



AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE ROCHA CARBONÁTICA E O EFEITO  
DO USO DE SALMOURA DE BAIXA SALINIDADE NA RECUPERAÇÃO DE  
ÓLEO

Ana Luísa de Medeiros Costa

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Paulo Couto

Rio de Janeiro

2022

AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE ROCHA CARBONÁTICA E O EFEITO  
DO USO DE SALMOURA DE BAIXA SALINIDADE NA RECUPERAÇÃO DE  
ÓLEO

Ana Luísa de Medeiros Costa

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientador: Paulo Couto

Aprovada por: José Luís Drummond Alves

Filipe Arantes Furtado

Juliana Maria da Fonseca Façanha

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2022

Costa, Ana Luísa de Medeiros

Avaliação da Molhabilidade de Rochas Carbonáticas e o Efeito do Uso de Salmoura de Baixa Salinidade na Recuperação de Óleo / Ana Luísa de Medeiros Costa – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022

Orientador: Paulo Couto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 64-69.

1. Molhabilidade. 2. Água de Baixa Salinidade. 3. Reservatórios Carbonáticos. I. Couto, Paulo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil.

## AGRADECIMENTOS

Sempre a Deus, eu devo meus primeiros agradecimentos. Nos momentos de dificuldades e incertezas é Ele quem me mantém firme na caminhada, quem guia meus passos e me mantém de pé. Sua proteção divina e as bênçãos de Nossa Senhora estiveram e sempre estarão presentes em todas os passos da minha vida. A fé é o que me move.

Agradeço a minha família que são minha maior torcida, meu exemplo e minha fortaleza. Mesmo que distante, eles se fazem presentes pois nossos laços são fortes e indestrutíveis. A minha mãe, principalmente, eu dedico este trabalho, a ela que nunca mediu esforços pela minha educação e sempre apoia minhas decisões, ainda que não as compreenda. Essa vitória é de vocês.

Ao meu orientador, Professor Paulo Couto, agradeço pela imensamente oportunidade em me permitir fazer parte da sua equipe. Obrigada por sempre estar disposto a oferecer o melhor e por sempre confiar e acreditar em minha capacidade.

A todo o LRAP, devo também meus sinceros agradecimentos. Esse trabalho foi feito com a colaboração de cada um de vocês, o trabalho em equipe foi fundamental à conclusão dessa pesquisa. Em especial, agradeço ao Felipe e Denise que me guiaram no desenvolvimento de toda a pesquisa. Aos técnicos Adriano, Andrew, Carlos Jr., Heitor e Douglas também devo o meu agradecimento, eles que tanto me ajudaram na realização dos experimentos. Todos vocês foram fundamentais, sem essa parceria eu não teria conseguido.

Agradeço também a Deus por colocar tantas pessoas no meu caminho, pessoas a quem posso chamar de amigos que me acompanham desde a escola, desde a graduação ou os que chegaram há pouco durante o mestrado. São eles que me ouvem em todos os momentos, com quem compartilho as conquistas e dificuldades e que são família quando estou distante de Casa.

A Zeca, por me acompanhar há tanto tempo e por compartilhar tão de perto as mudanças necessárias para estar aqui, agradeço pela amizade diária e por ser um amigo-irmão sempre presente. Por fim, agradeço a Isabelly, Fernando, Luziane, Eduarda, Deborah e Nathália por tornarem a árdua caminhada mais leve. Vocês fazem parte disso! Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

# AValiação DA MOLHABILIDADE DE ROCHA CARBONÁTICA E O EFEITO DO USO DE SALMOURA DE BAIXA SALINIDADE NA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO

Ana Luísa de Medeiros Costa

Setembro/2022

Orientador: Paulo Couto

Programa: Engenharia Civil

Visando alcançar um aumento no fator de recuperação dos reservatórios, pesquisas com o uso da injeção de água de baixa salinidade (*low salinity water - LSW*) vêm sendo desenvolvidas e mostram bons resultados na produção de óleo em carbonatos. Um dos principais mecanismos de atuação é a alteração da molhabilidade. Dessa forma, o objetivo desta pesquisa consiste em avaliar experimentalmente a molhabilidade de rochas carbonáticas do tipo *Indiana Limestone* na presença de *LSW* e também na presença de água do mar dessulfatada (*DSW*). Para a realização dos experimentos, foram selecionadas nove amostras de *Indiana Limestone* de afloramento que foram divididas em três grupos, de acordo com seu volume poroso. As salmouras utilizadas foram *DSW*, *LSW* diluída 10 vezes e *LSW* diluída 20 vezes e o óleo utilizado foi proveniente de um campo do pré-sal brasileiro. As amostras passaram por ciclos de drenagens e embebições, forçadas e espontâneas para aquisição do índice de Amott-Harvey. Adicionalmente, também foram realizados testes de ângulo de contato. Os resultados mostraram que a produção de óleo na presença de *LSW* 20x foi superior às demais salmouras, estando a *LSW* 10x com produção intermediária e *DSW* com menor produção entre as três salmouras avaliadas. A alteração de molhabilidade foi confirmada e a *LSW* permitiu o melhor cenário. Assim, é possível concluir que a *LSW* se apresenta como um potencial método para recuperação de óleo em rochas carbonáticas do tipo *Indiana Limestone*.  
Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

# EVALUATION OF CARBONATIC ROCK WETNESS AND THE EFFECT OF THE USE OF LOW SALINITY BRINE ON OIL RECOVERY

Ana Luísa de Medeiros Costa

September/2022

Advisor: Paulo Couto

Department: Civil Engineering

To achieve an increase in the reservoirs' recovery factor, research using low salinity water (LSW) injection has been developed and shown good results in the production of oil in carbonates. One of the main mechanisms of action is the change in wettability. Thus, this research aims to experimentally evaluate the wettability of Indiana Limestone-type carbonate rocks in the presence of LSW and desulfated seawater (DSW). For the experiments, nine samples of Indiana Limestone from outcrop were selected and divided into three groups according to their porous volume. The brines used were DSW and LSW diluted 10 times, and LSW diluted 20 times and the oil used came from a Brazilian pre-salt field. The samples underwent cycles of forced and spontaneous drainage and imbibition to acquire the Amott-Harvey index, and contact angle tests were also performed. The results showed that the oil production in the presence of LSW 20x was superior to the other brines, with LSW 10x with intermediate production and DSW with lower production among the three brines evaluated. The wettability change was confirmed, and the LSW allowed the best scenario. Thus, it is possible to conclude that LSW presents itself as a potential method for oil recovery in Indiana Limestone-type carbonate rocks.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1.	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO .....	1
1.2.	OBJETIVO PRINCIPAL .....	3
1.3.	ORGANIZAÇÃO DO TEXTO .....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.	ROCHAS CARBONÁTICAS .....	5
2.2.	SATURAÇÃO DE FLUIDOS.....	6
2.3.	MOLHABILIDADE .....	7
2.3.1.	DRENAGEM E EMBEBIÇÃO .....	8
2.3.2.	ÂNGULO DE CONTATO .....	9
2.3.3.	TESTE DE AMOTT .....	10
2.3.4.	MÉTODO USBM .....	12
2.4.	PRESSÃO CAPILAR .....	15
2.4.1.	CURVAS DE PRESSÃO CAPILAR .....	17
2.5.	MECANISMOS DE RECUPERAÇÃO DE ÓLEO .....	19
2.6.	ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE COMO RAP .....	21
2.6.1.	ROCHAS SILICICLÁSTICAS .....	22
2.6.2.	ROCHAS CARBONÁTICAS .....	25
2.7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1.	MATERIAIS .....	30
3.1.1.	SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ROCHA.....	30
3.1.2.	SELEÇÃO E PREPARO DOS FLUIDOS .....	31
3.2.	MÉTODOS .....	34
3.2.1.	PETROFÍSICA DE ROTINA.....	34
3.2.2.	TESTE DE AMOTT E USBM .....	35
3.2.3.	TESTE DE ÂNGULO DE CONTATO .....	40
3.2.4.	TENSÃO INTERFACIAL .....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1.	PETROFÍSICA DE ROTINA .....	44
4.2.	ÍNDICES DE MOLHABILIDADE .....	46
4.3.	ÂNGULO DE CONTATO.....	58
4.4.	TENSÃO INTERFACIAL .....	59
5.	CONCLUSÕES .....	60
5.1.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....	62
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	62
7.	ANEXOS .....	69
7.1.	ANEXO I .....	69
7.2.	ANEXO II .....	71

## LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Rocha Reservatório contendo 3 fluidos: óleo, gás e água. Adaptado de Rosa, 2006.....	7
Figura 2 – Curvas de Pressão Capilar versus Saturação. Kronbauer, 2014.....	9
Figura 3 – Molhabilidade de rochas reservatório. Adaptado de (Eler, 2019). .....	10
Figura 4 – Esquema da célula de Amott para ensaios de embebição espontânea. ....	11
Figura 5 – Esquema da célula de Amott para ensaios de drenagem espontânea. ....	11
Figura 6 – Esquemático do funcionamento da centrífuga para deslocamento de fluidos. Albuquerque et al., 2018. ....	13
Figura 7 – Curvas de pressão capilar versus saturação através do método USBM.....	14
Figura 8 – Formato das curvas propostas por Donaldson et al. (1969) e a relação com a molhabilidade.....	15
Figura 9 – Interface entre dois fluidos imiscíveis. Kronbauer, 2014. ....	16
Figura 10 – Diagrama de blocos dos mecanismos de RAP. Adaptado de.....	21
Figura 11 – Mecanismo provável de atuação da ABS em arenitos. ....	23
Figura 12 – Mecanismo provável de interação entre cátions presentes na argila e resinas/asfaltenos presentes no óleo em meio ABS. ....	24
Figura 13 – Alteração da molhabilidade de um carbonato com a injeção de LSW. Adaptado de Ding e Hahman, 2017. ....	26
Figura 14 – Esquema da alteração induzida da molhabilidade de carbonato por meio de troca iônica presente em salmoura. Adaptado de Austad, 2012. ....	28
Figura 15 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas. ....	29
Figura 16 – Plugues utilizados para a realização dos ensaios. ....	30
Figura 17 – Esquema de um extrator Soxhlet.....	31
Figura 18 – Preparo das salmouras. a) misturador, b) filtração, c) desaerador. ....	33
Figura 19 – Poro-permeâmetro para medidas de petrofísica de rotina.....	35
Figura 20 – Fluxograma do teste de Amott combinado com USBM. ....	35
Figura 21 – Ultracentrífuga. a) Visão externa, b) visão interna, c) sistema rocha-fluidos. ....	37
Figura 22 – Coletores para envelhecimento dos plugues de rocha em óleo.....	37
Figura 23 – Célula de Amott para embebição: a) primeiro dia de teste, b) dias depois. ....	38

