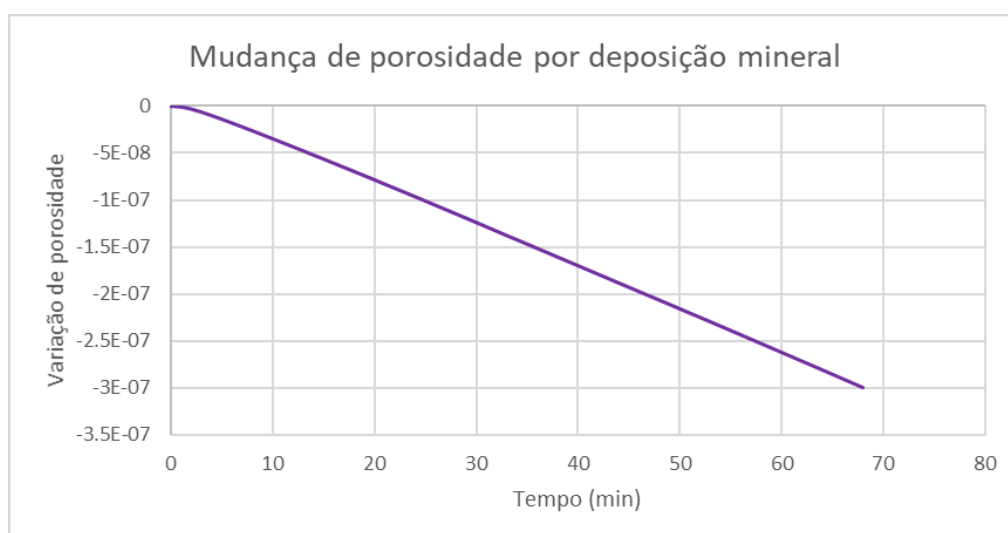


Como um meio de se atenuar o suposto viés do modelo de simulação embutido no software CMG™, foi realizada a injeção de salmoura variando apenas os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Utilizando o SO_4^{2-} como interpolador, não houve nenhuma recuperação adicional observada com as injeções das águas SW2Ca, SW05Ca, SW2Mg e SW05Mg,

indicando que apenas a concentração de sulfato causa impactos na recuperação de óleo. Decidiu-se utilizar, desse modo, o íon Ca^{2+} como interpolador. Os valores utilizados como interpoladores para alta e baixa salinidade foram 35.000 ppm e 5.000 ppm. Novamente, contudo, não foram observadas recuperações adicionais de óleo. Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} não se revelaram muito influentes na promoção de uma maior recuperação de óleo nessas condições.

A partir do caso de injeção de água dessulfatada a 65°C , que obteve maior fator de recuperação, decidiu-se aprofundar a análise acerca do modelo da troca iônica. Primeiro foi analisada a alteração na porosidade em razão da dissolução mineral. O resultado está na Figura 23 a seguir:

Figura 23 – Comparação entre a mudança de porosidade por deposição mineral no início e no fim do experimento.



A mudança de porosidade por deposição mineral foi da ordem de 10^{-7} , diferentemente de outros modelos apresentados na literatura, que obtiveram mudanças da ordem de 10^{-4} . Em todo caso, é possível dizer que deposição mineral não é a causa principal de aumento na recuperação de óleo, e que, nas condições de pressão, temperatura e salinidade testadas, a deposição mineral é irrisória. Possivelmente, em escala de campo, a mudança de porosidade teria um impacto maior. Ainda investigando as trocas iônicas que ocorrem durante a injeção de água, foi observado como a molalidade de cada um dos íons potenciais varia durante a simulação. A comparação dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras Figura 24, Figura 25 e Figura 26, respectivamente. Houve um decréscimo na concentração dos

íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e um aumento na de SO_4^{2-} , em relação à água de injeção. A redução da molalidade dos íons de cálcio e magnésio em relação à água de injeção podem ser explicadas pela precipitação de dolomita. O sulfato foi injetado à molalidade de 0,00124 mol/L, e a concentração estabilizou-se a concentrações bem menores, em torno de 0,0007 mol/L, indicando uma possível adsorção de sulfato na superfície da rocha, conforme o modelo de troca iônica.

Figura 24 - Molalidade de Ca^{2+} no início e fim da simulação da injeção de SW0S a 65 °C com interpolação por SO_4^{2-}

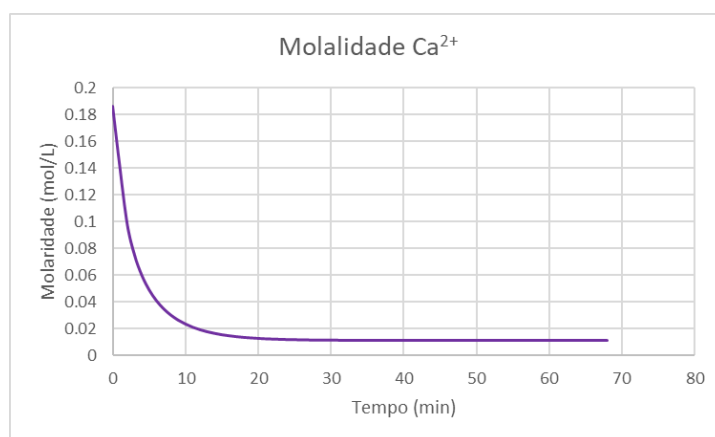


Figura 25 - Molalidade de Mg^{2+} no início e fim da simulação da injeção de SW0S a 65 °C com interpolação por SO_4^{2-}

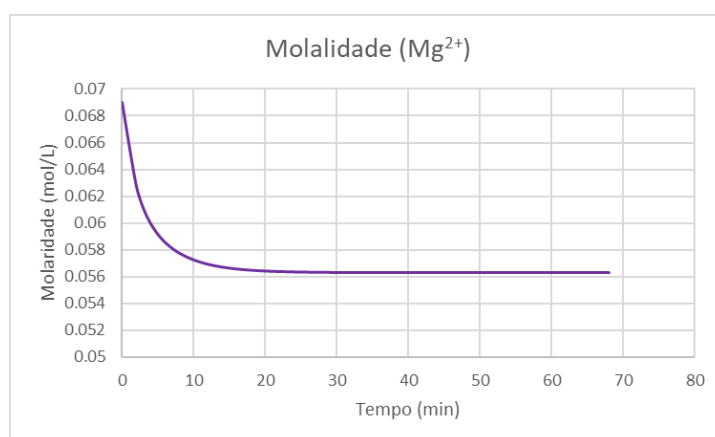
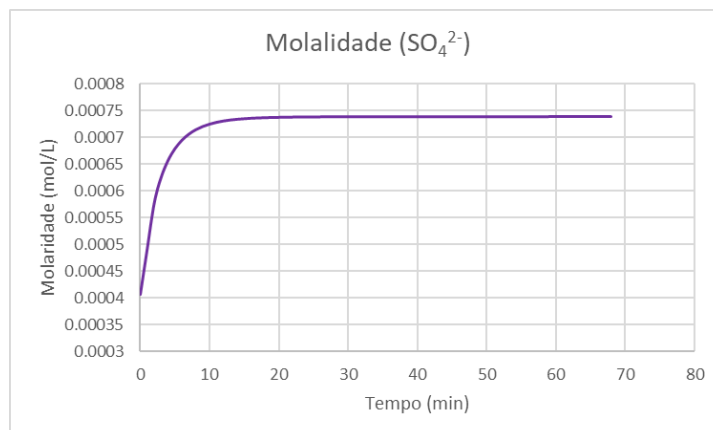


Figura 26 - Molaridade de SO_4^{2-} no início e fim da simulação da injeção de SW0S a 65 °C com interpolação por SO_4^{2-}



Como o mecanismo de interpolação por SO_4^{2-} não foi muito conclusivo acerca do papel do íon sulfato, decidiu-se alterar o modelo de simulação para alteração de molhabilidade por injeção de água de baixa salinidade utilizando a ligação $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ como interpolador. Para isso, foi acrescentado o elemento aquoso CH_3COO^- com concentração inicial admitida como 5.000 ppm. Foram ainda acrescentadas, às reações listadas na Tabela 5, as reações relacionadas na Tabela 9. O tempo de simulação foi configurado para 62 minutos. As curvas de recuperação de óleo estão apresentadas na Figura 27, e os fatores de recuperação listados na Tabela 10.

