TRAPEAMENTO DE GÁS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Caroline Henrique Dias

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Paulo Couto
Maira da Costa de Oliveira
Lima Santo

Rio de Janeiro
Abril de 2023

TRAPEAMENTO DE GÁS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Caroline Henrique Dias

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientadores: Paulo Couto
Maira da Costa de Oliveira Lima Santo

Aprovada por: Prof. Felipe Arantes Furtado
Prof. José Agnelo Soares
Prof. Renato Machado Cotta
Prof. José Luis Drummond Alves
Dra. Elizabeth May Braga Dulley Pontedeiro

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
ABRIL DE 2023

Dias, Caroline Henrique

Trapeamento de gás em rochas carbonáticas/Caroline Henrique Dias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XIV, 71 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Paulo Couto

Maira da Costa de Oliveira Lima Santo

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Civil, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 60 – 69.

1. Conectividade. 2. Permeabilidade. 3. Coquinas. 4. RMN. 5. Microtomografia raio-X. I. Couto, Paulo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Dificuldades preparam pessoas
comuns para destinos
extraordinários. - C.S. Lewis

Agradecimentos

Desafio tão grande quanto escrever esta Tese, é utilizar apenas uma página para agradecer as pessoas que fizeram parte desta minha trajetória.

Inicio meus agradecimentos ao Senhor Deus, que através do seu tão grande amor, me sustentou e nunca me abandonou. Agradeço a Ele por ter colocado em meu caminho pessoas especiais que estiveram ao meu lado durante esta pesquisa.

Realço a insubstituível importância dos meus pais nessa e em qualquer conquista que eu venha a ter em minha vida. Painha e Mainha, agradeço hoje e sempre por todo amor que me dedicaram e por toda educação que me proporcionaram. Ao meu irmão Tito, o nosso amor é o elo que nos une e nos unirá para sempre.

Ao meu amado Guilherme Nazar, que tem compartilhado cada momento especial da minha vida e sempre me dá forças para seguir em frente. Agradeço o seu amor, paciência, compreensão e dedicação. Obrigada por cada palavra e gesto de apoio, sou grata por ter em minha vida alguém tão especial como você.

Aos meus orientadores, Paulo Couto e Maira Lima, pela paciência e por todo conhecimento compartilhado. Gostaria de agradecer a banca por aceitar o convite para avaliar e contribuir com suas sugestões.

Gostaria de agradecer Betty May e Rien. Obrigada por todo suporte, por generosamente me ajudarem sempre que precisei. Betty, suas palavras de apoio e consolo me ajudaram nos momentos mais difíceis dessa trajetória, você me fez acreditar que era possível continuar a caminhada.

Gostaria de agradecer a Adriano Dias, Andrew Goulart, Anaximandro Souza, Heitor Leite, Heitor Camargo, Eddy Ruidiaz e toda equipe LRAP. Obrigado por tudo.

De forma especial agradeço a Carlos Cordeiro e Felipe Eler. Não tenho dúvidas que o Senhor os colocou em minha vida para fazer total diferença nela. Obrigada pelos conselhos, ensinamentos e puxões de orelha. Esse sonho não seria possível sem vocês e por isso dedico este trabalho aos dois.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil e Shell. Agradeço pelo apoio financeiro e, principalmente pelo interesse nesse estudo.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

TRAPEAMENTO DE GÁS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Caroline Henrique Dias

Abril/2023

Orientadores: Paulo Couto
Maira da Costa de Oliveira Lima Santo

Programa: Engenharia Civil

Gás trapeado é um dos fatores que afeta as propriedades hidráulicas dos reservatórios de petróleo, incluindo reservas recuperáveis de petróleo. Variações na quantidade de trapeado observadas em laboratório representam uma das principais incertezas nas reservas recuperáveis de campos de petróleo, tendo diferentes estudos experimentais e de simulação que visam avaliar o grau de trapeamento de gás e como ele é afetado por diferentes propriedades da rocha, visto sua importância tanto no cenário de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*-EOR) quanto na CCUS (*Carbon Capture, Use, and Storage*-). Embora encontre-se na literatura uma gama de trabalhos que caracterizam essa propriedade para rochas areníticas, o mesmo não é observado para rochas carbonáticas. Este trabalho tem por objetivo analisar a influência do meio poroso sobre a saturação do gás trapeado para rochas carbonáticas visto sua importância no pré-sal brasileiro. Técnicas como RMN (Ressonância Magnética Nuclear) e MICP (Porosimetria por Injeção de Mercúrio) foram utilizadas para caracterizar o perfil do meio poroso. Por fim, imagens de microtomografia 3D (microCT) foram utilizadas para a compreensão do espaço poroso no que diz respeito ao perfil macroporoso e a conectividade dos poros. Os resultados indicaram que, em rochas carbonáticas, o perfil dos poros exerce maior influência na capacidade de aprisionamento de gás em relação à conectividade dos poros, de forma que rochas com predominância de macroporos possuem maior capacidade de aprisionamento de gás, mesmo quando os macroporos estão bem interligados. Essas descobertas mostram que as características dos poros afetam muito os processos que regem o aprisionamento de gás em rochas carbonáticas e, indiretamente, as propriedades hidráulicas multifásicas e as reservas de óleo recuperáveis de reservatórios de rochas carbonáticas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

GAS TRAPPING IN CARBONATE ROCKS

Caroline Henrique Dias

April/2023

Advisors: Paulo Couto
Maira da Costa de Oliveira Lima Santo

Department: Civil Engineering

Trapped gas is a significant factor that impacts the hydraulic properties of oil reservoirs, including recoverable oil reserves. The degree of trapped gas in oil fields is a crucial aspect affecting the convergences of recoverable reserves, which has been evaluated in different experimental and simulation studies. These studies aim to assess the impact of trapped gas on different rock properties as it is crucial for both Enhanced Oil Recovery (EOR) and Capture, Use, and Storage of Carbon (CCUS) scenarios. Although there are various works in the literature characterizing this property for sandstone rocks, the same is not observed for carbonate rocks. The purpose of this work is to analyze the influence of porous medium on the saturation of trapped gas in carbonate rocks, given its importance in the Brazilian pre-salt. The techniques of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Mercury Injection Capillary Pressure (MICP) were used to characterize the porous medium profile. Furthermore, 3D microtomography (microCT) images were used to understand the macroporous profile and pore connectivity. The results indicate that in carbonate rocks, the pore profile has a more significant impact on the gas trapping capacity in comparison to the pore connectivity. Therefore, rocks with a predominance of macropores have a greater gas trapping capacity, even when the macropores are well interconnected. These findings demonstrate that pore characteristics have a significant role in gas trapping processes in carbonate rocks and affect the multiphase hydraulic properties and recoverable oil reserves of carbonate rock reservoirs.

Sumário

Lista de Figuras **x**

Lista de Tabelas **xiii**

Lista de Abreviaturas **xiv**

1 Introdução **1**

1.1 Objetivos 2

1.2 Organização da Tese 3

2 Conceitos Fundamentais **4**

2.1 Carbonatos 4

2.2 Porosidade (ϕ) 5

2.3 Permeabilidade (k) 6

2.4 Molhabilidade 8

2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 10

2.6 Pressão Capilar (P_c) 11

2.7 Número Capilar (N_c) 12

2.8 Porosimetria por Injeção de Mercúrio 13

2.9 Mecanismo de Trapeamento de Gás 13

3 Fundamentação Teórica **16**

3.1 Produção do Reservatório e Recuperação Avançada de Petróleo 16

3.1.1 Injeção de WAG 17

3.1.2 Captura, Estocagem e Utilização de CO_2 18

3.2 Histerese de Permeabilidade Relativa 20

3.3 Gás Trapeado 23

4 Metodologia **27**

4.1 Seleção de Amostras 27

4.2 Petrofísica de Rotina 28

4.3 Teste de Trapeamento de Gás 29

4.4 Ressonância Magnética Nuclear 31
4.5 Porosimetria por injeção de mercúrio 34
4.6 Microtomografia por Raios-X 35

5 Resultados **39**
5.1 Características petrofísicas das amostras 39
5.2 Análise dos resultados de S_{gt} 40
5.3 Análise da distribuição do tamanho de poro através de gráficos de distribuição T_2 46

6 Conclusões **58**
6.1 Trabalhos Futuros 59

Referências Bibliográficas **60**

A Petrofísica básica das amostras utilizadas **70**

Lista de Figuras

2.1 Curva típica de permeabilidade relativa água-óleo (extraído de LABOISSIÈRE [1]). 7
2.2 Desenho esquemático do experimento para a medição de permeabilidade de uma rocha (cilindro cinza) (extraído de AHR [2]). 7
2.3 Representação das forças de equilíbrio segundo a equação de Young (adaptado de ABDALLAH *et al.* [3]) 9
2.4 Típica curva de pressão capilar (modificada de AHMED [4]. 11
2.5 Número capilar em função das saturações da fase molhante e não molhante trapeado normalizadas (adaptado de GUO *et al.* [5]) 12
2.6 Trapeamento de uma fase não molhante (cinza escuro) por uma fase molhante (branca) por *snap-off* dentro de um meio poroso (cinza claro). (a) A fase molhante está conectada através de camadas em toda a superfície sólida. (b) As camadas molhadas incham à medida que a pressão capilar cai durante a embebição. (c) As camadas molhadas dentro da garganta incham até que a garganta se encha espontaneamente com a fase molhante, isolando e prendendo a fase não molhante no poro anterior. 15

3.1 Esquema ilustrativo de *fingers* presentes em um deslocamento bifásico gás (roxo)e óleo (vermelho) (modificado de CHRISTIE *et al.* [6]) . . . 17
3.2 Gráfico esquemático da contribuição no trapeamento de diferentes mecanismos de armazenamento com relação ao tempo e a segurança (adaptado de SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.* [7] 19
3.3 Integração CO_2 - EOR e armazenamento de CO_2 (modificado de Godec et al., 2013). 20
3.4 Avanço e recuo do ângulo de contato. Adaptado de Smith et al., (2014). 21
3.5 Procedimento do fenômeno de histerese durante drenagem (em vermelho) e embebição (em azul) (modificado de JUANES *et al.* [8]. . . 22
3.6 Efeito da saturação inicial na saturação residual para diferentes dados da literatura (extraído de PENTLAND [9]). 24

3.7 Efeito da porosidade na saturação de óleo residual para diferentes dados da literatura (retirado de KAZEMI *et al.* [10]). 26
3.8 Efeito da permeabilidade na saturação residual para diferentes dados da literatura (extraído de PENTLAND [9]). 26

4.1 Distribuição de amostras, por litologia, analisadas nesta pesquisa. . . 27
4.2 Seleção de amostras representativas para cada grupo de rochas carbonáticas analisadas. 28
4.3 Aparato experimental utilizado para ensaios de saturação de gás trapeado (S_{gt}). 30
4.4 Representação dos gráficos gerados a partir dos ensaios de S_{gt} , onde são destacados áreas que representam o regime de fluxo difusivo e convectivo. 31
4.5 Espectrômetro de baixo-campo da Oxford Instruments (Fonte [11]). . 33
4.6 Esquematização do experimento de MICP com gráfico resultante apresentando o diâmetro das gargantas de poros da amostra analisada. 34
4.7 Comparação entre as curvas de RMN e MICP para amostra de coquina. 35
4.8 Equipamento de Microtomografia de raios-X CoreTOm (Tescan/XRE). 36
4.9 Imagens de MicroCT da amostra MC20P2 com tamanho de voxel de 25: (A) Imagem em tons de cinza com poros em preto e a matriz da rocha em cinza; (B) Imagem em tons de cinza com os poros segmentados em azul. 37
4.10 *Skeleton* gerado a partir de imagens microtomográficas da amostra de coquina MC20P2. 38

5.1 Gráfico de permeabilidade versus porosidade para as 47 amostras de carbonatos analisadas. 39
5.2 Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras silurian dolomite. 41
5.3 Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de indiana limestone 41
5.4 Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de coquina. 42
5.5 Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de travertino. 42
5.6 Relação entre porosidade e S_{gt} difusivo para todas as amostras analisadas. 43
5.7 Relação entre permeabilidade e S_{gt} difusivo para todas as amostras analisadas. 44

5.8 Relação entre porosidade e S_{gt} convectivo para todas as amostras analisadas. 45
5.9 Relação entre permeabilidade e S_{gt} convectivo para todas as amostras analisadas. 45
5.10 Correlação entre o S_{gt} difusivo e convectivo, dados experimentais de S_{gt} são apresentados em laranja enquanto os dados obtidos por correlação em cinza. 46
5.11 Saturação de gás trapeado (S_{gt}) versus porosidade para todas as amostras selecionadas de carbonato. As amostras selecionadas para a análise da distribuição de tamanho de poros são destacadas de acordo com sua formação geológica: indiana limestone (em azul), coquina (em laranja) e silurian dolomite (em verde). 47
5.12 Distribuição dos tempos T_2 para amostras de indiana limestone . . . 48
5.13 Frações volumétricas da partição do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo). 49
5.14 Distribuição dos tempos T_2 para amostras de coquinas 49
5.15 Frações volumétricas da partição do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo). 50
5.16 Distribuição dos tempos T_2 para amostras de silurian dolomite 50
5.17 Frações volumétricas da partição do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo). 51
5.18 Distribuição de tamanhos de gargantas de poros das amostras de silurian dolomite, coquina e indiana limestone. 52
5.19 Frações volumétricas das partições do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo) para cada grupo de amostras. 53
5.20 Correlação entre os resultados de RMN e MICP para Indiana Limestone 54
5.21 Correlação entre os resultados de RMN e MICP para Coquina 54
5.22 Correlação entre os resultados de RMN e MICP para Silurian Dolomite 55
5.23 Comparação dos números de coordenação por frequência das amostras de silurian dolomite SD_35_03 e da amostra de coquina MC20P2. . 56
5.24 Frequência de poros por número de coordenação para diferentes tamanhos de poros para as amostras de silurian dolomite (SD) e coquina (MC). 57

Lista de Tabelas

2.1 Classificação da qualidade dos poros das rochas reservatório de acordo com MOREIRA [12] 6
2.2 Classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato (θ) 9

4.1 Amostras selecionadas para ensaio de RMN com suas medidas de porosidade e permeabilidade. 32

Lista de Abreviaturas

CO_2	Dióxido de Carbono, p. 1
CCUS	*Carbon Capture, Use, and Storage*, p. vi
CPMG	Carr Puercell Meibomm Gill, p. 33
EOR	*Enhanced Oil Recovery*, p. vi
E&P	Exploração e Produção, p. 16
IOR	*Improved oil recovery*, p. 16
IPCC	*Intergovernemental Panel on Climate Change*, p. 18
LRAP	Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo, p. v
MICP	Porosimetria por Injeção de Mercúrio (*Mercury Injection Capillary Pressure*), p. vi
PNM	*Porous Network Modeling*, p. 37
RMN	Ressonância Magnética Nuclear, p. vi
TC	Tomogragia Computadorizada, p. 25
WAG	*Water Alternating Gas*, p. 1
WOR	*Water to Oil Ratio*, p. 16
ppm	partes por milhão, p. 32

Capítulo 1

Introdução

O trapeamento de gás em meios porosos ocorre durante o deslocamento de uma fase não molhante por uma fase molhante [13–15]. O trapeamento do gás desempenha um papel importante tanto na eficiência de processos de recuperação de hidrocarbonetos quanto no processo de captura e estocagem de CO_2 (*Carbon Capture, Use, and Storage*- CCUS) [16]. Em relação à eficiência de recuperação de hidrocarbonetos através de tecnologias de EOR (*Enhanced Oil Recovery*), o aumento do trapeamento capilar de gás reduz a saturação de óleo residual através do controle de mobilidade do gás [17, 18]. No caso de CCUS, o principal objetivo é maximizar o trapeamento capilar do gás, visando o aumento do armazenamento de CO_2 [19].

Devido às mudanças climáticas em nosso planeta e a crescente preocupação com emissões de gases de efeito estufa, tecnologias como a disposta pelo CCUS, vêm ganhando destaque uma vez que promovem a mitigação das emissões desses gases. A utilização da técnica WAG (*Water Alternating Gas*), fazendo uso da injeção de CO_2 (CO_2 -EOR), vai além das questões climáticas, uma vez que esse método permite prolongar a vida útil de um reservatório, aumentando a eficiência de produção de petróleo em muitos campos, sobretudo os maduros ou aqueles cuja produção já declinou consideravelmente.

Nos reservatórios do Pré-sal brasileiro, os fluidos presentes dispõem de significativos volumes de CO_2 em solução com o óleo. Além disso, esses reservatórios que são compostos por rochas carbonáticas, são alvos de diversas investigações científicas devido à sua complexidade geológica e valor econômico [20, 21]. Esses reservatórios detêm mais de 60% do petróleo e 40% dos volumes de gás presente no mundo, devido as suas propriedades heterogêneas e os desafios na sua caracterização, possuem fatores de recuperação relativamente baixos. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias para conhecer o comportamento das rochas e fluidos para cada estratégia de produção específica e seu impacto na recuperação de petróleo é muito relevante para a indústria brasileira de petróleo e gás.

Reservatórios carbonáticos destacam-se pela complexidade de caracterização das

rochas, dos fluidos e das interações rocha-fluido. Nas rochas carbonáticas, os processos de sedimentação e diagênese produzem diferentes tamanhos de poros, resultando em uma distribuição espacial complexa dos poros e de conectividade de poros [22–24]. As características geométricas desse sistema de poros são determinantes no fluxo total e relativo de óleo e água, que é de grande importância para a produção de petróleo [25].

Propriedades consideradas como constantes, sejam por motivos ligados à litologia das rochas ou por aplicação de mecanismo de recuperação, passam a ser consideradas variáveis nas rochas carbonáticos. A modelagem da reinjeção de CO_2 com bancos alternados de água em reservatórios carbonáticos, mediante simulação numérica, requer a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo para uma adequada previsão de comportamento. O sucesso de um projeto de CO_2-EOR e CCUS depende da capacidade do reservatório responder aos estímulos gerados pela injeção do gás.

Os parâmetros necessários para a modelagem e simulação do processo WAG podem ser utilizados em projetos de armazenamento de CO_2, visto que estes compartilham a mesma necessidade de entendimento dos mecanismos de trapeamento de gás e dos efeitos de histerese de permeabilidade relativa. Embora muitos trabalhos tenham investigado os diversos mecanismos de trapeamento em rochas areníticas, mais estudos são requeridos para melhorar o entendimento e otimizar o trapeamento capilar de CO_2 em reservatórios carbonáticos.

Estudos experimentais e de simulação foram conduzidos para avaliar como as propriedades do meio poroso afetam o grau de retenção do gás. Embora exista na literatura extensas pesquisas sobre o trapeamento capilar e as propriedades que o influenciam, não há um consenso na literatura quanto ao comportamento em rochas carbonáticas.

Esta pesquisa teve por objetivo investigar o meio poroso de rochas carbonáticas e sua influência no trapeamento do gás. Descobertas alcançadas auxiliam no entendimento do trapeamento de gás em rochas carbonáticas, e elas podem impactar nas propriedades hidráulicas multifásicas, consequentemente na estimativa de reservas recuperáveis de reservatórios carbonáticos e na avaliação do cálculo de armazenamento de CO_2 para CCUS.

1.1 Objetivos

O objetivo geral da tese é realizar uma avaliação da atuação de diferentes propriedades petrofísicas sobre a saturação de gás trapeado em amostras de rochas carbonáticas. Objetivos específicos são mostrados a seguir:

1. Desenvolver uma compreensão das características do trapeamento capilar de um sistema gás-água por meio de testes de embebição para diferentes amostras de

rochas carbonáticas;

2. Analisar a influência das propriedades petrofísicas, permeabilidade e porosidade, sobre o trapeamento capilar;

3. Analisar as características do tamanho do poro e sua influência na saturação de gás trapeado por meio de técnicas Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Porosimetria por Injeção de Mercúrio (MICP- *Mercury Injection Capillary Pressure*);

4. Analisar a conectividade do sistema poroso através de caracterização de imagens de MicroCT.

1.2 Organização da Tese

Esta tese está organizada em sete capítulos. No capítulo introdutório é apresentada, além de uma introdução ao tema, a motivação, objetivos da pesquisa e roteiro da tese.

Por este trabalho envolver mais de uma área de conhecimento, faz-se necessário a introdução de alguns conceitos básicos para o entendimento deles. Dessa forma, no segundo capítulo são apresentados as características do objeto de estudo desta pesquisa, as rochas carbonáticas. Os conceitos de porosidade, permeabilidade, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Porosimetria por Injeção de Mercúrio (MICP), são empregados ao longo do capítulo. O capítulo ainda conta com as principais equações e conceitos associados a molhabilidade, pressão capilar e número capilar. Por fim, são apresentados os principais conceitos associados ao mecanismo de trapeamento do gás, além dos fatores que o afetam.

O terceiro capítulo consiste em apresentar a revisão de literatura, considera o estado da arte de técnicas aplicadas neste trabalho.

De forma subsequente, o quarto capítulo apresenta uma descrição das metodologias adotadas nesta pesquisa experimental. Abrange brevemente os procedimentos experimentais e os métodos de análise de dados, além das técnicas computacionais usadas para complementar os resultados experimentais.

O quinto capítulo apresenta as análises dos resultados obtidos bem como suas discussões.

O sexto capítulo apresenta as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

Por fim são apresentadas as referências bibliográficas que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais

As teorias presentes neste capítulo descrevem os conceitos físicos que se relacionam com o trapeamento de gás em amostras de rocha carbonáticas. Está dividido em nove seções que abordam os conceitos importantes para o desenvolvimento desta pesquisa.

A primeira seção é uma breve revisão sobre as rochas carbonáticas, objeto de estudo dessa pesquisa. Os conceitos de porosidade e permeabilidade serão empregados ao longo do texto, além de apresentar a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Porosimetria por Injeção de Mercúrio (MICP), utilizada neste estudo como uma ferramenta para avaliar quantitativamente o perfil do espaço poroso das amostras analisadas. São apresentados ainda as principais equações e conceitos associados a molhabilidade, pressão capilar e número capilar. Por fim, são apresentados os principais conceitos associados ao mecanismo de trapeamento do gás, além dos fatores que o afetam.

2.1 Carbonatos

Os reservatórios do pré-sal brasileiro são formados por rochas carbonáticas heterogêneas onde é possível observar rochas microbianas e vulcânicas intercaladas que foram afetadas por diferentes processos, como o hidrotermalismo [26] .

Diferente das rochas siliciclásticas, que tem suas propriedades petrofísicas controladas pela textura primária deposicional, a distribuição da permeabilidade e da porosidade nas rochas carbonáticas são controladas pela textura diagenética, resultando assim, em um sistema poroso com alta variação devido aos intensos processos de dissolução, recristalização e cimentação que afetam os carbonatos desde a diagênese inicial [27].

A maioria dos estudos são realizados usando amostras de formações análogas, considerando a dificuldade e os custos que envolve a obtenção de amostras de rocha do reservatório. São observados na literatura trabalhos que descrevem a coquina.

Esse análogo despertou o interesse devido a disponibilidade de amostras em diferentes partes do Brasil [28, 29]. BORGHI e CORBETT [30] identificaram as principais fácies, além da coquina, que possuem características adequadas para rochas reservatório e que estão associadas às formações do pré-sal, são elas: tufa, travertino e estromatólitos.

As coquinas são rochas formadas por água de baixa salinidade ou estruturas reliquiares, fragmentadas ou preservadas, de organismos invertebrados secretores de carbonato, como moluscos, corais e artrópodes, possuem boa porosidade intergranular e permeabilidade. As tufas e os travertinos possuem com frequência um grande grau de camadas e *vugs*. A diferença entre as duas se dá na formação. A tufa está associada à precipitação de $CaCO_3$ devido a mudanças no pH nas águas de nascentes, já a formação dos travertinos está associada a águas geotérmicas contendo cálcio [31].

Os diferentes tipos de rochas carbonáticas apresentam uma grande variação em termos das propriedades petrofísicas tais como, porosidade e permeabilidade. Aspectos teóricos referentes à porosidade e permeabilidade são apresentados a seguir.

2.2 Porosidade (ϕ)

A porosidade é uma propriedade volumétrica fundamental que descreve o armazenamento potencial de fluidos nas rochas [32]. Boa parte das propriedades físicas das rochas como velocidades das ondas elásticas, resistividade e densidade sofrem influência direta da porosidade. A porosidade é definida pela Equação 2.1:

$$\phi = \frac{V_p}{V_g + V_p} \tag{2.1}$$

onde (V_p) é o volume poroso e (V_g) o volume de grãos. A porosidade é uma propriedade adimensional expressa em frações entre 0 e 1, sendo determinada através de técnicas laboratoriais, como porosimetria de gás ou métodos de deslocamento e por métodos indiretos, como métodos de perfilagem, velocidade de onda sísmica e medições de RMN.

A porosidade pode ser classificada como absoluta ou efetiva. Porosidade absoluta contempla todos os poros da rocha (poros interconectados e poros isolados), já a porosidade efetiva apenas os poros interconectados, sendo menor ou igual à porosidade total dependendo da quantidade de poros isolados na rocha.

Segundo MOREIRA [12] a porosidade pode ser classificada de acordo com a qualidade do reservatório, como apresentado na Tabela 2.1:

As rochas carbonáticas geralmente apresentam uma variedade de poros, tanto em termos de tamanho quanto de forma, além de apresentar uma distribuição espa-

Tabela 2.1: Classificação da qualidade dos poros das rochas reservatório de acordo com MOREIRA [12]

Porosidade	**Qualidade**
$\phi < 5\%$	Ruim
$5\% < \phi < 10\%$	Moderada
$10\% < \phi < 20\%$	Boa
$\phi > 20\%$	Excelente

cial irregular. Isso faz com que a análise geométrica e a quantificação desse grupo de rochas se tornem tarefas difíceis, mas ainda fundamentais para a definição das propriedades do reservatório.