Figura 24 – Ultracentrífuga: a) visão externa, b) visão interna, c) sistema rocha-fluidos. .....	39
Figura 25 – Célula de Amott para drenagem espontânea.....	39
Figura 26 – Sistema de saturação dos <i>slabs</i> de rocha.....	40
Figura 27: Slab embebido em salmoura.....	41
Figura 28: <i>Slabs</i> utilizados para experimento de ângulo de contato (imagem após o experimento). .....	41
Figura 29 - Equipamento DSA de alta pressão: a) visão geral, b) cubeta com rocha e fluidos, c) <i>software</i> ADVANCE. ....	42
Figura 30 – Ensaio de tensão interfacial em DSA de bancada: a) cubeta com sistema água- óleo, b) <i>software</i> ADVANCE durante o ensaio.....	43
Figura 31 – Gráfico de Porosidade (%) <i>versus</i> Permeabilidade Absoluta (mD).....	45
Figura 32 – Gráfico de Saturação (%) <i>versus</i> Permeabilidade (mD). ....	46
Figura 33 – Curva de 1ª drenagem das amostras em <i>DSW</i> .....	47
Figura 34 – Curva de 1ª drenagem das amostras em <i>LSW</i> 10x. ....	48
Figura 35: Curva de 1ª drenagem das amostras em <i>LSW</i> 20x. ....	48
Figura 36 – Gráfico de Embebição Espontânea. ....	50
Figura 37 – Embebição espontânea em função da permeabilidade.....	51
Figura 38 – Embebição forçada das amostras em <i>DSW</i> .....	52
Figura 39 – Embebição forçada das amostras em <i>LSW</i> 10x.....	53
Figura 40 – Embebição forçada das amostras em <i>LSW</i> 20x.....	54
Figura 41 – Gráfico de Drenagem Espontânea.....	56
Figura 42 – Gráfico de boxplot dos Índices de Amott-Harvey em relação às salmouras utilizadas. ....	58
Figura 43 – Interação rocha-fluido representada pelo ângulo de contato na presença de diferentes salmouras.....	59
Figura 44 – Gráfico de Tensão Interfacial em função do tempo. ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização do óleo.....	32
Tabela 2 – Análise SARA do Óleo E. ....	32
Tabela 3 – Composição iônica das salmouras. ....	33
Tabela 4 – Densidade das salmouras a temperatura de 60°C. ....	33
Tabela 5 – Propriedades básicas das amostras. ....	45
Tabela 6 – Swi das amostras analisadas. ....	46
Tabela 7 – Valores de produção das amostras.....	49
Tabela 8 – Fator de recuperação em função da permeabilidade.....	51
Tabela 9 – Saturações e Fatores de Recuperação após Embebição Forçada.....	55
Tabela 10 – Produção média de água após drenagem espontânea. ....	56
Tabela 11 – Produção de água por drenagem forçada.....	56
Tabela 12 – Índices de Amott para os diferentes sistemas rocha-fluido. ....	57

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$A$	– Área da seção
$A_1$	– Área 1 do gráfico de USBM
$A_2$	– Área 2 do gráfico de USBM
ABS	– Água de baixa salinidade
$A-H$	– Teste de Amott-Harvey
ANP	– Agência Nacional de Petróleo
$b$	– Raio de curvatura da gota
$B$	– Parâmetro da forma da gota
$DSW$	– <i>Dessulfated Sea Water</i>
$DSA$	– <i>Drop shape analyzer</i>
$EOR$	– <i>Enhanced oil recovery</i>
$F_c$	– Força capilar
FR	– Fator de recuperação
$FW$	– <i>Formation water</i>
$h$	– Hora
$I_a$	– Índice de água
$I_{AH}$	– Índice de Amott-Harvey
$IFT$	– <i>Interfacial Tension</i>
$I_o$	– Índice de óleo
$I_{USBM}$	– Índice de USBM
$K$	– Permeabilidade
LRAP	– Laboratório de recuperação avançada de petróleo
$LSW$	– <i>Low Salinity Water</i>
$P_c$	– Pressão capilar
$P_{c\text{ máx}}$	– Pressão capilar máxima
$P_m$	– Pressão do fluido molhante
$P_{nm}$	– Pressão do fluido não molhante
$P_m$	– Pressão do fluido molhante
$P_{nm}$	– Pressão do fluido não molhante
$P_o$	– Pressão do óleo
$P_w$	– Pressão da água

$r$	– Raio
$R$	– Raio de curvatura da interface
$R1$	– Raio de curvatura 1
$R2$	– Raio de curvatura 2
$RAP$	– Recuperação avançada de petróleo
$S$	– Saturação
$S_a$	– Saturação de água
$\bar{S}_f$	– Saturação média do fluido
$S_g$	– Saturação de gás
$S_o$	– Saturação de óleo
$S_{or}$	– Saturação de óleo residual
$S_w$	– Saturação de água
$S_{wi}$	– Saturação de água inicial, conata ou irreduzível
$t$	– Tempo
USBM	– United States Bureau of Mines
$V_a$	– Volume de água
$V_{esp}$	– Volume produzido de maneira espontânea
$V_{for}$	– Volume produzido de maneira forçada
$V_g$	– Volume de gás
$V_o$	– Volume de óleo
VOIP	– Volume de óleo inicial ou <i>in place</i>
$V_p$	– Volume poroso efetivo da rocha
$V_s$	– Volume de sólidos
$V_t$	– Volume total da rocha
$\gamma$	– Tensão interfacial
$\theta$	– Ângulo de contato
$\sigma$	– Tensão superficial
$\sigma_A$	– Tensão de adesão
$\sigma_{so}$	– Tensão de adesão entre o sólido e o óleo
$\sigma_{sa}$	– Tensão de adesão entre o sólido e a água
$\sigma_{ao}$	– Tensão de adesão entre a água e o óleo
$\rho$	– Densidade dos fluidos

- $\phi$  – Porosidade
- $\omega$  – Velocidade angular

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contexto e Motivação

A injeção de água do mar é utilizada há muito tempo como um mecanismo de manutenção da pressão do reservatório durante a fase de produção. Entretanto, Berni (2017) afirma que apenas nos anos mais recentes é que o estudo das interações químicas entre a água utilizada e a rocha reservatório começou a ganhar destaque. Nasralla (2014) indicou que experimentos laboratoriais mostraram como a composição e salinidade da salmoura a ser utilizada podem influenciar a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos. Contudo, os mecanismos por trás do aumento da produção de óleo em função da redução de salinidade em rochas carbonáticas ainda não foram completamente compreendidos.

As rochas carbonáticas são caracterizadas como mais molháveis ao óleo por ter mais afinidade pelos grupos polares presentes em sua composição química. Segundo Tiab e Donaldson (2004), a afinidade por um dos fluidos de reservatório facilita o deslocamento da fase não-molhante ao longo do meio poroso, tanto no processo de saturação de amostras de rochas para ensaios de laboratório quanto para atividades voltadas para produção de petróleo em campo.

Diferentes métodos de recuperação terciária são aplicados a reservatórios com o objetivo de aumentar o deslocamento microscópico de óleo. Este aumento é atribuído principalmente à alteração da molhabilidade e redução da tensão interfacial como visto por Green e Willhite (1998). Atualmente, o uso da água de baixa salinidade, do inglês *Low Salinity Water – LSW*, é utilizada para obter melhores desempenhos na recuperação avançada de óleo (do inglês *Enhanced Oil Recovery - EOR*) e atua no controle de íons da água de injeção buscando uma interação química entre a formação e a salmoura injetada. Sendo assim, variar a salinidade de salmoura por injeção de água de baixa salinidade tem sido uma abordagem bem-sucedida para a alteração da molhabilidade no reservatório para melhorar a recuperação de óleo.

O mecanismo mais aceito sobre a alteração da molhabilidade é o da troca iônica. A rocha carbonática é carregada positivamente e o petróleo bruto é carregado negativamente nas condições do reservatório, portanto, o óleo adere fortemente na rocha carbonática que a torna molhável ao óleo. A água de baixa salinidade possui íons

determinantes que, ao serem injetados no reservatório carbonático, aumentarão a carga negativa das superfícies carbonáticas devido à adsorção química. Diminuindo assim a atração entre o óleo e essas superfícies. Ding e Hahman (2017) constataram que, conseqüentemente, a molhabilidade será modificada para um estado molhável à água.

Em reservatórios em que existe baixa porosidade e baixa conectividade, a injeção de água torna-se difícil e os fluidos de formação têm uma baixa capacidade de fluxo, afirmou You et al. (2018). No entanto, a embebição espontânea tornou-se um importante método para o desenvolvimento de reservatórios. No meio poroso de reservatórios hidrofílicos, a água entra na matriz sob a ação de forças capilares e gravidade, causando o escoamento e reposição das gotículas de óleo na garganta dos poros. A embebição espontânea se trata de um experimento simples e que viabiliza bons resultados.

Zhu et al. (2021) realizaram experimentos de embebição espontânea e analisaram um incremento na produção de até 10% na presença de LSW, quando comparada à recuperação na presença de água deionizada em que são retirados todos minerais e impurezas. Zaeri, Hashemi, Shahverdi e Sadeghi (2018) analisaram em seus experimentos que a maior recuperação de óleo ocorreu na presença de água de baixa salinidade com a razão de diluição 20, apresentando um incremento de 12,3% também quando comparada à produção na presença de água deionizada.

### **1.1.1. Relevância do tema**

Um dos grandes desafios da exploração petrolífera consiste em aumentar o fator de recuperação dos reservatórios carbonáticos de petróleo devido a sua complexidade e heterogeneidade. Métodos de recuperação avançada são estudados para otimizar a recuperação de óleo e nesse contexto o uso da água de baixa salinidade vem sendo avaliado nos últimos anos. O mecanismo ainda gera diferentes linhas no âmbito da pesquisa, mas alguns autores mostram que o método simples e de baixo custo pode aumentar consideravelmente a recuperação dos reservatórios. Diante disso, vê-se a grande contribuição acadêmica que o trabalho pode gerar ao incrementar nesse estudo que ainda não possui sua fundamentação tão bem definida. Além disso, o trabalho trata de assuntos desafiadores e de suma importância na indústria de petróleo: recuperação avançada de petróleo e caracterização de rocha carbonática. Este tema é bastante discutido por se tratar

da atual condição dos reservatórios do pré-sal brasileiro, mostrando a relevância do estudo e a importância econômica das atividades a serem desenvolvidas.

## **1.2. Objetivo Principal**

O objetivo deste trabalho é avaliar o impacto do uso da água de baixa salinidade (LSW) na molhabilidade de reservatórios de petróleo do tipo *Indiana Limestone*. Foram utilizadas amostras carbonáticas do tipo Indiana Limestone, da Formação Salem, em Indiana, EUA. Os índices de molhabilidade de Amott-Harvey foram medidos para a água do mar dessulfatada (do inglês *Dessulfated Sea Water - DSW*), representando um mecanismo de recuperação secundária, e para dois níveis diferentes de diluição da DSW (utilizando água deionizada como fluido diluente): 10 vezes e 20 vezes. Medidas adicionais de ângulo de contato e tensão interfacial foram realizadas para caracterizar o impacto das salmouras na molhabilidade das rochas em estudo. O comportamento na produção de óleo em presença desses mecanismos de recuperação também foi avaliado, assim como foram geradas curvas de pressão capilar para melhor estimar o comportamento da produção de óleo nesses análogos de reservatórios carbonáticos.

### **1.2.1. Objetivos Específicos**

- Caracterização das rochas através de análise petrofísica básica em poropermeâmetro;
- Análise da recuperação de óleo na presença das três diferentes salmouras: *LSW 20x*, *LSW 10x* e *DSW*.
- Avaliação da molhabilidade das rochas carbonáticas na presença de *DSW* e *LSW* pelos índices de Amott-Harvey.
- Avaliação do ângulo de contato e da tensão interfacial e o efeito causado pela presença da *LSW*.
- Comparar os mecanismos de recuperação e encontrar o cenário que melhor favoreça a recuperação de petróleo.

## **1.3. Organização do Texto**

O texto está dividido entre Revisão Bibliográfica, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusão, Referências Bibliográficas e por fim, Anexos.

O capítulo 2 apresenta o referencial teórico necessário ao embasamento científico da pesquisa, trazendo informações importantes como conceitos e explicações sobre molhabilidade, pressão capilar e metodologias utilizadas para analisar essas propriedades com índice de Amott-Harvey, índice USBM e ângulo de contato. Trata também dos mecanismos envolvidos na atuação da água de baixa salinidade.

No capítulo 3 estão dispostos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, apontando os principais fluidos, rochas e as condições para a realização dos ensaios. Também dispõe sobre os dados dos fluidos e das rochas para melhor entendimento, além de detalhar todo o trabalho experimental que resultou em curvas, índices e outros dados necessários à realização dos objetivos propostos.