Tabela 9 - Equações adicionadas ao modelo geoquímico para interpolação por $\text{SO}_4 - \text{X}_2$

Reações aquosas
$\text{CaCH}_3\text{COO}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^+ + \text{Ca}^{2+}$
Reação de troca iônica
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COO} - \text{X} \leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4 - \text{X}_2$

Figura 27 - Curvas de recuperação de óleo para modelo de troca iônica utilizando $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ como interpolador

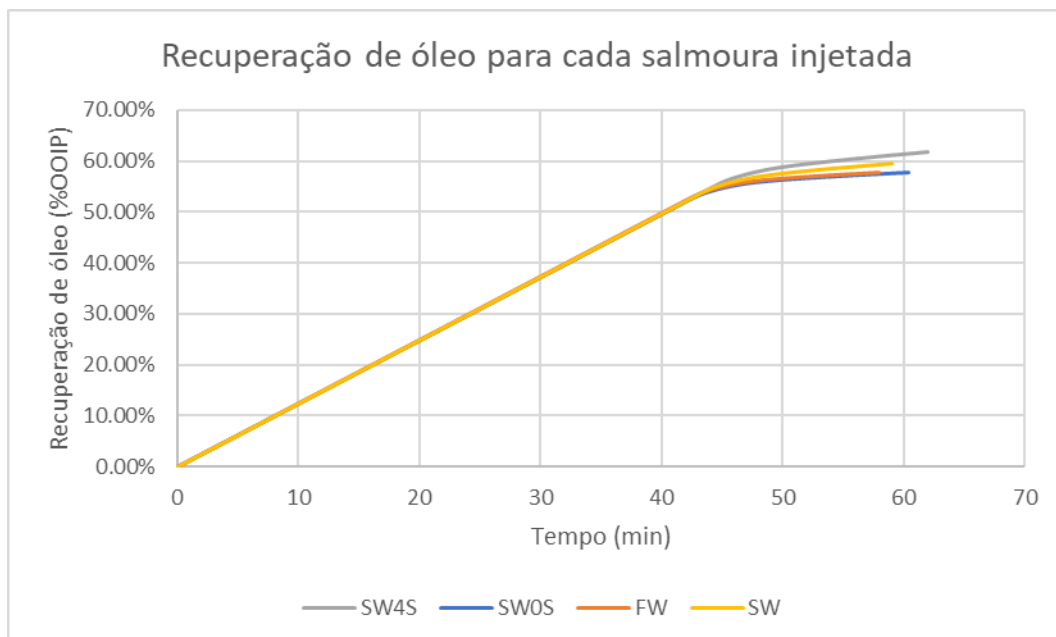
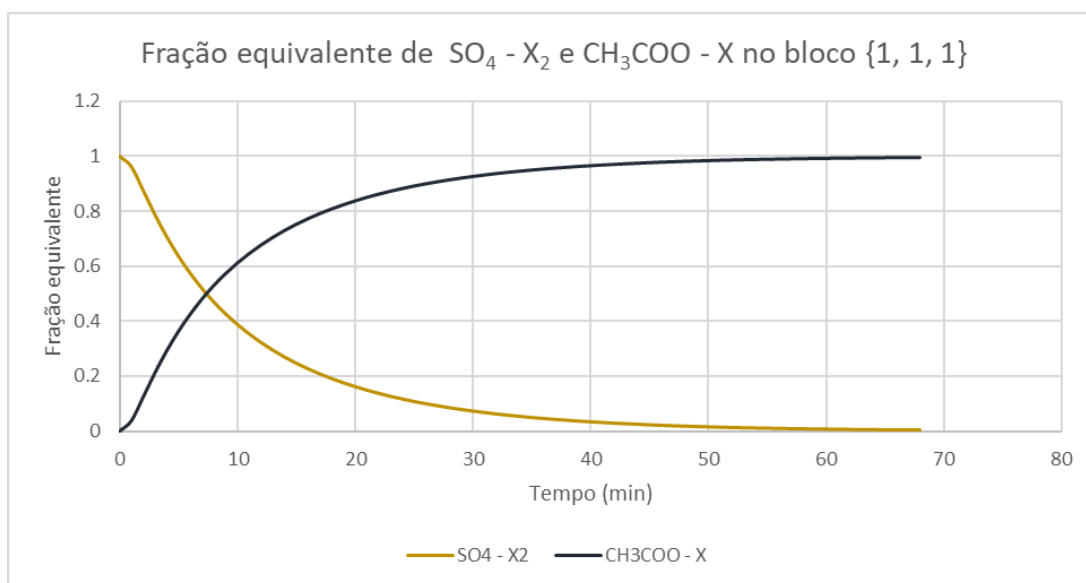
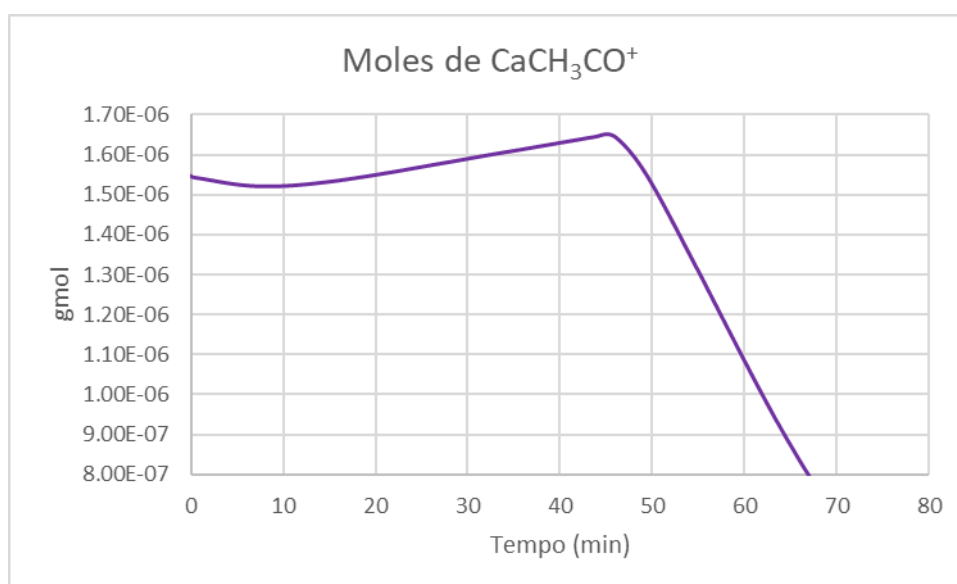


Tabela 10 - Fatores de recuperação para salmouras injetadas no modelo de troca iônica com interpolador $\text{SO}_4 - \text{X}_2$

Água	Fator de recuperação
SW4S	59,84%
SW	59,51%
SW0S	57,87%
FW	57,63%

Com o novo modelo testado, os resultados indicam uma relação direta entre a concentração do íon sulfato e a recuperação de óleo. A água do mar com quatro vezes a concentração de sulfato obteve fator de recuperação 1,97% maior do que a água do mar dessulfatada. Novamente, outros íons como Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} não revelaram ter muito impacto nessas curvas. A Figura 28 ilustra como as frações equivalentes ζ ($\text{SO}_4 - \text{X}_2$) e ζ ($\text{CH}_3\text{COO} - \text{X}$) variam ao longo do tempo conforme a injeção. Um aumento em ζ ($\text{CH}_3\text{COO} - \text{X}$) é acompanhado por um igual decréscimo em ζ ($\text{SO}_4 - \text{X}_2$), indicando que o sulfato está saindo da solução e se concentrando na superfície do carbonato, enquanto o íon carboxilato está deixando a superfície da rocha para formar complexos como $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$. É perceptível, ao se observar a Figura 29, o gradual aumento da quantidade de moles de $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ até a produção chegar ao seu pico por volta dos 45 minutos. Também por volta dos 45 minutos a reação de troca iônica entre $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ e $\text{CH}_3\text{COO} - \text{X}$ deixa de ocorrer.

Figura 28 - Fração equivalente de $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ e $\text{CH}_3\text{COO}-\text{X}$ no bloco {1, 1, 1}**Figura 29** - Quantidade de moles de CaCH_3CO^+ no plugue ao longo da injeção

Os trechos do código utilizado para modelagem da alteração de molhabilidade por injeção de água de baixa salinidade, utilizando interpolador de SO_4^{2-} e $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ podem ser encontrados nos Anexos A e B, respectivamente.

Com auxílio do *software* de otimização CMOSTTM, foi realizada a otimização da composição iônica para cada um dos casos. O algoritmo utilizado foi o DECE. Para o caso da interpolação por SO_4^{2-} , foram variadas a concentração de cada um dos íons potenciais (Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}), nos respectivos intervalos de dez vezes menor a dez vezes maior do que a composição da água do mar. Por questões de eficiência

computacional, para o segundo caso foi testado apenas a concentração do íon sulfato. Os resultados podem ser observados nas Figura 30 e Figura 31. As composições ótimas para cada um dos casos estão listadas na Tabela 11.