2.3 Permeabilidade (k)

A permeabilidade (k) é uma propriedade petrofísica fundamental das rochas que caracteriza o escoamento de fluidos através do sistema poroso interconectado. As conexões que permitem a fluidez do sistema são denominadas gargantas de poros. Em razão da alta complexidade do sistema, comumente a permeabilidade é anisotrópica [33]. Essa propriedade tem três classificações:

- **Permeabilidade absoluta (k_{abs}):** Refere-se ao fluxo laminar de um único fluido que não reage com a rocha.
- **Permeabilidade efetiva (k_{ef}):** Refere-se ao fluxo de um fluido na presença de outro, não havendo miscibilidade entre eles.
- **Permeabilidade relativa (k_{rel}):** Quando dois ou mais fluidos saturam a rocha, utiliza-se o conceito de permeabilidade relativa para se referir à facilidade com que cada fluido escoa da rocha em relação à permeabilidade (k_{abs}) da rocha. A permeabilidade relativa é responsável pela capacidade de fluxo de cada fase no meio poroso de acordo com sua distribuição. Ela é expressa pela relação entre a permeabilidade efetiva de um fluido (k_{ef}) e a permeabilidade absoluta (k_{abs}), sendo escrita como [4]:

$$k_{rel} = \frac{k_{ef}}{k_{abs}} \tag{2.2}$$

Através do gráfico apresentado na Figura 2.1 notamos que a permeabilidade relativa da água aumenta em direção à saturação máxima da água, onde a água apresenta saturações abaixo do valor irredutível (S_{wi}) ela é imóvel e sua permeabilidade relativa é igual a zero. Em termos da fase óleo, sua permeabilidade relativa é igual a zero quando atinge a saturação de óleo residual (S_{or}) e aumenta no sentido

oposto da saturação de água. É possível observar também que a fase não molhante tem valores mais altos de permeabilidade relativa para a faixa mais ampla de saturações, e isso indica que esse fluido tende a fluir com menos resistência do que o fluido molhante.

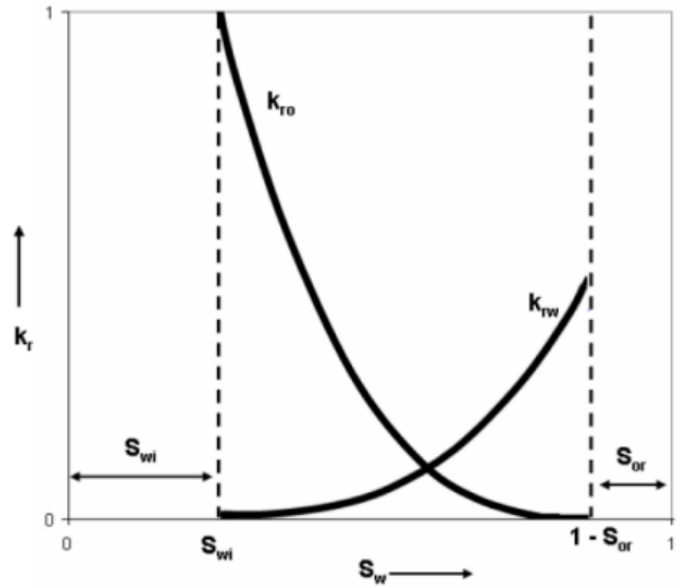

Figura 2.1: Curva típica de permeabilidade relativa água-óleo (extraído de LABOISSIÈRE [1]).

A lei de Darcy é a equação mais utilizada para descrever o fluxo através de meios porosos. Essa lei foi formulada por Henry Darcy em 1856 com base em experimentos de fluxo de água em leitos de areia [34]. Na equação proposta por essa lei, a taxa de fluxo é proporcional ao gradiente de pressão, à permeabilidade absoluta do meio poroso e à área da seção transversal e inversamente proporcional à viscosidade do fluido.

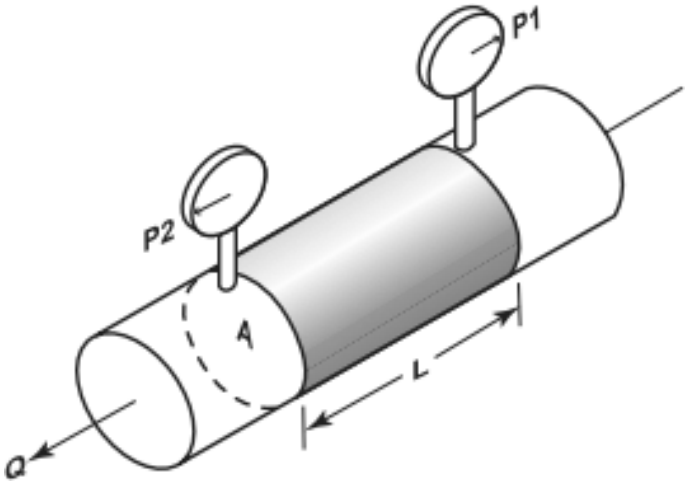

Figura 2.2: Desenho esquemático do experimento para a medição de permeabilidade de uma rocha (cilindro cinza) (extraído de AHR [2]).

A equação de Darcy para escoamento horizontal de um fluido incompressível é dada por:

$$q = -\frac{kA}{\mu}\frac{dP}{dL} \tag{2.3}$$

onde (q) é a vazão de escoamento, (k) é a permeabilidade absoluta, (A) é a área da seção transversal do meio poroso, (μ) é a viscosidade do fluido, $(\frac{dP}{dL})$ é o gradiente de pressão.

As medidas de permeabilidade em laboratório são realizadas em células especiais (ex. célula Hassler), que permitem o controle do gradiente de pressão do fluido nas extremidades da amostra, garantindo, assim, a passagem do fluido em seu interior. Dessa forma, utilizando a lei de Darcy, a permeabilidade é calculada. Tanto um líquido quanto um gás podem ser utilizados para a determinação dessa propriedade em laboratório. Porém, quando o gás é aplicado, por serem utilizadas baixas pressões, a velocidade do fluido nas paredes dos capilares (gargantas de poros) não é nula como no caso dos líquidos, causando uma superestimação da permeabilidade. O efeito Klinkenberg utiliza medições em diferentes pressões e uma extrapolação para pressão infinita, corrigindo, assim os valores, e aproximando-os aos do líquido [33].

2.4 Molhabilidade

Um dos conceitos mais utilizados sobre molhabilidade foi dado por CRAIG [35], que define a propriedade como sendo a tendência de um fluido aderir-se ou espalhar-se sobre uma superfície sólida. Em termos de engenharia de reservatório, a molhabilidade é descrita como a tendência de uma rocha reservatório preferencialmente estar em contato com um determinado fluido em um sistema bifásico ou multifásico. Essa tendência leva a diferentes estados de molhabilidade para uma superfície sólida, são elas [36]:

- **Molhável a água:** Quando a maior parte da superfície é coberta pela fase água. O meio poroso tem maior afinidade com a água, esta fase tende a se localizar em poros menores maximizando o contato com o sólido;

- **Molhável a óleo:** A fase água se localiza no centro dos poros maiores envolta por uma película de óleo, já os poros menores são preenchidos por óleo;

- **Molhabilidade Mista:** Para este estado, a fase água molha os pequenos poros enquanto a fase óleo entra em contato preferencialmente com a matriz rochosa através dos poros maiores. A partir do ângulo de contato (θ) é possível definir a molhabilidade do sólido para cada fase fluida. Esse ângulo é definido

como o ângulo entre a linha tangente à superfície sólida e a tangente ao perfil da gota. A expressão de Young, desenvolvida em 1855 [37], relacionou o ângulo de contato de equilíbrio de uma gota parcialmente molhante com as energias de superfície que atuam sobre o sistema, como mostrado na Figura 2.3. Se a gota molhar completamente a superfície, o ângulo de contato é 0°, a situação oposta é vista para ângulos de 180° [4].

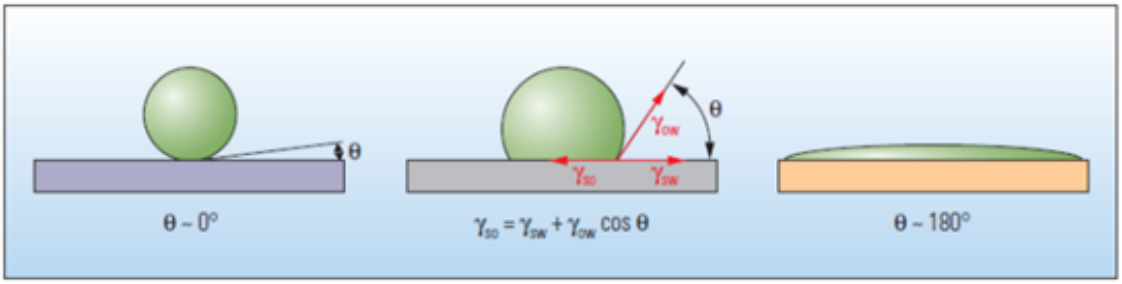

Figura 2.3: Representação das forças de equilíbrio segundo a equação de Young (adaptado de ABDALLAH *et al.* [3])

A Equação de Young é definida como:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SO} - \gamma_{OW}}{\gamma_{SW}} \tag{2.4}$$

onde γ representa a tensão interfacial e θ o ângulo de contato.

A Tabela 2.2 apresenta a classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato segundo DONALDSON e ALAM [36]:

Tabela 2.2: Classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato (θ)

	Molhável à água	**Molhabilidade Neutra**	**Molhável à óleo**
Ângulo de contato (θ)	$\theta < 90°$	$\theta = 90°$	$\theta > 90°$

Considerando que o sistema composto por rocha reservatório e fluidos é complexo, DEHGHAN *et al.* [38] aponta que valores de ângulo de contato entre 70° e 110° podem ser associados a molhabilidade neutra e quanto menor esse ângulo maior será a tendência a molhar com água.

A molhabilidade da rocha é uma propriedade que influencia diretamente a pressão capilar, a permeabilidade relativa, o comportamento da injeção da água, as saturações de óleo residual e de água irredutível e as propriedades elétricas do reservatório [39].

2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Segundo FIORELLI [40] a ressonância magnética nuclear é um fenômeno físico útil para investigação de propriedades dos materiais, se baseia na irradiação sobre o núcleo atômico empregando ondas de rádio em um ambiente com um campo magnético constante.

A técnica de RMN é não destrutiva e se destaca na investigação das propriedades físicas e químicas de materiais na indústria de petróleo e gás [41]. A resposta de núcleos atômicos (spins) a campos magnéticos externos é capaz de medir tanto a amplitude como a curva de decaimento do sinal. A curva do decaimento do sinal fornece informações a respeito do tipo de fluido e suas interações com o sistema poroso. Entre as propriedades captadas por essa técnica, podemos destacar: o equilíbrio da magnetização nuclear M_o e os dois tempos de relaxação T_1 (o tempo de relaxação longitudinal) e T_2 (o tempo de relaxação transversal). A porosidade ocupada pelo fluido é proporcional ao M_o, enquanto os tempos T_1 e T_2 podem ser correlacionados as propriedades petrofísicas como tamanho de poro, fluido presente, e, através de equações específicas, a permeabilidade [42].

Essa técnica pode ser utilizada em qualquer núcleo que tenha um número ímpar de prótons ou nêutrons ou ambos, como o hidrogênio (H_1), o carbono (C_{12}) e o sódio (Na_{23}). Em reservatório, o hidrogênio apresenta tempos de relaxação extremamente curtos, quando estão ligados à matriz sólida, e tempos longos, quando presentes em fluidos localizados em locais relativamente distantes das superfícies dos grãos minerais [43].

O decaimento do sinal é transformado em curvas de relaxação, que estão relacionados à distribuição de tamanho de poro da amostra, a partir da transformada inversa de Laplace. Os tempos de relaxação mais curtos com decaimentos mais rápidos representam poros menores, assim como poros maiores são representados por tempos de relaxação longos, caracterizando decaimentos mais longos [29].

TANG *et al.* [44] utilizaram a técnica de RMN aliada à análise de imagens de tomografia de raios-x para analisar e comparar estrutura porosa e o mecanismo de fluxo microscópico para fluxos de CO_2 . Os autores observaram que a distribuição do fluido pode ser detectada com precisão através do uso dessas duas técnicas e auxiliam no entendimento do mecanismo de fluxo microscópico durante o fluxo de CO_2 em meios porosos. Essa mesma resposta não foi alcançada quando a análise foi realizada utilizando apenas os dados de RMN, uma vez que o fluxo de fluido em microfraturas é difícil de distinguir.

2.6 Pressão Capilar (P_c)

Segundo DREXLER [45] duas ou mais fases fluidas confinadas no volume poroso geram forças capilares. E por sua vez, geram a pressão capilar que é definida como a diferença de pressão entre essas fases fluidas confinadas. Essas forças capilares são governadas pela superfície ou tensão interfacial entre os fluidos, a superfície ou tensão interfacial entre cada fluido e o sólido (molhabilidade) e a geometria de poro. A Equação de Young-Laplace calcula a pressão capilar partindo do pressuposto que os fluidos estão em equilíbrio estático, a diferença de pressão se dá em função dos raios de curvatura e a tensão interfacial entre as fases, conforme apresentado na Equação 2.5:

$$P_c = \Delta P = \gamma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \tag{2.5}$$

onde ΔP é a pressão capilar, γ é a tensão interfacial entre os fluidos e R_1 e R_2 são os principais raios de curvatura.

Através da análise da Equação 2.5 observamos que quanto maior a tensão interfacial entre os fluidos ou quanto menor o raio de curvatura, maior a ação das forças capilares. Dessa forma, a pressão capilar exercida é maior para os poros menores, sendo necessária uma pressão que exceda a pressão capilar para remoção de fase trapeada no interior dos poros.

A curva de pressão capilar, observada na Figura 2.4, apresenta o aumento na pressão necessária para o deslocamento do fluido quando a saturação diminui. E esse aumento de pressão se dá quando o fluido é retido nos poros menores. A saturação de água conata ou irredutível (*Connate Water Saturation* - S_{wc}), é caracterizada na curva pelo comportamento assintótico no valor mínimo de saturação. Por fim, a P_d é a pressão capilar necessária para deslocar o fluido dos poros maiores.

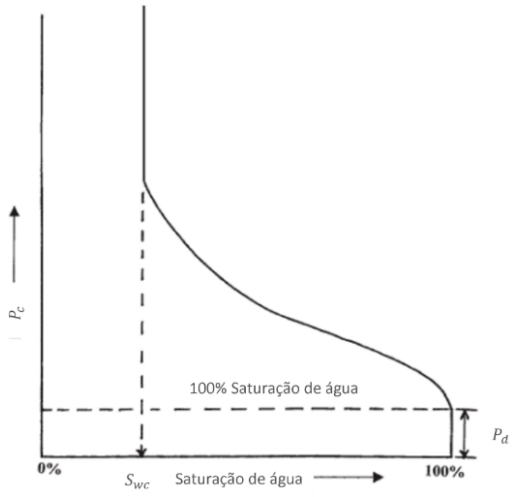

Figura 2.4: Típica curva de pressão capilar (modificada de AHMED [4].

2.7 Número Capilar (N_c)

Quando há o deslocamento em um meio poroso de uma fase (óleo ou gás) por outra fase (água), as forças viscosas devem superar as forças capilares que atuam em uma bolha de gás (ou óleo) presa na garganta de poros. O número capilar (N_c), que é adimensional, pode ser visto como um indicador da eficiência de trapeamento da fase gás (ou óleo) em meios porosos [46]. O N_c pode ser descrito pela razão entre as forças viscosas e as forças capilares, como observado na Equação 2.6:

$$N_c = \frac{\mu_d \nu}{\sigma} = \frac{k\Delta p}{\sigma L} \tag{2.6}$$

onde (μ_d) é a viscosidade do fluido deslocante, (ν) é a velocidade de Darcy, (σ) a tensão interfacial, (k) é a permeabilidade efetiva do fluido deslocado e (Δp) o gradiente de pressão.

As forças capilares aumentam sobre as bolhas de fluido não molhante (gás ou óleo) presas nos poros menores quando a saturação do fluido se aproxima do valor residual. O N_c representa essa demanda quantitativa [45]. A eficiência de deslocamento leva em consideração a produção do óleo a partir da redução da saturação residual do óleo que é associada a mudanças na magnitude das forças capilares [47].

A Figura 2.5 mostra uma compilação de alguns trabalhos com uma definição comum de número capilar para fase molhante (linha azul) e não molhante (linha laranja). Através do gráfico é possível observar um valor crítico do número capilar no qual a saturação das fases permanece inalterada, neste ponto, a saturação é residual e o deslocamento da fase só possível para números capilares acima do valor crítico. Segundo SCHRAMM [46] os valores típicos de N_c após a injeção de água estão no intervalo entre 10^{-7} a 10^{-5} , valores razoáveis de N_c crítico é 10^{-5} a 10^{-4}.

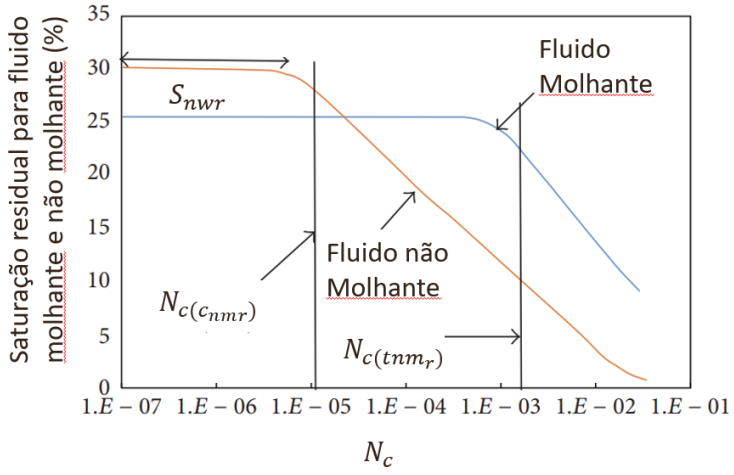

Figura 2.5: Número capilar em função das saturações da fase molhante e não molhante trapeado normalizadas (adaptado de GUO *et al.* [5])

2.8 Porosimetria por Injeção de Mercúrio

Washburn, em 1921 [48], descreveu o comportamento de um líquido de não molhar um objeto poroso quando imerso nele. A equação de Washburn governa este comportamento e é aplicada ao mercúrio, único líquido que possui essas características [49].

$$\Delta P = \frac{-2\sigma \cos\theta}{r} \tag{2.7}$$

onde r é o raio do poro, σ é a tensão superficial do mercúrio, θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido e P é a pressão.

Para análises de Porosimetria por Injeção de Mercúrio (MICP) é utilizada a Equação 2.5, onde o ensaio tem por objetivo determinar o tamanho de gargantas de poros. O experimento consiste na injeção gradual de mercúrio em uma amostra porosa sob pressão variável, a fim de se obter a relação entre a pressão capilar dos poros e o volume de mercúrio intrudido na amostra. Isso é possível uma vez que o mercúrio é um líquido não molhante para a grande maioria dos sólidos e, portanto, não penetra os poros de um sólido por ação capilar, sendo necessária a aplicação de uma pressão proporcionalmente inversa ao tamanho de gargantas de poros [49].

Os resultados de MICP aliados aos resultados obtidos através do RMN otimizam a caracterização do espaço poroso, pois conjugam as distribuições de corpos e gargantas de poros. Existe uma relação direta entre o tempo de relaxação e o diâmetro de poros. Segundo GLORIOSO *et al.* [50] é possível realizar um ajuste gráfico entre as respostas destas duas técnicas a partir de uma constante para converter T_2 em diâmetro de poros (d).

TANINO e BLUNT [13] se utilizaram dos resultados obtidos a partir de MICP, aliados aos obtidos através de RMN e a caracterização de imagens microtomográficas de raios-X visando analisar as propriedades geométricas do meio poroso das amostras de rochas carbonáticas e areníticas e correlacionar com a saturação do fluido não molhante trapeado. Os autores observaram que o trapeamento capilar aumentou com o aumento das proporções entre corpo de poros e garganta de poros, tendendo a diminuir com os números de coordenação mais altos dos poros.

2.9 Mecanismo de Trapeamento de Gás

O mecanismo de trapeamento de fluido não molhante foi inicialmente observado por LENORMAND *et al.* [51], onde o trabalho visava descrever o mecanismo de deslocamento de fluidos em escala de poros, através de experimentos em micromodelos bidimensionais. KREVOR *et al.* [52] se baseou nesse entendimento para aplicar os conceitos de trapeamento ao armazenamento de CO_2, mesmo entendimento que será

utilizado nessa pesquisa.

Para processos de embebição o fluido molhante tende a alojar junto a parede dos poros e nos capilares de menor diâmetro, após penetrar no meio poroso. Devido a esse movimento, o fluido não molhante tende a ser deslocado para capilares de maior diâmetro onde há uma corrente contínua desse fluido. Segundo LABOISSIÈRE [1] esse processo se dá até o ponto em que a saturação da fase não molhante seja reduzida a níveis residuais. Com relação ao processo de drenagem, o fluido penetra o meio poroso através dos capilares de maior diâmetro, ocupando de forma preferencial, a parte central dos canais. A forma que dará o fluxo de água no meio poroso determina a quantidade de fluido não molhante que será trapeado. A água pode fluir através das camadas molhadas, onde ela se agarra aos cantos e a rugosidade do espaço poroso, ou ainda, pode fluir através de um avanço frontal onde a água é empurrada para fora do centro do espaço poroso [53].

Segundo ROOF [54] o processo no qual a água flui através de um avanço frontal tende a suprimir o mecanismo de trapeamento do gás, já em termos de deslocamento através de camadas molhadas, conhecido por *snap-off*, tendendo a favorecer de forma substancial o trapeamento.

O mecanismo de trapeamento do tipo *snap-off* ocorre após o escoamento de água subterrânea ou pela injeção de água pós ciclos alternados de água e gás, eliminando a necessidade da presença da rocha capeadora tornando a captura rápida e eficaz [55–57]. Quando o deslocamento da água se dá de forma lenta, em escala micrométrica, é possível observar que à medida que ocorre o deslocamento da água o filme de fluido molhante absorvido vai aumentando a sua espessura. Esse processo ocorre até o ponto em que o gás perde contato com a superfície sólida, neste contexto a situação é instável e o centro da garganta rapidamente se enche de água [54] (Figura 2.6).

Altas razões de aspecto e pequenos ângulos de contato (fortemente molháveis a água), favorecem este tipo de trapeamento. *Snap-off* preenche gargantas estreitas, deixando a fase não molhante nos poros maiores. Se todas as gargantas estiverem preenchidas, então a fase não-molhante estará trapeada.

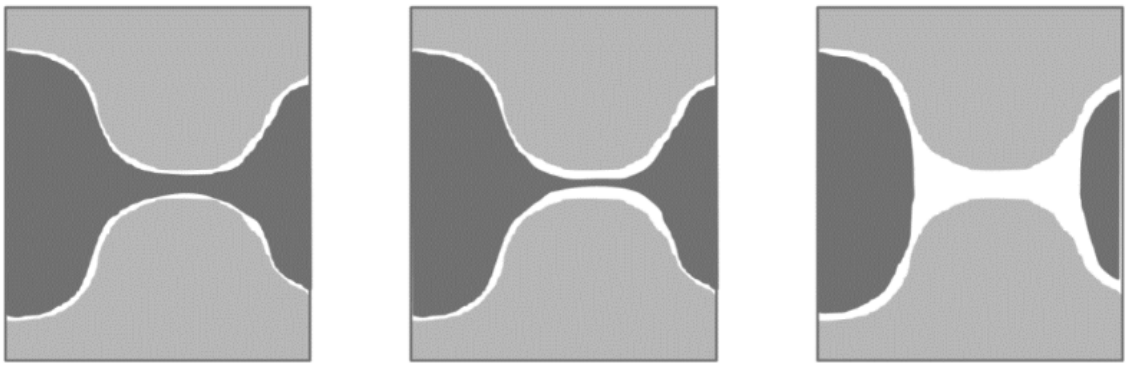

Figura 2.6: Trapeamento de uma fase não molhante (cinza escuro) por uma fase molhante (branca) por *snap-off* dentro de um meio poroso (cinza claro). (a) A fase molhante está conectada através de camadas em toda a superfície sólida. (b) As camadas molhadas incham à medida que a pressão capilar cai durante a embebição. (c) As camadas molhadas dentro da garganta incham até que a garganta se encha espontaneamente com a fase molhante, isolando e prendendo a fase não molhante no poro anterior.

KREVOR *et al.* [52] apontam que a quantidade de fluido a ser trapeado é controlado por fatores como a estrutura e conectividade de poros, razão de fluxo e molhabilidade. A razão entre corpo de poro e garganta de poro atua de forma favorável ao trapeamento quando a estrutura porosa é composta por poros grandes conectados a gargantas pequenas. Em termos de conectividade, observa-se que quanto maior o número de gargantas conectadas ao corpo do poro menor será o trapeamento gerado. No que se refere a razão de fluxo, o trapeamento é favorecido em fluxos lentos uma vez que é necessário tempo suficiente para que os filmes adsorvidos de água ganhem volume, inviabilizando o contato do gás com a superfície sólida. Por fim, a molhabilidade, que impacta na quantidade de fluido trapeado quando a rocha é mais molhável à água, uma vez que quanto mais molhável a água mais favorável ao trapeamento devido à presença de mais fimes de água.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3.1 Produção do Reservatório e Recuperação Avançada de Petróleo

O pré-sal brasileiro alavancou os desafios no setor de Exploração e Produção (E&P). Tal qual ele, uma parcela significativa das reservas de petróleo do mundo é localizada em reservatórios carbonáticos, apesar disso a interação rocha-fluido desses reservatórios ainda é vista como desafiadora devido a complexa mineralogia e geometria de poros necessitando de tecnologias variadas para caracterização da rocha.