Já no capítulo 4 são expressos e discutidos os principais resultados obtidos como caracterização petrofísica das rochas, recuperação de óleo, molhabilidade das rochas, tensão interfacial entre os fluidos e a ação das salmouras em estudo. Para concluir o trabalho, o capítulo 5 apresenta as conclusões após a análise e discussão dos resultados e também sugestão de trabalhos futuros que tornem o ensaio de ângulo de contato mais representativo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Rochas Carbonáticas

As rochas carbonáticas compreendem as rochas sedimentares cuja composição é majoritariamente calcita (carbonato de cálcio –  $\text{CaCO}_3$ ) e/ou dolomita (carbonato de cálcio e magnésio –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Como a nuvem eletrônica do ânion carbonato é grande o suficiente para tornar sua ligação com os cátions divalentes fraca, a superfície dessas rochas carbonáticas torna-se predominantemente positiva em pH neutro (Donaldson e Alam, 2008). A distribuição de cargas na superfície da rocha influencia diretamente no grau de molhabilidade, que será melhor apresentada no item 2.3, frente aos fluidos de reservatório: água de formação e óleo bruto.

Dessa forma, as rochas carbonáticas são caracterizadas como mais molháveis ao óleo devido à afinidade dos grupos polares presentes em sua composição química. A afinidade por um dos fluidos de reservatório facilita o deslocamento da fase não-molhante ao longo do meio poroso, tanto no processo de saturação de amostras das rochas para ensaios de laboratório quanto para atividades voltadas para produção de petróleo em campo (Tiab e Donaldson, 2004).

Outros parâmetros que influenciam o escoamento dos fluidos no interior da rocha reservatório são a porosidade e a permeabilidade absoluta. Por serem rochas sedimentares, rochas carbonáticas se formam por meio da migração de precipitados de sais e deposição natural em zonas marinhas. Além disso, também podem ocorrer em afloramentos provenientes tanto da matéria orgânica quanto do processo de erosão de rochas mais antigas (Press *et al.*, 2006). Devido ao processo de sedimentação natural, rochas carbonáticas tendem a apresentar permeabilidade absoluta heterogênea e distribuição de tamanho de poros aleatória. Os parâmetros permeabilidade absoluta e porosidade ditam a facilidade com que o fluido se desloca ao longo do meio poroso bem como a capacidade de armazenar os fluidos de reservatório, respectivamente, coordenando a produtividade dos campos (Donaldson e Alam, 2008). As propriedades da rocha reservatório e os tipos de poros controlam a capilaridade e o comportamento da água no processo de saturação de rochas (Aliakbardoust e Rahimpour-Bonab, 2013). Rochas carbonáticas apresentam uma rede de poros complexa e, por isso, a porosidade

torna-se o parâmetro que controla tanto o deslocamento quanto o aprisionamento de fluidos.

## 2.2. Saturação de Fluidos

Os espaços vazios, ou poros, de uma rocha reservatório possuem fluidos diversos como hidrocarbonetos água e gás, como está esquematizado na Figura 1. Dessa forma, apenas o conhecimento do volume poroso (equação 1) não é suficiente para contabilizar o volume de óleo presente nesses poros.

$$V_p = V_t - V_s \quad (1)$$

em que  $V_t$  é o volume total da rocha e  $V_s$  é o volume de sólidos dessa rocha.

Para estimar o volume de óleo, é necessário conhecer o percentual do volume poroso que é ocupado por cada fluido (Thomas, 2004). Esses percentuais são conhecidos como saturação ( $S$ ) e podem ser expressos como:

$$S_o(\%) = \frac{V_o}{V_p} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_g(\%) = \frac{V_g}{V_p} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_a(\%) = \frac{V_a}{V_p} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_o + S_g + S_a = 1 \quad (5)$$

em que  $S_o$  é referente à saturação de óleo,  $S_g$  saturação de gás e  $S_a$  saturação de água.

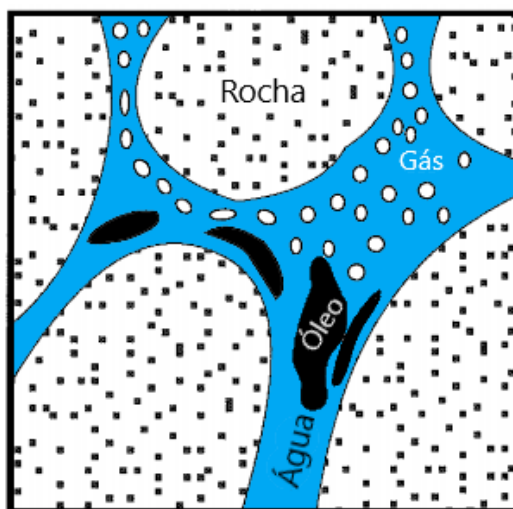


Figura 1 – Rocha Reservatório contendo 3 fluidos: óleo, gás e água. Adaptado de Rosa, 2006

No momento de sua descoberta, a saturação de água presente no reservatório é chamada de saturação de água inicial ou conata ( $S_{wi}$ ).

### 2.3. Molhabilidade

Dentre todas as condições que interferem no fluxo multifásico em meios porosos, a molhabilidade é a propriedade que desempenha o papel fundamental, gerando complexas interações rocha-fluido e atuando significativamente sobre a distribuição microscópica das fases fluidas e sobre o movimento das interfaces fluido-fluido no espaço poroso. Essa propriedade influencia substancialmente as propriedades do fluxo multifásico, como saturação de óleo, permeabilidade relativa e pressão capilar.

A molhabilidade é a tendência de espalhamento ou aderência de um fluido sobre uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível (Craig, 1971). Pode ser influenciada por diversos fatores como composição do óleo, composição da salmoura, mineralogia da rocha e o histórico de saturações da rocha reservatório (Kumar *et al.* 2020).

Em um meio poroso, a fase molhante ocupará completamente os menores poros e estará em contato com uma parte da superfície da rocha, se a saturação do fluido molhante for suficientemente elevada. O fluido não molhante vai ocupar o centro dos poros maiores e/ou formará gotículas que se espalham ao longo dos poros. O fluido que ocupa os poros maiores tem permeabilidade relativamente elevada, em comparação com o fluido que ocupa os poros menores (Zahoor, 2009).

A tensão de adesão ( $\sigma_A$ ), referente à força de atração entre moléculas diferentes e responsável por determinar a tendência de atração ou repulsão dos fluidos com a rocha, é a diferença de tensões ao longo do sólido. A equação de Young (6) está relacionada com a tensão entre a superfície e os fluidos e a tensão entre os fluidos juntamente com o ângulo formado entre eles (Rosa, *et al.*, 2006).

$$\sigma_A = \sigma_{so} - \sigma_{sa} = \sigma_{ao} \cos\theta \quad (6)$$

onde  $\sigma_{so}$  representa a tensão entre a superfície e o óleo,  $\sigma_{sa}$  a tensão entre a superfície e a água,  $\sigma_{ao}$  a tensão entre água e óleo e  $\theta$  o ângulo formado entre os fluidos presentes no espaço poroso da rocha.

### 2.3.1. Drenagem e Embebição

O aumento de saturação do fluido que molha preferencialmente a rocha (ou o capilar) é denominado embebição. Ocorrendo o contrário, a diminuição da saturação do fluido que molha preferencialmente a rocha, o processo é chamado drenagem. Devido à variação de molhabilidade dos diferentes tipos rochosos encontrados nos reservatórios petrolíferos, ficou convencionado na indústria de petróleo que o processo de drenagem diz respeito à retirada de água/solução salina do meio poroso e a embebição está relacionada com a injeção de água/solução salina no meio porosos para produção de óleo.

Para a engenharia de reservatórios, o processo de drenagem pode ocorrer, por exemplo, na formação histórica de jazidas de óleo. O hidrocarboneto formado na rocha geradora migra para a rocha reservatório saturada com água, deslocando a água da região. A embebição, por sua vez, ocorre em processos de recuperação secundária. Quando o reservatório fica com pouca pressão para produzir de forma natural, é comum injetar água/solução salina para que ocorra a varredura e aumento de pressão do reservatório para o poço. Com isso, a saturação de água aumenta e o óleo é produzido (ROSA *et al.*, 2006).

Na Figura 2 pode ser visualizado o comportamento das curvas de pressão capilar em relação à saturação de um fluido, descritas pelos processos de drenagem e embebição. É notável que as curvas representativas dos processos não se comportam de maneira igual, sendo este fato conhecido como histerese. Diversos fatores podem justificar tal fenômeno, dentre eles o ângulo de contato de molhamento durante o deslocamento dos fluidos e a

geometria irregular dos espaços vazios do meio poroso constituída de muitas passagens estreitas, ou gargantas (Wendland, 2002).

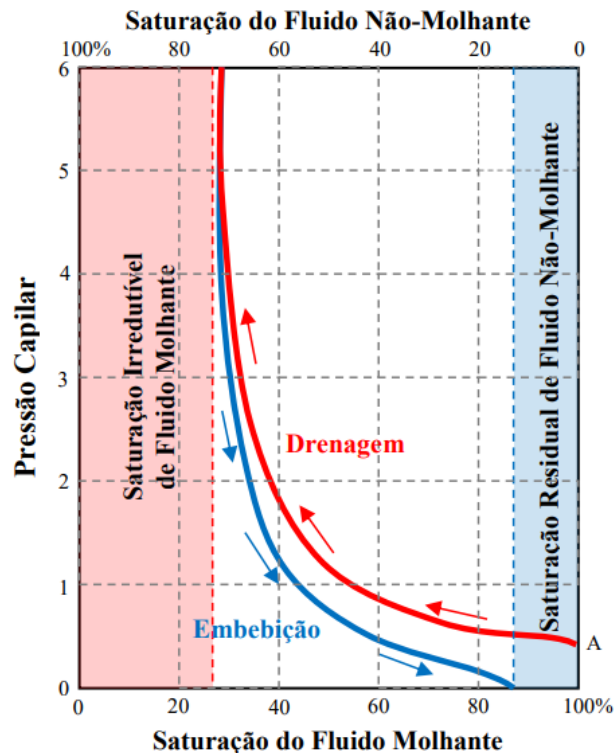


Figura 2 – Curvas de Pressão Capilar versus Saturação. Kronbauer, 2014.

O processo de drenagem é comumente considerado como o que melhor representa o que aconteceu no início de formação dos reservatórios. Esses reservatórios encontravam-se inicialmente saturados por água/solução salina que foi sendo deslocada parcialmente pela entrada de óleo na rocha. O volume de água aprisionado nos menores espaços vazios da rocha não consegue ser deslocado, sendo conhecido como a fração irredutível de água (Barbosa, 2009).

### 2.3.2. Ângulo de Contato

O ângulo de contato do sistema rocha-fluidos é uma variável que depende do fluido de saturação na matriz rochosa e o envelhecimento correspondente à maturação dos fluidos presentes, temperatura, pressão e salinidade da salmoura (Mohammed e Babadagli, 2015). As tensões superficiais das interfaces sólido-fluido e fluido-fluido são as responsáveis físicas por determinar o ângulo de contato do sistema.

Por meio da medida de ângulo de contato, é possível inferir sobre a condição de molhabilidade de uma rocha reservatório. Esta condição é uma manifestação do equilíbrio termodinâmico entre os fluidos dentro dos poros e os minerais constituintes da matriz rochosa. A rugosidade e a heterogeneidade da superfície sólida afetarão o ângulo de contato e contribuirão para o que é comumente conhecido por histerese (Alotaibi *et al.*, 2010).

As classificações de molhabilidade, em termos de ângulo de contato, foram classificadas por Anderson (1986) como molhável ao óleo ( $0 - 75^\circ$ ), molhabilidade neutra ou mista ( $75 - 115^\circ$ ) e molhável ao óleo ( $115 - 180^\circ$ ). Na Figura 3 são ilustrados os casos de molhabilidade à água, molhabilidade neutra e ao óleo. Condições de molhabilidade preferencial à água e ao óleo também podem ser representadas por ( $55 - 75^\circ$ ) e ( $115 - 135^\circ$ ), respectivamente.