Figura 30 - Otimização da composição iônica para a modelagem utilizando SO_4^{2-} como interpolador

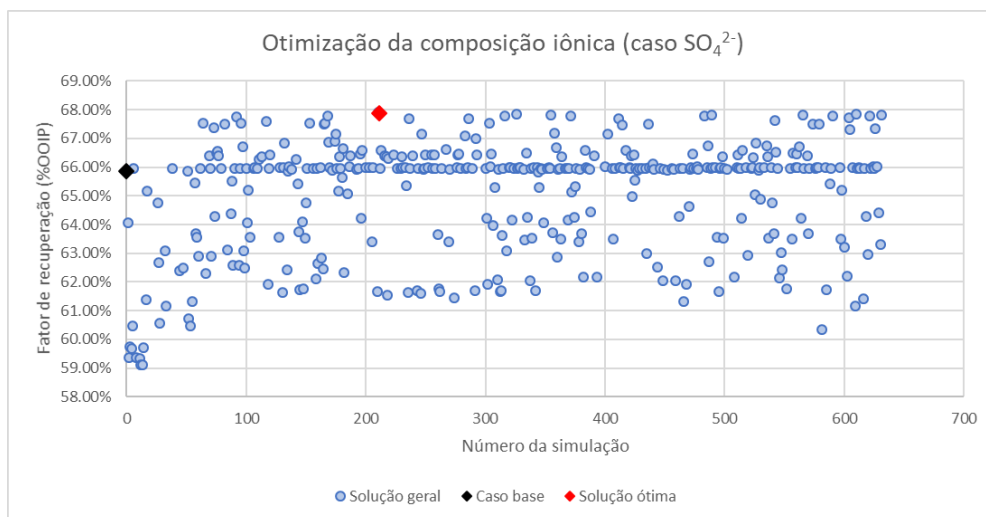


Figura 31 - Otimização da composição iônica para a modelagem utilizando $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ como interpolador

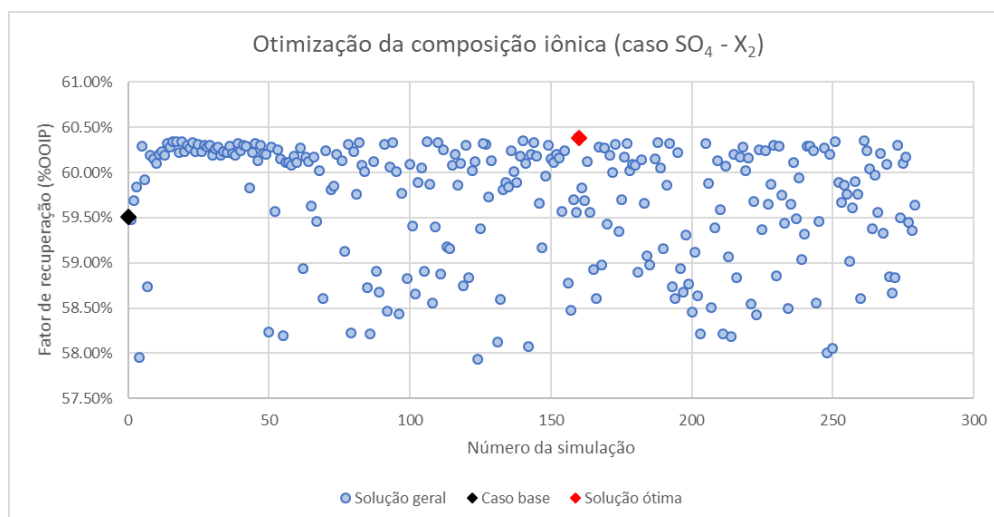
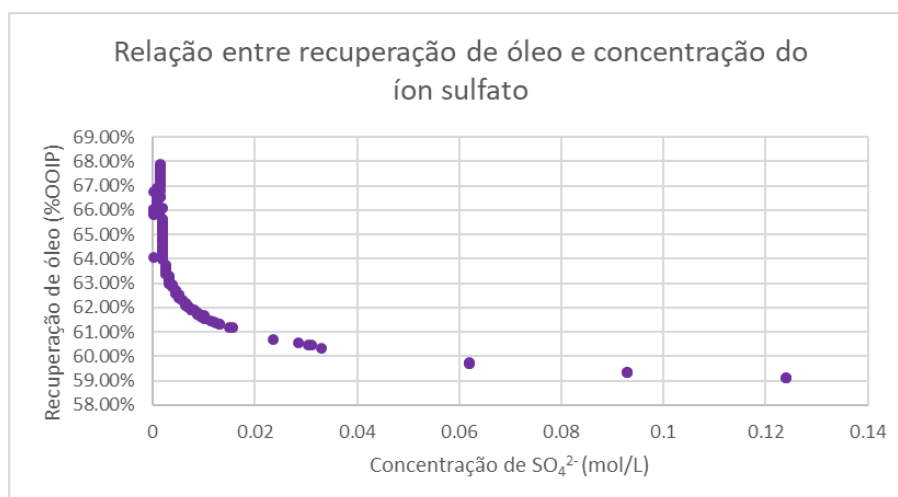
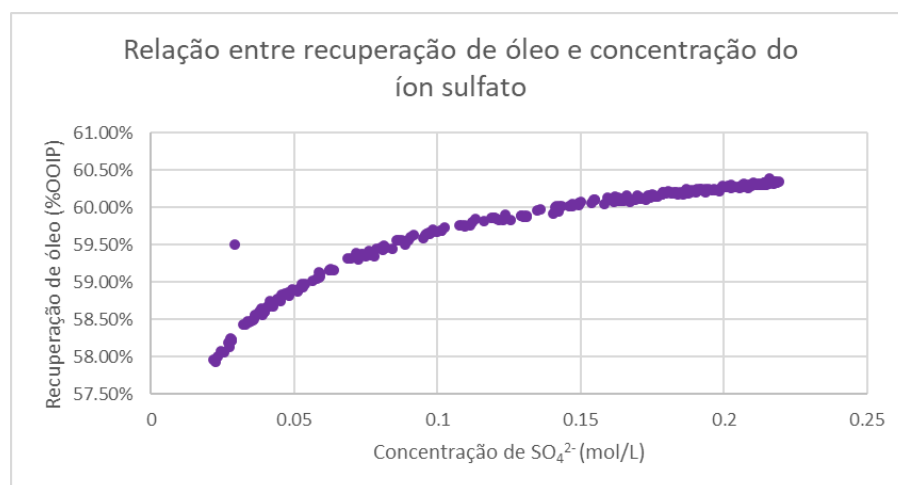


Tabela 11 - Composição iônica ótima para cada um dos casos.

Interpolação por SO ₄ ²⁻		
Íon potencial	Concentração	Recuperação de óleo
SO ₄ ²⁻	0,001362 mol/L (131 ppm)	67,88 %OOIP
Mg ²⁺	0,213332 mol/L (5.185 ppm)	
Ca ²⁺	0,04015 mol/L (1.609 ppm)	
Interpolação por SO ₄ – X ₂		
Íon potencial	Concentração	Recuperação de óleo
SO ₄ ²⁻	0,215803 mol/L (20.730 ppm)	60,39 %OOIP

Figura 32 - Relação entre recuperação de óleo e concentração do íon sulfato para interpolação por SO_4^{2-} .**Figura 33** - Relação entre recuperação de óleo e concentração do íon sulfato para interpolação por $\text{SO}_4 - \text{X}_2$.

Foram observados valores muito divergentes entre os dois métodos de modelagens estudados. O método por interpolação por SO_4^{2-} tem o fator de recuperação reduzido conforme se aumenta a concentração de sulfato, o que não é condizente com o modelo da troca iônica. Os valores de interpolação adotados mostraram ser muito dependentes de um caso e favorecer a recuperação para concentrações dentro dos valores de interpolação. A modelagem da troca iônica, por sua vez, mostrou correlação positiva entre a concentração de sulfato e a recuperação de óleo. O fator de recuperação, durante a recuperação, variou desde 58% a quase 60,5%. Os resultados da otimização indicaram, mais uma vez, que a concentração de outros íons não afeta diretamente a recuperação de óleo, tendo o sulfato um papel preponderante. Além disso, a otimização não forneceu aumentos significativos na recuperação de óleo em relação ao caso base de água do mar, indicando que a água do mar pode ser suficientemente boa para injeção.