De forma prévia a utilização de técnicas avançadas na recuperação de petróleo é observada a recuperação de petróleo ditas primárias, secundárias e terciárias. DONALDSON *et al.* [58] caracterizam a recuperação primária como a produção de petróleo realizada através de fonte primária de energia, ou seja, a pressão presente no reservatório. Já a recuperação secundária é caracterizada pela injeção de fluidos externos, como salmoura ou gás natural, para promover a manutenção da pressão e viabilizar a produção do óleo. Por fim, a recuperação de petróleo é vista como terciária quando é utilizado qualquer método de produção adicional que é aplicado após a produção secundária quando a relação água/óleo (water to oil ratio- WOR) não é mais viável economicamente.

A recuperação melhorada de petróleo (improved oil recovery- IOR) é um termo que está relacionado a qualquer operação realizada com o intuito de aumentar a produção de petróleo onde não há injeção de fluido, como perfuração de poços horizontais, caracterização de reservatórios, entre outros. A recuperação avançada de petróleo (enhanced oil recovery- EOR) é um subconjunto de IOR que busca o aumento na eficiência de produção do reservatório através da injeção de fluidos que interagem fisicamente e quimicamente com qualquer umas das fases presentes no reservatório a partir de diferentes princípios [45, 47]:

- Redução da viscosidade do óleo a partir do aquecimento dele (métodos térmi-

cos);

- Injeção de fluido que reduza a tensão interfacial a partir da miscibilidade deste com o óleo (métodos miscíveis);

- Interação entre fluido injetado e fluido do reservatório a partir da utilização de surfactantes, microemulsão, polímero ou álcali na composição do fluido de injeção (métodos químicos).

Considerando que em reservatórios *offshore* é observado uma parcela significativa de CO_2 em solução com óleo, LABOISSIÈRE [1] aponta que a combinação do uso do dióxido de carbono em recuperação avançada de petróleo (CO_2- EOR) e o armazenamento geológico de CO_2 nos reservatórios carbonáticos pode ser um caminho para mitigar as emissões de gases de efeito estufa. Além disso, o uso de CO_2 para EOR apresenta uma pressão mínima de miscibilidade (*Minimum Miscibility Pressure* - MMP) menor do que as verificadas com o uso de gás natural ou nitrogênio, e esse gás pode ser utilizado em condições miscíveis e imiscíveis. LU *et al.* [59] apontam que a utilização de técnicas de EOR tem o potencial de elevar o fator de recuperação para até 60% do óleo original *in situ*.

3.1.1 Injeção de WAG

Gases como dióxido de carbono e nitrogênio foram implementados como técnicas de EOR, uma alternativa à injeção de gás de hidrocarboneto. Esses gases possuem maior miscibilidade no óleo do que na água, e sendo assim, eles tendem a se misturar primeiro com os hidrocarbonetos líquidos e depois com a água do reservatório. Após atingir a miscibilidade máxima em ambas as fases, o gás injetado remanescente causa instabilidade na frente de avanço e forma canais preferenciais ao fluxo, fenômeno conhecido como *"fingers"* (Figura 3.1), devido ao seu baixo peso molecular. Como consequência desse fenômeno a taxa de recuperação do óleo é reduzida. Além disso, a diferença entre as densidades produz a segregação gravitacional o que resulta na diminuição da eficiência de varredura volumétrica [60].

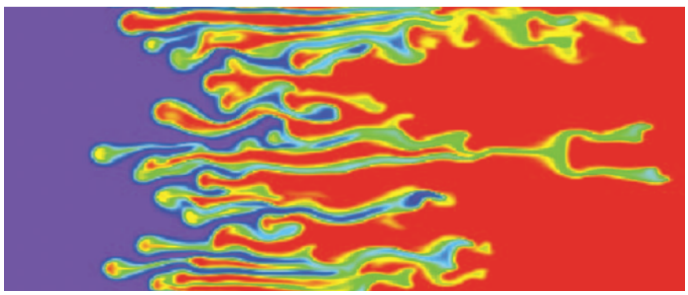

Figura 3.1: Esquema ilustrativo de *fingers* presentes em um deslocamento bifásico gás (roxo)e óleo (vermelho) (modificado de CHRISTIE *et al.* [6])

A injeção alternada de água e gás (WAG) é uma técnica de EOR proposta inicialmente por CAUDLE e DYES [61] que surge com o propósito de controle de mobilidade dos fluidos injetados e a partir disso, elevar o fator de recuperação. Durante o ciclo de gás, pode haver a mistura de dois ou mais fluidos sem a existência de uma interface, o que caracteriza a miscibilidade. A depender do grau de transferência de massa entre o gás e o óleo, o processo varia entre miscível e imiscível, resultando em alterações favoráveis de viscosidade e densidade do óleo [62]. Além disso, a técnica promove um aumento significativo da produção acumulada do óleo através da eficiência microscópica do gás combinada a eficiência macroscópica da água [38, 63–65].

De acordo com pesquisas realizadas por CHRISTENSEN *et al.* [66] e AWAN *et al.* [67], aplicações de WAG em campo, sob diferentes esquemas de injeção provocaram melhoria da recuperação de petróleo. Sabe-se que uma quantidade significativa de óleo (40% - 60%) permanece como residual quando se utiliza somente o esquema de recuperação por fluxo de água. Foi relatado que até 10% dessa quantidade é recuperada pela técnica de injeção WAG.

Diversas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de investigar desempenho de WAG em diferentes condições, seja elas de molhabilidade, tipo de rocha, viscosidade dos fluidos e miscibilidade dos fluidos [16, 65, 68–70].

A alternância de fluidos injetados durante a aplicação da técnica promove alterações de saturações no meio poroso e trapeamento capilar do gás. Segundo AGHABOZORGI e SOHRABI [71] durante a injeção de WAG a presença de gás trapeado tende a reduzir a mobilidade do gás e em períodos sucessivos de injeção de gás redistribuir seus caminhos do fluxo, com isso, melhora a eficiência de varrido do processo. Apesar das tendências de comportamento e dos modelos empíricos existentes, utilizados para predição do trapeamento do gás, não há evidências de que estes possam ser utilizados de forma confiável em estudo de injeção WAG, de modo que vários estudos experimentais de trapeamento bifásico e trifásico da fase não molhante (gás) estão sendo desenvolvidos.

3.1.2 Captura, Estocagem e Utilização de CO_2

Projetos de CCUS vem sendo reconhecidos por desempenhar um papel importante na redução das emissões de carbono, se destacando nos planos de ação climática de muitos países, visto que há uma crescente preocupação com as emissões de CO_2 para atmosfera e suas consequências sobre as mudanças climáticas. O relatório do IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) sobre captura e armazenamento de dióxido de carbono apresentado em 2005 [72], mostrou a importância da técnica em termos de extensão e taxa de captura.

A tecnologia de CCUS coleta, concentra e transfere um fluxo de CO_2 de fontes pontuais de emissões para o local de injeção. O armazenamento de CO_2 é geralmente conduzido por uma mistura de mecanismo de trapeamento que inclui tanto trapeamento físico quanto geoquímico. Parte do CO_2 injetado fica retido nos poros da rocha reservatório (trapeamento residual ou capilar) e capeado por rochas de baixa permeabilidade e, com o tempo, solubiliza-se na água da formação (trapeamento por solubilidade). Após um longo período, o CO_2 solubilizado na água de formação pode gerar trapeamento mineral por precipitação de fases carbonáticas a depender da disponibilidade de cátions divalentes em solução [7].

A Figura 3.2 apresenta um esquema da importância relativa de vários mecanismos de armazenamento com relação ao tempo e a segurança. Observa-se que o trapeamento capilar é tido como eficiente uma vez que quantidades significativas de CO_2 injetado podem ser potencialmente trapeadas por forças capilares em tempos mais curtos e com boa segurança de armazenamento.

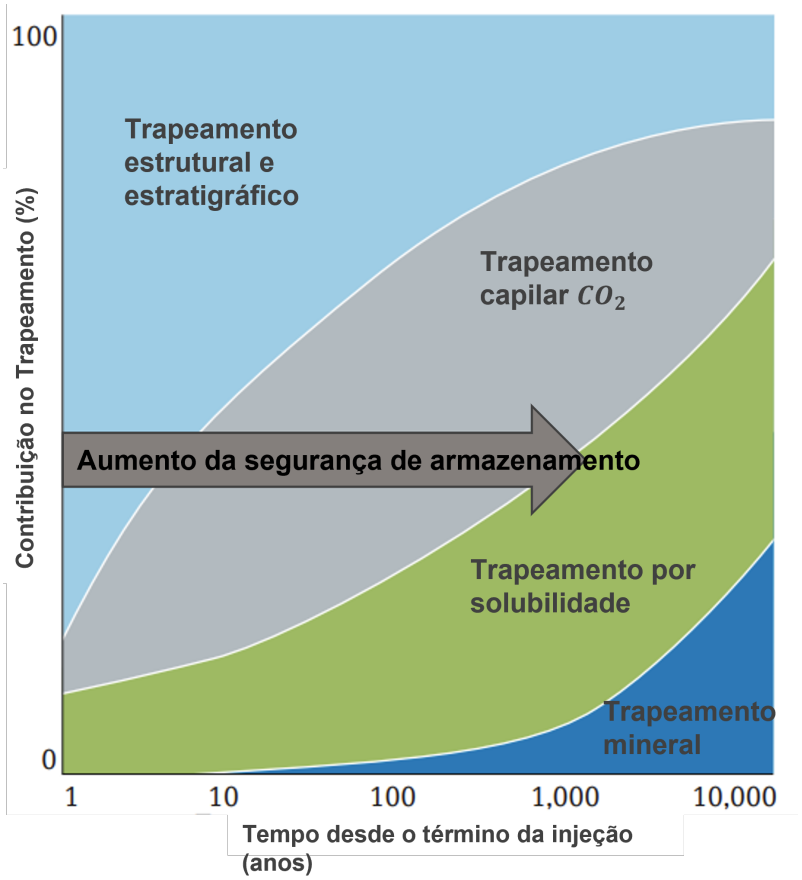

Figura 3.2: Gráfico esquemático da contribuição no trapeamento de diferentes mecanismos de armazenamento com relação ao tempo e a segurança (adaptado de SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.* [7]

O trapeamento capilar é controlado pela física de fluidos e interfaciais na escala de poros, tendo a heterogeneidade da rocha, a saturação inicial do gás e a molhabilidade

da rocha os principais parâmetros que afetam o trapeamento [73]. Estudos teóricos e numéricos vem sendo desenvolvidos a fim de avaliar o impacto do trapeamento capilar na migração da pluma de CO_2 e o papel do trapeamento capilar na estimativa da capacidade de armazenamento regional. Esses estudos auxiliam na tomada de decisões estratégicas por parte da engenharia a fim de maximizar o trapeamento capilar do CO_2 e trazem valiosas informações na investigação do método CO_2 -WAG em projetos de recuperação avançada. A integração de CO_2 -EOR e armazenamento de CO_2 é apresentada na Figura 3.3.

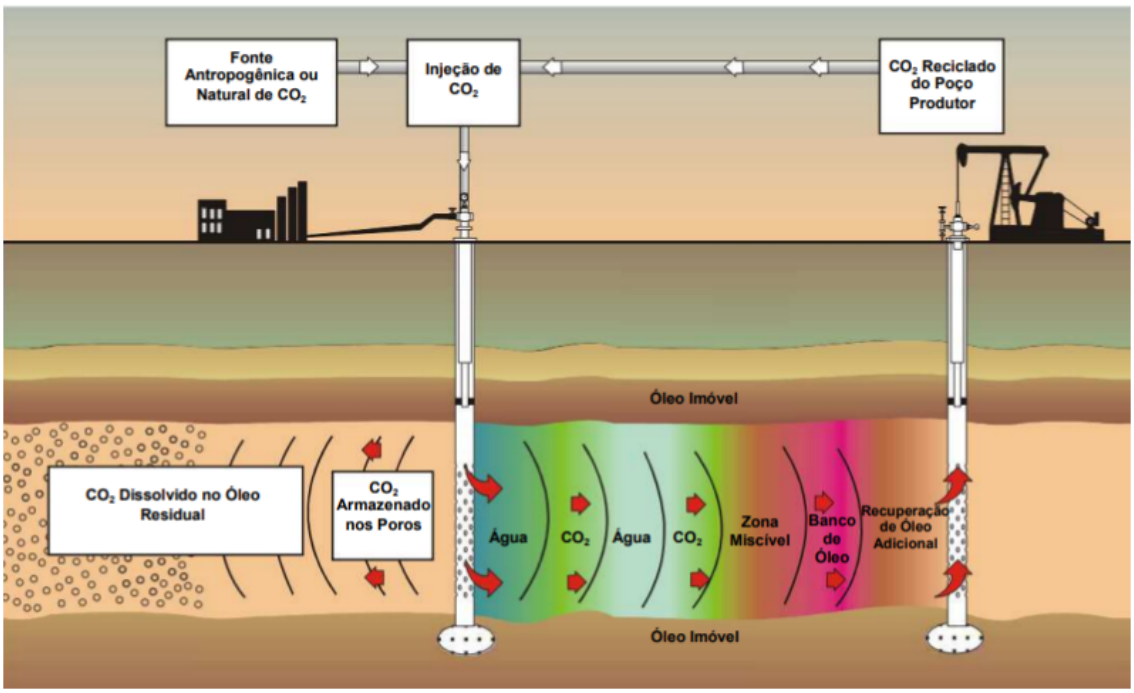

Figura 3.3: Integração CO_2 - EOR e armazenamento de CO_2 (modificado de Godec et al., 2013).

3.2 Histerese de Permeabilidade Relativa

Histerese é conceituada como a irreversibilidade ou dependência de caminho de uma propriedade física. O conceito de histerese na permeabilidade relativa surge em 1951 através do trabalho de GEFFEN *et al.* [74] que analisaram esse comportamento através de fluxo bifásico em meios porosos.

Os efeitos de histerese são observados nas curvas de permeabilidade relativas e pressões capilares, manifestados devido a dependência do histórico de saturação e da ciclagem dos fluidos. A histerese é atribuída a dois principais fatores: à variação do ângulo de contato em processos de drenagem e embebição, e o trapeamento da fase não molhante [75]

Através da Figura 3.4 observamos a variação do ângulo de contato entre o fluido e a superfície em processo de avanço e recuo da gota. Na situação (a) temos a gota no movimento de avanço, o ângulo de contato entre o fluido e a superfície é dado por θ_A . Na situação (b) temos a gota no movimento de recuo, o ângulo de contato do fluido e a superfície é dado por θ_R . O avanço no ângulo de contato ocorre quando a fase não molhante é deslocada pela fase molhante. A rugosidade das superfícies e a heterogeneidade dos sistemas fazem com o que o ângulo de contato de avanço seja maior que o ângulo de contato de recuo.

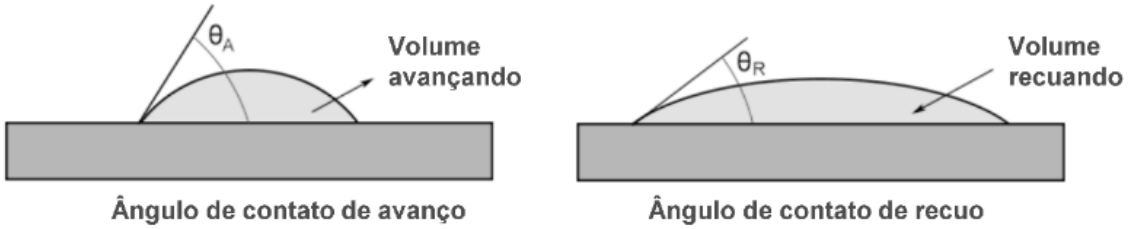

Figura 3.4: Avanço e recuo do ângulo de contato. Adaptado de Smith et al., (2014).

A reversão de fluxo em meios porosos pode levar ao trapeamento ou desvio da fase não molhante, tanto para drenagem quanto para embebição. A presença de fluido trapeado no sistema poroso limita o caminho disponível para o fluxo de fluido, reduzindo a permeabilidade relativa. Mesmo que esse trapeamento seja em pequena quantidade, os valores da permeabilidade relativa serão impactados de forma substancial, uma vez que o fluido trapeado tende a ocupar o centro dos poros e as gargantas [76].

Através da Figura 3.5 é possível observar o procedimento da mudança de direção do fluxo de drenagem, representada pela curva em vermelho, para embebição, representada pela curva em azul. A primeira drenagem é a injeção do gás (fase não molhante) na amostra, que se encontrava completamente saturada com a fase molhante, até que a saturação do gás atinja seu valor crítico. Neste ponto, saturações acima da saturação crítica não aumenta a permeabilidade relativa do gás. Devido ao processo cíclico de drenagem e embebição, ocorrerá trapeamento de gás, o processo de trapeamento é contínuo até o ponto em que a permeabilidade relativa ao gás seja zero na saturação de gás trapeado ($S_{gt,max}$).

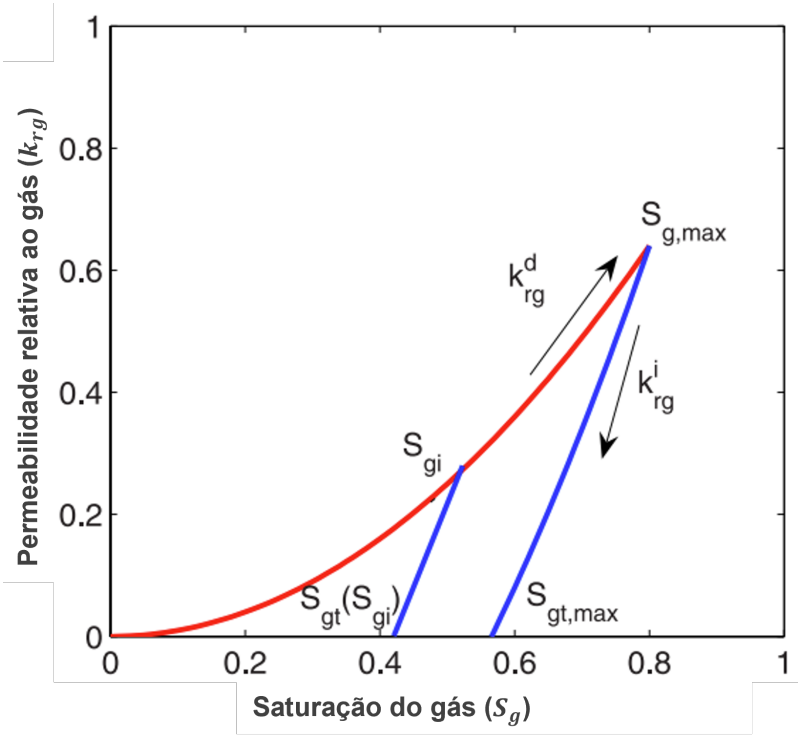

Figura 3.5: Procedimento do fenômeno de histerese durante drenagem (em vermelho) e embebição (em azul) (modificado de JUANES *et al.* [8].

Processos cíclicos, como o método de injeção WAG, são mais sensíveis ao efeito de histerese. LARSEN e SKAUGE [77] apontam que em sistemas trifásicos, onde o espalhamento da fase intermediária pode ter diferentes configurações levando a uma distribuição complexa dos fluidos na rocha, o entendimento do fenômeno de histerese é dificultado.

Em alguns casos, o armazenamento de CO_2 é realizado através de drenagens e embebições cíclicas, esse processo gera histerese que tem um efeito significativo na permeabilidade relativa ao CO_2 . Portanto, a modelagem da histerese de permeabilidade relativa é necessária para avaliar a quantidade precisa de CO_2 que é imobilizada por trapeamento capilar e para a simulação precisa de seu armazenamento em aquíferos salinos [8].

O efeito da histerese na permeabilidade relativa e o trapeamento capilar durante injeção cíclica de CO_2 -água foram examinados em EDLMANN *et al.* [78]. Os resultados de diferentes experimentos mostraram que o aumento das injeções cíclicas resulta na redução da permeabilidade relativa do CO_2, crescimento da saturação de CO_2 treapeado e crescimento da pressão de injeção.

A injeção WAG e a determinação de reservatórios seguros para armazenamento de CO_2 compartilham a necessidade de entendimento dos mecanismos de trapeamento de gás e dos efeitos de histerese de permeabilidade relativa para previsões acuradas do comportamento dos reservatórios carbonáticos.

3.3 Gás Trapeado

O conceito de trapeamento ou aprisionamento foi descrito inicialmente por LENORMAND *et al.* [51]. O trabalho foi desenvolvido em micromodelos bidimensionais a fim de entender os mecanismos de deslocamento de fluido na escala de poros. Levando em consideração os conceitos apresentados pelos autores, o gás invade o espaço poroso como a fase não molhante, preenchendo de forma preferencial regiões do espaço poroso com maior área, deixando a salmoura (fluido molhante) alocadas em regiões de áreas menores (poros menores e cantos de rugosidade do espaço poroso).

A ocorrência de trapeamento de fase não molhante (gás ou óleo) na forma de gânglios descontínuos se dá quando essa fase é deslocada pela fase molhante (água). O fenômeno é decorrente da ativação das forças capilares entre água e gás no decorrer da depleção natural e operações de fluxo [10, 14]. O valor da saturação do fluido deslocado não é reduzido a zero mesmo se a pressão capilar se aproximar de zero. Em algum estágio o fluido deixa de ser contínuo e o fluxo diminui, neste ponto, haverá uma fração de fluido deslocado retida nos poros que não será recuperada, a saturação referente a esses fluidos é chamada de residual ou trapeada.

Compreender e quantificar os efeitos do gás aprisionado em reservatórios de petróleo é um desafio, particularmente para rochas carbonáticas que possuem uma estrutura de poros heterogêneos complexa, causando retenção de fluido e propriedades de fluxo de forma única [79, 80]. Pesquisas no âmbito experimental e de simulação foram conduzidos para avaliar como as propriedades do meio poroso afetam o grau de trapeamento do gás (por exemplo, BONA *et al.* [81], JERAULD [82]). A estrutura dos poros e o número de coordenação desempenham um papel especialmente importante no processo de trapemento de gás. O número de coordenação (ou conectividade de poros) representa o número de poros que estão ligados a outros poros por meio de gargantas. O trapeamento de gás é favorecido quando há alta razão de aspecto (razão entre raio de poro e raio de garganta de poro), ou seja, quando poros grandes estão conectados a gargantas estreitas, já quando o sistema de poros é bem conectado há o desfavorecimento do trapeamento do gás [52]. FATEMI e SOHRABI [16] verificaram a influência da molhabilidade no trapeamento de gás. Eles observaram que a molhabilidade à água leva a mais aprisionamento de gás, provavelmente devido ao aumento do mecanismo de trapeamento do tipo *snap-off* em tais sistemas. KAZEMI *et al.* [10], SUZANNE *et al.* [83], TANINO e BLUNT [84], entre outros, verificaram que a saturação de gás aprisionado (S_{gt}) tendeu a aumentar com a saturação inicial de gás (S_{gi}). PENTLAND [9] fez um compilado dos principais trabalhos que relacionam esses dois parâmetros (Figura 3.6), apesar da dispersão dos resultados, observa-se uma tendência de aumento aproximadamente linear da saturação residual até uma saturação inicial de cerca de 50%.

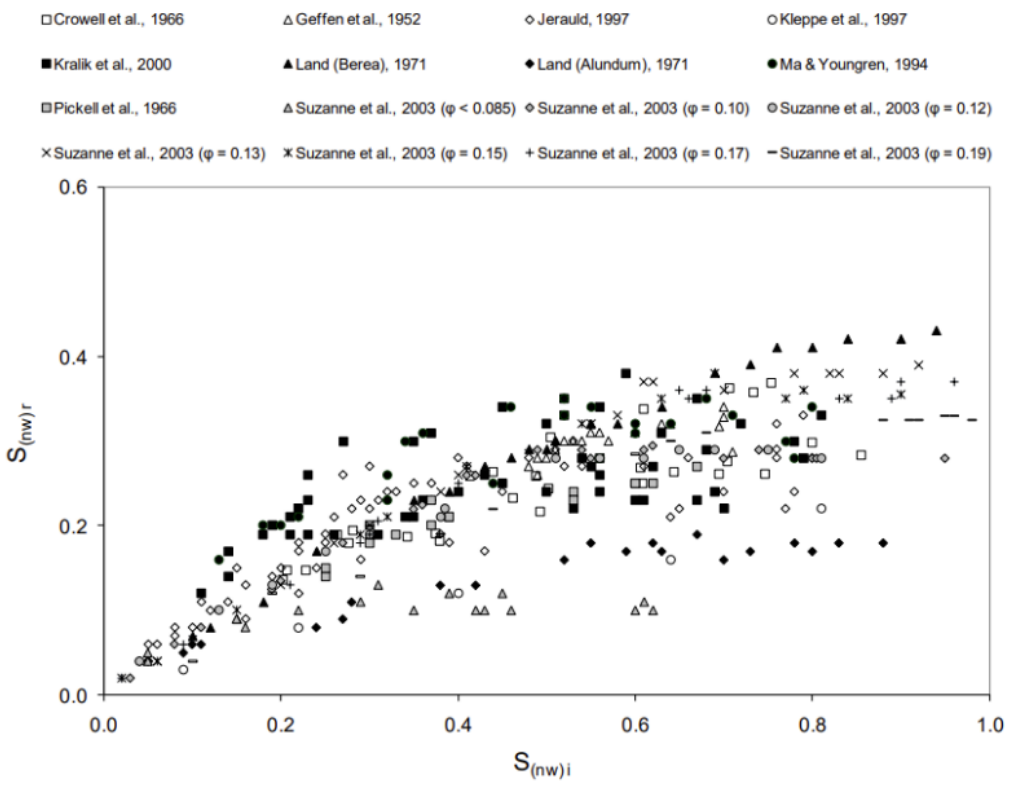

Figura 3.6: Efeito da saturação inicial na saturação residual para diferentes dados da literatura (extraído de PENTLAND [9]).