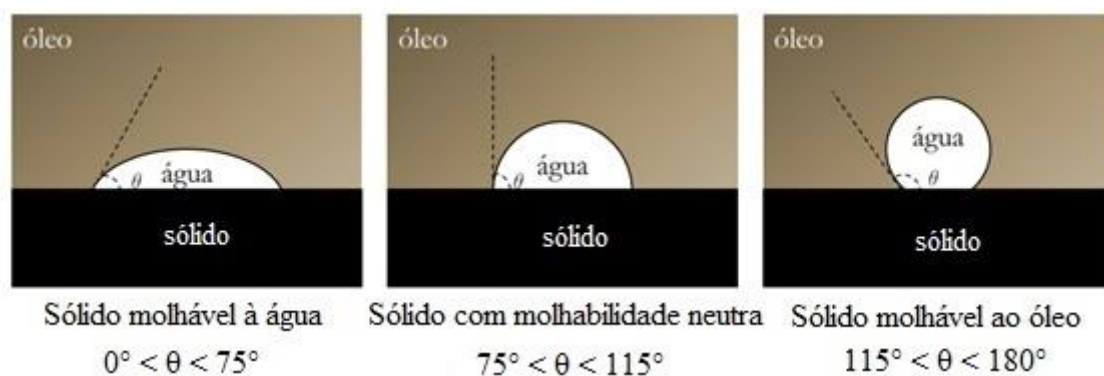


Figura 3 – Molhabilidade de rochas reservatório. Adaptado de (Eler, 2019).

### 2.3.3. Teste de Amott

O teste de Amott (Amott, 1959) consiste em colocar uma amostra de rocha em vidraria específica (célula de Amott) para que haja deslocamentos de fluidos de maneira espontânea. Inicialmente é feita uma limpeza do plugue de rocha com água e querosene e por conseguinte é feita uma saturação com querosene a vácuo. Estando os poros da rocha preenchidos por fluido, a amostra passará por uma embebição espontânea, em que a amostra estará imersa em água, como ilustrado na Figura 4, e o volume de querosene produzido é contabilizado após 20 h de experimento. Posteriormente é feita uma etapa de

embebição forçada, comumente em centrífuga, em que também é medido o volume de fluido produzido.

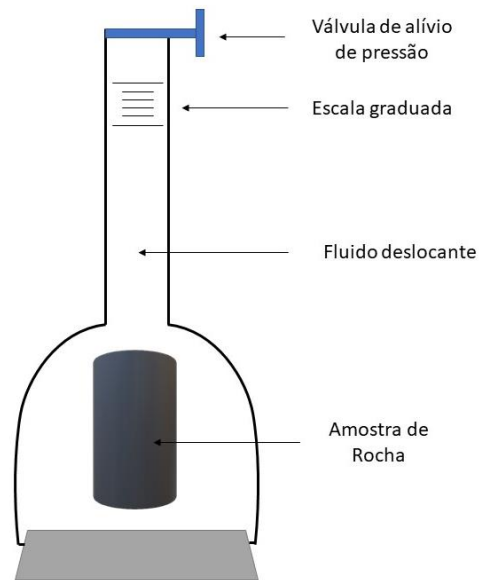


Figura 4 – Esquema da célula de Amott para ensaios de embebição espontânea.

Seguindo os procedimentos de embebições, são realizadas etapas de drenagem em que a amostra estará imersa em fluido e o volume contabilizado passa a ser o volume de água/solução salina produzida. Primeiramente, a drenagem espontânea em célula de Amott (Figura 5) é executada e posteriormente a drenagem forçada é feita em centrífuga.

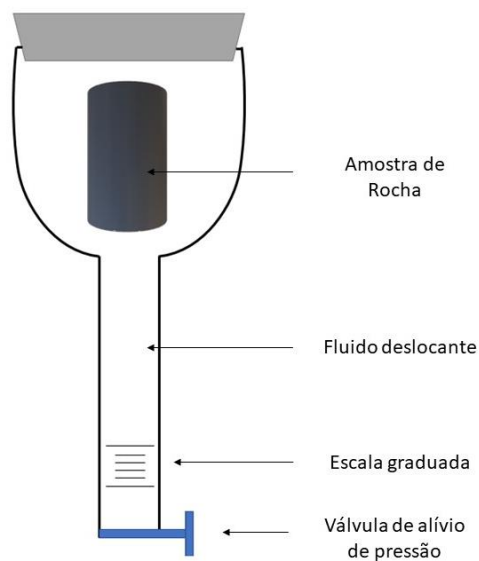


Figura 5 – Esquema da célula de Amott para ensaios de drenagem espontânea.

Ao final das etapas espontâneas e forçadas, os índices de água ( $I_a$ ) e de óleo ( $I_o$ ) são calculados. Esses índices são definidos como a razão entre a produção espontânea e a produção total dos fluidos, tanto de maneira espontânea quanto forçada e são denominados índices de embebição para a água e para o óleo (Equações 7 e 8, respectivamente). O Índice de Amott-Harvey ( $I_{AH}$ ) é a diferença entre  $I_a$  e  $I_o$  e o resultado final varia entre +1, para rochas fortemente molháveis à água, e -1, para rochas fortemente molháveis ao óleo.

$$I_a = \frac{V_{esp}}{V_{esp} + V_{for}} \quad (7)$$

$$I_o = \frac{V_{esp}}{V_{esp} + V_{for}} \quad (8)$$

$$I_{AH} = I_a - I_o \quad (9)$$

#### 2.3.4. Método USBM

O método USBM – *United States Bureau of Mines*, foi desenvolvido por Donaldson *et al.* (1969), e permite medir a molhabilidade média da amostra. É conhecido por alguns autores, como Torsaeter, *et al.* (2003), como método da centrífuga. Plugues de rochas são submetidos a altas rotações (Figura 6) e através da força centrífuga, os fluidos serão deslocados. Neste método, compara-se o trabalho necessário para um fluido deslocar o fluido presente no espaço poroso.

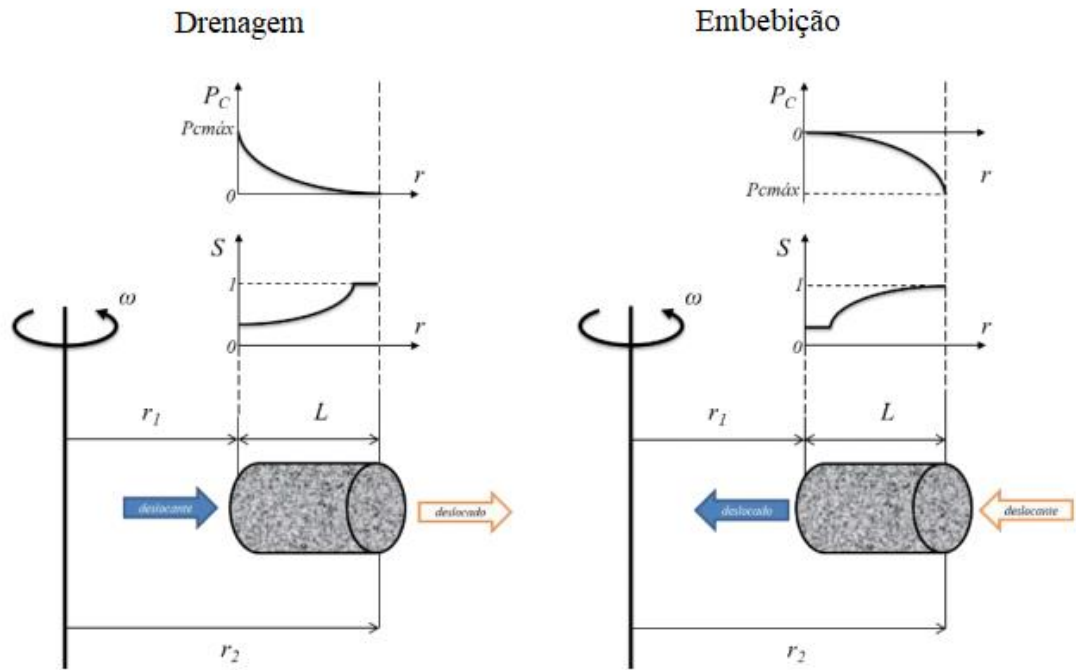


Figura 6 – Esquemático do funcionamento da centrífuga para deslocamento de fluidos.

Albuquerque et al., 2018.

Como a água/solução salina e o óleo são fluidos imiscíveis, pode-se construir um gráfico de pressão capilar *versus* saturação de água e a área embaixo da curva representará o trabalho realizado no deslocamento de um fluido por outro, como apresentado na Figura 7. Para construir as curvas de pressão capilar, satura-se o plugue de rocha com salmoura sob vácuo. Em seguida, a amostra é colocada no copo coletor da centrífuga que é preenchido com óleo. A amostra deve ser centrifugada até que se atinja a saturação de água irreduzível ( $S_{wi}$ ). Em seguida, a amostra é colocada num copo coletor cheio de salmoura e centrifugada aumentando-se gradualmente a velocidade até que seja atingida a velocidade máxima. Mede-se a quantidade de óleo deslocado a cada velocidade e constrói-se a curva I de pressão capilar mostrada na Figura 7, referente ao processo de embebição forçada. Novamente a amostra é colocada no copo da centrífuga preenchido com óleo e é centrifugada aumentando-se a velocidade gradualmente até uma certa pressão. Mede-se a quantidade de água/solução salina deslocada a cada velocidade para construir a curva II, referente à drenagem forçada.

A seção 2.4.1., apresentada a frente, trata sobre as curvas de pressão capilar obtidas através do método da centrífuga e as correlações entre velocidade angular, raios e densidade dos fluidos para obter a pressão capilar.

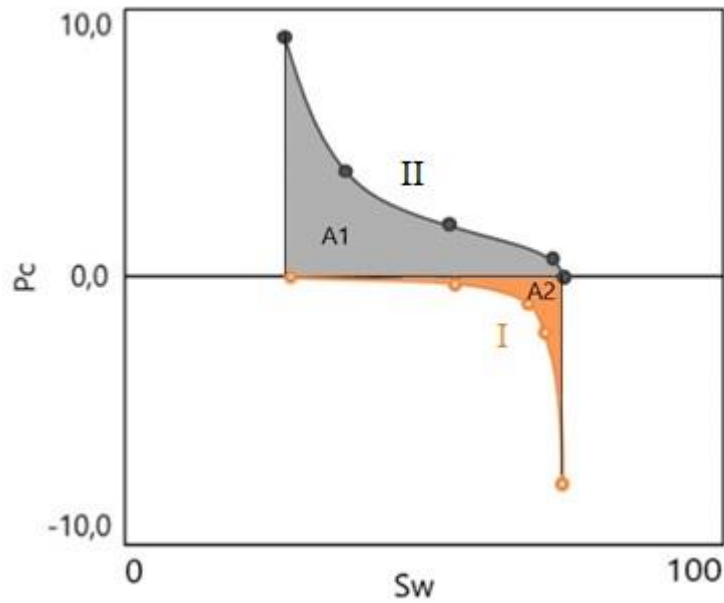


Figura 7 – Curvas de pressão capilar versus saturação através do método USBM.

Donaldson *et al.* (1969) desenvolveram este método a partir da integração das curvas de pressão capilar. A área sob a região de embebição forçada da curva representa o trabalho necessário para introduzir o fluido deslocante no meio poroso. Então, uma grande área representa mais trabalho necessário para forçar o deslocamento de fluidos no meio poroso, indicando uma maior molhabilidade para essa fase.