Este trabalho forneceu um modelo para simular a injeção de água de baixa salinidade, estudar os efeitos de cada íon e otimizar a composição da água de injeção. Mais estudos, envolvendo análise econômica e comparando outros fluidos de injeção, são necessários para avaliar a real viabilidade de se adotar essa técnica em campos do Pré-Sal. Por fim, a modelagem dos mecanismos de alteração de molhabilidade neste trabalho possuem um certo grau de incerteza, dado que dados experimentais são essenciais para a escolha dos valores de interpolação. Um método adequado para se obter melhores resultados e validar um modelo de simulação seria, a partir de dados experimentais, realizar um ajuste de histórico para ajustar os valores de interpolação. Uma adequada escolha de parâmetros permite prever mudanças nas curvas de permeabilidade relativa, que, afinal, terá um grande impacto na recuperação de óleo.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho forneceu um amplo método para o desenvolvimento de um modelo de simulação que envolve alteração de molhabilidade por meio da injeção de água de baixa salinidade em um plugue de rocha carbonática do Pré-Sal. A modelagem geológica utilizou dados reais de amostras de campo, caracterizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP, e alguns outros dados sintéticos foram incorporados ao modelo. O modelo de simulação desenvolvido permite o estudo de alguns dos principais fenômenos atribuídos à alteração de molhabilidade por meio da injeção de água de baixa salinidade em carbonatos. As principais conclusões do trabalho estão listadas a seguir:

- A comunidade científica reconhece que a injeção de água de baixa salinidade é capaz de aumentar a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos;
- A explicação mais aceita como responsável por esse fenômeno é a alteração de molhabilidade. No entanto, existem diversas nuances que podem explicar essa alteração observada. O modelo mais discutido e aceito como principal é o de troca iônica;
- A simulação computacional é um método adequado e muito utilizado para se estudar a inversão de molhabilidade em carbonatos a partir da injeção de água de baixa salinidade;
- A modelagem da alteração de molhabilidade pode ajudar a entender a molhabilidade original do sistema, assim como prever as mudanças que acontecerão nas curvas de permeabilidade relativa;
- O modelo da troca iônica apresentou resultados esperados e coerentes com a literatura. Foi observado que a água do mar com concentração de sulfato aumentada em quatro vezes obteve fator de recuperação 1,97% maior do que a água do mar dessulfatada, mais comumente utilizada em operações marítimas. A modelagem por interpolação de SO_4^{2-} , por sua vez, obteve resultados não muito coerentes para as salinidades testadas;
- Foi observado que o íon sulfato, de fato, é o que possui maior influência na recuperação de óleo. Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} apresentaram impacto muito reduzido. Foi ainda possível observar que a dissolução mineral ocorre a uma taxa constante, mas é irrisória nas condições testadas, podendo ter maior

relevância na escala de campo. Também a temperatura não se mostrou muito relevante nessa modelagem, uma vez que o principal fator que direciona a recuperação de óleo é a concentração dos íons. Para simulações que envolvem efeitos da temperatura, sugere-se a utilização do pacote de simulação CMG-STARSTM;

- Pôde ser observada as reações de troca iônica a partir da análise temporal da concentração de cada um dos íons durante a injeção. Com isso, é possível observar qual das reações químicas incluídas no modelo estão ocorrendo com maior intensidade;
- Foi possível sugerir uma composição iônica otimizada para a água de injeção com auxílio do *software* de otimização CMOSTTM. Para o modelo de troca iônica, foi observado que as maiores recuperações de óleo estão correlacionadas com uma maior concentração de sulfato, indicando o papel vital deste íon para o sucesso do método.
- Como sugestão para melhorar o trabalho, poderia ser adicionado ao modelo dados experimentais de permeabilidade relativa e de composição do óleo. Além disso, um experimento de *coreflooding* poderia fornecer dados para ajuste de histórico e validação do modelo.

REFERÊNCIAS

AL-ATTAR, H. H., MAHMOUD, M. Y., ZEKRI, A. T., ALMEHAIDEB, R., GHANNAM, M. Low-salinity flooding in a selected carbonate reservoir: experimental approach. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 139–149, 2013.

AL-SHALABI, E.; SEPEHRNOORI, K.; DELSHAD, M. Mechanisms behind low salinity water injection in carbonate reservoirs. *Fuel*, v. 121, p. 11-19, 2014.

ADEGBITE, J.; AL-SHALABI, E.; GHOSH, B. **Geochemical modeling of engineered water injection effect on oil recovery from carbonate cores**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 170, p. 696-711, 2018.

AHR, Wayne M. **Geology of Carbonate Reservoirs** - The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks. 2. ed. Texas A&M University: John Wiley & Sons, Inc, 2008. 296 p.

ALHAMMADI, M.; MAHZARI, P.; SOHRABI, M. Fundamental investigation of underlying mechanisms behind improved oil recovery by low salinity water injection in carbonate rocks. **Fuel**, v. 220, n. January, p. 345–357, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.218.01.136>>.

AL-SOFI, A. M.; YOUSEF, A. A. Insight into Smart-Water Recovery Mechanism through Detailed History Matching of Coreflood Experiments. In: SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference, 2013, Abu Dabi.

AUSTAD, T., STRAND, S., HOGNESEN, E. J., ZHANG, P. Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, n. 3, 2005, Woodlands, Texas.

BAGCI, S.; KOK, M. V.; TURKSOY, U. Effect of brine composition on oil recovery by waterflooding. **Petroleum Science and Technology**, v. 19, n. 3–4, p. 359–372, 2001.

BERNARD, G. G. Effect of Floodwater Salinity on Recovery Of Oil from Cores Containing Clays. **SPE California Regional Meeting**, 1967. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/1725-MS>>.

CORREIA, M., HOHENDORFF, J., GASPAR, A. T. F. S., SCHIOZER, D. **UNISIM-II-D: Benchmark Case Proposal Based on a Carbonate Reservoir** **SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, Quito, Equador, Society of Petroleum Engineers, 2015.

COMPUTER MODELLING GROUP LTD. Disponível em: <<https://www.cmgl.ca>>. Acesso em: 13 jun. 2019.

DELANY, J.M., LUNDEEN, S.R. The Lawrence Livermore National Laboratory Thermodynamic Database. Lawrence Livermore National Laboratory Report. UCRL-21658, 1990.

GUPTA, R., SMITH, G. G., HU, L., WILLINGHAM, T., LO CASCIO, M., SHYEH, J. J., HARRIS, C. R. Enhanced waterflood for Middle East carbonate cores - Impact of injection water composition. **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**, n. 2010, p. 1–21, 2011.

HIORTH, A., CAHTLES, L.M., MADLAND, M.V. The Impact of Pore Water Chemistry on Carbonate Surface Charge and Oil Wettability. **Transp Porous Med**, EUA, v. 85, p. 1–21. 2010.

HALLENBECK, L. D., SYLTE, J. E., EBBS, D. J., THOMAS, L. K. **Implementation of the Ekofisk Field Waterflood**. SPE Formation Evaluation, EUA, v. 6, n. 03, p. 284-290, set. 1991.

JADHUNANDAN, P.P., MORROW, N.R. **Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude-Oil/Brine/Rock Systems**. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1991, Dallas. Proceedings... EUA: Society of Petroleum Engineers, n.1, 1995.

JENSEN, J. L., HINKLEY, D. V., LAKE, L. W. A Statistical Study of Reservoir Permeability: Distributions, Correlations, and Averages. **SPE Formation Evaluation**, [s. l.], v. 2, n. 04, p. 461–468, 1987.

JERAULD, G., LIN, C., WEBB, K. J. Modeling Low-Salinity Waterflooding. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 11, n. 06, p. 1000-1012, 2008.

KHARAKA, Y.K., GUNTER, W.D., AGGARWAL, P.K., PERKINS, E., DEBRAAL, J.D. SOLMINEQ.88: A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-rock Reactions. Report. **U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations**, Menlo Park, California, pp. 88–4227, 1989.

LAGER, A.; WEBB, K. J.; BLACK, C. J. J. Impact of Brine Chemistry on Oil Recovery. **EAGE - European Symposium on Improved Oil Recovery**, n. 14, 2007, Cairo.

LAGER, A.; WEBB, K. J.; BLACK, C. J. J, SINGLETON, M, SORBIE, K. S. **Low salinity oil recovery - An experimental investigation**. *Petrophysics*, 49(1), 28-35, 2006.

LIMA, M. M. B. **Efeito do íon sulfato na injeção de água de salinidade projetada em carbonatos**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, pp.197. 2016

MAHANI, H., KEYA, A. L., BERG, S., NASRALLA, R. Electrokinetics of Carbonate/Brine Interface in Low-Salinity Waterflooding: Effect of Brine Salinity, Composition, Rock Type, and pH on ζ -Potential and a Surface-Complexation Model. **SPE Journal**, [s. l.], v. 22, n. 01, p. 53–68, 2017.