Vários estudos analisaram as relações específicas entre porosidade (Ø) e saturação de gás trapeado (S_{gt}), incluindo fatores que fazem com que os valores se desviem das correlações estabelecidas. No geral o crescimento do S_{gt} possui um comportamento que se opõe a porosidade, ou seja, à medida que a porosidade diminui a saturação do gás trapeado aumenta. A maioria desses estudos envolveu amostras de arenito. Por exemplo, HAMON *et al.* [85] realizaram 300 medições de S_{gt} usando amostras retiradas de três diferentes reservatórios de gás de arenito para analisar sua variação e tendência com propriedades petrofísicas. Os valores de S_{gt} variaram de 5% a 85%, com o gráfico dos valores de S_{gt} versus porosidade mostrando duas tendências. Para valores de porosidade abaixo de 14%, as amostras do arenito Fontainebleau mostraram um aumento no S_{gt} à medida que a porosidade diminuiu, enquanto os valores de S_{gt} diminuíram para os outros dois arenitos. Para amostras com porosidades acima de 14%, os valores de S_{gt} foram em média 25-35% para os três reservatórios analisados. Nestas amostras, foi detectada a presença de argila, mostrando que a quantidade de argila controla o S_{gt} . Os autores concluíram que o aumento do teor de argila diminuiu o trapeamento de gás.

SUZANNE e BILLIOTTE [86] estudaram a influência da microporosidade no S_{gt} em amostras de arenitos. Eles descobriram que a microporosidade não retém gás devido à proporção entre corpos de poros e tamanhos de gargantas de poros e

o mecanismo de difusão de gás. NI *et al.* [87] correlacionaram vários coeficientes de aprisionamento (principalmente os coeficientes de aprisionamento linear e não linear de Land) com uma variedade de parâmetros petrofísicos (porosidade, permeabilidade, grau de heterogeneidade) estimados usando imagens de tomografia computadorizada (TC). Eles descobriram que a capacidade de aprisionamento dos arenitos diminuiu com o aumento da porosidade e aumentou com o grau de heterogeneidade das amostras, mas que a distribuição do tamanho dos poros teve pouco ou nenhum impacto no grau de aprisionamento de CO_2 . KAZEMI *et al.* [10] avaliou os efeitos de diferentes parâmetros, incluindo porosidade, no Sgt em amostras de arenitos não consolidados. Eles também observaram que o aumento da porosidade levou a uma diminuição do S_{gt} , consistente com outros estudos. Nenhum cenário favorável foi encontrado para os processos de captura de *snap-off* em regiões de alta porosidade.

Comparado aos arenitos, relativamente poucos estudos de aprisionamento de gás se concentraram em rochas carbonáticas. TANINO e BLUNT [13] avaliaram os efeitos da estrutura dos poros no trapemento capilar em amostras de arenito e carbonato. Eles descobriram que o trapeamento capilar aumentou principalmente com o aumento das proporções do corpo dos poros para a garganta e tendeu a diminuir com os números de coordenação dos poros mais altos. Eles também correlacionaram trapeamento com a fração de microporosidade do volume dos poros, mas não conseguiram encontrar uma relação consistente entre esses dois parâmetros. A parte de microporosidade de suas amostras apresentou proporção de poros e conectividade semelhantes às da região de macroporosidade. Em outro estudo, KHISAMOV *et al.* [88] propuseram um método para estimar a saturação do gás aprisionado com base nas características quantitativas da estrutura do espaço poroso e molhabilidade. Eles descobriram que a proporção entre corpos de poros e gargantas de poros controlava a capacidade de aprisionamento de suas amostras de carbonato. Eles também mostraram que rochas carbonatadas com poros grandes, especialmente quando molhadas com água, tinham saturações de gás aprisionadas mais altas.

A Figura 3.7 apresenta o efeito da porosidade na saturação residual do óleo para diferentes dados encontrados na literatura. Variações são observadas nesse comportamento, mostrando que a porosidade é uma propriedade petrofísica insuficiente para caracterização de amostras em termos de S_{or} mostrando a necessidade do uso de outras ferramentas para explicar tais variações. O conhecimento das características das rochas é uma ferramenta importante para o entendimento dessa dispersividade nos resultados.

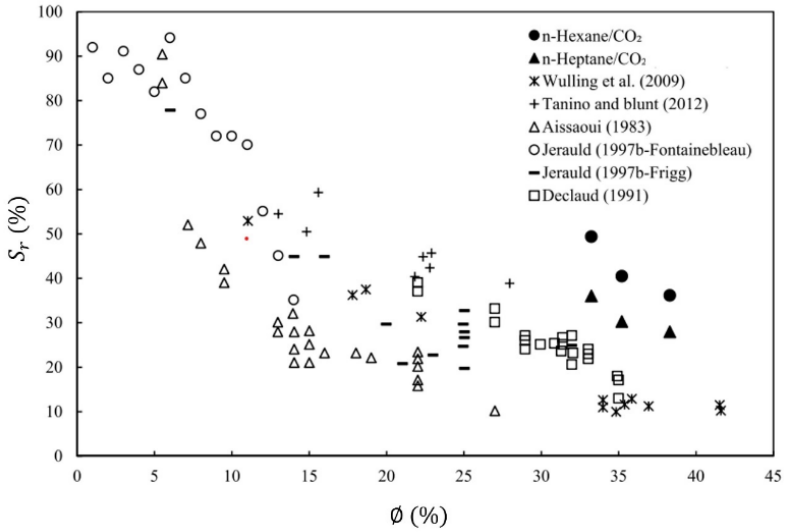

Figura 3.7: Efeito da porosidade na saturação de óleo residual para diferentes dados da literatura (retirado de KAZEMI *et al.* [10]).

PENTLAND [9] também apresenta um compilado de dados para relação entre S_{gt} e permeabilidade (Figura 3.8), a permeabilidade é apresentada em (m^2) e o fator de conversão dessa unidade para mD é de $9,87E^{-16}\ m^2$. Segundo o autor, amostras de maior porosidade tendem a ter maior permeabilidades, essas amostras de maior permeabilidade tendem a ter razões de aspecto mais baixas e maior conectividade de poros - reduzindo o trapeamento pelo *snap-off*. A tendência entre permeabilidade e o S_{gt} é mais fraca que a tendência entre a porosidade e o S_{gt}.

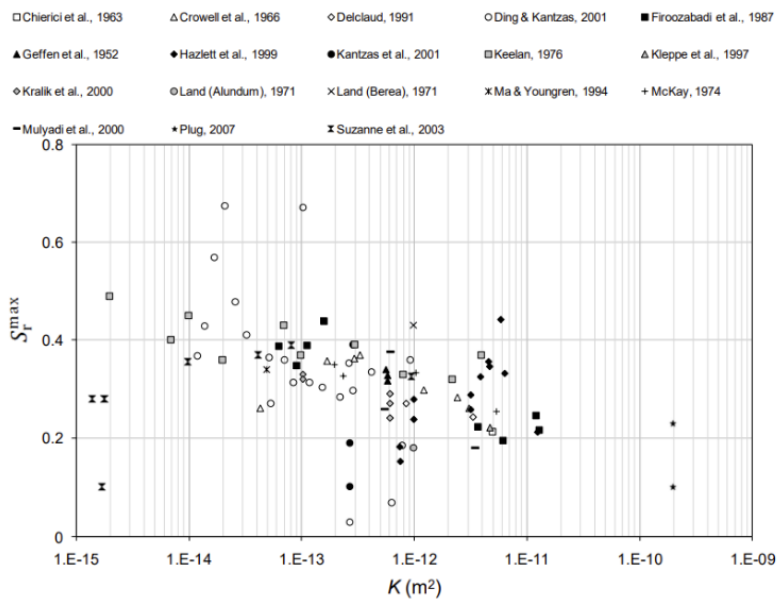

Figura 3.8: Efeito da permeabilidade na saturação residual para diferentes dados da literatura (extraído de PENTLAND [9]).

Capítulo 4

Metodologia

Este capítulo apresenta um resumo das técnicas experimentais e procedimentos utilizados na aquisição e análise de dados utilizados nessa pesquisa. O capítulo conta ainda com diagramas de fluxos que apresentam diferentes etapas envolvidas na para análise do trapeamento capilar do gás.

4.1 Seleção de Amostras

Para a análise da saturação de gás trapeado, foram selecionadas 47 amostras de 4 diferentes litologias de carbonatos disponíveis no LRAP/COPPE/UFRJ. Os experimentos em diferentes litologias visam fornecer um banco de dados representativo para cada tipo de rocha. A Figura 4.1 apresenta a distribuição de amostras por litologia.

Dentre as rochas carbonáticas selecionados, encontram-se as coquinas da Formação Morro do Chaves (Bacia Sergipe-Alagoas) e os travertinos de Tivoli na Itália (Bacia Acque Albule). Esses carbonatos vêm ganhando espaço no cenário da geologia do petróleo devido à possibilidade de serem análogas às fácies presentes nos campos do pré-sal brasileiro. A Figura 4.2 apresenta amostras representativas para cada grupo de rocha analisada.

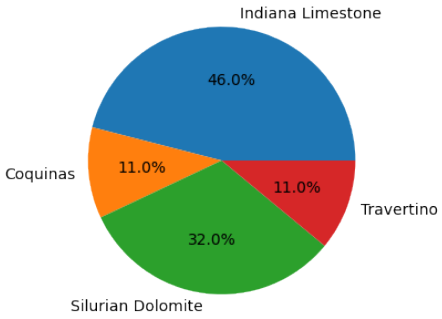

Figura 4.1: Distribuição de amostras, por litologia, analisadas nesta pesquisa.

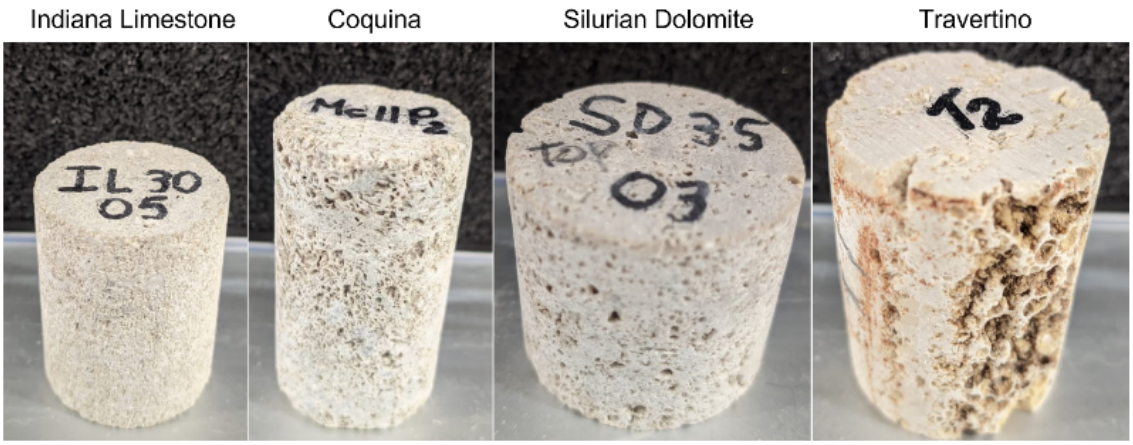

Figura 4.2: Seleção de amostras representativas para cada grupo de rochas carbonáticas analisadas.

4.2 Petrofísica de Rotina

As amostras foram submetidas à limpeza e à extração dos fluidos e impurezas presentes previamente no sistema poroso. Para esta etapa foram utilizados extratores Soxhlet utilizando os solventes tolueno (remoção de hidrocarbonetos) e metanol (extração de sais). Essa técnica viabiliza a remoção completa dos contaminantes naturais de forma contínua sem causar danos às amostras. Após a limpeza, as amostras foram para a estufa de umidade controlada à uma temperatura de 60 ºC e umidade relativa de 40% por um período de 24 horas, a fim de torná-las completamente secas.

Com as amostras limpas e secas, seus dados de comprimento (L) e diâmetro (D) foram aferidos utilizando paquímetro, sendo esses dados de entrada utilizados para calcular o volume total das amostras, considerando-o como o volume total do cilindro medido através da Equação 4.1. Após esse passo, as amostras foram pesadas utilizando uma balança de precisão para a determinação da massa seca (M_{seca}).

$$V_c = L\pi\frac{D^2}{4} \tag{4.1}$$

De acordo com GLOVER [89], o método de permoporosimetria baseia-se na lei de Boyle. Inicia-se a medida com a amostra sendo colocada em um recipiente selado. Considerando o volume do recipiente como V_1 , ele é conectado por válvulas a outro volume V_2 no interior do equipamento. Estando todos os componentes conectados, a medição se inicia com a pressurização do gás hélio (He) em V_2 a uma pressão inicial p_1, normalmente 100 psi, e em seguida as válvulas são liberadas permitindo a passagem desse gás para V_1. A amostra dentro desse recipiente passa a ser pressurizada pelo gás, sendo este intrudido no espaço poroso até atingir uma pressão de equilíbrio p_f . Logo, para a determinação do volume de grãos da amostra

(V_g), a Lei de Boyle-Mariotte é utilizada através da Equação 4.2:

$$p_1 V_1 = p_f V_f \tag{4.2}$$

Sabendo-se que V_1 e V_2 possuem o mesmo valor, e que V_2 seria o somatório de $(V_2 + V - V_g)$ temos que:

$$V_g = V_1 + V_2 - \frac{p_1 V_2}{p_f} \tag{4.3}$$

O valor de V_g é então empregado no cálculo da porosidade utilizando Equação 2.1.

Para a medição da permeabilidade, a amostra foi inserida em uma célula Hassler, que serve para produzir pressões radiais na amostra permitindo apenas fluxo no interior desta. Esta célula é conectada a um permeâmetro que aplica diferentes fluxos de gás pela amostra, medindo o diferencial de pressão entre a entrada e saída. Dessa forma, o diferencial de pressão e a vazão são monitorados em cada medição e empregados para a obtenção da permeabilidade. Após esse cálculo é necessário efetuar a correção do efeito Klinkenberg [90], essa correção se faz necessária devido ao efeito de deslizamento de gás na superfície dos grãos de Klinkenberg quando o espaço poroso se aproxima do livre caminho do gás. A Tabela A no apêndice apresenta os resultados de petrofísica básica obtidos para as amostras estudadas.

4.3 Teste de Trapeamento de Gás

O reservatório possui duas particularidades que devem ser recriadas em laboratório para garantir a confiabilidade dos resultados. A primeira se refere ao deslocamento do gás por água, esse processo deve ocorrer de forma co-corrente, ou seja, os fluidos se deslocam na mesma direção. A segunda se refere ao equilíbrio de fases, os fluidos devem estar equilibrados de forma que uma quantidade desprezível de gás se solubilize em água.

Redução na saturação de gás em testes laboratoriais do tipo transiente pode ser observada. Este fenômeno está relacionado a dissolução do gás na água durante o experimento, processo esse conhecido como difusão de gás. Observa-se que quanto maior o volume de água injetado maior será o volume de gás que entrará em solução.

O procedimento para estimar o valor de S_{gt} segue a abordagem descrita por AISSAOUI [91]. As amostras de rocha (5cm de comprimento e 3.8cm de diâmetro) foram mantidas inicialmente 24 horas em estufa de umidade controlada (60 ºC e umidade relativa de 40%), cujo procedimento garante que a amostra esteja completamente seca com saturações de ar próximas a 100%. Testes de *coreflood* foram subsequentemente realizados para determinação do S_{gt}, tratando-se de ex-

perimentos do tipo embebição (água/ar), realizados sob condições de laboratório. Utilizou-se uma pressão de confinamento de 1.000 psi e temperatura de 21 ºC. O aparato experimental foi composto por bomba de deslocamento positivo, célula de confinamento, transdutores de medição diferencial de pressão, vidraria graduada e sistema de captura de imagens (Figura 4.3).

Após inserir a amostra no suporte do testemunho, a pressão de confinamento foi aumentada para 1.000 psi (a mesma pressão de confinamento usada para medir as propriedades de rotina da amostra). Uma bomba de deslocamento positivo foi usada para injetar água destilada no sistema a uma vazão de 1 cm^3/min. A água destilada foi cuidadosamente desaerada para garantir que nenhum gás fosse injetado na amostra durante a embebição. O gás inicialmente nas amostras foi deslocado e coletado na saída por um período de 24 h. Essas informações foram registradas, juntamente com a hora e a temperatura em que a produção ocorreu, para obter estimativas de S_{gt}.

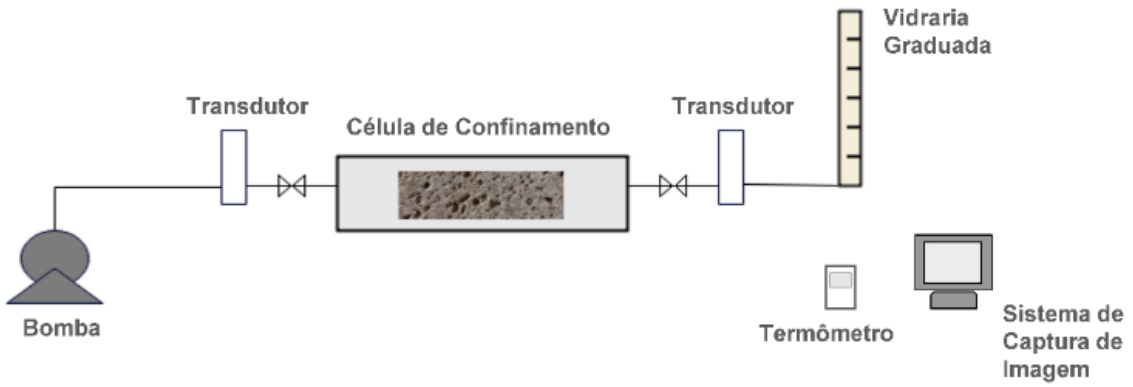

Figura 4.3: Aparato experimental utilizado para ensaios de saturação de gás trapeado (S_{gt}).

Durante o experimento de embebição, dois fenômenos contribuem para o deslocamento de gás: a convecção e a difusão. Para o fluxo convectivo, o transporte da matéria se dá como consequência de uma força motriz imposta ao sistema. No caso do fluxo difusivo, o transporte de matéria se dá devido à diferença de potencial químico entre as fases. Para os testes de embebição, a força motriz é o gradiente de pressão imposto pela bomba de deslocamento positivo. As mudanças na saturação do gás trapeado ocorridas durante a embebição foram plotadas contra a raiz quadrada do tempo. A Figura 4.4 apresenta os resultados de um experimento para determinação de S_{gt}. Observa-se dois tipos de comportamento de fluxo: no primeiro, o escoamento de gás é dominado pela convecção e é caracterizado pela diminuição rápida da saturação de gás no meio poroso; no segundo comportamento de fluxo, o escoamento de gás é dominado pela difusão e é caracterizado pela diminuição lenta

da saturação de gás no meio poroso e pela mudança de inclinação do gráfico. Na maioria dos experimentos, foi possível identificar a atuação desses dois regimes. Para determinação de S_{gtconv} e S_{gtdif} foram considerados os trechos da curva em que a derivada é nula (Equação 4.4).

$$\frac{\partial S_{gt}}{\partial \sqrt{t}} = 0 \tag{4.4}$$

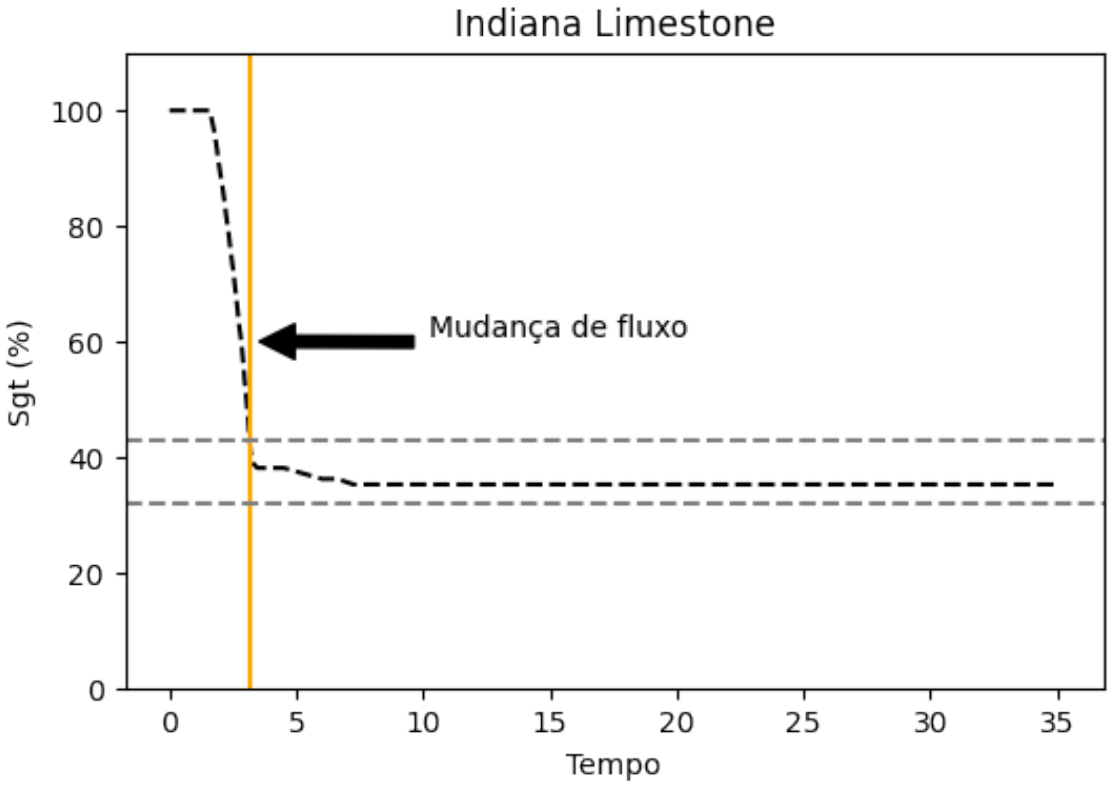

Figura 4.4: Representação dos gráficos gerados a partir dos ensaios de S_{gt} , onde são destacados áreas que representam o regime de fluxo difusivo e convectivo.

4.4 Ressonância Magnética Nuclear

Para esse ensaio, foram selecionadas 13 das 47 amostras de rochas carbonáticas utilizadas na pesquisa (Tabela 4.1). Essas amostras foram selecionadas por apresentarem uma grande variação de S_{gt} para a mesma faixa de porosidade. Maiores detalhes serão discutidos na seção 5.3.

Tabela 4.1: Amostras selecionadas para ensaio de RMN com suas medidas de porosidade e permeabilidade.

Amostras	ϕ(%)	**K (mD)**
IL_09_01	16,3	10,9
IL_09_02	16,5	18,7
IL_09_03	16,1	10,5
IL_09_04	16,2	14,0
IL_09_05	15,8	7,4
IL_09_06	16,2	15,5
MC15P1_B	16,3	10,6
MC15P2	15,6	13,9
MC20P1	16,3	208,6
MC20P2	17,2	296.4
SD_35_03	16,6	1338,9
SD_35_04	16,6	1326,5
SD_35_05	15,9	117,3

De forma prévia ao teste, as amostras foram submetidas a vácuo por 8 h, e, posteriormente saturadas com solução de 30.000 ppm de KCl , visando minimizar possíveis reações do material argiloso nas amostras, a uma pressão constante de 1.500 psi (10,34 MPa). A fim de estimar a porcentagem de poros capazes de reter fluidos por capilaridade, as análises de RMN foram realizadas com as amostras em condições de saturação completa ($S_w = 100\%$) e após centrifugação, para o estado de saturação irredutível (S_{wi}) para a determinação do T_2 *cut-off*. Uma saturação eficiente das amostras é fundamental para obtenção distribuições de T_2 mais precisas, e valores acima de 95% são considerados ideais para esse objetivo. O valor de corte T_2 é um parâmetro essencial nas medições de RMN, pois seu valor diferencia poros ocupados por fluido livre de poros ocupados por fluido preso por capilaridade. Esta abordagem assume que os fluidos livres ocupam poros grandes enquanto o fluido irredutível ocupa preferencialmente os poros menores [92].

O equipamento utilizado para adquirir os dados de RMN foi um espectrômetro de baixo-campo da Oxford Instruments, modelo Geospec+ 12/53 Imager 3D. Seguindo a metodologia de MEIBOOM e GILL [93], o CPMG é uma sequência amplamente utilizada na petrofísica foi aplicada, levando a estimativas da porosidade e distribuição de tamanho de poros.

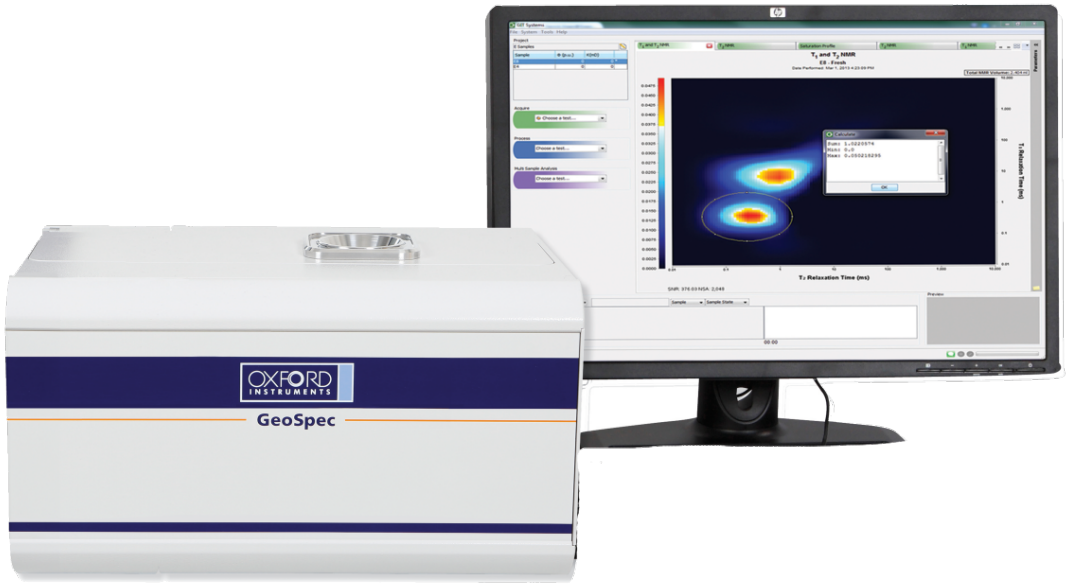

Figura 4.5: Espectrômetro de baixo-campo da Oxford Instruments (Fonte [11]).