O Índice USBM ( $I_{USBM}$ ) é calculado como o logaritmo da razão entre a área que corresponde à etapa de drenagem forçada ( $A_1$ ) dividida pela área que corresponde à embebição forçada ( $A_2$ ).

$$(I_{USBM}) = \log \frac{A_1}{A_2} \quad (10)$$

A forma das curvas depende da distribuição dos fluidos no meio poroso, da matriz rochosa, dos componentes do óleo, da geometria dos poros e, em geral, da molhabilidade da rocha. Se a área dois ( $A_2$ ) for menor do que a área um ( $A_1$ ), o trabalho feito pela água para deslocar o óleo é menor, portanto, conclui-se que a amostra é molhável à água e o logaritmo da razão entre as áreas  $A_1$  e  $A_2$  será positivo. Caso contrário, a rocha é molhável por óleo e o logaritmo da razão entre as áreas será negativo. Quando as áreas são iguais,

o logaritmo da razão entre as áreas é zero e a rocha tem molhabilidade neutra ou mista (Leon, 2013). Na Figura 8 é ilustrado esses comportamentos.

Quanto maior o valor absoluto do índice de molhabilidade ( $I_{USBM}$ ), maior é a preferência de um fluido aderir-se ao sólido. O valor numérico deste índice varia entre  $-\infty$  e  $+\infty$ . A maior vantagem deste método é a capacidade de determinar molhabilidades neutras. Outra vantagem deste método é que o tempo de teste é muito menor se comparado com o tempo necessário para a embebição espontânea no método de Amott (Morrow, 1990).

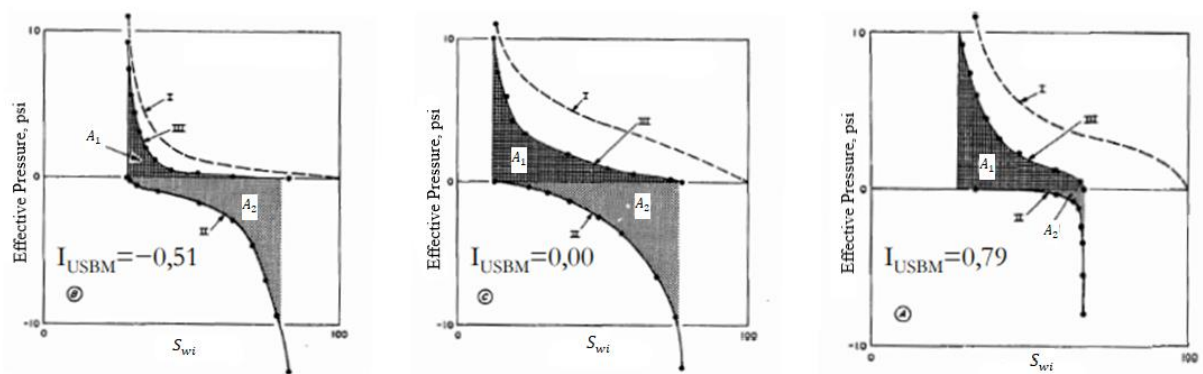


Figura 8 – Formato das curvas propostas por Donaldson et al. (1969) e a relação com a molhabilidade.

## 2.4. Pressão Capilar

O efeito da capilaridade que se desenvolve em meios porosos constituintes dos reservatórios petrolíferos ocorre devido a presença de dois ou mais fluidos imiscíveis, como por exemplo água e óleo. Sendo assim, a pressão capilar ( $P_c$ ) é definida como sendo a diferença de pressão entre dois fluidos imiscíveis e pode ser calculada como sendo a razão entre a força capilar ( $F_c$ ) e a área ( $A$ ) sobre a qual essa força é aplicada (Rosa, 2006).

$$P_c = \frac{F_c}{A} \quad (11)$$

Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato, tem-se uma diferença de pressão que depende da curvatura da interface entre eles. A curvatura da interface é consequência

da molhabilidade preferencial de um dos fluidos imiscíveis na parede do capilar. Esta diferença de pressão é denominada pressão capilar (Peters, 2012).

Rosa (2006) também definiu o termo pressão capilar ( $P_c$ ) como sendo a diferença de pressão entre o fluido não molhante ( $P_{nm}$ ) e o fluido que molha preferencialmente a rocha ( $P_m$ ). De acordo com Bear (1972), a descontinuidade na pressão existente na interface de contato entre os fluidos também é denominada de pressão capilar ( $P_c$ ), e pode ser descrita pela equação de Young-Laplace:

$$P_c = P_{nm} - P_m = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12)$$

sendo  $\sigma$  a tensão interfacial entre o fluido molhante e o não molhante, e  $R_1$  e  $R_2$  os raios principais de curvatura.

Como em meios porosos a geometria dos espaços vazios pode ser extremamente complexa e irregular, adotar um modelo idealizado do meio poroso torna-se mais simples para visualização da região de interface entre dois fluidos, como ilustrado na Figura 9 (Kronbauer, 2014).

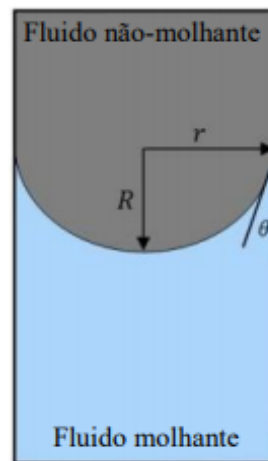


Figura 9 – Interface entre dois fluidos imiscíveis. Kronbauer, 2014.

Considerando um poro como um tubo capilar cilíndrico de raio  $r$  e menisco esférico, teremos que  $R_1 = R_2 = R$  e a Equação 2.9 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$P_c = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (13)$$

sendo  $R$  o raio de curvatura da interface,  $\theta$  o ângulo de contato de molhamento, e  $R = r/\cos\theta$ , sendo  $r$  o raio interno do tubo capilar.

É sabido, porém, que na indústria de petróleo existem diversas rochas que atuam como reservatórios petrolíferos e que possuem distintas molhabilidade, a depender do seu processo de formação geológico e dos fluidos ali presentes durante o seu desenvolvimento. Portanto, convencionou-se que a pressão capilar ( $P_c$ ) de rochas petrolíferas pode ser definida como sendo a diferença entre a pressão do óleo ( $P_o$ ) e a pressão da água ( $P_w$ ):

$$P_c = P_o - P_w \quad (14)$$

#### 2.4.1. Curvas de Pressão Capilar

Para um dado meio poroso, o pressuposto normal é que exista uma relação individual entre o valor da pressão capilar e a saturação da fase água. A relação entre estes parâmetros é frequentemente expressa por meio da curva de pressão capilar que, por sua vez, infere no desempenho do reservatório. Assim, a partir da curva de pressão capilar é possível determinar, entre outros, a saturação e distribuição inicial de fluidos e o grau de recuperação definitiva de reservatórios. Na exploração de reservatórios de petróleo, o conhecimento da distribuição da pressão capilar é fundamental para estimar a saturação inicial de fluidos no reservatório e, portanto, a quantidade total de hidrocarbonetos inicialmente presentes (Collins, 1976).

Além disso, curvas de pressão capilar também auxiliam na simulação do comportamento de reservatórios. Avaliar quantitativamente possíveis estratégias de exploração como, por exemplo, deslocar óleo injetando água no reservatório, requer uma simulação do comportamento do reservatório frente ao método de recuperação. No entanto, o conjunto de equações diferenciais parciais que descrevem o fluxo em meios porosos contém a função de pressão capilar. Desse modo, a determinação precisa dessa função torna-se imprescindível também na área de modelagem de reservatórios petrolíferos (Subbey et al., 2004).

Na indústria de óleo e gás, a pressão capilar ( $P_c$ ) é usada para estimar a saturação inicial de fluidos em reservatórios de petróleo e na previsão de reservas. Ambos compreendem etapas essenciais para atividades de recuperação de óleo em campo.

Devido a sua importância, a obtenção da curva de pressão capilar torna-se fundamental na caracterização de meios porosos em diferentes níveis de aplicação. Para a caracterização de meios porosos quanto à pressão capilar, diversas formas de análises podem ser realizadas, como os métodos de injeção de mercúrio, o da placa porosa e a utilização da centrífuga.

O método da centrífuga é amplamente utilizado para a obtenção de curvas de pressão capilar e características de molhabilidade de amostras de rochas com alta, média e baixa permeabilidades. A partir de um processo totalmente automatizado, a centrífuga realiza testes de drenagem e embebição em plugues de 1” ou 1,5” de diâmetro. Para a drenagem, os fluidos comumente utilizados são gás-óleo, gás-água ou óleo-salmoura. Os testes de embebição, por sua vez, utilizam apenas óleo e salmoura para caracterização das amostras em estudo. Ambos os testes podem ser realizados na centrífuga em condições de elevadas pressão e temperatura, simulando as condições de reservatório iniciais (McPhee, Reed e Zubizaretta, 2015). O uso da centrífuga trouxe diversas melhorias no campo da pesquisa, tendo em vista algumas vantagens que os demais métodos não apresentam.

A injeção de mercúrio é um teste rápido, porém, destrutivo. Neste método, o mercúrio, além de ser completamente diferente dos fluidos encontrados no reservatório, fica retido na amostra após realização do teste e a saturação irreduzível da fase molhante não é alcançada. Isto se deve ao ar ser comprimido em altas pressões e todo o volume poroso ser preenchido com mercúrio.

Por outro lado, o método da placa porosa é eficiente, mas extremamente lento, podendo durar anos para sua finalização. Por fim, os métodos gravitacionais não alcançam pressões altas o suficiente para se equiparar aos dados obtidos na centrífuga (Mcphee, Reed e Ubizarreta, 2015).

Dentre as vantagens do método da centrífuga está a possibilidade de alcançar altas pressões capilares, utilizar os mesmos fluidos de reservatório do campo de interesse e a rapidez do método. Coletar e medir a quantidade de água produzida em cada uma das rotações pré-definidas para a centrífuga possibilita que os dados coletados auxiliem na determinação da relação entre a pressão capilar e saturação de água (Hassler e Brunner, 1945). A Equação 15 expressa a ( $P_c$ ) em função da velocidade de rotação da centrífuga ( $\omega$ ) em rpm, da diferença de densidade dos fluidos deslocado e deslocante ( $\Delta\rho$ ) e dos raios externo ( $r$ ) e interno ( $r_2$ ) (Albuquerque *et al.*, 2018).

$$P_c = \frac{1}{2} \omega^2 \Delta\rho (r^2 - r_2^2) \quad (15)$$

A pressão capilar é máxima ( $P_{c\ máx}$ ) na face em que o fluido deslocante começa a atravessar a amostra. Assim, para obter a saturação de fluido na face da amostra, é necessário aplicar a relação entre a saturação média ( $\bar{S}_f$ ) e a saturação pontual ( $S(R)d(R)$ ), como é possível verificar na Equação 16 (Hassler e Brunner, 1945). Tendo em vista que a integral é uma integral de Volterra de primeiro tipo, a inversão da Equação 16 não é possível ser feita e, por isso, não existe forma de se obter a saturação pontual de forma direta (Subbey, Christie e Sambridge, 2004). Para obter os dados de saturação pontual foram estudados diversos métodos que podem ser divididos em duas categorias: soluções diretas e soluções inversas. De maneira geral, os métodos simples reduzem a precisão dos resultados e introduzem mais incertezas o que é indesejável (Forbes, 1944).

$$\bar{S}_f = \frac{1}{r^2 - r_2^2} \int_{r_2}^r S(R) dR \quad (16)$$

## 2.5. Mecanismos de Recuperação de Óleo

No momento da sua descoberta, o reservatório petrolífero tem seu espaço poroso preenchido por hidrocarboneto e saturações de água que variam com a profundidade. Quando o poço é perfurado e o reservatório é posto em produção, o hidrocarboneto ali presente é deslocado por um diferencial de pressão existente entre o reservatório e o poço. A esse mecanismo de produção que leva em consideração apenas a energia natural do reservatório, que é a recuperação primária.