REEDER, R. J. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. *Reviews in Mineralogy*, Vol. 11, Mineralogical Society of America, 394 pp, 1983.

SKOREYKO, F., KUMAR, A. **Mechanistic Modelling of Low Salinity Water Injection (LSWI)**. Clastics and Carbonates using GEM. In: CMG Webinar, 2017. Disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=q50VSq6Oyo0>> Acesso em: 30 abr. 2019

STRAND, S., HOGNESEN, E. J., AUSTAD, T. **Wettability Alteration of Carbonates: Effect of Potential Determining Ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and Temperature.** Colloid Surface A 275 (1–3): 1–10, 2006.

TANG, G., MORROW, N.R. **Influence of brine composition and fine migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery.** Journal of Petroleum Science and Engineering, EUA, v. 24, p. 99-111, 1999.

TIAB, D., DONALDSON, E. **Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties.** Hoboken: Elsevier Engineering Information Inc., 2004, 889 p.

WEBB, K. J., BLACK, C. J. J., EDMONDS, J. J. **Low Salinity Oil Recovery – The Role of Reservoir Condition Corefloods.** The International Symposium on Improved Oil Recovery, 2005.

YOUSEF, A, AL-SALEH, S., AL-KAABI, A. U., AL-JAWFI, M. S. **Laboratory Investigation of Novel Oil Recovery Method for Carbonate Reservoirs.** In: Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary, Canada, out. 2010

YOUSEF, A., AL-SALEH, S., AL-JAWFI, M. **New Recovery Method for Carbonate Reservoirs Tagged “Smart WaterFlooding.”** World Petroleum Congress., jan. 2011a.

YOUSEF, ALI A., AL-SALEH, SALAHAL-JAWFI, MOHAMMED SALEH. **Smart Water-Flooding for Carbonate Reservoirs: Salinity and Role of Ions.** SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, 2011b.

YOUSEF, A.A., LIU, J.S., BLANCHARD, G. W. **SmarWater Flooding: Industry's First Field Test in Carbonate Reservoirs.** In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2012, San Antonio. Proceedings... EUA: Society of Petroleum Engineers, 6 v., 4.971 p., 2012

ZEINIJAHRMI, A., AHMETGAREEV, V., BEDRIKOVETSKY, P. Case Study of 25 Years of Low Salinity Water Injection. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/176128-MS, 2015.

ZHANG, Y., SARMA, H. Improving Waterflood Recovery Efficiency in Carbonate Reservoirs through Salinity Variations and Ion Exchange: A Promising Low Cost Smart Water Flood Approach. In: ABU DHABI INTERNATIONAL PETROLEUM EXHIBITION AND CONFERENCE, 2012, Abu Dhabi. Proceedings... Oman: Society of Petroleum Engineers, 2012. 5 v., 3.966 p.

ZHANG, P., AUSTAD, T. **Wettaibility and Oil Recovery from Carbonates:** Effects of Temperature and Potential Determining Ions. Colloid Surface A 279 (1–3): 179–197, 2006a

ZHANG, P., TWEHEYO, M. T., AUSTAD, T. **Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk:** The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate. Energ. Fuel 20(5): 2056-2062, 2006b.

ANEXO A – Injeção de SW pelo modelo de interpolação por SO_4^{2-}

```

DER-CHEM-EQUIL NUMERICAL
DER-REACT-RATE NUMERICAL
ACTIVITY-MODEL B-DOT
SALINITY-CALC ON
RF_EXPONENT 3.0
RFCALC POWER
HENRY-MOD1-CO2
BIN-TDEP-CO2
GEOCHEM_V2
NC-AQUEOUS 11
COMPNAME-AQUEOUS
'H+' 'Ca++' 'SO4--' 'Mg++' 'Na+' 'Cl-' 'HCO3-' 'OH-' 'CaSO4' 'MgSO4' 'HSO4-'
MW-AQUEOUS
1.0079 40.08 96.0576 24.305 22.9898 35.453 61.0171 17.0073 136.138 120.363 97.0655
ION-SIZE-AQUEOUS
9 6 4 8 4 3 4.5 3.5 4 4 4
CHARGE-AQUEOUS
1 2 -2 2 1 -1 -1 -1 0 0 -1
NC-MINERAL 2
COMPNAME-MINERAL
'Calcite' 'Dolomite'
MW-MINERAL
100.089 184.403
MASSDENSITY-MINERAL
2709.95 2864.96
REACTION-CHEM 'CO2' + 'H2O' = 'H+' + 'HCO3-'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
-6.54924 0.00900174 -0.000102115 2.76188e-007 -3.56142e-010
REACTION-CHEM 'H+' + 'OH-' = 'H2O'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
14.9282 -0.0418762 0.000197367 -5.54951e-007 7.58109e-010
REACTION-CHEM 'CaSO4' = 'Ca++' + 'SO4--'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
-2.2673 -0.000966685 -7.21167e-005 4.52585e-007 -1.14535e-009
REACTION-CHEM 'MgSO4' = 'SO4--' + 'Mg++'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
-2.17055 -0.00148402 -4.6643e-005 2.61102e-007 -6.82724e-010
REACTION-CHEM 'HSO4-' = 'H+' + 'SO4--'

```

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

-1.71758 -0.00854912 -9.98314e-005 4.04202e-007 -7.6584e-010

REACTION-RATE-TST 'H+' + 'Calcite' = 'Ca++' + 'HCO3-'

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

2.06889 -0.0142668 -6.06096e-006 1.45921e-007 -4.18928e-010

REACTIVE-SURFACE-AREA 100

ACTIVATION-ENERGY 41870

LOG-TST-RATE-CONSTANT -8.8

REF-TEMP-RATE-CONST 25

REACTION-RATE-TST 2 'H+' + 'Dolomite' = 'Ca++' + 'Mg++' + 2 'HCO3-'

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

3.39441 -0.0355985 1.32613e-005 2.41057e-007 -8.14935e-010

REACTIVE-SURFACE-AREA 100

ACTIVATION-ENERGY 41870

LOG-TST-RATE-CONSTANT -8.8

REF-TEMP-RATE-CONST 25

COMPNAME-SAL 'Na+'

ANEXO B – Injeção de SW pelo modelo de interpolação por $\text{SO}_4 - \text{X}_2$

```

DER-CHEM-EQUIL NUMERICAL
DER-REACT-RATE NUMERICAL
ACTIVITY-MODEL B-DOT
SALINITY-CALC ON
RF_EXPONENT 3.0
RFCALC POWER
HENRY-MOD1-CO2
BIN-TDEP-CO2
GEOCHEM_V2
NC-AQUEOUS 12
COMPNAME-AQUEOUS
'H+' 'CH3COO-' 'Ca++' 'SO4--' 'Mg++' 'Na+' 'HCO3-' 'OH-' 'CaCH3CO*' 'CaSO4' 'MgSO4' 'HSO4-'
MW-AQUEOUS
1.0079 59.0445 40.08 96.0576 24.305 22.9898 61.0171 17.0073 99.1245 136.138 120.363 97.0655
ION-SIZE-AQUEOUS
9 4.5 6 4 8 4 4.5 3.5 4 4 4 4
CHARGE-AQUEOUS
1 -1 2 -2 2 1 -1 -1 1 0 0 -1
NC-MINERAL 2
COMPNAME-MINERAL
'Calcite' 'Dolomite'
MW-MINERAL
100.089 184.403
MASSDENSITY-MINERAL
2709.95 2864.96
REACTION-CHEM 'CO2' + 'H2O' = 'H+' + 'HCO3-'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
-6.54924 0.00900174 -0.000102115 2.76188e-007 -3.56142e-010
REACTION-CHEM 'H+' + 'OH-' = 'H2O'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
14.9282 -0.0418762 0.000197367 -5.54951e-007 7.58109e-010
REACTION-CHEM 'CaCH3CO*' = 'CH3COO-' + 'Ca++'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
1.40575 -0.00818671 -5.26125e-005 2.38632e-007 -4.34722e-010
REACTION-CHEM 'CaSO4' = 'Ca++' + 'SO4--'
LOG-CHEM-EQUIL-COEFS
-2.2673 -0.000966685 -7.21167e-005 4.52585e-007 -1.14535e-009
REACTION-CHEM 'MgSO4' = 'SO4--' + 'Mg++'

```

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

-2.17055 -0.00148402 -4.6643e-005 2.61102e-007 -6.82724e-010

REACTION-CHEM 'HSO4-' = 'H+' + 'SO4--'