De forma prévia ao ensaio o equipamento é calibrado com uma amostra padrão. Utiliza-se fita de teflon envolta na amostra para garantir a contenção da saturação na amostra durante todo o experimento.

O ensaio é realizado por meio de medidas de relaxamento transversal (T_2) obtidas por uma sequência de pulsos CPMG (Carr Puercell Meibomm Gill), que são mais utilizadas em estudos petrofísicos. Uma sequência de pulsos CPMG consiste em um pulso de radiofrequência de 90° seguido por um trem de pulsos de 180°, atrasado por $\frac{\pi}{2}$ do primeiro pulso. As medidas de intensidade do eco foram realizadas com uma relação sinal/ruído acima de 100. Normalmente, a distribuição do tamanho dos poros de uma amostra direciona a distribuição dos tempos T_2 , determinada pela inversão matemática das medidas de relaxação [94]. Considerando que o decaimento (relaxamento) é proporcional à relação volume/superfície de um único poro/garganta, é possível obter o tamanho de poro (r) pela Equação 4.5:

$$r = \frac{V}{S} = \rho_2 T_2 \tag{4.5}$$

onde $\frac{V}{S}$ é a relação entre volume e superfície, ρ_2 é uma constante escalar específica para a rocha $\frac{\mu m}{ms}$, e T_2 a constante de tempo de relaxação transversal.

4.5 Porosimetria por injeção de mercúrio

A partir dos ensaios de pressão capilar por intrusão de mercúrio (MICP) é obtida a curva de pressão capilar por volume de poros, podendo ser transformada em distribuição de tamanho de raios de garganta de poros. São amplamente utilizados para avaliar a complexidade e heterogeneidade da estrutura de garganta de poros [95].

Partindo-se do pressuposto que um fluido não é capaz de entrar na abertura de poros de uma rocha sem pressão e esse fluido não "molha" a superfície do poro, o ensaio consiste na injeção gradual de mercúrio, utilizando pressões crescentes, a fim de obter a relação da pressão capilar dos poros e o volume de fluido injetado [96]. O experimento é iniciado com a amostra previamente dessaturada, colocada em um recipiente fechado sob vácuo, e em seguida este é preenchido com mercúrio. A partir daí, inicia-se a aplicação de pressão: primeiro a própria pressão atmosférica, capaz de impelir o mercúrio a invadir os maiores poros, e acrescendo pressão cada vez maiores permitindo a invasão do fluido em todo o espaço poroso (Figura 4.6). Considerando a forma cilíndrica para caracterização dos poros, pode-se relacionar a pressão capilar com os raios de suas gargantas utilizando a equação 4.6.

$$P_c = \frac{2\sigma|\cos\theta|}{R_t} \tag{4.6}$$

onde P_c é a pressão capilar em MPa, R_t é o raio da garganta de poro em μm, σ é a tensão da superfície e θ o ângulo de contato em graus.

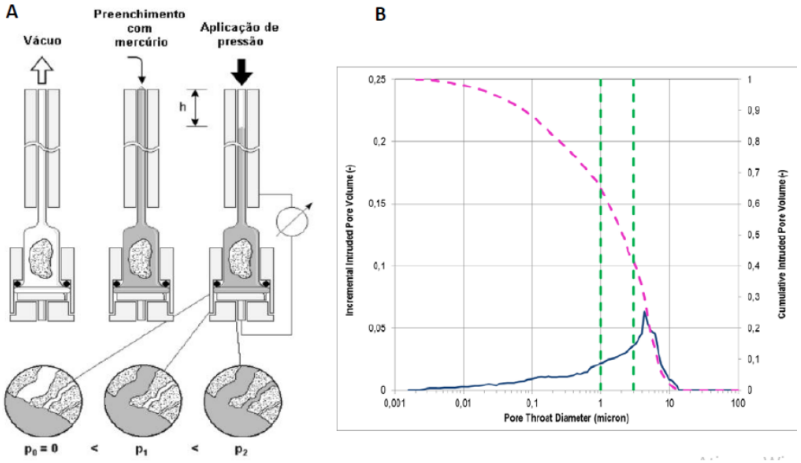

Figura 4.6: Esquematização do experimento de MICP com gráfico resultante apresentando o diâmetro das gargantas de poros da amostra analisada.

Os experimentos de MICP foram realizados pela empresa Stratum. A subamostras utilizadas no teste, foram retiradas dos plugues utilizados nos testes de S_{gt} e RMN. Devido ao caráter destrutivo do teste, as subamostras submetidas ao ensaio foram selecionadas a fim de que seus resultados pudessem ser comparados aos obtidos pela técnica de RMN. Três amostras do conjunto de treze, que foram submetidas

aos ensaios de RMN, foram selecionadas para o ensaio levando em consideração diferentes litologias. são elas: SD_35_03 (silurian dolomite); MC20P2 (coquina) e IL_09_05 (indiana limestone).

A integração dos resultados de RMN e MICP fornece estimativas de relaxatividade de superfície (ρ_2), que é necessária para calibrar a curva de tempo de relaxação T_2 para produzir a distribuição do tamanho dos poros [97]. Aproximando a rede de poros como um feixe de tubos capilares cilíndricos de raio r, a estrutura de poros pode ser correlacionada com T_2 por meio do ρ_2 de acordo com:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{cilindro} = \frac{2\pi rl}{\pi r^2 l} = \frac{2}{r} \rightarrow r_{esférico} = 3\rho_2 T_2 \tag{4.7}$$

onde l é o tamanho do capilar e 3 um parâmetro de forma para poros considerados esféricos, caso o poro seja considerado cilíndrico o parâmetro passa a ser 2. Quando a correlação entre as curvas de RMN e MICP é obtida o ρ_2 é ajustado de forma a gerar uma sobreposição dos picos entre as duas curvas, como pode ser observado pela Figura 4.7 [29, 98].

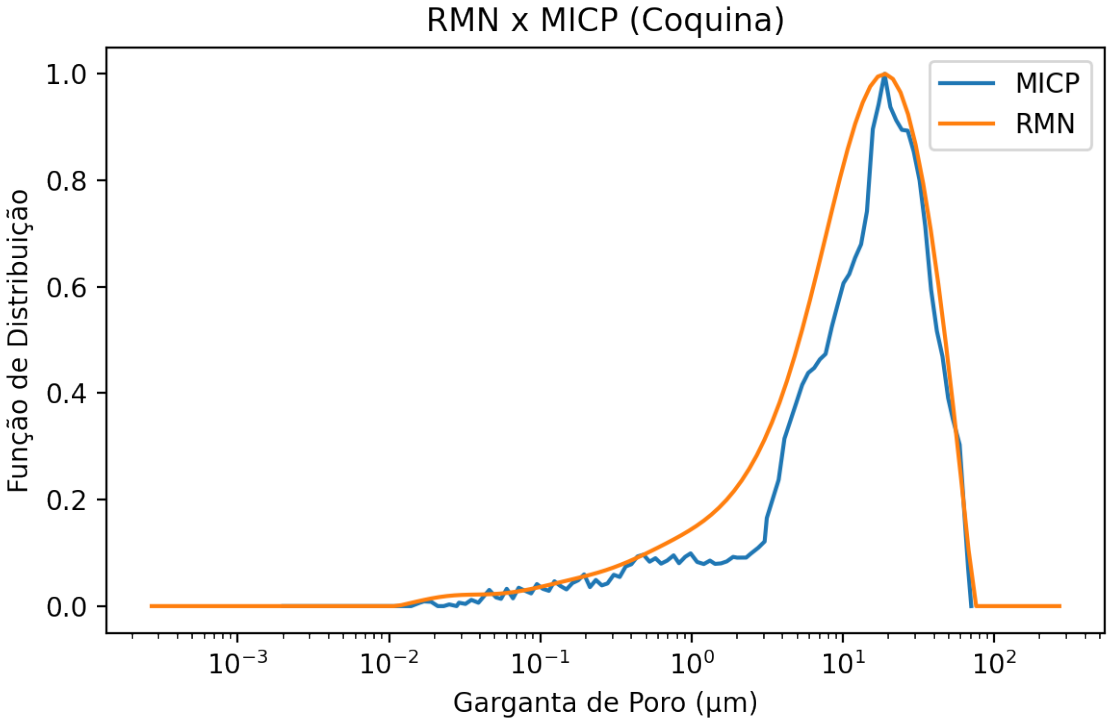

Figura 4.7: Comparação entre as curvas de RMN e MICP para amostra de coquina.

4.6 Microtomografia por Raios-X

As aquisições das imagens analisadas nesta pesquisa foram realizadas com o equipamento CoreTOM (Tescan/XRE) pertencente ao Laboratório de Recuperação Avan-

çada de Petróleo (LRAP). As imagens viabilizaram investigações da estrutura de poros em escala de micrômetros possível graças a capacidade da radiação penetrar nos materiais e os detectar em diferentes graus.

Figura 4.8: Equipamento de Microtomografia de raios-X CoreTOm (Tescan/XRE).

Segundo LIMA *et al.* [29], para a aquisição da imagem, o equipamento transmite feixes de raios X em forma de leque através da fonte, esses feixes penetram a amostra e são capturados por um detector. Esse processo acontece enquanto a amostra é rotacionada por 360^{o} a passos de 0.5^{o}, em cada passo, imagens são capturadas e arquivadas em arquivos de 16 bits. As imagens obtidas por microtomografia possuem tamanho de voxel de 25 µm. A reconstrução dessas imagens foi viabilizada através do software de reconstrução Acquila (Tescan/XRE), e o processamento foi realizado através do software Avizzo 9.5 (*Thermo Fisher Scientific*). A segmentação da imagem em poros e a matriz mineral (Figura 4.9) foi realizada usando a ferramenta *threshold* [99]. Os valores de limite entre poros e matriz mineral foram determinados comparando o tamanho do pixel com a curva de RMN, onde os valores de T_2 foram inicialmente convertidos em raios de poros usando a Equação 4.7 [29].

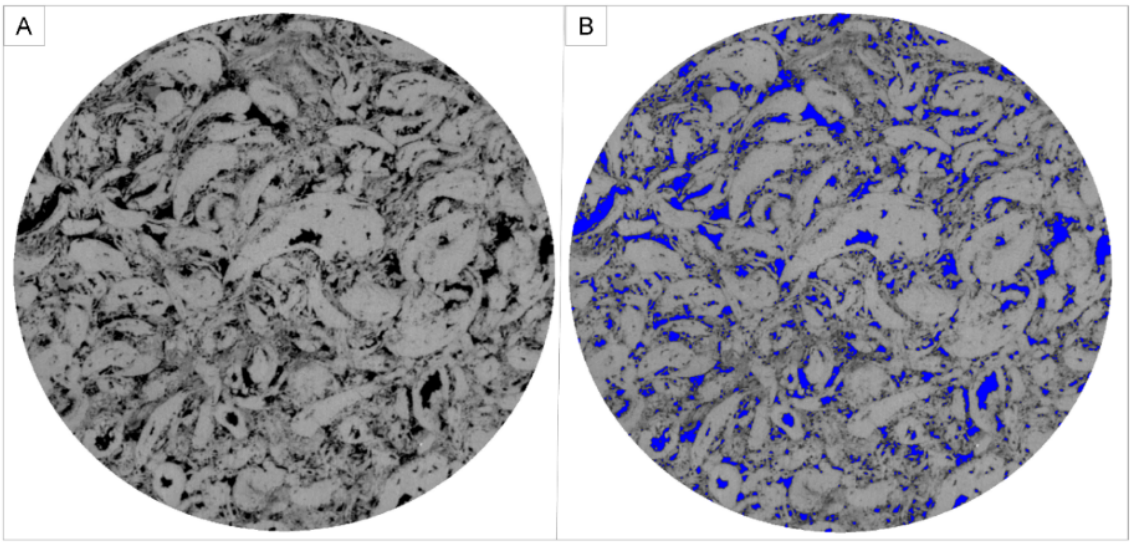

Figura 4.9: Imagens de MicroCT da amostra MC20P2 com tamanho de voxel de 25: (A) Imagem em tons de cinza com poros em preto e a matriz da rocha em cinza; (B) Imagem em tons de cinza com os poros segmentados em azul.

Após a etapa de segmentação, ferramentas no software Avizzo são utilizadas a fim de permitir que o espaço poroso, visualizado nas imagens, sejam transformados em um conjunto de tubos cilíndricos (equivalentes às gargantas dos poros) e esferas (equivalente aos corpos dos poros) denominado *skeleton* (Figura 4.10). Essa transformação em tubos e esferas são realizadas através da ferramenta *Autoskeleton* também do software Avizzo, que além da disponibilizar um arquivo 3D com essas características, disponibiliza uma planilha com a topologia do *skeleton*. compreendendo os nós (conexões nos corpos dos poros), pontos (poros com localização e raio) e segmento (poros de garganta) dos *clusters* conectados.

O modelo de rede de poros (*Porous Network Modeling* - PNM) possui a vantagem de realizar simulações de fluxo de água e transporte de soluto nos sistemas de poros de amostras relativamente grandes de forma mais rápida. Segundo RAOOF *et al.* [100] o PNM é capaz de simular geometrias altamente desordenadas com custo computacional relativamente baixo quando comparado, por exemplo, às simulações utilizando o método de Lattice Boltzman.

O software PoreStudio [100] foi utilizado nesta pesquisa para modelar o sistema poroso, viabilizando uma compreensão quantitativa de todo o sistema. O software utiliza a modelagem de poros multidirecional para simular o fluxo, onde o esquema numérico é baseado na suposição de que meios porosos podem ser representados por uma rede de corpos de poros e gargantas com volume finito.

Figura 4.10: *Skeleton* gerado a partir de imagens microtomográficas da amostra de coquina MC20P2.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Características petrofísicas das amostras

Os resultados apresentados nesta pesquisa foram gerados a partir de 47 amostras selecionadas de 4 diferentes rochas carbonáticas disponibilizadas pelo LRAP. As amostras analisadas apresentaram porosidade variando entre 6,0% e 43,8% e permeabilidade variando de 1,70 mD a 1737mD. A Figura 5.1 apresenta a relação entre os valores de porosidade e permeabilidade. É observado no gráfico que as amostras selecionadas contemplam tanto meios porosos que facilitam o fluxo do fluido quanto meios porosos mais resistentes ao fluxo, caracterizada pela baixa permeabilidade.

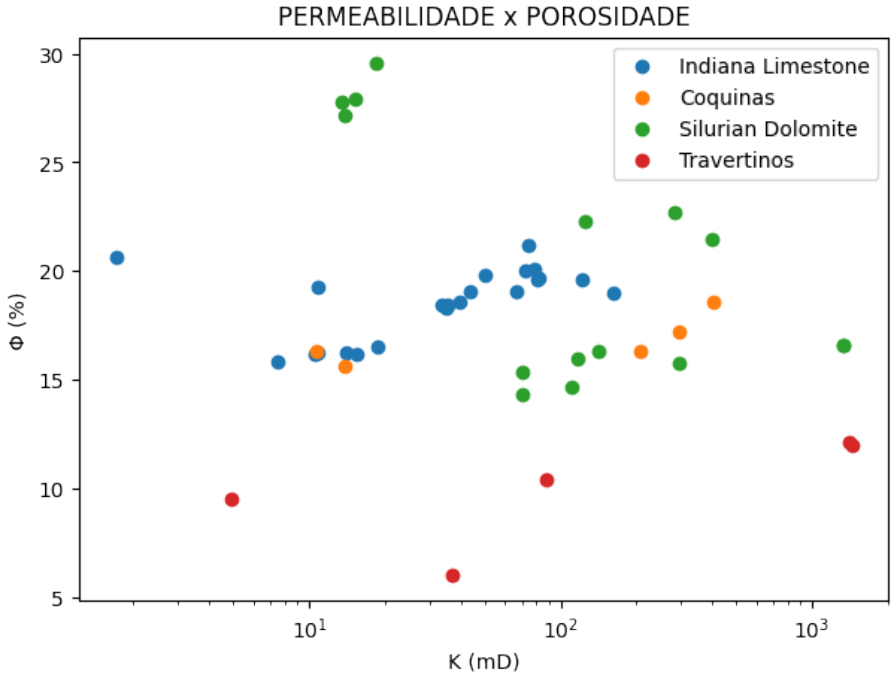

Figura 5.1: Gráfico de permeabilidade versus porosidade para as 47 amostras de carbonatos analisadas.

5.2 Análise dos resultados de S_{gt}

A Figura 5.2 apresenta o gráfico de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de silurian dolomite. Esse grupo de amostras apresentou a maior variação de valores de S_{gt} dentre os quatro grupos analisados. Os valores variaram de 6,65% a 64,32% para o S_{gt} difusivo e 16,72% a 65,30% quando consideramos os valores do S_{gt} convectivo. No geral, as amostras que apresentaram os menores valores de permeabilidade e porosidade também foram as que obtiveram o menor valor de S_{gt}. Da mesma forma, as que apresentaram os maiores valores de permeabilidade e porosidade também obtiveram os maiores valores de S_{gt} , como pode ser observado na Tabela apresentada no Apêndice A. Desviando da tendência das demais amostras, observamos que a SD_35_01 e SD_35_02 apresentam permeabilidade baixa, por volta de 70mD, e porosidade inferior a 16%, e mesmo assim essas amostras apresentaram alta capacidade de trapeamento de gás atingindo saturações acima de 60%.

Para o grupo de amostras de indiana limestone (Figura 5.3) foi observado que as saturações de gás trapeado alcançadas por esse grupo apresentaram valores menores que os apresentados pelas amostras de silurian dolomite (Figura 5.2). Os valores variaram entre 18,39% a 41,90% para o S_{gt} difusivo e 37,20% a 50,60% para o S_{gt} convectivo. Ao relacionar as saturações obtidas por essas amostras com suas propriedades petrofísicas básicas observamos que não há uma relação clara entre elas, sendo possível destacar apenas que para valores de permeabilidade abaixo de 20mD as saturações obtidas foram as menores.

As amostras de coquina (Figura 5.4), por sua vez, apresentam baixa variação dos valores de S_{gt} obtidos. Com relação ao S_{gt} difusivo os valores foram entre 36,01% e 44,73% e o S_{gt} convectivo apresentou valores entre 45,48% e 56,13%. Com exceção da amostra MC15P1_B que possui valor de porosidade em torno de 36%, as demais amostras apresentam uma porosidade média de 44%. Mesmo tendo a permeabilidade variando na escala de dezenas foi observado que os valores de saturações do gás trapeado não mudou de forma significativa, mostrando que a variação de permeabilidade exerce pouca influência sobre o S_{gt} .

Por fim, os travertinos (Figura 5.5) apresentaram valores de S_{gt} difusivo variando entre 36% e 59,5%, e 43% a 60,72% para valores de S_{gt} convectivo. Fazendo um paralelo entre os valores de porosidade apresentados pelas amostras e as saturações obtidas pelas mesmas observamos que existe uma relação direta entre essas duas propriedades, ou seja, quanto maior a porosidade maior será o valor de S_{gt} obtido. Os valores de S_{gt} obtidos nesta pesquisa estão de acordo com o que documentado na literatura, como pode ser visto em HAMON *et al.* [85] e KAZEMI *et al.* [10].

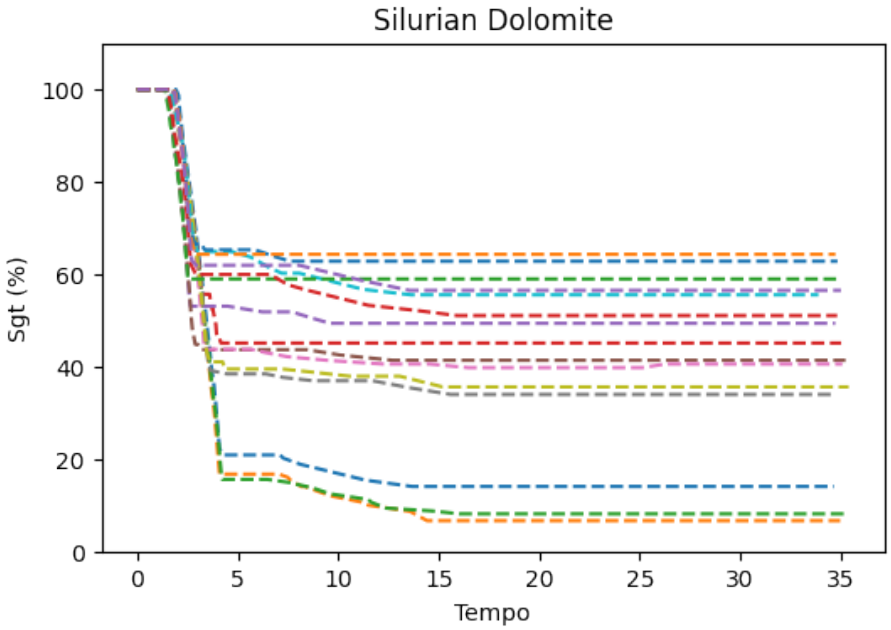

Figura 5.2: Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras silurian dolomite.

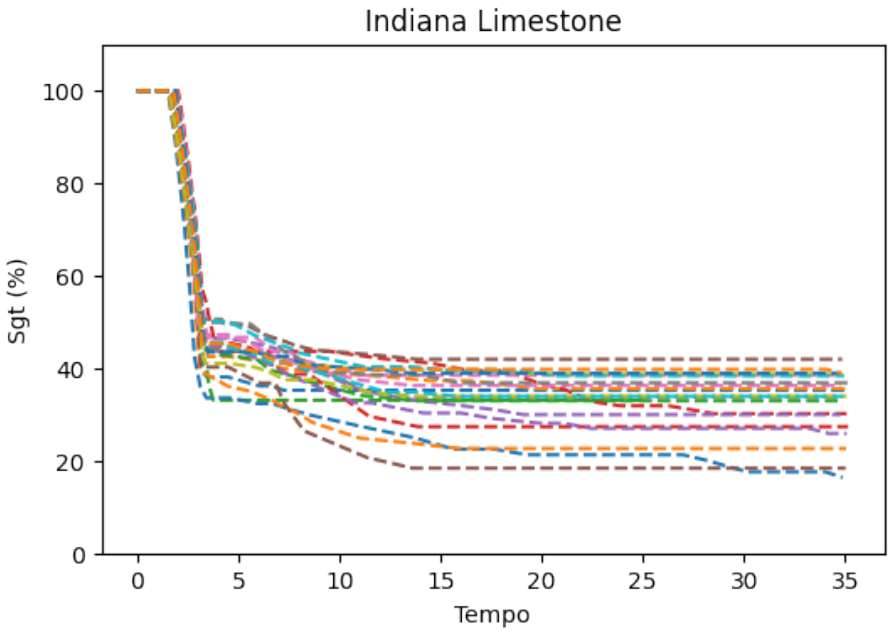

Figura 5.3: Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de indiana limestone .

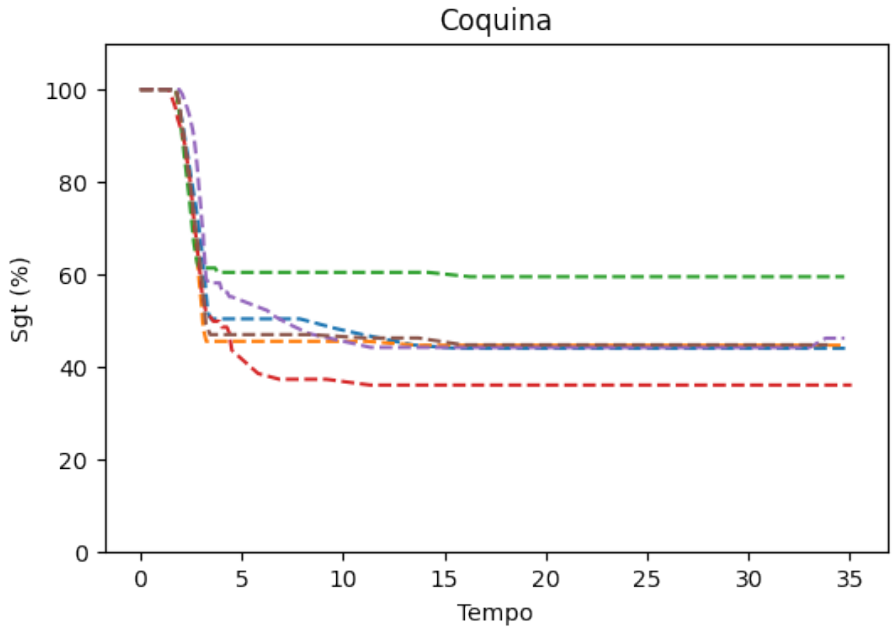

Figura 5.4: Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de coquina.

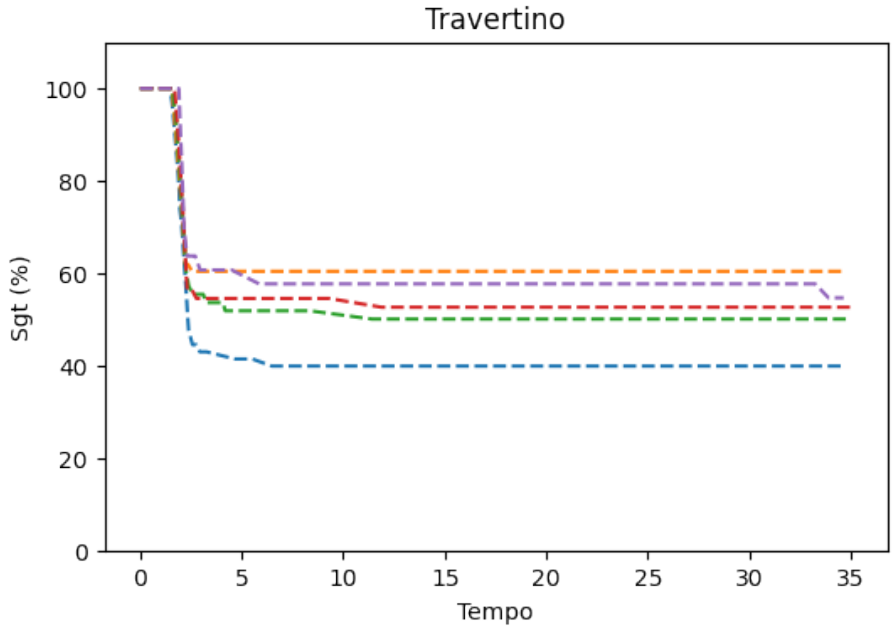

Figura 5.5: Gráficos de saturação de gás trapeado versus tempo para as amostras de travertino.