Após a recuperação primária, o reservatório não possui energia suficiente para produzir o hidrocarboneto que ainda satura o meio poroso, devido a um diferencial negativo de pressão entre o reservatório e o poço. Sendo assim, faz-se necessário a adição de fluidos com a finalidade de deslocar o óleo para fora do poro da rocha. A recuperação secundária é o processo pelo qual uma quantidade adicional de óleo é produzida por suplementação da energia primária, artificialmente transferida para a jazida, ou por meios que tendem a tornar a energia primária mais eficiente.

Quando a recuperação secundária não é mais suficiente para produzir o óleo remanescente, ou quando se torna mais viável empregar métodos mais severos de recuperação a partir do início da produção do campo, mecanismos de recuperação avançada (EOR, sigla em inglês ou RAP, sigla em português) devem ser empregados. Esses consistem em interferir nas propriedades físico-químicas dos reservatórios e/ou dos fluidos presentes no seu espaço poroso. Com essa intervenção é possível aumentar a mobilidade do óleo residual e sua eficiência de varrido.

As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ocorrer devido a dois aspectos principais: i) o óleo de alta viscosidade presente no reservatório e ii) elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido que deve ser deslocado, o injetado se move mais facilmente por caminhos preferenciais que conduzem diretamente para os poços de produção. Assim, o óleo fica retido nos poros da rocha (Thomas, 2004).

A produção de petróleo pela aplicação de recuperação avançada é bastante complexa e de alto custo, por isso faz-se necessária a devida seleção de método RAP para um determinado reservatório. Muitos fatores devem ser minuciosamente estudados, tais como profundidade do reservatório, área do reservatório, temperatura do reservatório, porosidade, permeabilidade, molhabilidade, densidade, viscosidade dos fluidos e como esses fatores influenciam uns aos outros (Soares, 2016).

Os métodos de EOR são divididos em: a) métodos térmicos, b) métodos miscíveis e c) métodos químicos:

- a) Métodos térmicos: o desenvolvimento dos métodos térmicos busca a redução da viscosidade do óleo através de seu aquecimento para aumentar a recuperação de petróleo através da injeção de fluidos quentes ou através da combustão *in situ*. Esses métodos são mais indicados para reservatórios de petróleo pesado.
- b) Métodos miscíveis: tratam-se de processos em que se procura reduzir e eliminar tensões interfaciais.

Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato, existe entre eles uma interface submetida a tensões interfaciais que dificulta a eficiência de deslocamento desses fluidos. Ao se injetar um fluido que seja miscível ao óleo, é estabelecida uma condição em que a tensão interfacial será substancialmente

reduzida ou anulada, facilitando o deslocamento e consequente produção do óleo.

- c) Métodos químicos: consistem na interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São aplicados em reservatórios cujos óleos são mais viscosos que os adequados para a injeção de gás, mas menos viscosos que os óleos que podem ser recuperados por métodos térmicos.

A Figura 10 esquematiza os mecanismos usados para cada método de recuperação avançada de petróleo.

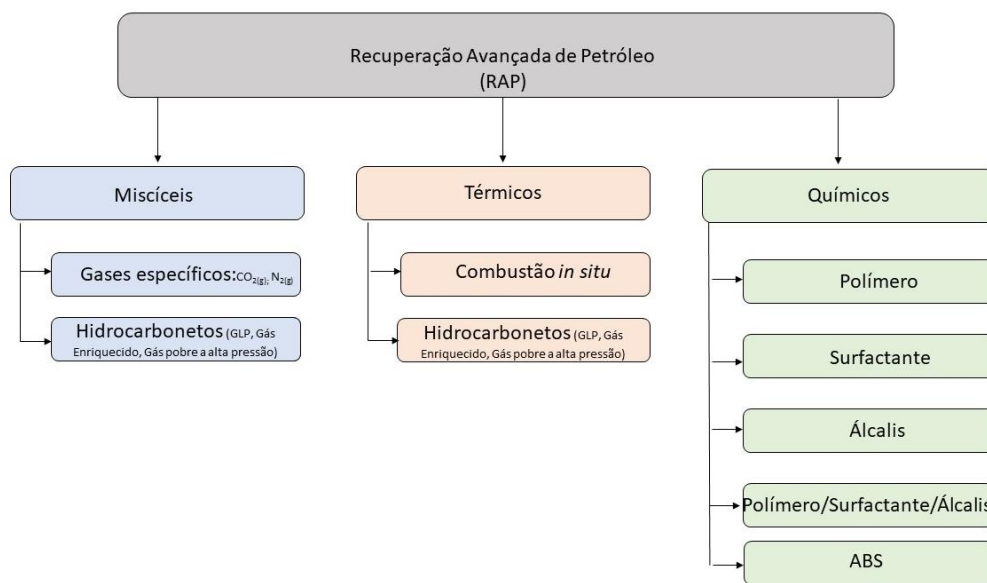


Figura 10 – Diagrama de blocos dos mecanismos de RAP. Adaptado de Soares, 2016.

## 2.6. Água de Baixa Salinidade como RAP

A injeção de água do mar é utilizada há bastante tempo como um mecanismo de manutenção da pressão do reservatório. Somente nos anos mais recentes é que se deu maior atenção às interações químicas entre a solução salina utilizada e a rocha

reservatório. Dessa forma, iniciou-se a busca por mudanças na composição química da água do mar que favorecesse a recuperação de petróleo.

Diferentes métodos de recuperação terciária são aplicados a reservatórios, a fim de aumentar o deslocamento microscópico de óleo que é atribuído principalmente à alteração da molhabilidade e redução da tensão interfacial (IFT) (Green e Willhite, 1998). Sendo assim, variar a salinidade de salmoura por injeção de água de baixa salinidade (LSW – sigla em inglês, ABS – sigla em português), ou água inteligente modificada por íons (SW – *smart water*), tem sido uma abordagem bem-sucedida para a alteração da molhabilidade no reservatório para melhorar a recuperação de óleo.

Martin (1959) foi um dos pioneiros no estudo sobre os efeitos da injeção de água com baixa salinidade. Ele discorreu sobre como as argilas causam efeitos sobre o deslocamento de óleos pesados e viscosos. Ele concluiu que nesses casos a injeção de água com baixa salinidade aumenta a eficiência do deslocamento. Já as primeiras evidências experimentais foram demonstradas por Reiter (1961), em que foi obtido um aumento médio de 12,6% na recuperação absoluta em arenitos ao se utilizar uma água injetada com aproximadamente 25% da salinidade da água de formação.

Os efeitos da baixa salinidade foram demonstrados novamente algumas décadas mais tarde, por Jadhunandan (1990) e Jadhunandan e Morrow (1995). Desde então, muitos estudos têm relatado efeitos positivos da redução de íons de sais para a recuperação de petróleo.

Ainda assim, a forma como os íons presentes na água de baixa salinidade se comportam diante do meio rochoso preenchido por diferentes fluidos, é uma questão a ser analisada e discutida. Segundo o exposto na literatura, os mecanismos de atuação da água de baixa salinidade varia de acordo com o tipo rochoso; rochas siliciclásticas e rochas carbonáticas. A seguir, serão apresentados diferentes mecanismos para cada tipo de rocha.

### **2.6.1. Rochas Siliciclásticas**

Um impacto da baixa salinidade muito discutido para os arenitos é a alteração na molhabilidade nos argilominerais das rochas que leva a uma modificação nas permeabilidades relativas ao óleo e à água para uma condição de maior molhabilidade à água (VLEDDER *et al.*, 2010).

Alguns mecanismos como migração de finos e troca iônica justificam a alteração da molhabilidade de rochas siliciclásticas na presença de água de baixa salinidade:

a) Migração de Finos:

Estudos mostraram que a água de baixa salinidade quando em contato com o arenito causa um distúrbio químico no sistema fazendo com que haja uma dessorção da argila do meio poroso, como pode ser visto na Figura 11. Por consequência, o óleo adsorvido a essas partículas também seria dessorvido, facilitando sua produção. Partículas finas potencialmente móveis desempenham um papel fundamental na sensibilidade da recuperação de óleo (TANG, MORROW, 1999).

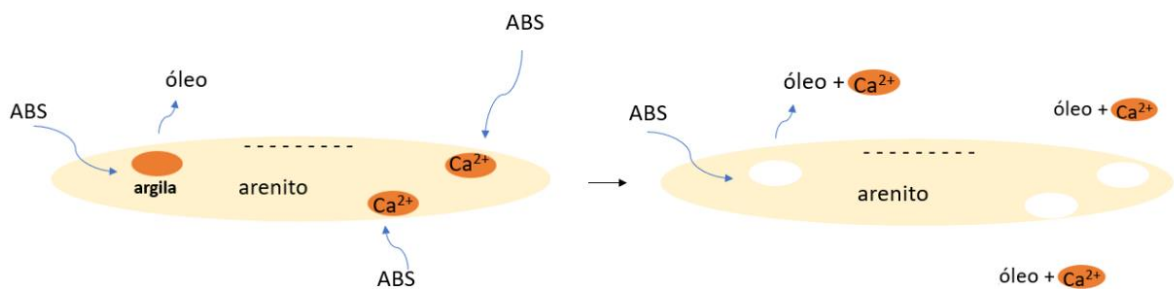


Figura 11 – Mecanismo provável de atuação da ABS em arenitos.

Segundo Berni (2017), essa dessorção das argilas da parede rochosa depende de um balanço entre as forças de natureza mecânica e as de origem química. Dentre as forças de natureza mecânica encontram-se as forças capilares, resultantes da adesão do óleo cru aos finos, e as forças viscosas que tendem a provocar a dessorção. Enquanto as forças coloidais de adesão, originárias de interação química entre as partículas de argila, irão depender do balanço entre forças atrativas de Van Der Waals e as forças eletrostáticas repulsivas. Dessa forma, Berni explica o mecanismo de migração de finos pela teoria coloidal de Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek: “Quando a força iônica da solução injetada é reduzida, a dupla camada eletrônica da fase aquosa que envolve as partículas tem sua espessura expandida e assim a tendência de dessorção de finos é aumentada, bem como o fator de recuperação de óleo”.

## b) Troca Iônica:

A presença de argila na matriz rochosa dos arenitos faz com que este componente atue como um trocador catiônico com uma relativa área superficial. A argila apresenta como constituintes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  entre outros óxidos. Encontram-se adsorvidos nessa área, cátions multivalentes ( $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ) que atuam como uma ligação para adsorção de componentes polares do óleo, tal como resinas e asfaltenos (moléculas policíclicas com características polares aromáticas contendo heteroátomos como N, S e O), como apresentado na Figura 12. Esses podem também ser adsorvidos diretamente na superfície mineral. Essa superfície é mais molhável ao óleo (BERNI, 2017).

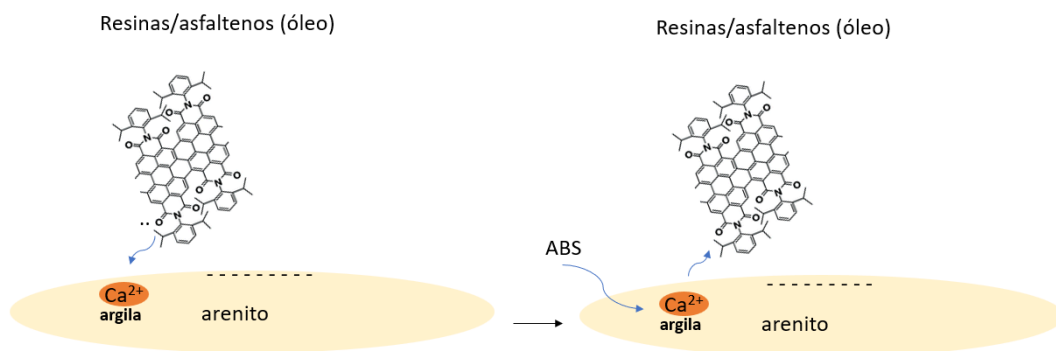


Figura 12 – Mecanismo provável de interação entre cátions presentes na argila e resinas/asfaltenos presentes no óleo em meio ABS.