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

-1.71758 -0.00854912 -9.98314e-005 4.04202e-007 -7.6584e-010

REACTION-RATE-TST 'H+' + 'Calcite' = 'Ca++' + 'HCO3-'

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

2.06889 -0.0142668 -6.06096e-006 1.45921e-007 -4.18928e-010

REACTIVE-SURFACE-AREA 100

ACTIVATION-ENERGY 41870

LOG-TST-RATE-CONSTANT -8.8

REF-TEMP-RATE-CONST 25

REACTION-RATE-TST 2 'H+' + 'Dolomite' = 'Ca++' + 'Mg++' + 2 'HCO3-'

LOG-CHEM-EQUIL-COEFS

3.39441 -0.0355985 1.32613e-005 2.41057e-007 -8.14935e-010

REACTIVE-SURFACE-AREA 100

ACTIVATION-ENERGY 41870

LOG-TST-RATE-CONSTANT -8.8

REF-TEMP-RATE-CONST 25

NC-IEX 2

COMPNAME-IEX

'SO4-X2' 'CH3COO-X'

AQIONS-IEX

'SO4--' 'CH3COO-'

REACTION-IEX 0.5 'SO4--' + 'CH3COO-X' = 'CH3COO-' + 0.5 'SO4-X2'

**Selectivity coefficients for ion-exchanger 1

SCOEFF-IEX

25 0.01

90 0.5

COMPNAME-SAL 'Na+'

ANEXO C – Artigo síntese

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número: 9017082 USP
30/10/2019

Data:



Estudo da alteração de molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de água calibrada

Thales Simão do Amaral Camargo

Orientador: Prof. Dr. Marcio Augusto Sampaio Pinto

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

Este trabalho visa estudar os principais mecanismos envolvidos no método de recuperação chamado injeção de água de baixa salinidade ou calibrada, assim como os impactos desse método na alteração de molhabilidade da rocha e na recuperação do óleo. Uma das explicações mais aceitas para a alteração de molhabilidade é o modelo da troca iônica, que alega ser o íon sulfato (SO_4^{2-}) da água de injeção adsorvido na superfície positivamente carregada do carbonato, deteriorando a ligação entre a componente negativa do óleo e a superfície da rocha. Os impactos da injeção de água calibrada em rochas carbonáticas foram estudados com auxílio do simulador de reservatórios CMG-GEMTM, onde o sistema de coreflooding foi reproduzido em um plugue de rocha. A modelagem utilizou dados reais de amostras de campo e alguns outros dados sintéticos foram incorporados ao modelo. Foi observado que o íon sulfato é o que possui maior influência na recuperação de óleo e a modelagem da troca iônica indicou que quanto maior a concentração de sulfato, maior a recuperação de óleo. A modelagem permitiu um estudo acerca das trocas iônicas e as simulações permitiram quantificar uma composição iônica otimizada para a água de injeção.

Abstract

This work aims to study the main mechanisms involved in the recovery method called low salinity or engineered water injection, as well as the impacts of this method on the rock wettability change and oil recovery. This method consists of injecting water in order to change the wettability of the rock from oil-wet to water-wet or at an intermediate level. One of the most accepted explanations for the wettability alteration is the ion exchange model, which states that the sulfate ion (SO_4^{2-}) of the injected brine will be adsorbed onto the positively charged carbonate surface, deteriorating the bond between the negative oil component and the rock surface. The impacts of calibrated water injection on carbonate rocks studies were carried out with the CMG-GEMTM reservoir simulator, in which the waterflooding system was reproduced in a core. The geological model relied on real data from field samples and some other synthetic data were embedded into the model. It was observed that sulfate ion has the greatest influence on oil recovery and the ion exchange modeling indicated that the higher the sulfate concentration, the higher the oil recovery. The modeling allowed a study about the ion exchange and

the simulations allowed to quantify an ionic composition optimized for the injection brine.

1. Introdução

Por sua natureza complexa, a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos é muito desafiadora. A maioria dos reservatórios é composta por blocos fraturados microporosos, de alta porosidade, mas baixa permeabilidade. A molhabilidade das rochas, por sua vez, varia de neutra à preferencial ao óleo, causando uma alta pressão capilar negativa que tende a segurar o óleo no reservatório. Por esse motivo, apesar da abundância em volume de óleo, reservatórios carbonáticos costumam atingir baixos fatores de recuperação. Nesse cenário problemático, uma das técnicas utilizadas para melhorar a recuperação de óleo é alterar a molhabilidade do reservatório para preferencial à água, por meio da injeção de água calibrada ou de baixa salinidade.

A técnica de injeção de água de baixa salinidade foi introduzida pela primeira vez por Bernard (1967), que observou um aumento na recuperação de óleo a partir da injeção de água de baixa salinidade em testemunhos de arenito com presença de argila. Por algum tempo, o efeito da água de baixa salinidade não foi muito investigado em carbonatos, em contraste com as rochas areníticas, já que a mudança da molhabilidade observada era relacionada à presença de argilas, não sendo este o caso de rochas carbonáticas (AL-SHALABI et al., 2014). O interesse científico no tópico foi estimulado pela observação histórica de Hallenbeck et al. (1991), em que uma inesperada alta recuperação de óleo ocorreu depois da injeção de água do mar em reservatórios de *chalk* naturalmente fraturados no Mar do Norte. Baseado nessa observação, o Prof. Dr. Tor Austad da Universidade de Stavanger (Noruega), conduziu uma série de pesquisas em laboratório com amostras análogas aos reservatórios do chalk (rochas calcárias) do Mar do Norte. Austad e outros pesquisadores identificaram que o efeito da água do mar na molhabilidade do reservatório pode ser atribuído ao tipo e concentração relativa dos chamados PDI (sigla inglesa para íons potenciais), como Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} (AUSTAD et al. 2005; ZHANG et al., 2006a, 2006b; STRAND et al. 2006).

Mais precisamente, os estudos da equipe do Prof. Austad sugeriram que ocorre uma alteração nas cargas na superfície da rocha *chalk* pela adsorção de SO_4^{2-} com co-adsorção de Ca^{2+} , e substituição do Ca^{2+} por Mg^{2+} na superfície da rocha em razão do aumento na reatividade iônica em elevadas temperaturas. Durante a embebição de água do mar na rocha *chalk*, foi proposto que o íon sulfato (SO_4^{2-}) foi adsorvido na superfície positivamente carregada de *chalk*. Por conseguinte, a ligação entre a componente negativa do óleo e a superfície da rocha se deteriora. Por causa da diminuição da carga superficial positiva, mais íons Ca^{2+} podem se ligar à superfície da rocha, permitindo o desprendimento da componente negativa do óleo. Esse processo está esquematizado na Figura 34.

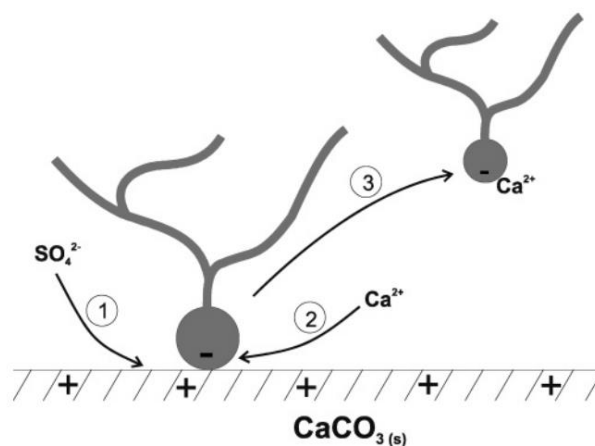


Figura 34- mecanismo proposto para o modelo de troca iônica, retirado de (ZHANG, 2006b)

Al-Shalabi et al. (2014) utilizaram a simulação computacional investigar os mecanismos por trás da injeção de água de baixa salinidade, baseados nos experimentos de *coreflooding* de Yousef et al.

(2010), em que foram realizados ciclos de injeção de água com diferentes diluições. Poucos modelos de simulação, contudo, existem na literatura, uma vez que muitos dos esforços da comunidade científica ao longo dos últimos anos se concentraram em provar a aplicabilidade do método. Jerauld et al. (2008) introduziram um dos modelos mais simples para prever os efeitos da injeção de água de baixa salinidade na recuperação do óleo em escala de campo, baseado em experimentos de *coreflooding* e testes de poço. Adgebite et al. (2018), por sua vez, foram um dos pioneiros no desenvolvimento de um modelo mais completo de simulação de *coreflooding* em carbonatos usando o CMG-GEM™.