Os gráficos das figuras 5.6 e 5.7 apresentam as relações entre as propriedades de porosidade e permeabilidade e os valores de S_{gt} difusivo obtidos pelas amostras. A Figura 5.6 apresenta a relação entre a porosidade e o S_{gt} no regime difusivo, considerando o valor do coeficiente de correlação R^2= 0,5818, obtido através de uma equação polinomial. Observamos, baseado no coeficiente de correlação obtido, que a

relação entre essas propriedades é considerada fraca. Apesar da baixa correlação entre as propriedades é possível observar pelo gráfico uma tendência de decrescimento do valor de S_{gt} com o aumento da porosidade. É observado ainda que as amostras apresentaram alta dispersão dos valores de S_{gt} para amostras na faixa de porosidade em torno de 15%, o que evidencia a influência de outras propriedades atuando no trapeamento do gás.

A Figura 5.7 apresenta a relação entre a permeabilidade e o S_{gt} no regime difusivo. O coeficiente de correlação R^2 foi gerado a partir de uma equação linear obtendo o valor de 0,2785, o que é considerado uma relação desprezível entre as propriedades. Apesar da alta dispersão dos resultados é observada uma leve tendência de aumento do valor do S_{gt} com o aumento da permeabilidade, tendência essa diferente do que se observou para dados apresentados por PENTLAND [9] como observado na Figura 3.8.

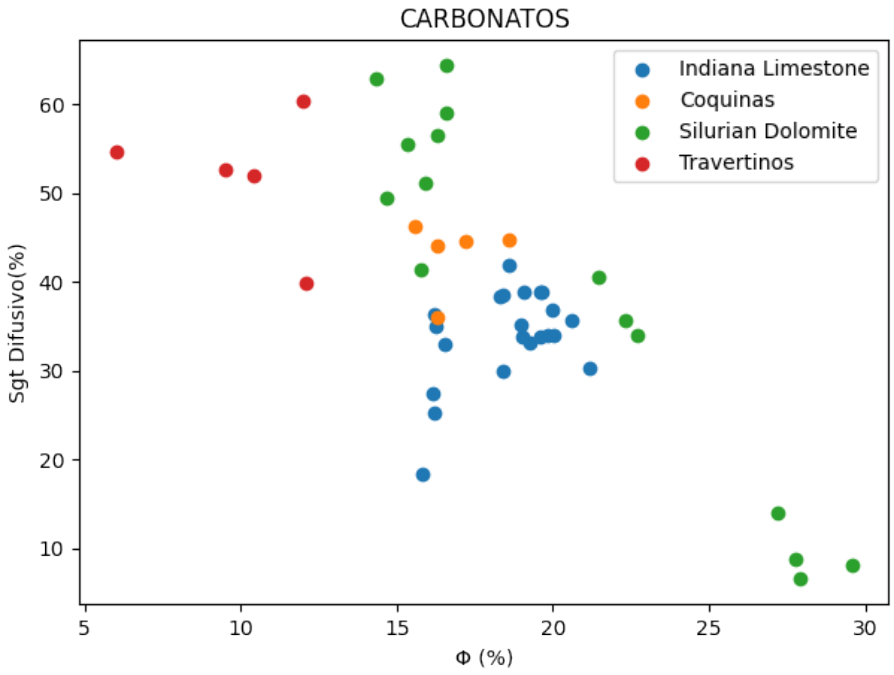

Figura 5.6: Relação entre porosidade e S_{gt} difusivo para todas as amostras analisadas.

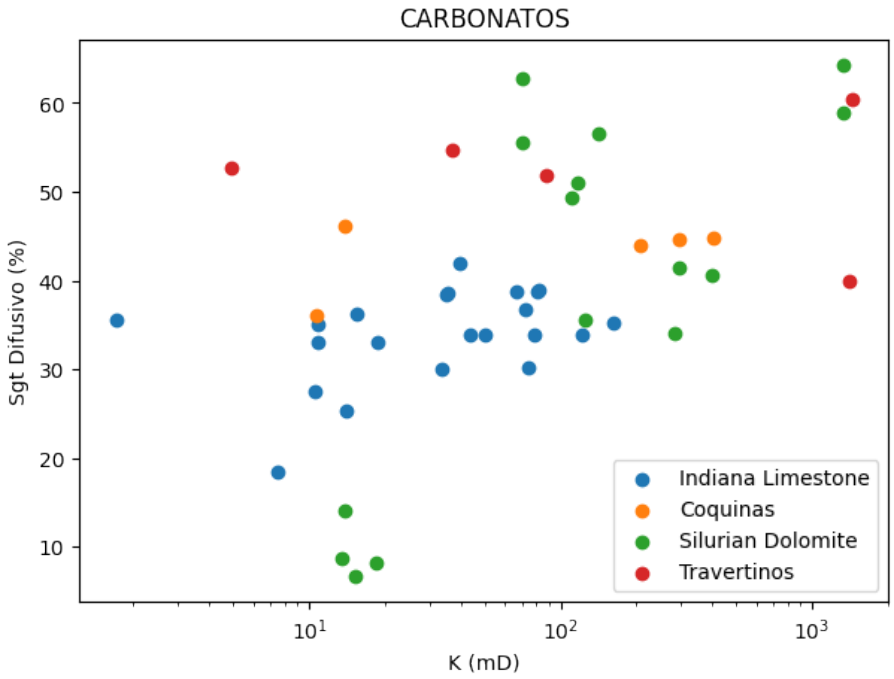

Figura 5.7: Relação entre permeabilidade e S_{gt} difusivo para todas as amostras analisadas.

Os gráficos figuras 5.11 e 5.12 apresentam as relações entre as propriedades de porosidade e permeabilidade e os valores de S_{gt} convectivo obtidos nas amostras. A Figura 5.5 apresenta a relação entre a porosidade e o S_{gt} no regime convectivo, o coeficiente de correlação R^2 foi gerado a partir de uma equação polinomial e seu valor é de 0,5708. O valor do coeficiente mostra ser semelhante ao valor obtido pelo regime difusivo e caracteriza uma relação moderada entre as duas propriedades. Tal qual no regime difusivo, é observado uma dispersão dos valores de S_{gt} para amostras com porosidade na faixa de 15%.

A Figura 5.6 apresenta a relação entre a permeabilidade e o S_{gt} no regime convectivo. O coeficiente de correlação R^2 foi gerado a partir de uma equação linear obtendo o valor de 0.1124 e, da mesma forma que no regime anteriormente citado, a relação entre as propriedades é considerada desprezível. Apesar da alta dispersão dos resultados é observada uma leve tendência de aumento do valor do S_{gt} com o aumento da permeabilidade.

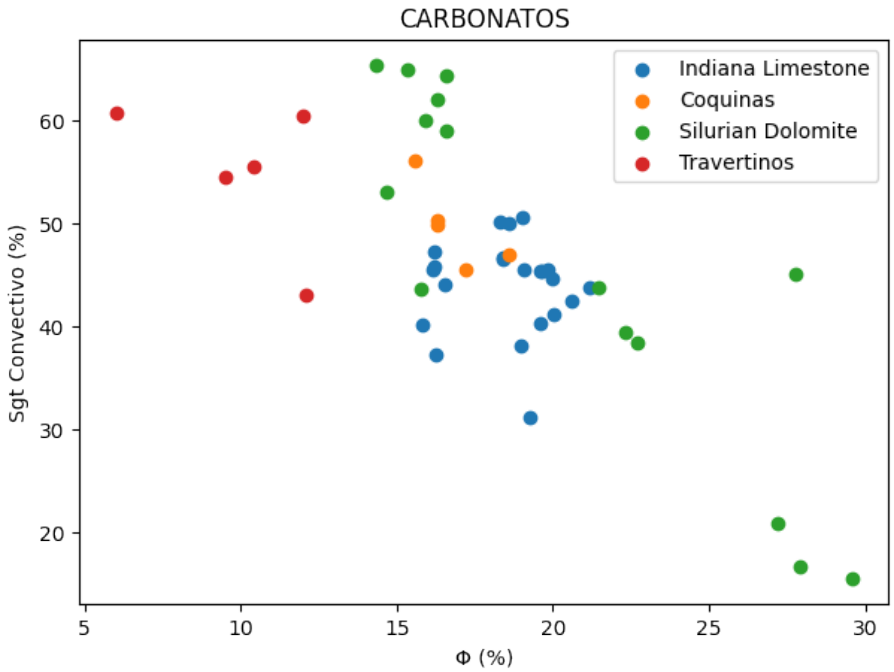

Figura 5.8: Relação entre porosidade e S_{gt} convectivo para todas as amostras analisadas.

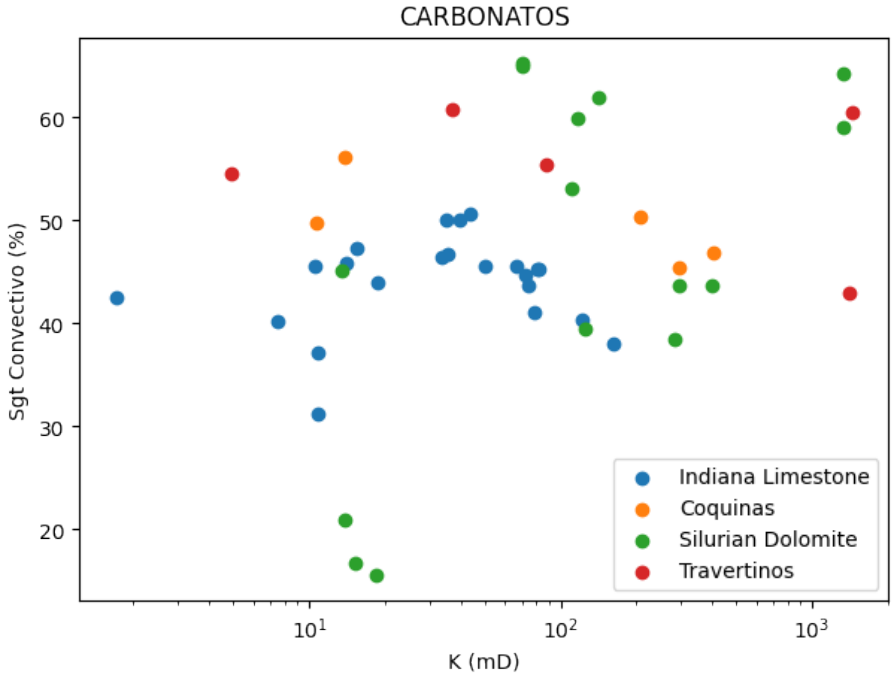

Figura 5.9: Relação entre permeabilidade e S_{gt} convectivo para todas as amostras analisadas.

Se fizermos um paralelo das relações de porosidade com S_{gt} (difusivo e convectivo) mostradas acima, com a relação de porosidade e S_{or} apresentada na Figura 3.7 observamos que a correlação entre as propriedades se mantém, ou seja, a redução do valor de S_{gt} se dá com o aumento do valor da porosidade. Outro ponto importante

a ser destacado é alta a dispersividade dos resultados, em especial amostras com porosidade em torno de 15% a 16% de porosidade. Esse comportamento se repete tanto para os resultados documentados na literatura, quanto nos resultados gerados nesta pesquisa. Considerando a alta dispersividade dos resultados, correlação entre os resultados de S_{gt} são inviabilizadas tanto para o regime difusivo quanto para o convectivo e as propriedades petrofísicas. Porém, a relação entre S_{gt} difusivo e convectivo apresentou um coeficiente R^2 alto entre eles. Devido à essa relação, é possível propor uma correlação do tipo $S_{gt_{dif}} = f(S_{gt_{conv}}, k_{abs})$, possibilitando a estimativa do S_{gt} em regime difusivo (ensaio mais lento) a partir do S_{gt} em regime convectivo (ensaio cerca de 80 vezes mais rápido). A correlação é apresentada na Equação 5.1 e possuí um erro médio de ± 4,75 pontos percentuais de saturação. A relação entre S_{gt} nos regimes convectivo e difusivo é apresentada na Figura 5.7.

$$S_{gt_{dif}} = 1,06 S_{gt_{conv}} + 0,05 \log \frac{k_{abs}}{18300} \tag{5.1}$$

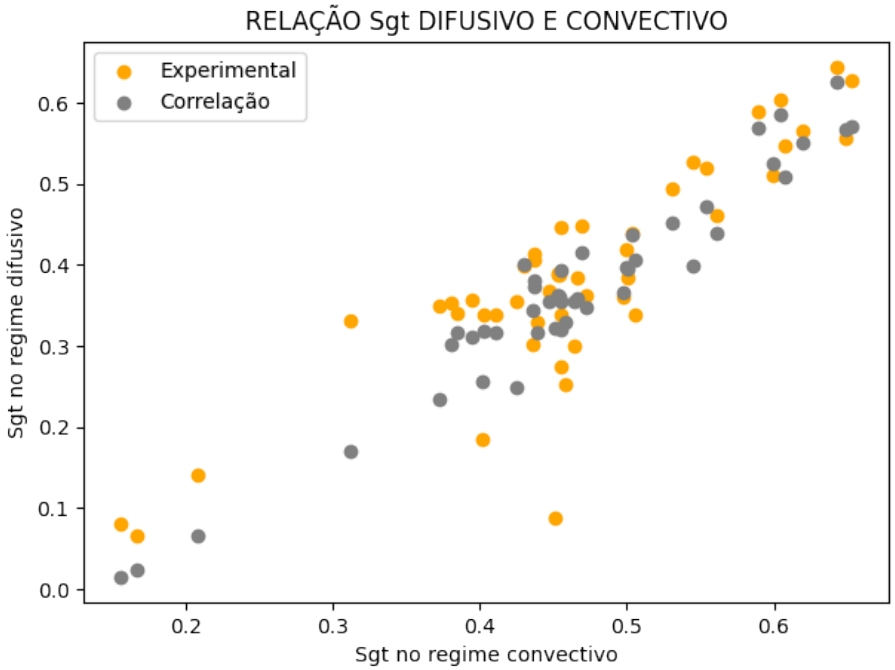

Figura 5.10: Correlação entre o S_{gt} difusivo e convectivo, dados experimentais de S_{gt} são apresentados em laranja enquanto os dados obtidos por correlação em cinza.

5.3 Análise da distribuição do tamanho de poro através de gráficos de distribuição T_2

Conforme apresentado na Figura 5.3 e 5.5, a relação entre a porosidade e os valores de S_{gt} tanto no regime difusivo quanto no convectivo variaram bastante para

amostras com porosidade na faixa de 15%. O que sugere a atuação de outros fatores na dispersão do S_{gt} . Segundo JERAULD [82] a estrutura porosa exerce um papel importante na capacidade de trapeamento do gás e KREVOR *et al.* [52] complementam o autor quando afirmam que a razão entre o diâmetro e a garganta de poro favorece o trapeamento do gás quando poros largos estão ligados às gargantas estreitas. A fim de entender como a estrutura porosa atuou na dispersividade dos resultados, foram selecionadas 13 amostras com porosidade na faixa de 15% para serem submetidas a ensaios de RMN. A Figura 5.11 apresenta em destaque as 13 amostras de rocha carbonática que foram selecionadas para os ensaios de RMN que contempla o grupo de indiana limestone (em azul), coquina (em laranja) e silurian dolomite (em verde).

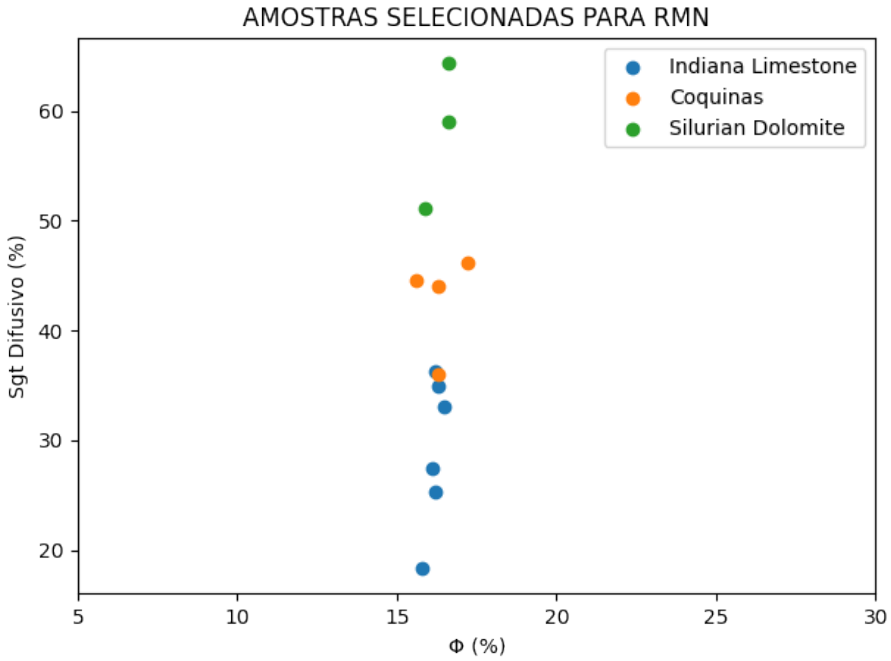

Figura 5.11: Saturação de gás trapeado (S_{gt}) versus porosidade para todas as amostras selecionadas de carbonato. As amostras selecionadas para a análise da distribuição de tamanho de poros são destacadas de acordo com sua formação geológica: indiana limestone (em azul), coquina (em laranja) e silurian dolomite (em verde).

Os valores de porosidade obtidos por RMN mostraram boa concordância com as medições da petrofísica de rotina e, portanto, foram considerados de boa qualidade. Segundo SOUZA [98], não se espera que os valores de porosidade obtidos por essas duas técnicas sejam os mesmos, mas devem apresentar erros inferiores a aproximadamente 2%. Uma vez que as amostras obtiveram índices de saturação acima de 95%, foi possível gerar curvas de distribuição do tempo de relaxação T_2.

As distribuições de tamanho de poro foram analisadas através de gráficos de distribuição do tempo de relaxação T_2 , uma vez que os valores de T_2 são proporcionais

ao tamanho do poro, sendo sua amplitude diretamente relacionada à porosidade incremental da amostra [101]. DA SILVA *et al.* [102] particionaram os poros das rochas carbonáticas em cinco diferentes famílias: microporos (valores de T_2 até 1ms), transição de microporos para mesoporos (1ms a 10ms), mesoporos (10ms a 100ms), transição de mesoporos para macroporos (100ms a 1000ms) e macroporos (valores de T_2 acima de 1000ms). Usamos essas regiões de transição para facilitar uma classificação bem definida de tamanhos de poros para as rochas carbonáticas devido à sua natureza heterogênea complexa.

A Figura 5.12 apresenta as distribuições dos tamanhos de poros para seis amostras de indiana limestone analisadas. Observa-se que as curvas para as seis amostras têm formas muito semelhantes, com a distribuição dos tamanhos dos poros e os tempos médios de relaxação sendo essencialmente os mesmos, independentemente da amostra selecionada. Os gráficos mostram distribuições bimodais com valores de T_2 variando entre 0.1ms a 9000ms. As distribuições bimodais de T_2 sugerem que as amostras são compostas tanto por micro/mesoporos (média de 31% do volume dos poros) como os macroporos (cerca de 69%) (Figura 5.13). A bimodalidade observada nas curvas de RMN das amostras também sugere a presença de uma faixa descontínua de distribuição de tamanho de poros refletindo uma considerável heterogeneidade das amostras.

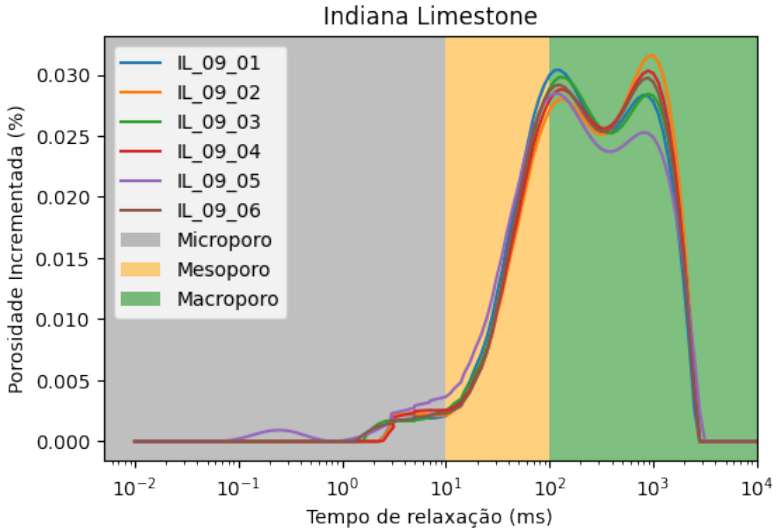

Figura 5.12: Distribuição dos tempos T_2 para amostras de indiana limestone

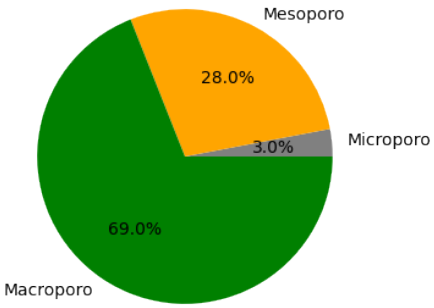

Figura 5.13: Frações volumétricas da partição do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo).

A Figura 5.14 apresenta as distribuições de T_2 para as quatro amostras de coquina analisadas. As amostras MC15P1_B e MC15P2 exibiram curvas bimodais refletindo a heterogeneidade do sistema poroso presentes nessas amostras. As curvas para as amostras MC20P1 e MC20P2, por outro lado, são basicamente unimodais, destacando assim as distribuições de tamanho de poros muito mais homogêneas dessas duas amostras. Há predominância de macroporos (cerca de 77% dos poros estão na faixa de macroporos), para micro e mesoporosidade esse valor é de 23% em média para todas as amostras (Figura 5.15). Observa-se também que a contribuição de poros menores na porosidade total não é significativa.

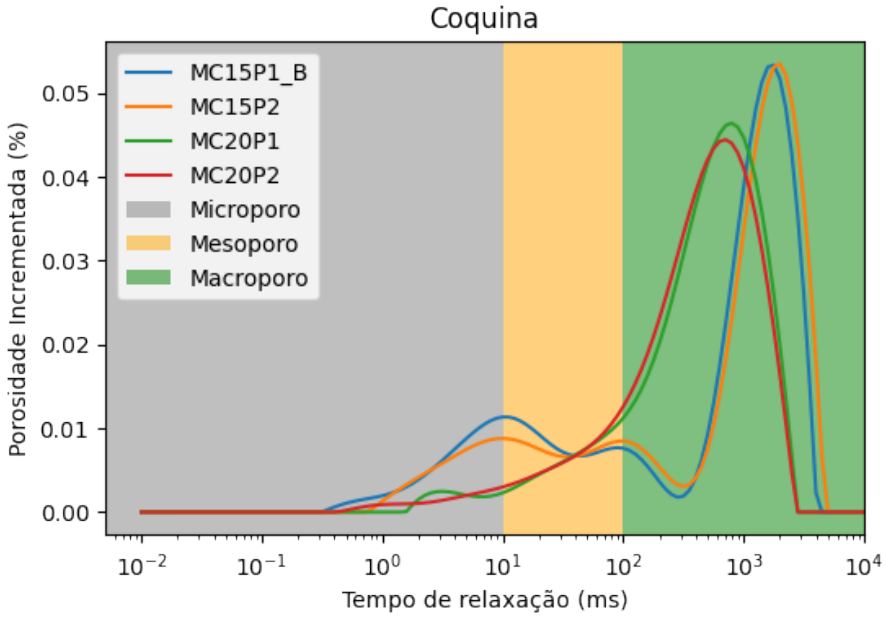

Figura 5.14: Distribuição dos tempos T_2 para amostras de coquinas

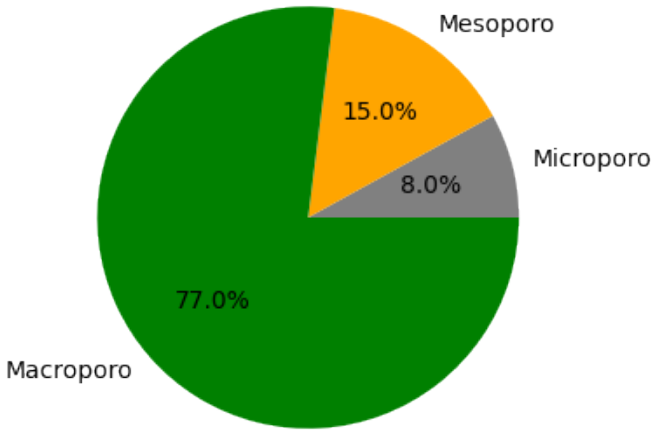

Figura 5.15: Frações volumétricas da partição do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo).

A Figura 5.16 mostra as distribuições de tamanhos de poros para as três amostras de silurian dolomite analisadas. Assim como observado para as amostras de indiana limestone, as curvas para as três amostras de silurian dolomite apresentam similaridade entre elas, mostrando que, independentemente da amostra selecionada, ela representará bem as outras duas amostras analisadas. Os valores de T_2 variam de 0,1ms a 9000ms em uma distribuição unimodal. A alta ocorrência de tamanho de poro acima de 100ms (média de 79%) sugere que a amostra é formada principalmente por macroporos (Figura 5.17).