Quando água/solução salina é injetada com uma concentração iônica muito menor do que a inicialmente presente no reservatório, uma expansão da dupla camada eletrônica entre interface rocha/água e óleo/água ocorre e o equilíbrio associado à rocha/água de formação é perturbado resultando em uma dessorção global de muitos cátions que por sua vez adsorvem óleo (LAGER, *et al.* 2008).

Sendo assim, presume-se que múltiplas trocas iônicas ocorrem quando água de baixa salinidade (ABS) é injetada, substituindo então os componentes orgânicos polares e complexos organometálicos adsorvidos da superfície por cátions livres. Essa dessorção deve conduzir a uma superfície mais fracamente molhável ao óleo que será favorável a um aumento na recuperação de óleo.

## 2.6.2. Rochas Carbonáticas

Experimentos laboratoriais realizados por Hoerlle (2022) mostraram que a composição e salinidade da salmoura a ser utilizada podem ter um impacto positivo na recuperação de óleo em carbonatos. Contudo, os mecanismos por trás da vantagem da redução de salinidade em rochas carbonáticas ainda não foram completamente compreendidos. Boa parte dos estudos expostos em literatura mostraram que o benefício da água de baixa salinidade está relacionado com o efeito de troca iônica, mecanismos estes que provoca a inversão da molhabilidade. O mecanismo de troca iônica e alteração na molhabilidade serão mais bem descritos a seguir.

### a) Troca iônica:

Fathi *et al.* (2012) propuseram que o mecanismo de troca iônica consiste na adsorção do ânion bivalente  $\text{SO}_4^{2-}$  à superfície da rocha que é carregada positivamente, e, conseqüentemente, diminuindo a repulsão eletrostática da superfície rochosa pelos cátions bivalentes [ $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ] presentes na ABS.

Dado que esses cátions têm seu acesso facilitado à rocha, o  $\text{Ca}^{2+}$  reage com os grupamentos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ), grupos carregados negativamente, dos componentes polares do óleo (resinas e asfaltenos), até então adsorvidos na rocha, provocando a liberação dos mesmos e tornando a rocha menos molhada por óleo.

Em temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$ , o  $\text{Mg}^{2+}$  também exerceria papel essencial nesse mecanismo. Nessas condições, esse íon seria capaz de dessolvatar-se da água e se tornar ativo em um processo de dolomitização, deslocando o  $\text{Ca}^{2+}$  da superfície rochosa e ocupando o seu lugar. Assim, haveria um aumento na concentração de íon cálcio em solução, potencializando seu efeito.

Em resumo, Berni (2017) descreveu o papel desses íons como sendo:

- Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): torna a superfície rochosa menos positiva e permite a aproximação dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .
- Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ): combina-se com os grupos carboxílicos presentes nos componentes polares do óleo provocando sua liberação e tornando a rocha mais molhável à água.

- Magnésio ( $Mg^{2+}$ ): substitui o cálcio na matriz da rocha, aumentando a concentração de cálcio em solução e potencializando seu efeito.

b) Alteração da molhabilidade:

A alteração da molhabilidade é o principal desafio para aumentar a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos. Strand *et al.* (2008) mostraram o efeito da injeção de íons na água (cálcio, magnésio e sulfato) na recuperação de óleo. A energia de ativação para reações químicas é importante e necessária para qualquer melhoria de molhabilidade.

Inicialmente, reservatórios carbonáticos possuem molhabilidade ao óleo, pois a rocha carbonática é carregada positivamente e o óleo bruto é carregado negativamente nas condições do reservatório, portanto, o óleo adere fortemente à rocha carbonática (Figura 10). A água de baixa salinidade possui íons determinantes ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ ) que ao serem injetados no reservatório carbonático, aumentarão a carga superficial negativa devido à adsorção química, e assim, aumentará a parte repulsiva da pressão de separação. Conseqüentemente, a molhabilidade será modificada para um estado molhável à água. No equilíbrio, uma película fina estável será formada pelo mecanismo de expansão de camada dupla (Figura 13) (Ding e Hahman, 2017).

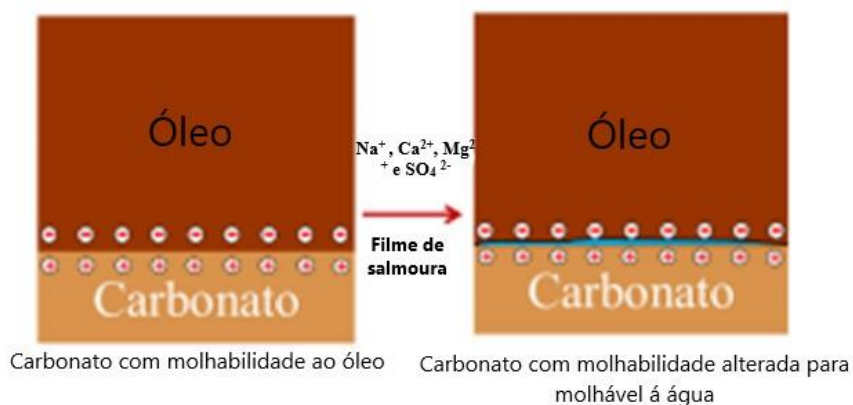


Figura 13 – Alteração da molhabilidade de um carbonato com a injeção de LSW. Adaptado de Ding e Hahman, 2017.

Quando a salmoura de baixa salinidade é injetada em reservatórios de rochas carbonáticas, o equilíbrio termodinâmico ocorre entre os íons dissolvidos no filme de salmoura, íons adsorvidos na superfície da rocha e os íons incorporados na matriz da rocha têm suas interações perturbadas. Todas as reações acima são ativadas e fazem a

interface salmoura/carbonato se tornar mais carregado negativamente e repelir negativamente a interface salmoura/óleo. Embora ainda seja debatido as razões para alteração da molhabilidade em reservatórios carbonáticos, acredita-se que a expansão de dupla camada seja o principal processo responsável pela melhoria da produção de óleo na presença de *LSW* (Shalabi *et al.*, 2015).

A adsorção de sulfato na superfície do carbonato facilita a dessorção de materiais carboxílicos carregados negativamente, alterando a carga superficial da sua superfície (Strand *et al.* 2003). O íon sulfato, sozinho, pode atuar como um modificador de molhabilidade, sem outros aditivos, como por exemplo, surfactantes. Acredita-se que o sulfato seja um íon determinante de potencial muito forte para carbonato de cálcio (Pierre *et al.* 1990; Strand *et al.* 2003; Strand e Austad, 2008).

A taxa de embebição e a recuperação de óleo aumentam conforme a temperatura aumenta devido a uma adsorção mais forte de sulfato e cálcio na superfície rochosa. Os íons de magnésio são adsorvidos com menos força do que o cálcio na superfície do carbonato em baixas temperaturas (Zhang e Austad 2006; Zhang *et al.* 2007). A presença de íons cálcio, magnésio e sulfato é necessária para aumentar a embebição espontânea de água e atua alterando a molhabilidade da rocha. As rochas calcárias também apresentaram comportamento de interação semelhante com a água do mar.

Segundo Zhang *et al.*, 2007, em temperaturas suficientemente altas ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ), o  $\text{Mg}^{2+}$ , presente na salmoura de baixa salinidade ou dissolvido no carbonato, substitui o  $\text{Ca}^{2+}$  da superfície do carbonato e, assim, desloca os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  que estão ligados a grupos carboxílicos, portanto, a substituição de  $\text{Ca} / \text{Mg}$  melhora ainda mais a recuperação de óleo, como se vê na Figura 14. Para concluir que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $(\text{SO}_4)^{2-}$  são os íons potenciais determinantes, deve-se notar que tanto  $\text{Ca}^{2+}$  quanto  $\text{Mg}^{2+}$  junto com  $(\text{SO}_4)^{2-}$  são capazes de mudar a molhabilidade dos reservatórios carbonáticos, mas somente o íon  $(\text{SO}_4)^{2-}$  não é capaz de atingir o mesmo resultado (Rezaeidoust, 2009). É muito favorável reduzir ou remover os íons  $\text{Na}^+$  presentes na salmoura, pois os íons  $\text{Na}^+$  impedem que os íons potenciais determinantes alcancem e reajam com o óleo ou minerais carbonáticos (Fathi *et al.*, 2010).

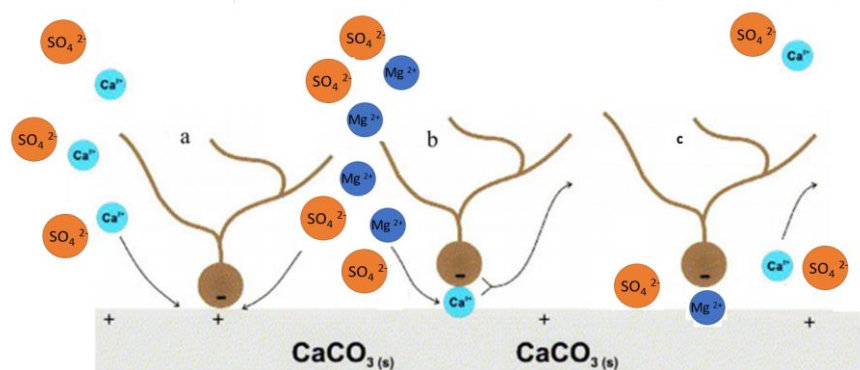


Figura 14 – Esquema da alteração induzida da molhabilidade de carbonato por meio de troca iônica presente em salmoura. Adaptado de Austad, 2012.

## 2.7. Considerações Finais

Tendo em vista a dificuldade em explorar e produzir petróleo em rochas carbonáticas devido a sua heterogeneidade e também sua molhabilidade preferencial ao óleo, que dificulta o processo de deslocamento de óleo no meio poroso, essa pesquisa vem contribuir cientificamente para a clareza de metodologias que sejam capazes de modificar as interações entre rocha e fluido com o propósito de facilitar a recuperação nos reservatórios petrolíferos. Vale salientar a necessidade em compreender essa propriedade diante do quão promissor é o pré-sal brasileiro, composto majoritariamente por rochas carbonáticas que requerem especial atenção frente à necessidade da alteração da molhabilidade para um estado voltado à água ou molhabilidade mista.

Nesse sentido, a injeção de água de baixa salinidade como metodologia técnica para recuperação avançada de petróleo é discutido e coopera para difundir os seus efeitos na alteração da molhabilidade e na produção em carbonatos do tipo *Indiana Limestone*. Visando também contribuir com a indústria petrolífera e científica, esse estudo auxilia na compreensão desse mecanismo que ainda hoje ocasiona diferentes vertentes quanto ao sucesso da água de baixa salinidade como um bom mecanismo de recuperação avançada.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse trabalho, a metodologia adotada consiste em: i) seleção das amostras de rocha e de fluidos a serem utilizadas; ii) a caracterização desses materiais, etapa essencial para entender as interações; iii) obtenção de dados de entrada para a realização dos principais experimentos realizados; iv) realização de experimentos que investigam a molhabilidade da rocha na presença de determinados fluidos (interação rocha-fluido), e as interações fluido-fluido foram realizados; e v) tratamento e processamento dos dados adquiridos, possibilitando a geração de diversas curvas fundamentais para análise de reservatórios. Na Figura 15 é apresentado um fluxograma das atividades experimentais.