2. Metodologia

O CMG-GEM™ conta com um módulo embutido para simulações envolvendo mecanismos de LSW (*Low Salinity Waterflood*), incluindo reações de troca iônica, geoquímica e alterações de molhabilidade. Primeiro foi gerada uma malha para o modelo geológico representativa dos testemunhos estudados. Então foi incorporado ao modelo os dados reais de porosidade e permeabilidade. No modelo petrofísico foram incorporadas sobretudo as propriedades dos fluidos envolvidos no processo. O escoamento no plugue foi estudado a uma vazão de 0,1 cm³/min. Foi alocado um poço injetor em uma das extremidades do plugue, e um produtor na outra. As simulações foram executadas até que se chegasse a um patamar estável na curva de produção acumulada de óleo, o que se deu, para a maior parte dos casos, por volta de 1h de simulação.

O primeiro teste realizado foi a injeção de salmouras que variam basicamente na concentração de sulfato, de tal modo que qualquer incremento na recuperação de óleo deve ser causado pela atuação do íon SO₄²⁻. Também foi investigado o efeito de se reduzir a concentração dos íons Na⁺ e Cl⁻ como meios de se potencializar a ação do íon sulfato. Em seguida, foi feita uma análise semelhante para avaliação do efeito dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺, de onde espera-se obter um entendimento acerca do efeito individual de cada um dos íons na recuperação de óleo. Em seguida foi testado o efeito da temperatura, já que o sucesso dessa técnica é muitas vezes atribuído às elevadas temperaturas do reservatório. Foram feitas simulações a 65 °C (temperatura típica em reservatórios carbonáticos marítimos), 100 °C e 120 °C, que aumentam a reatividade dos íons potenciais. Por fim, este trabalho esperou sugerir, nas condições desse modelo, uma composição iônica otimizada para a água de injeção que se maximiza a recuperação de óleo no plugue. Para tal, foi utilizado o pacote de otimização CMOST™.

3. Estudo de caso

3.1. Modelagem do plugue

Foram fornecidos para este projeto amostras de rochas carbonáticas do Pré-Sal que serviram como base para a modelagem do plugue. O plugue foi representado por uma malha cartesiana tridimensional, cujas propriedades estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12 - Malha do modelo de plugue

Malha	100 x 3 x 10
Dimensões	6,9 cm x 3,38 cm x 3,38 cm
Volume da célula	0,0263 cm ³

Para simular as heterogeneidades das rochas carbonáticas, foi feita uma distribuição log-normal por camada da permeabilidade e normal para porosidade, que podem ser expressas em termos da média e desvio padrão das amostras. Os dados estão resumidos na Tabela 2. O plugue está ilustrado na Figura 35.

Tabela 13 - Modelo de heterogeneidade do plugue

Propriedade	Heterogeneidade
Permeabilidade em x (por camada)	Lognormal ($\mu=235,06$ mD; $\sigma=406,55$ mD)

Permeabilidade em y (por camada)	Igual permeabilidade em x
Permeabilidade em z (por camada)	10% da permeabilidade em x
Porosidade	Normal ($\mu=0,1564$; $\sigma=0,4760$)

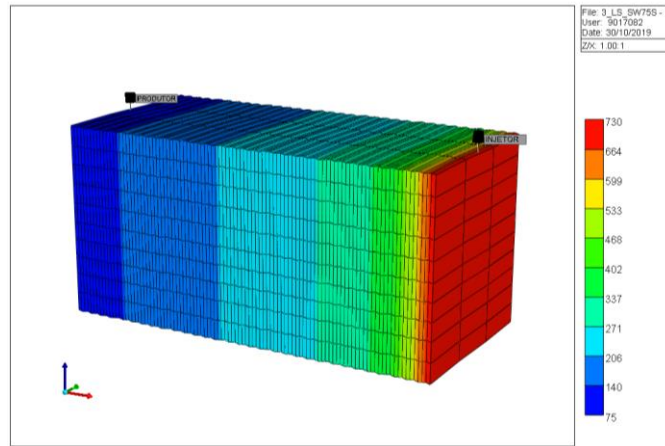


Figura 35 - Modelo do plugue ilustrando a distribuição de permeabilidade por camada

3.2. Modelo de fluidos

3.2.1. Dados do óleo

Foi considerado um modelo de óleo dividido em oito componentes, cuja proporção entre cada componente foi ajustada de modo a se obter um óleo com densidade e viscosidade típicas do óleo do Pré-Sal. As componentes, bem como suas proporções, estão ilustradas na Figura 36

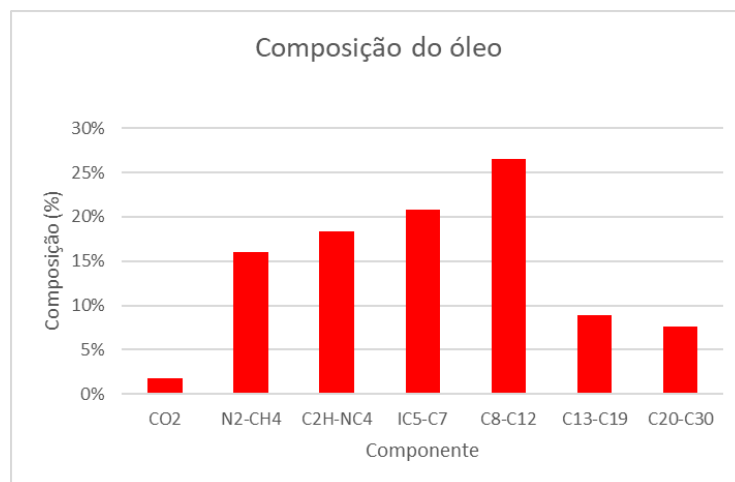


Figura 36 - Composição do óleo utilizado no modelo

3.2.2. Dados das salmouras

As salmouras foram adaptadas do trabalho de Lima (2016) e estão relacionadas na Tabela 14. FW significa água da formação, SW significa água do mar e as demais águas são variações da água do mar.

Tabela 14 - Dados das salmouras de injeção

Água	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	HCO ₃ ⁻	TSD
FW	68.980	1.674	7.410	127.467	39	18	209.046
SW	11.498	1.376	439	20.721	2.800	151	37.375
SW0NaCl	1.399	1.376	439	5.147	2.800	151	11.702
SW0S	11.498	1.376	439	20.721	119	151	34.694
SW4S	11.498	1.376	439	20.721	11.200	151	45.775
SW0NaCl4S	1.399	1.376	439	5.147	11.200	151	20.102

3.2.3. Modelo petrofísico

O modelo petrofísico foi adaptado do benchmark UNISIM-II, que envolve um modelo de simulação com tendências geológicas e dados da interação rocha/fluido com características dos reservatórios do Pré-Sal (Correia et al., 2015).

3.2.4. Modelo geoquímico

Foram considerados, inicialmente, para o modelo geoquímico, 12 componentes aquosos e 2 componentes minerais, calcita e dolomita. As reações químicas que atuam na alteração de molhabilidade estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Reações químicas do modelo geoquímico

Reações aquosas	Reações minerais	Reação de troca iônica
$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	$Calcita (CaCO_3) + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	$SO_4^{2-} + 2CH_3COO^- - X \leftrightarrow 2CH_3COO^- + SO_4 - X_2$
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$Dolomita (CaMg(CO_3)_2) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Mg^{2+}$	
$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$		
$MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$		
$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$		
$CaCH_3COO^+ \rightarrow CH_3COO^+ + Ca^{2+}$		

4. Resultados e discussões

A injeção de cada uma das salmouras testadas indicaram uma relação direta entre a concentração de sulfato e a recuperação de óleo. A água do mar com quatro vezes a concentração de sulfato (SW4S) obteve fator de recuperação 1,97% maior do que a água do mar dessulfatada (SW0S). Outros íons como Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺ e Mg²⁺ não revelaram ter muito impacto nessas curvas, de modo que apenas variações na concentração do íon sulfato foram capazes de alterar a curva de produção. As curvas obtidas estão ilustradas na Figura 5. A modelagem da LSW também mostrou não ser muito dependente da temperatura.