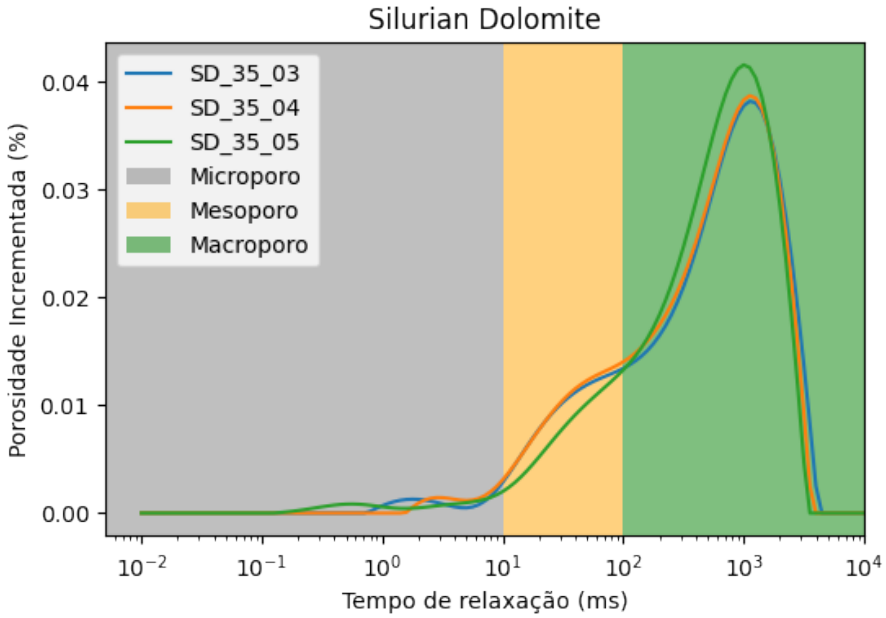

Figura 5.16: Distribuição dos tempos T_2 para amostras de silurian dolomite

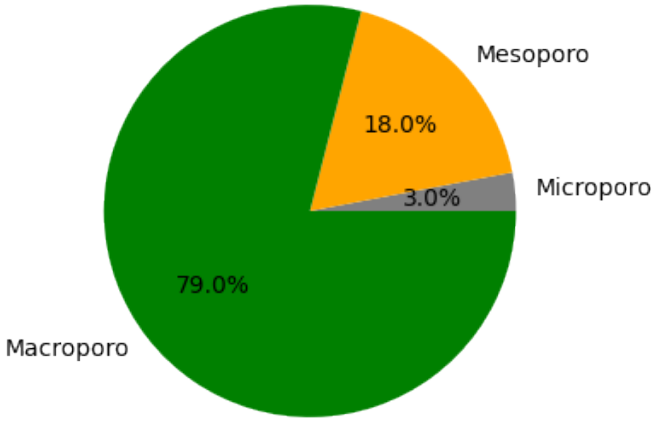

Figura 5.17: Frações volumétricas da partição do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo).

KAZEMI *et al.* [10] listaram anteriormente os valores de S_{gt} para rochas carbonáticas com valores de porosidade de 15% (porosidades semelhantes às nossas amostras, conforme mostrado na Figura 3.7). Seus valores de S_{gt} variaram de 40% a cerca de 60%, consistentes com nossos resultados de silurian dolomite e coquina, exceto para a amostra de coquina MC15P1_B. Ao analisar as distribuições de tempo T_2 das amostras de indiana limestone, em comparação com as demais amostras, notamos que este grupo apresentou o maior percentual de microporosidade. De acordo com SUZANNE e BILLIOTTE [86], entre outros, altos níveis de microporosidade diminuem o aprisionamento de gás devido à baixa razão entre os tamanhos de poros e gargantas de poros. Isso também é consistente com a amostra de coquina MC15P1_B com um valor S_{gt} de 36%, não muito diferente dos valores apresentados pelas amostras de Indiana Limestone. A proporção de micro e mesoporosidade para esta amostra foi de 31%, enquanto a média das amostras de coquina foi de apenas 23% (o mesmo que as amostras de indiana limestone). Micro/mesoporosidades superiores a 30%, portanto, parecem ter influência negativa no aprisionamento de gás.

Uma análise complementar útil à RMN é a caracterização da distribuição de aberturas de poros (por exemplo, seus raios) usando MICP. Com essa abordagem, todo o sistema de poros representado por corpos de poros (correspondentes aos maiores vazios) e gargantas de poros (conexões entre corpos de poros) pode ser avaliado [103]. A Figura 5.18 mostra as distribuições de tamanhos de gargantas de poros, obtidas por meio de testes de MICP, para as amostras analisadas, bem como a fração volumétrica de poros particionados em micro, meso e macroporosidade. Conforme relatado anteriormente, apenas três amostras foram submetidas a testes de MICP

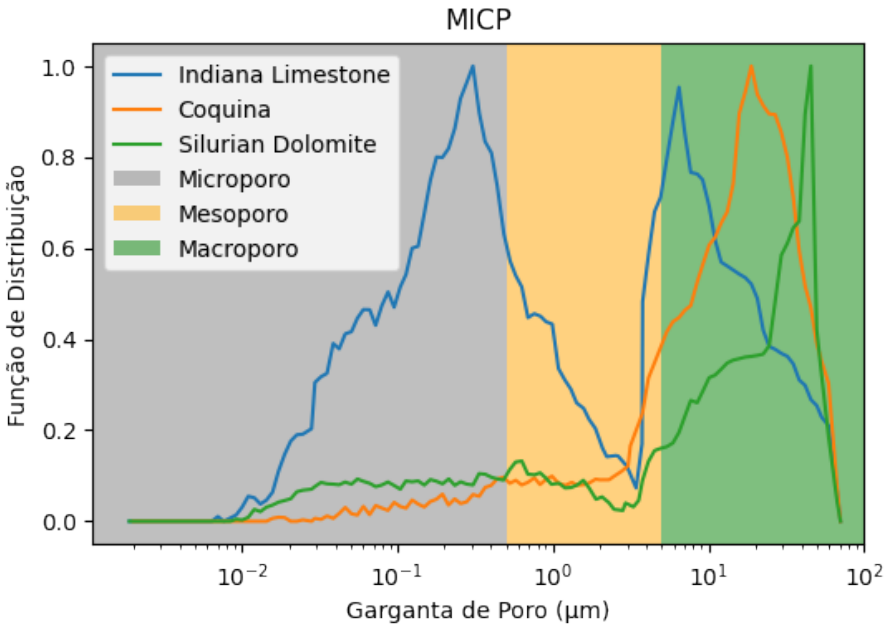

Figura 5.18: Distribuição de tamanhos de gargantas de poros das amostras de silurian dolomite, coquina e indiana limestone.

com base na escolha dos valores S_{gt} (valor alto, médio e baixo), ou seja, as amostras SD_35_03 (silurian dolomite), MC20P2 (coquina) e IL_09_05 (indiana limestone). O esquema de partição do tamanho da garganta descrito por GYLLENSTEN *et al.* [104] foi utilizado para diferenciar as diferentes regiões do sistema de poros: microporos de 0 a 0,5 µm, mesoporos de 0,5 a 5 µm e macroporos acima de $5\mu m$.

O gráfico de distribuição de tamanhos de gargantas de poros para a amostra de indiana limestone mostra uma alta porcentagem de gargantas na escala micro/mesoporo (cerca de 60%), indicando que esta amostra é composta principalmente de poros conectados às pequenas gargantas (Figura 5.19). Por outro lado, as amostras de coquina e silurian dolomite contêm principalmente poros ligados a grandes gargantas, com frações volumétricas na escala de macroporosidade, da ordem de 88% e 77%, respectivamente.

O uso combinado de resultados de RMN e MICP permite uma conversão das distribuições de tempo de relaxação em distribuições de raios de poros sobrepondo a curva de RMN sobre a curva de MICP e igualando os picos das curvas. Segundo LIMA *et al.* [29] uma vez verificado que as distribuições estão bem correlacionadas, a relaxação de superfície ρ_2 na Equação 4.7 pode ser ajustado até que as distribuições apresentem o mesmo máximo. Esta correlação dos resultados torna possível a transformação em tamanho de raio de poro (por exemplo, GYLLENSTEN *et al.* [104]). As correlações das curvas de RMN e MICP para as amostras SD_35_03 (silurian dolomite), MC20P2 (coquina) e IL_09_05 (indiana limestone) são apresentadas nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22. A amostra silurian dolomite mostra uma correlação razoá-

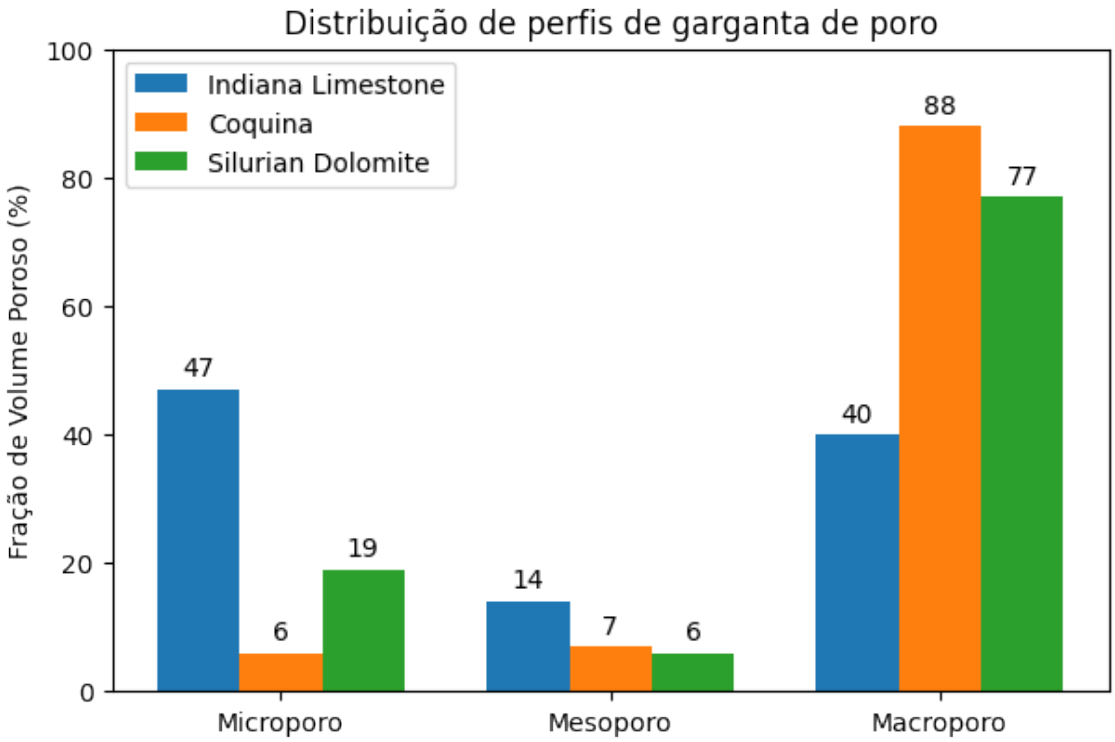

Figura 5.19: Frações volumétricas das partições do espaço poroso (microporo, mesoporo e macroporo) para cada grupo de amostras.

vel entre as duas curvas, com a amostra contendo principalmente macroporos (cerca de 77% dos poros), ligados a grandes gargantas. A porcentagem de microporos e mesoporos é de apenas 23%, indicando que a microporosidade não contribui significativamente para a porosidade total. A amostra de coquina também mostra uma boa sobreposição das curvas de RMN e MICP. A amostra é formada principalmente por macroporos (cerca de 69% dos poros) ligados às grandes gargantas, enquanto a porcentagem de micro e mesoporos é de 31%. Por comparação, a amostra indiana limestone IL_09_05 mostra uma correlação relativamente fraca entre as curvas de NMR e MICP. Ainda assim, ambas as curvas indicam uma distribuição de poros bimodal, com gargantas de poros principalmente nas regiões de micro e mesoporos. A análise do MICP indica que cerca de 54% das gargantas de poros estão nas regiões de microporos e mesoporos (seguindo o esquema de GYLLENSTEN *et al.* [104]). Com esta análise, pode-se afirmar que a amostra indiana limestone (IL_09_05) é formada principalmente por pequenos poros ligados a pequenas gargantas, diferentemente das outras duas amostras. Os gráficos também apresentam informações importantes sobre a relaxação ρ_2 , cujos valores usados nesta pesquisa (8, 9 e 13 µm/s) são típicos de rochas carbonáticas.

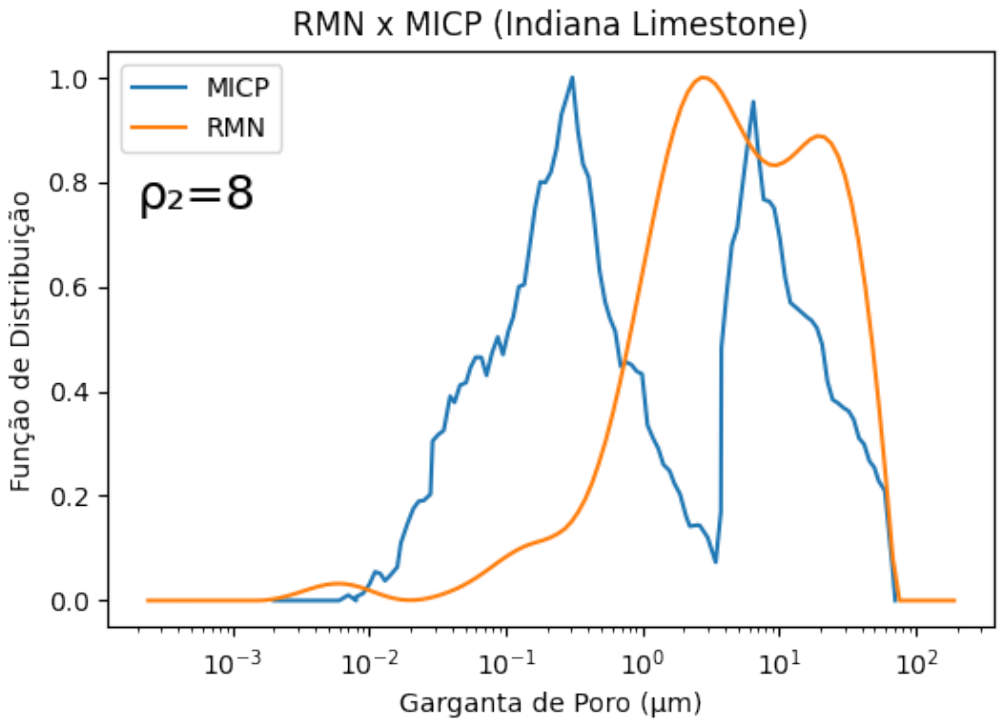

Figura 5.20: Correlação entre os resultados de RMN e MICP para Indiana Limestone

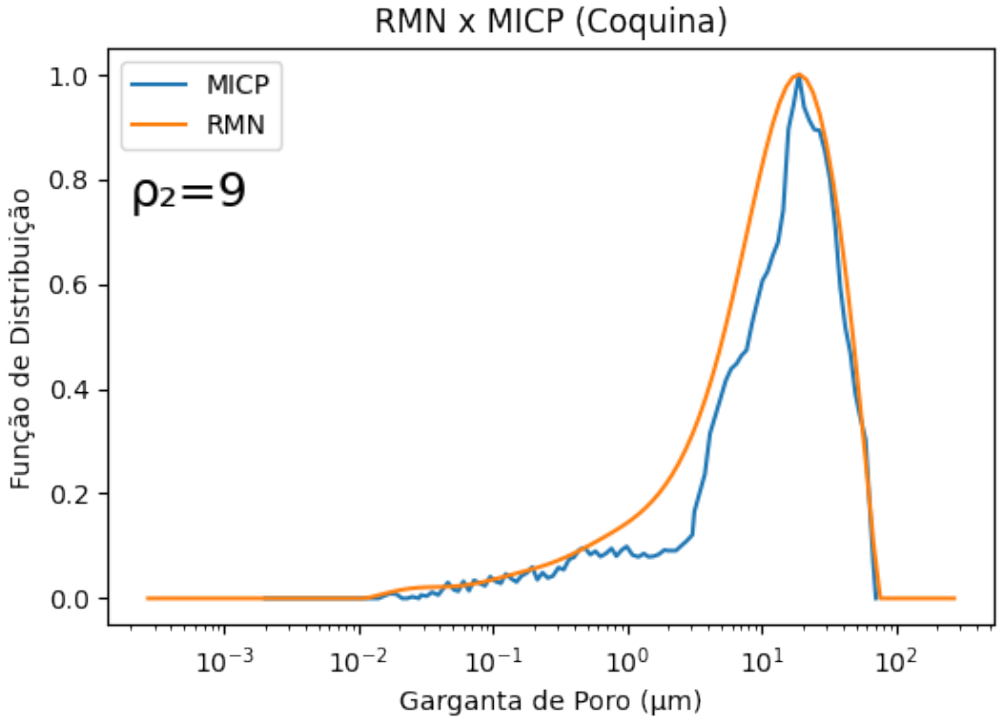

Figura 5.21: Correlação entre os resultados de RMN e MICP para Coquina

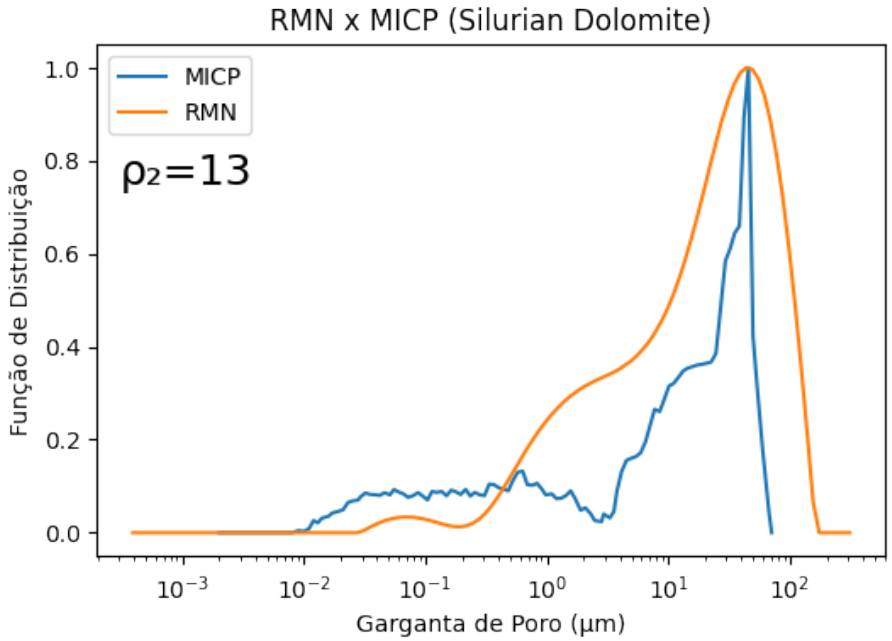

Figura 5.22: Correlação entre os resultados de RMN e MICP para Silurian Dolomite

Os resultados obtidos por RMN e MICP mostraram que as amostras de indiana limestone possuem uma alta porcentagem de microporos e mesoporos em sua estrutura e que esses poros estão ligados a gargantas também na escala de microporos e mesoporos. Assim, concluímos que a microporosidade e a mesoporosidade nestas amostras são a principal causa dos baixos valores de S_{gt} , mostrando que o aprisionamento de gás diminui substancialmente com o aumento de poros relativamente pequenos. De acordo com JERAULD [82], o aprisionamento de gás em microporos não é eficaz e ocorrerá apenas em saturações de gás iniciais ou máximas relativamente altas. Mudanças na saturação do gás aprisionado com o aumento da saturação máxima do gás diminuem com o aumento da saturação máxima do gás, eventualmente se aproximando de zero, indicando assim pouco aprisionamento na microporosidade.

As amostras de silurian dolomite e coquina não apresentaram proporções significativas de microporos em suas estruturas em termos de alteração da capacidade de aprisionamento de gás. Para investigar isso, analisamos a estrutura de poros dessas amostras usando as imagens de MicroCT, além de obter estimativas da distribuição de tamanhos de poros (via RMN) e da distribuição de tamanhos de gargantas de poros (via MICP). Os *skeletons* gerados para cada amostra possibilitaram extrair informações sobre a conectividade dos poros[80, 105]. A coordenação de poros (ou conectividade de poros) representa o número de poros que estão conectados a outros poros por meio de gargantas. A Figura 5.23 apresenta uma comparação do número de coordenação versus frequência das amostras SD_35_03 e MC20P2. A amostra de silurian dolomite apresentou melhor conectividade do que a amostra

de coquina. A amostra de Coquina, por sua vez, apresentou maior frequência de poros conectados (até sete gargantas). Os resultados gerados de opõem aos vistos em JERAULD [82], provavelmente porque a amostra de Silurian Dolomite, com sua melhor conectividade do que a amostra de Coquina, gerou maior aprisionamento de gás.

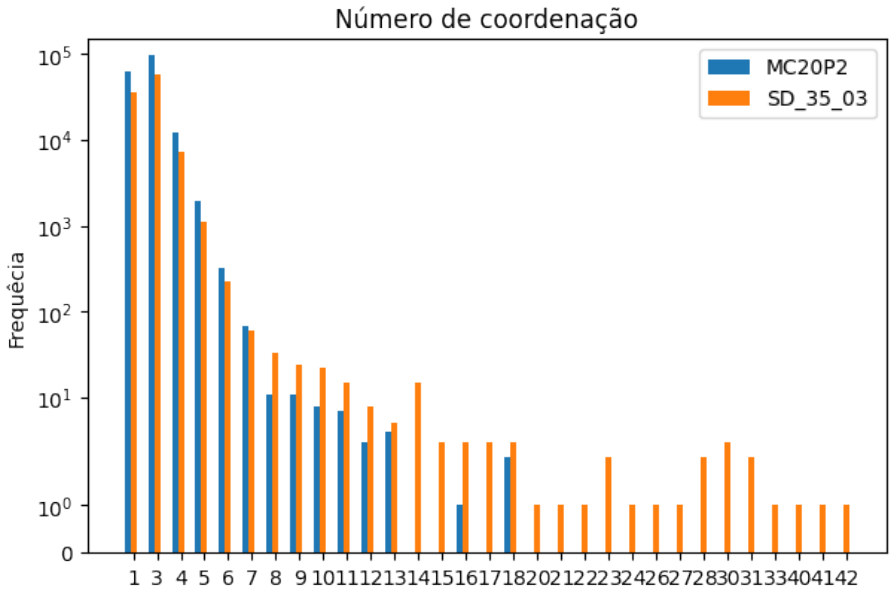

Figura 5.23: Comparação dos números de coordenação por frequência das amostras de silurian dolomite SD_35_03 e da amostra de coquina MC20P2.

Para melhor caracterização da conectividade, um gráfico de frequência de poros por número de conexão foi gerado para diferentes raios de poros (Figura 5.24). Para poros com raios menores observamos que coquina apresenta maior frequência para todos os números de coordenação. Uma vez que o raio dos poros aumenta, a frequência tornou-se maior para a amostra de silurian dolimite, independentemente do número de coordenação. Fazendo um paralelo com os valores de S_{gt} , observamos que o perfil das amostras que aprisionaram mais gás são as amostras que possuem poros com raios maiores e melhor conectividade. De acordo com BLUNT e SCHER [106], os filmes de água aumentam nas gargantas e ao longo das paredes dos poros à medida que a pressão da água aumenta durante a embebição de rochas molháveis. Esse aumento ocorre até que o fluido não molhante (gás no nosso caso) perca contato com a superfície do sólido. Nesta situação, todas as gargantas engolfadas podem ser preenchidas pelo fluido molhante enquanto a fase não molhante é retida nos corpos porosos, levando a uma quantidade considerável de aprisionamento nesses poros, uma vez que eles contêm a maior parte do volume vazio em uma rocha [52, 97]. Mesmo com as amostras de silurian dolomite com poros mais bem conectados que as amostras de coquina (o que dificultaria o aprisionamento de gás), a frequência de poros maiores em sua estrutura foi decisiva para favorecer mais aprisionamento de

gás em relação às amostras de coquina.

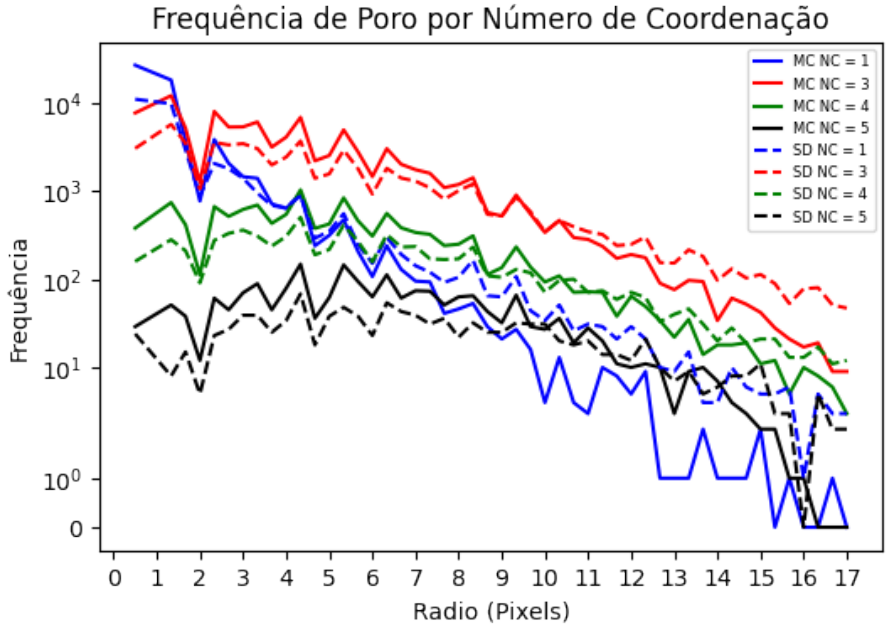

Figura 5.24: Frequência de poros por número de coordenação para diferentes tamanhos de poros para as amostras de silurian dolomite (SD) e coquina (MC).