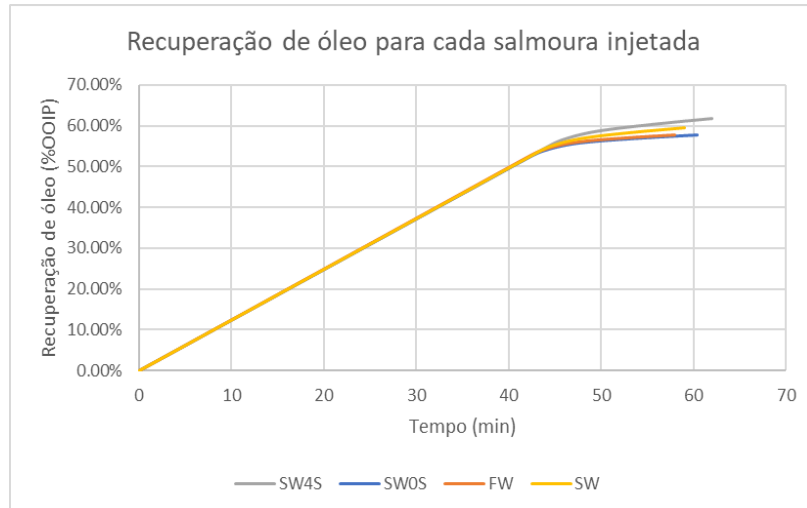


Figura 5 – Fatores de recuperação para salmouras injetadas no modelo de troca iônica

Em uma investigação mais profunda do modelo de troca iônica, foi feita uma análise temporal das frações equivalentes de ζ ($\text{SO}_4 - \text{X}_2$) e ζ ($\text{CH}_3\text{COO} - \text{X}$), ilustrada na Figura 6a. Um aumento em ζ ($\text{CH}_3\text{COO} - \text{X}$) é acompanhado por um igual decréscimo em ζ ($\text{SO}_4 - \text{X}_2$), indicando que o sulfato está saindo da solução e se concentrando na superfície do carbonato, enquanto o íon carboxilato está deixando a superfície da rocha para formar complexos como $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$. É perceptível, ao se observar a Figura 6b, o gradual aumento da quantidade de moles de $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ até a produção chegar ao seu pico por volta dos 45 minutos. Também por volta dos 45 minutos a reação de troca iônica entre $\text{SO}_4 - \text{X}_2$ e $\text{CH}_3\text{COO} - \text{X}$ deixa de ocorrer.

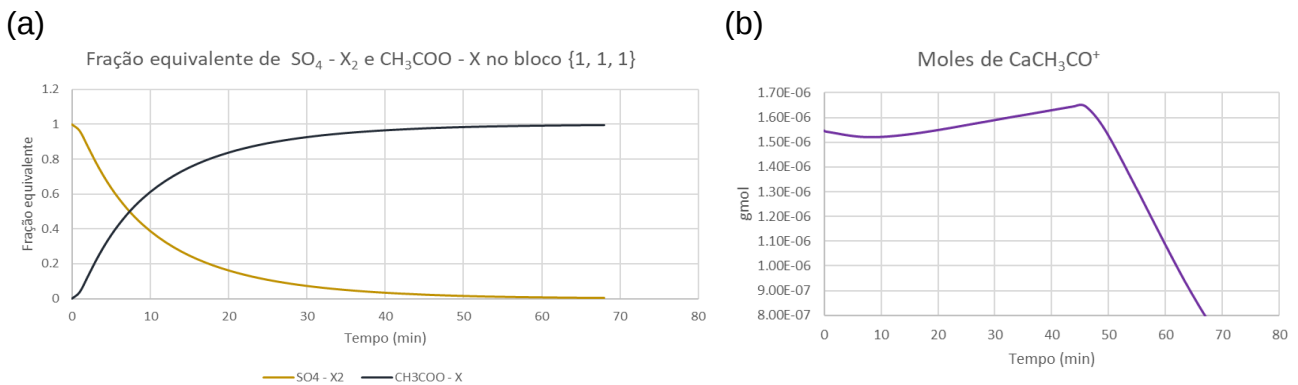


Figura 6 – (a) Fração equivalente de $\text{SO}_4^{2-}\text{-X}_2$ e $\text{CH}_3\text{COO-X}$ no bloco {1, 1, 1} da malha; (b) Quantidade de moles de CaCH_3CO^+ no plugue ao longo da injeção

Por fim, com o auxílio do *software* de otimização CMOST™, foi realizada a otimização da composição iônica da água de injeção. Variando a concentração de sulfato, foram gerados uma série de resultados, plotados no gráfico da Figura 7. A concentração ótima de sulfato encontrada foi de 0,2158 mol/L. A Figura 8 ilustra como a recuperação de óleo está diretamente relacionada com a concentração de íon sulfato na água de injeção.

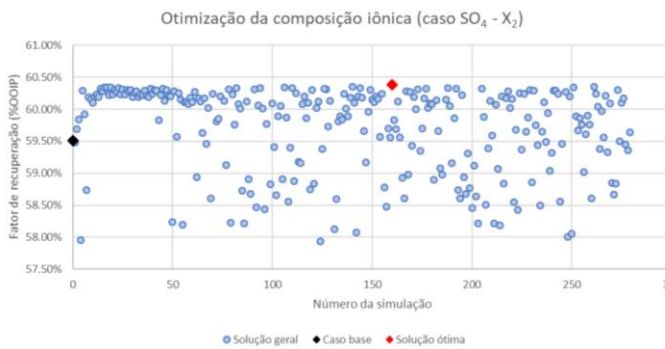


Figura 7 - Otimização da composição iônica da água de injeção

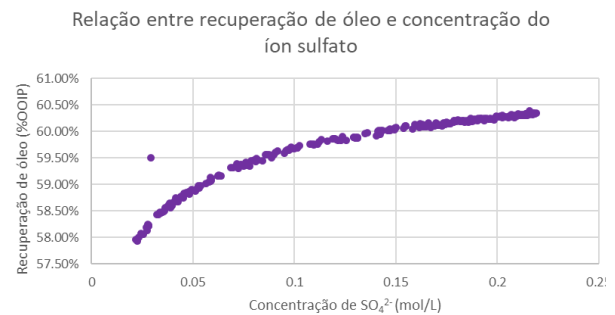


Figura 8 - Relação entre a concentração do íon sulfato e a recuperação de óleo

5. Conclusões

Este trabalho forneceu um amplo método para o desenvolvimento de um modelo de simulação que envolve alteração de molhabilidade por meio da injeção de água de baixa salinidade em um plugue de rocha carbonática do Pré-Sal. O modelo de simulação desenvolvido permitiu o estudo de alguns dos principais fenômenos atribuídos à alteração de molhabilidade por meio da injeção de água de baixa salinidade em carbonatos. Foi observado que aumentar a concentração do íon sulfato nas águas comumente usadas para injeção em reservatórios pode aumentar o fator de recuperação em cerca de 2%, e a simulação computacional permitiu estimar a composição iônica otimizada da água de injeção.

6. Referências

- ADEGBITE, J.; AL-SHALABI, E.; GHOSH, B. **Geochemical modeling of engineered water injection effect on oil recovery from carbonate cores**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 170, p. 696-711, 2018.
- AL-SHALABI, E.; SEPEHRNOORI, K.; DELSHAD, M. Mechanisms behind low salinity water injection in carbonate reservoirs. Fuel, v. 121, p. 11-19, 2014.
- AUSTAD, T., STRAND, S., HOGNESEN, E. J., ZHANG, P. Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, n. 3, 2005, Woodlands, Texas.
- BERNARD, G. G. Effect of Floodwater Salinity on Recovery Of Oil from Cores Con-taining Clays. SPE California Regional Meeting, 1967. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/1725-MS>>.
- CORREIA, M., HOHENDORFF, J., GASPAR, A. T. F. S., SCHIOZER, D. UNISIM-II-D: Benchmark Case Proposal Based on a Carbonate Reservoir **SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, Quito, Equador, Society of Petroleum Engineers, 2015.
- HALLENBECK, L. D., SYLTE, J. E., EBBS, D. J., THOMAS, L. K. **Implementation of the Ekofisk Field Waterflood**. SPE Formation Evaluation, EUA, v. 6, n. 03, p. 284-290, set. 1991.
- JERAULD, G., LIN, C., WEBB, K. J. Modeling Low-Salinity Waterflooding. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, v. 11, n. 06, p. 1000-1012, 2008.
- LIMA, M. M. B. **Efeito do íon sulfato na injeção de água de salinidade projetada em carbonatos**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, pp.197. 2016
- STRAND, S., HOGNESEN, E. J., AUSTAD, T. Wettability Alteration of Carbonates: Effect of Potential Determining Ions (Ca²⁺ and SO₄²⁻) and Temperature. Colloid Surface A 275 (1-3): 1-10, 2006.
- YOUSEF, A., AL-SALEH, S., AL-KAABI, A. U., AL-JAWFI, M. S. **Laboratory Investigation of Novel Oil Recovery Method for Carbonate Reservoirs**. In: Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary, Canada, out. 2010
- ZHANG, P., AUSTAD, T. **Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions**. Colloid Surface A 279 (1-3): 179-197, 2006a
- ZHANG, P., TWEHEYO, M. T., AUSTAD, T. Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate. Energ. Fuel 20(5): 2056-2062, 2006b.