Capítulo 6

Conclusões

Esta pesquisa teve foco na análise dos efeitos da estrutura porosa, distribuição do tamanho dos poros e conectividade para entender melhor a ocorrência de variações significativas de valores de saturação de gás trapeado em amostras de rochas carbonáticas com valores de porosidade semelhantes. Estudos de RMN e MICP foram realizados em amostras de Silurian Dolomite, Coquina e Indiana Limestone. A integração desses métodos viabilizou as estimativas da relaxação de superfície necessária para transformar tempos de relaxação em distribuição do tamanho de poros, o que em um segundo momento viabilizou o particionamento dos poros em micro, meso e macroporos. A imagens de microCT, por sua vez, foram usadas para obter o skeleton que forneceu os dados de entrada necessários (pontos, segmentos e nós) para gerar espaços de poro 3D e suas conexões.

A análise do corpo-garganta de poros através dos dados de RMN e MICP pode explicar alguma das variações observadas nos valores de S_{gt} obtidos. Para as amostras de Indiana Limestone, foi observado um volume considerável de poros na escala de microporos e mesoporos. Por não apresentar um cenário favorável ao trapeamento, a microporosidade presente na amostra inviabilizou o mecanismo de trapeamento do gás levando a valores S_{gt} mais baixos que as amostras que apresentaram um menor volume de microporos e mesoporos em sua estrutura.

Um estudo de conectividade foi realizado no desenvolvimento desta pesquisa. Com base nas distribuições de tamanho de poros determinadas por RMN e nas distribuições de raios de gargantas de poros fornecidas por MICP, a relaxação de superfície foi definida. Este parâmetro é de grande importância para transformar os tempos de relaxação em raios de poros, a fim de auxiliar a segmentação de poros das imagens microCT. A partir da segmentação dos poros, foi possível transformar as gargantas e corpos de poros em tubos e esferas, respectivamente, técnica conhecida como esqueletização. Com esta informação foi realizada a modelagem ao nível da rede de poros e a permeabilidade estimada, obtendo bons resultados. Assim, foi possível entender como a conectividade influencia o fluxo no sistema de

poros. A caracterização 3D do espaço poroso através de imagens de microCT foi a estratégia utilizada para explicar os altos valores de S_{gt} obtidos pelas amostras de Silurian Dolomite e Coquina. Foi observado que, mesmo possuindo uma rede porosa bem conectada, a frequência de poros com raios maiores foi determinante para um maior trapeamento da amostra Silurian Dolomite em comparação com a amostra de Coquina, mostrando que a geometria do poro exerce uma influência maior no trapeamento do gás do que a conectividade de poro.

Os ensaios de trapeamento de gás, desenvolvidos nesta pesquisa, são de fundamental importância para os estudos de histerese. Essa pesquisa preenche uma lacuna que existe na literatura, pois conseguiu correlacionar a dispersão que existe nos valores de S_{gt} para amostras de rochas carbonáticas de mesma porosidade (o que na literatura ainda não havia sido feito). Espera-se que amostras com maior presença de macroporos apresente maiores valores de S_{gt} e, por consequência maior histerese nas curvas de permeabilidade relativa.

6.1 Trabalhos Futuros

A partir dos resultados e discussões apresentados ao longo deste trabalho, são apresentados alguns pontos que podem orientar pesquisas futuras a fim de aprimorar o conhecimento da influência de diferentes parâmetros sobre a saturação do gás trapeado em rochas carbonáticas:

1. Uso de simulação de rede de poros para sistemas de CO_2 -salmoura deve ser investigado mais a fundo para prever com precisão o comportamento de armazenamento do CO_2 . Pode ser necessário incorporar o comportamento de mudanças sutis de molhabilidade no código. Esses estudos também podem ser expandidos para considerar diferentes tipos de rochas e salmouras;

2. Ensaios de saturação de gás trapeado (S_{gt}) em ciclos com amostras de rochas carbonáticas para viabilizar a visualização do fenômeno de histerese;

3. Desenvolver uma metodologia para realizar o devido ajuste de histórico experimental dos ensaios bifásicos de trapeamento de gás para reservatórios carbonáticos.

Referências Bibliográficas

[1] LABOISSIÈRE, P. *Histerese da Permeabilidade Relativa ao Gás em Rochas Carbonáticas*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2014.

[2] AHR, W. "Introduction Geology of carbonate reservoirs: the identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks". 2008.

[3] ABDALLAH, W., BUCKLEY, J., CARNEGIE, A., et al. "Fundamentals of Wettability. Oilfield Rev 44–61". 2007.

[4] AHMED, T. *Reservoir engineering handbook*. Gulf professional publishing, 2018.

[5] GUO, H., DOU, M., HANQING, W., et al. "Proper use of capillary number in chemical flooding", *Journal of Chemistry*, v. 2017, 2017.

[6] CHRISTIE, M. A., GLIMM, J., GROVE, J. W., et al. "Error analysis and simulations of complex phenomena", *Los Alamos Science*, v. 29, n. 6, 2005.

[7] SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S. Ó., SIGFÚSSON, B., MARIENI, C., et al. "Carbon dioxide storage through mineral carbonation", *Nature Reviews Earth & Environment*, v. 1, n. 2, pp. 90–102, 2020.

[8] JUANES, R., SPITERI, E., ORR JR, F., et al. "Impact of relative permeability hysteresis on geological CO2 storage", *Water resources research*, v. 42, n. 12, 2006.

[9] PENTLAND, C. H. *Measurements of Non-wetting Phase Trapping in Porous Media*. Tese de Doutorado, Imperial College London, 2011.

[10] KAZEMI, F., AZIN, R., OSFOURI, S. "Evaluation of phase trapping models in gas-condensate systems in an unconsolidated sand pack", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 195, pp. 107848, 2020.

[11] "GeoSpec - Benchtop NMR Rock Core Analyser - Magnetic Resonance - Oxford Instruments". mar. 2023. Disponível em: <https://nmr.oxinst.com/campaigns/geospec>. [Online; accessed 17. Mar. 2023].

[12] MOREIRA, F. P. "Laboratório de propriedades de rochas e fluidos de reservatório", 2010.

[13] TANINO, Y., BLUNT, M. J. "Capillary trapping in sandstones and carbonates: Dependence on pore structure", *Water Resources Research*, v. 48, n. 8, 2012.

[14] RAEINI, A. Q., BIJELJIC, B., BLUNT, M. J. "Modelling capillary trapping using finite-volume simulation of two-phase flow directly on micro-CT images", *Advances in Water Resources*, v. 83, pp. 102–110, 2015.

[15] MOHAMMADIAN, S., GEISTLINGER, H., VOGEL, H.-J. "Quantification of gas-phase trapping within the capillary fringe using computed microtomography", *Vadose Zone Journal*, v. 14, n. 5, 2015.

[16] FATEMI, S. M., SOHRABI, M. "Experimental and Theoretical Investigation of Oil and Gas Trapping Under Two-and Three-Phase Flow Including Water Alternating Gas (WAG) Injection". In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro, 2013.

[17] ELEMENT, D., MASTERS, J., SARGENT, N., et al. "Assessment of three-phase relative permeability models using laboratory hysteresis data". In: *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific*. OnePetro, 2003.

[18] AFZALI, S., REZAEI, N., ZENDEHBOUDI, S. "A comprehensive review on enhanced oil recovery by water alternating gas (WAG) injection", *Fuel*, v. 227, pp. 218–246, 2018.

[19] RUSPINI, L., FAROKHPOOR, R., ØREN, P. "Pore-scale modeling of capillary trapping in water-wet porous media: A new cooperative pore-body filling model", *Advances in Water Resources*, v. 108, pp. 1–14, 2017.

[20] HERLINGER JR, R., ZAMBONATO, E. E., DE ROS, L. F. "Influence of diagenesis on the quality of Lower Cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil", *Journal of Sedimentary Research*, v. 87, n. 12, pp. 1285–1313, 2017.

[21] LIMA, M. C., PONTEDEIRO, E. M., RAMIREZ, M. G., et al. "Impacts of Mineralogy on Petrophysical Properties", *Transport in Porous Media*, v. 145, n. 1, pp. 103–125, 2022.

[22] PITTMAN, E. D. "Microporosity in carbonate rocks", *AAPG Bulletin*, v. 55, n. 10, pp. 1873–1878, 1971.

[23] ANSELMETTI, F. S., LUTHI, S., EBERLI, G. P. "Quantitative characterization of carbonate pore systems by digital image analysis", *AAPG bulletin*, v. 82, n. 10, pp. 1815–1836, 1998.

[24] CANTRELL, D. L., HAGERTY, R. M. "Microporosity in arab formation carbonates, Saudi Arabia", *GeoArabia*, v. 4, n. 2, pp. 129–154, 1999.

[25] DULLIEN, F. A. *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic press, 2012.

[26] MATIAS, H., NINCI, B., GUANGSHENG, X., et al. "Unlocking Pandora-Insights from pre-salt reservoirs in Campos and Santos Basins (offshore Brazil)". In: *77th EAGE Conference and Exhibition 2015*, v. 2015, pp. 1–5. EAGE Publications BV, 2015.

[27] LUCIA, F. J., KERANS, C., JENNINGS JR, J. W. "Carbonate reservoir characterization", *Journal of Petroleum Technology*, v. 55, n. 06, pp. 70–72, 2003.

[28] CÂMARA, R. "Caracterização petrofísica de coquinas da formação Morro do Chaves (barremiano/aptiano), intervalo pré-sal da bacia de Sergipe-Alagoas", *Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado*, 2013.

[29] LIMA, M., PONTEDEIRO, E., RAMIREZ, M., et al. "Petrophysical correlations for the permeability of coquinas (carbonate rocks)", *Transport in Porous Media*, v. 135, pp. 287–308, 2020.

[30] BORGHI, L., CORBETT, P. W. "Lacustrine carbonates-for the purpose of reservoir characterization are they different?" In: *Otc brasil*. OnePetro, 2013.

[31] BOYD, A., SOUZA, A., CARNEIRO, G., et al. "Presalt carbonate evaluation for Santos Basin, offshore Brazil", *Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description*, v. 56, n. 06, pp. 577–591, 2015.

[32] ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*, v. 1. Editora Interciência, 2006.

[33] SCHON, J. *Propriedades físicas das rochas aplicadas à engenharia: fundamentos teóricos e práticos*. Elsevier Brasil, 2016.

[34] DARCY, H. "The public fountains of the city of Dijon", *Victor Dalmont, Paris, France*, 1856.

[35] CRAIG, F. "The reservoir engineering aspects of waterflooding", *Monograph Series, Society of Petroleum Engineers of AIME*, 1971.

[36] DONALDSON, E., ALAM, W. "Wettability Gulf Publishing Company", *Original edition*, 2008.

[37] YOUNG, T. *Miscellaneous Works of the Late Thomas Young...*, v. 2. John Murray, 1855.

[38] DEHGHAN, A., FARZANEH, S., KHARRAT, R., et al. "Pore-level investigation of heavy oil recovery during water alternating solvent injection process", *Transport in porous media*, v. 83, pp. 653–666, 2010.

[39] LEON, C. E. . *Caracterização da Molhabilidade de Coquinas da Formação Coqueiro Seco*. M.Sc. dissertation, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2013.

[40] FIORELLI, G. L. "CARACTERIZAÇÃO DE COQUINAS E DOLOMITOS INTEGRANDO TRÊS METODOLOGIAS DISTINTAS: RESISTIVIDADE ELÉTRICA, RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) E POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO (MICP)", .

[41] TREVIZAN, W., NETTO, P., COUTINHO, B., et al. "Method for predicting permeability of complex carbonate reservoirs using NMR logging measurements", *Petrophysics*, v. 55, n. 03, pp. 240–252, 2014.

[42] KENYON, W. "Petrophysical principles of applications of NMR logging", *The log analyst*, v. 38, n. 02, 1997.

[43] COATES, G. R., XIAO, L., PRAMMER, M. G., et al. *NMR logging: principles and applications*, v. 234. Haliburton Energy Services Houston, 1999.

[44] TANG, Y., HOU, C., HE, Y., et al. "Review on pore structure characterization and microscopic flow mechanism of CO2 flooding in porous media", *Energy Technology*, v. 9, n. 1, pp. 2000787, 2021.

[45] DREXLER, S. G. "Study of the fluid-fluid and rock-fluid interactions: impact of dissolved CO2 on interfacial tenson and wettability for the brazilian pre-salt scenario", 2018.

[46] SCHRAMM, L. L. *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge university press, 2000.

[47] SHENG, J. J. *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing, 2010.

[48] WASHBURN, E. W. "Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 7, n. 4, pp. 115–116, 1921.

[49] WEBB, P. A., ORR, C. "Analytical methods in fine particle technology". In: *Micrometrics Instrument Corp.*, p. 301. Norcross, 1997.

[50] GLORIOSO, J. C., AGUIRRE, O., PIOTTI, G., et al. "Deriving capillary pressure and water saturation from NMR transversal relaxation times". In: *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. OnePetro, 2003.

[51] LENORMAND, R., ZARCONE, C., SARR, A. "Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts", *Journal of Fluid Mechanics*, v. 135, pp. 337–353, 1983.

[52] KREVOR, S., BLUNT, M. J., BENSON, S. M., et al. "Capillary trapping for geologic carbon dioxide storage–From pore scale physics to field scale implications", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 40, pp. 221–237, 2015.

[53] RANSOHOFF, T., RADKE, C. "Laminar flow of a wetting liquid along the corners of a predominantly gas-occupied noncircular pore", *Journal of colloid and interface science*, v. 121, n. 2, pp. 392–401, 1988.

[54] ROOF, J. "Snap-off of oil droplets in water-wet pores", *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 10, n. 01, pp. 85–90, 1970.

[55] QI, R., LAFORCE, T. C., BLUNT, M. J. "Design of carbon dioxide storage in aquifers", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 3, n. 2, pp. 195–205, 2009.

[56] KUMAR, A., OZAH, R., NOH, M., et al. "Reservoir simulation of CO2 storage in deep saline aquifers", *Spe Journal*, v. 10, n. 03, pp. 336–348, 2005.

[57] OBI, E.-O. I., BLUNT, M. J. "Streamline-based simulation of carbon dioxide storage in a north sea aquifer", *Water Resources Research*, v. 42, n. 3, 2006.

[58] DONALDSON, E. C., CHILINGARIAN, G. V., YEN, T. F. *Enhanced oil recovery, II: Processes and operations*. Elsevier, 1989.

[59] LU, X., SUN, S., DODDS, R. "Toward 70% Recovery Factor: Knowledge of Reservoir Characteristics and IOR/EOR Methods from Global Analogs". In: *SPE Improved Oil Recovery Conference*. OnePetro, 2016.

[60] DA ROSA, K. R. S. A., BEZERRA, M. C. M., PONZIO, E. A., et al. "Recuperação Avançada de Petróleo: Potencialidades da Injeção WAG (Water Alternating Gas)", v. 8, n. 3, pp. 723–738, 2016.

[61] CAUDLE, B., DYES, A. "Improving miscible displacement by gas-water injection", *Transactions of the AIME*, v. 213, n. 01, pp. 281–283, 1958.

[62] DONG, M., FORAIE, J., HUANG, S., et al. "Analysis of immiscible water-alternating-gas (WAG) injection using micromodel tests", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 44, n. 02, 2005.

[63] SOHRABI, M., TEHRANI, D., DANESH, A., et al. "Visualization of oil recovery by water-alternating-gas injection using high-pressure micromodels", *Spe Journal*, v. 9, n. 03, pp. 290–301, 2004.

[64] ALKHAZMI, B., SOHRABI, M., FARZANEH, S. A. "An experimental investigation of the effect of gas and water slug size and injection order on the performance of immiscible WAG injection in a mixed-wet system". In: *SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference*. OnePetro, 2017.

[65] ALKHAZMI, B., FARZANEH, S. A., SOHRABI, M., et al. "An Experimental Investigation of WAG Injection Performance under Near-Miscible Conditions in Carbonate Rock and Comparison with Sandstone". In: *SPE Western Regional Meeting*. OnePetro, 2018.

[66] CHRISTENSEN, J. R., STENBY, E. H., SKAUGE, A. "Review of WAG field experience", *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 4, n. 02, pp. 97–106, 2001.

[67] AWAN, A. R., TEIGLAND, R., KLEPPE, J. "A survey of North Sea enhanced-oil-recovery projects initiated during the years 1975 to 2005", *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 11, n. 03, pp. 497–512, 2008.

[68] FATEMI, M., SHAHROKHI, O., SOHRABI, M., et al. "Experimental investigation of oil recovery from carbonate reservoir rocks under oil-wet condition: waterflood, gas injection, SWAG and WAG injections". In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. OnePetro, 2015.

[69] ALKHAZMI, B., FARZANEH, S. A., SOHRABI, M., et al. "A Comprehensive and Comparative Experimental Study of the Effect of Wettability on the Performance of Near Miscible WAG Injection in Sandstone Rock". In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro, 2018.

[70] ALKHAZMI, B., FARZANEH, S. A., SOHRABI, M. "A Thorough Coreflood Study of the effect of gas viscosity on the performance of gas and WAG injections under near-miscible displacement conditions in a weakly water-wet sandstone rock". In: *SPE Europec featured at 81st EAGE Conference and Exhibition*. OnePetro, 2019.

[71] AGHABOZORGI, S., SOHRABI, M. "Generalised model for simulation of two- and three-phase cycle-dependent hysteresis in sandstones", *Fuel*, v. 310, pp. 122328, 2022.

[72] METZ, B., DAVIDSON, O., DE CONINCK, H., et al. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[73] MASALMEH, S., FARZANEH, S. A., SOHRABI, M., et al. "A Systematic Experimental Study to Understand the Performance and Efficiency of Gas Injection in Carbonate Reservoirs". In: *SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show*. OnePetro, 2022.

[74] GEFFEN, T., OWENS, W., PARRISH, D., et al. "Experimental investigation of factors affecting laboratory relative permeability measurements", *Journal of Petroleum Technology*, v. 3, n. 04, pp. 99–110, 1951.

[75] GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F., QUÉRÉ, D., et al. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2004.

[76] SPITERI, E. J., JUANES, R. "Impact of relative permeability hysteresis on the numerical simulation of WAG injection". In: *SPE annual technical conference and exhibition*. OnePetro, 2004.

[77] LARSEN, J., SKAUGE, A. "Methodology for numerical simulation with cycle-dependent relative permeabilities", *Spe Journal*, v. 3, n. 02, pp. 163–173, 1998.

[78] EDLMANN, K., HINCHLIFFE, S., HEINEMANN, N., et al. "Cyclic CO2–H2O injection and residual trapping: implications for CO2 injection efficiency and storage security", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 80, pp. 1–9, 2019.

[79] SUN, H., VEGA, S., TAO, G. "Analysis of heterogeneity and permeability anisotropy in carbonate rock samples using digital rock physics", *Journal of petroleum science and engineering*, v. 156, pp. 419–429, 2017.

[80] GODOY, W., PONTEDEIRO, E. M., HOERLLE, F., et al. "Computational and experimental pore-scale studies of a carbonate rock sample", *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, v. 67, n. 4, pp. 372–383, 2019.

[81] BONA, N., GAROFOLI, L., RADAELLI, F., et al. "Trapped gas saturation measurements: new perspectives". In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro, 2014.

[82] JERAULD, G. "Prudhoe Bay gas/oil relative permeability", *SPE Reservoir Engineering*, v. 12, n. 01, pp. 66–73, 1997.

[83] SUZANNE, K., HAMON, G., BILLIOTTE, J., et al. "Experimental relationships between residual gas saturation and initial gas saturation in heterogeneous sandstone reservoirs". In: *SPE annual technical conference and exhibition*. OnePetro, 2003.

[84] TANINO, Y., BLUNT, M. "Laboratory investigation of capillary trapping under mixed-wet conditions", *Water Resources Research*, v. 49, n. 7, pp. 4311–4319, 2013.

[85] HAMON, G., SUZANNE, K., BILLIOTTE, J., et al. "Field-wide variations of trapped gas saturation in heterogeneous sandstone reservoirs". In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro, 2001.

[86] SUZANNE, K., BILLIOTTE, J. "Influence de la microporosité sur le piégeage du gaz dans un milieu poreux naturel", *Comptes Rendus Geoscience*, v. 336, n. 12, pp. 1071–1078, 2004.

[87] NI, H., BOON, M., GARING, C., et al. "Predicting CO2 residual trapping ability based on experimental petrophysical properties for different sandstone types", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 86, pp. 158–176, 2019.

[88] KHISAMOV, R., BAZAREVSKAYA, V., BURKHANOVA, I., et al. "Influence of the pore space structure and wettability on residual gas saturation", *Georesour*, v. 22, n. 2, pp. 2–7, 2020.

[89] GLOVER, P. "Courses Notes of MSC in Petroleum Geology", *Department of Geology and Petroleum Geology of University of Aberdden UK*, p. 131, 2021.

[90] KLINKENBERG, L. "The permeability porous media to liquids gases", *American Petroleum Institute Drilling and Production-Practice*, 1941.

[91] AISSAOUI, A. "Etude théorique et expérimentale de l'hystérésis des pressions capillaires et des perméabilités relatives en vue du stockage souterrain de gaz", *Ecole des Mines de Paris, Paris*, 1983.

[92] LAI, J., WANG, G., CAO, J., et al. "Investigation of pore structure and petrophysical property in tight sandstones", *Marine and Petroleum Geology*, v. 91, pp. 179–189, 2018.

[93] MEIBOOM, S., GILL, D. "Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times", *Review of scientific instruments*, v. 29, n. 8, pp. 688–691, 1958.

[94] BUTLER, R. N., GARVIN, V. C. "A study of annular tautomerism, interannular conjugation, and methylation reactions of ortho-substituted-5-aryltetrazoles using carbon-13 and hydrogen-1 nmr Spectroscopy", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, pp. 390–393, 1981.

[95] LI, W., LU, S., XUE, H., et al. "Microscopic pore structure in shale reservoir in the argillaceous dolomite from the Jianghan Basin", *Fuel*, v. 181, pp. 1041–1049, 2016.

[96] SHAFER, J., NEASHAM, J. "Mercury porosimetry protocol for rapid determination of petrophysical and reservoir quality properties". In: *International Symposium of the Society of Core Analysts*, pp. 18–22. Society for Core Analysts Fredericton, New Brunswick, Canada, 2000.

[97] FLEURY, M., ROMERO-SARMIENTO, M. "Characterization of shales using T1–T2 NMR maps", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 137, pp. 55–62, 2016.

[98] SOUZA, A. A. D. *Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2012.

[99] OTSUKI, B., TAKEMOTO, M., FUJIBAYASHI, S., et al. "Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants", *Biomaterials*, v. 27, n. 35, pp. 5892–5900, 2006.

[100] RAOOF, A., NICK, H. M., HASSANIZADEH, S. M., et al. "PoreFlow: A complex pore-network model for simulation of reactive transport in variably saturated porous media", *Computers & Geosciences*, v. 61, pp. 160–174, 2013.

[101] SHAO, X., PANG, X., LI, H., et al. "Fractal analysis of pore network in tight gas sandstones using NMR method: a case study from the Ordos Basin, China", *Energy & Fuels*, v. 31, n. 10, pp. 10358–10368, 2017.

[102] DA SILVA, P. N., GONÇALVES, E. C., RIOS, E. H., et al. "Automatic classification of carbonate rocks permeability from 1H NMR relaxation data", *Expert Systems with Applications*, v. 42, n. 9, pp. 4299–4309, 2015.

[103] YUAN, Y., REZAEE, R. "Fractal analysis of the pore structure for clay bound water and potential gas storage in shales based on NMR and N2 gas adsorption", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 177, pp. 756–765, 2019.

[104] GYLLENSTEN, A., AL-HAMMADI, M. I., ABOUSRAFA, E., et al. "A new workflow for comprehensive petrophysical characterization of carbonate reservoirs drilled with water-base muds". In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. OnePetro, 2008.

[105] SAHIMI, M. *Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches*. John Wiley & Sons, 2011.

[106] BLUNT, M. J., SCHER, H. "Pore-level modeling of wetting", *Physical review E*, v. 52, n. 6, pp. 6387, 1995.

Apêndice A

Petrofísica básica das amostras utilizadas

Amostra	$\phi(\%)$	**K (mD)**
IND-02	19	162,22
IND-03	20,61	1,7
IND-04	19,26	10,79
IND-05	21,17	74,76
IL-100-01	18,4	33,49
IL-100-02	18,58	39,74
IL-100-03	18,4	35,51
IL-100-04	19,03	43,92
IL-100-05	19,06	66,62
IL-100-06	18,32	34,93
IL-09-01	16,26	10,89
IL-09-02	16,54	18,73
IL-09-03	16,15	10,53
IL-09-04	16,22	13,99
IL-09-05	15,8	7,44
IL-09-06	16,2	15,53
IL-30-01	19,98	71,92
IL-30-02	20,05	78,86
IL-30-03	19,82	49,73
IL-30-04	19,66	82,36
IL-30-05	19,59	80,99
IL-30-06	19,62	121,79
MC20P1	16,3	208,6
MC20P2	17,2	296,41
MC15P1_B	16,3	10,65
MC15P2	15,6	13,88
MC11P2	18,6	403,72
SD_01	27,18	13,88
SD_02	27,91	15,31
SD_03	29,58	18,53
SD_04	27,77	13,39
SD_06	14,66	111,28
SD_07	15,78	295,62
SD_09	21,48	398,76
SD_10	22,71	283,98
SD_11	22,31	124,53
SD_35_01	15,35	70,85
SD_35_02	14,33	70,76
SD_35_03	16,6	1338,94
SD_35_04	16,61	1326,47
SD_35_05	15,94	117,26
SD_35_06	16,31	140,85
T_01	12,1	1401,6
T_02	12	1440,13
T_03	10,4	87,41
T_05	9,5	4,92
T_06	6	36,84