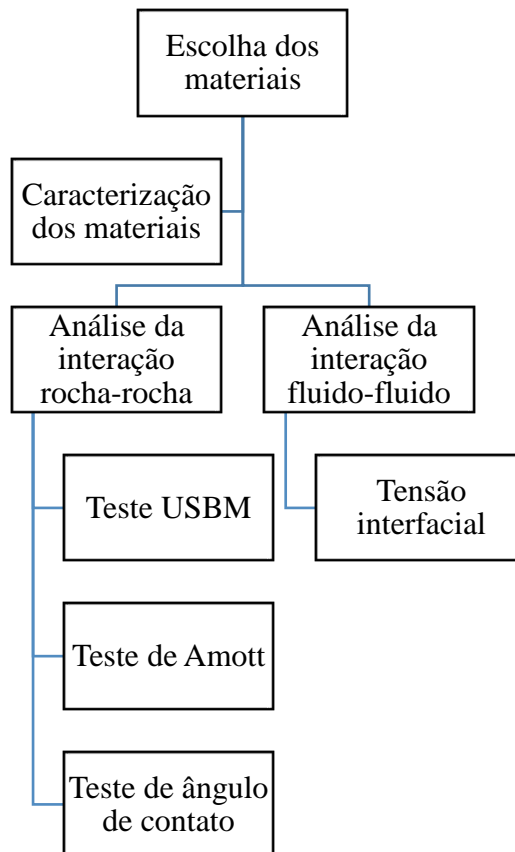


Figura 15 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas.

### 3.1. Materiais

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados para a realização dos testes experimentais necessários ao desenvolvimento desse trabalho. Estes, consistem em rocha, óleo e salmouras que, juntos, formaram um cenário representativo do reservatório de óleo.

#### 3.1.1. Seleção e Preparação das Amostras de Rocha

As amostras escolhidas para compor os experimentos foram rochas carbonáticas de afloramento do tipo *Indiana Limestone* que foram adquiridas por meio da empresa Kocurek<sup>1</sup>. O Pré-sal brasileiro é composto por carbonatos e as rochas escolhidas são compostas de 99,98%  $\text{CaCO}_3$ , portanto foram selecionadas devido seu potencial acumulador, além da sua complexidade que requer maiores estudos e melhor entendimento.

Os testemunhos de *Indiana Limestone* foram destinados ao corte para atender às especificações necessárias aos testes de molhabilidade. Foram selecionados 9 plugues como estes apresentados na Figura 16, de dimensão 5 cm x 1,5". Também foram cortadas seis amostras de rocha em formato de *slabs* ou placas, de dimensão 2,25x2,25x0,025 cm que são necessários para a realização do ensaio de ângulo de contato.



Figura 16 – Plugues utilizados para a realização dos ensaios.

---

<sup>1</sup> Disponível em: <https://kocurekindustries.com/>

De forma a garantir a desobstrução dos poros, seja por fluido ou por vestígios minerais, as amostras seguiram por uma limpeza em extratores *Soxhlet* (Figura 17) que foi realizada por empresa terceirizada. A limpeza é executada submetendo as amostras a fluxos de tolueno e metanol, que permeiam os poros da rocha e carregam os fluidos e minerais indesejados. Posteriormente à etapa de limpeza, as amostras são levadas a uma dessecadora por um período de 24 h para secagem completa.

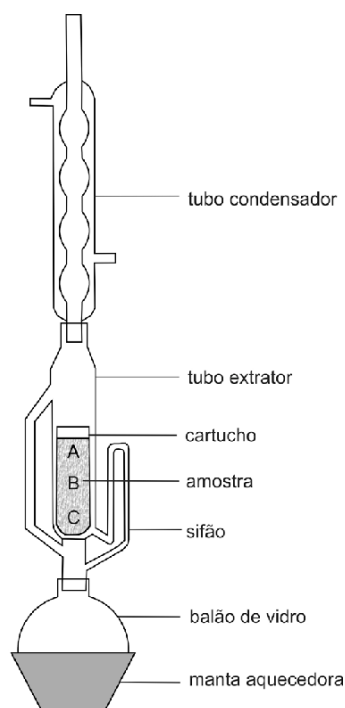


Figura 17 – Esquema de um extrator Soxhlet.

### 3.1.2. Seleção e Preparo dos Fluidos

Os fluidos selecionados para a realização desse estudo consistem em óleo morto e salmouras que foram produzidas de maneira sintética em laboratório. O óleo morto utilizado foi cedido pela Agência Nacional de Petróleo – ANP, para o Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo – LRAP/UFRJ através do processo 48610.221716/2019-13, sendo de um campo do Pré-sal brasileiro. A Tabela 1 apresenta as densidades e viscosidades do óleo em temperatura ambiente e a 60°C e a Tabela 2 apresenta a análise SARA desse mesmo óleo.

A análise cromatográfica de todos os orgânicos encontrados no óleo, assim como as propriedades de densidade e viscosidade em outras temperaturas, pode ser vista no Apêndice I. Os experimentos foram realizados no laboratório de fluidos do LRAP.

Tabela 1 – Caracterização do óleo.

<b>Temperatura</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade (cp)</b>
20° C	0,8809	44,84
60° C	0,8536	8,29

Tabela 2 – Análise SARA do Óleo E.

<b>Análise SARA</b>	<b>Distribuição de frações em % massa</b>
Saturados	56,0
Aromáticos	22,6
Resinas	20,7
Asfaltenos	0,4

As salmouras selecionadas para uso na recuperação foram a água do mar dessulfatada (do inglês, *Dessulfated Sea Water – DSW*) e a água de baixa salinidade (do inglês, *Low Salinity Water – LSW*), sendo essa uma diluição da própria *DSW*. Foram escolhidos os níveis de diluição de 10 e 20 vezes para avaliar o comportamento dessas salmouras como potenciais mecanismos de recuperação avançada de petróleo. Também foi utilizada água de formação (do inglês, *Formation Water – FW*) referente ao campo do óleo morto, para saturação inicial das amostras de rocha. A Tabela 3 mostra a composição dos quatro tipos de salmouras utilizadas e a Tabela 4 faz referência às densidades dessas salmouras a 60° C.

As salmouras sintéticas foram produzidas no LRAP e seu preparo inicia-se com a pesagem dos sais. Em seguida os sais são misturados à água deionizada até formar uma mistura homogênea. Posteriormente essa mistura é filtrada e depois desaerada por meio de uma bomba a vácuo responsável pela sucção do oxigênio do meio. A Figura 18 mostra essa sequência da produção das salmouras.



Figura 18 – Preparo das salmouras. a) misturador, b) filtração, c) desaerador.

Tabela 3 – Composição iônica das salmouras.

<b>Composição (mg/L)</b>	<b><i>FW</i></b>	<b><i>DSW</i></b>	<b><i>LSW 10x</i></b>	<b><i>LSW 20x</i></b>
<b><i>Na<sup>+</sup></i></b>	65.614	10.629	1.062,9	531,45
<b><i>K<sup>+</sup></i></b>	3.256	383	38,3	19,15
<b><i>Mg<sup>2+</sup></i></b>	8.152	341	34,1	17,05
<b><i>Ca<sup>2+</sup></i></b>	22.123	1.947	194,7	97,35
<b><i>Ba<sup>2+</sup></i></b>	454	-	-	-
<b><i>Sr<sup>2+</sup></i></b>	968	-	-	-
<b><i>Cl<sup>-</sup></i></b>	16.806,5	21.087	2.108,7	1.054,35
<b><i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i></b>	-	100	10	5
<b><i>HCO<sup>3-</sup></i></b>	-	31	3,1	1,55

Tabela 4 – Densidade das salmouras na temperatura de 60°C.

<b>Fluidos</b>	<b>Densidade (mg/cm<sup>3</sup>)</b>
<b><i>DSW</i></b>	1,0076
<b><i>LSW 10x</i></b>	0,9844
<b><i>LSW 20x</i></b>	0,9857

## 3.2. Métodos

Nesta seção serão apresentados os experimentos realizados que compõem esta pesquisa, utilizando-se dos materiais citados na seção anterior, de forma a demonstrar todos os equipamentos e metodologias necessárias ao cumprimento dos objetivos estabelecidos.

Os experimentos realizados consistem em ensaios que possuem o objetivo de investigar as interações entre rocha e fluidos e ensaios que investigam as interações fluido-fluido. Inicialmente foi feita uma caracterização da rocha para a obtenção da petrofísica de rotina. Posteriormente os ensaios de molhabilidade foram iniciados seguindo as metodologias de Amott e USBM que foram realizados de maneira combinada e o teste de ângulo de contato. Em relação ao experimento que estuda a interação fluido-fluido, será relatado como foi feito o teste de tensão interfacial.

### 3.2.1. Petrofísica de Rotina

O primeiro experimento a ser realizado foi a petrofísica de rotina das amostras de rocha para adquirir os dados de porosidade, permeabilidade ao gás, volume poroso, entre outros. O ensaio de porosidade é realizado em um poro-permeâmetro DV-4000 onde o plugue de rocha é inserido em um “copo” próprio e um fluxo de gás hélio é injetado para permear no interior da rocha. Por meio desse fluxo de hélio, o *software* do equipamento calcula o volume de grãos e a densidade de grãos, levando em consideração as dimensões e pesos do plugue que foram previamente informados ao equipamento.

Para obtenção dos dados de permeabilidade absoluta, o ensaio é realizado no mesmo equipamento citado anteriormente, em que porosímetro e permeâmetro são acoplados em uma mesma estação como pode ser visto na Figura 19. O ensaio para aquisição quantitativa da conectividade dos poros e para o volume de espaços vazios da rocha é realizado posicionando o plugue de rocha em um porta amostras e por meio de um fluxo constante de nitrogênio a pressão de 1.000 psi, o *software* calcula os valores de permeabilidade absoluta e o volume poroso da amostra.



Figura 19 – Poro-permeâmetro para medidas de petrofísica de rotina.

### 3.2.2. Teste de Amott e USBM

Os testes de Amott e USBM tem por objetivo avaliar de maneira quantitativa, por meio do índice de Amott-Harvey ( $I_{AH}$ ) e do índice de USBM ( $I_{USBM}$ ), a molhabilidade das rochas. Para a obtenção do  $I_{AH}$  se faz necessário etapas de embebição e drenagem que são realizadas de maneira forçada em ultracentrífuga e espontânea em célula de Amott. Já para a obtenção do  $I_{USBM}$  é necessária a realização de embebição e drenagem forçadas em ultracentrífuga. O fluxograma apresentado na Figura 20 mostra como foram realizados esses testes.

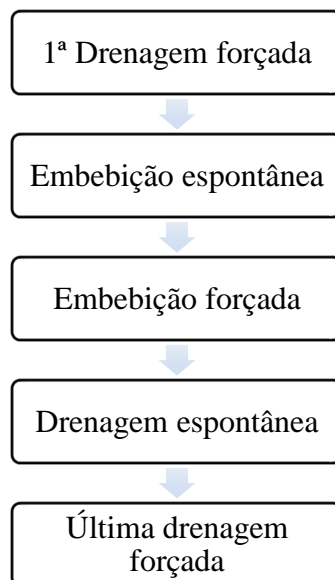


Figura 20 – Fluxograma do teste de Amott combinado com USBM.

Antes do início dos testes, as amostras foram submetidas à saturação em água de formação. Água de formação foi injetada em um porta amostras sob pressão de aproximadamente 1.000 psi durante 24 h. Finalizada a saturação, os índices de saturação foram calculados e estão dispostos no Apêndice.

Com o intuito de simular o cenário inicial de um reservatório petrolífero, os plugues de rocha foram submetidos a um processo de drenagem em que óleo atuou como fluido deslocante, deslocando água dos poros da rocha até atingir a saturação de água irreduzível,  $S_{wi}$ . Essa etapa foi realizada em uma ultracentrífuga ACES 3000 em que os fluidos são deslocados em virtude das altas rotações a que são submetidas as amostras.

O processo em centrífuga para deslocamento de fluidos é regido pela equação 15, apresentada por Albuquerque *et al.* (2018), e leva em consideração as densidades dos fluidos, a velocidade angular e os raios do sistema.

$$P_c = \frac{1}{2} \omega^2 \Delta\rho (r^2 - r_2^2) \quad (17)$$

onde  $P_c$  é a pressão capilar gerada pelo sistema,  $\omega$  é a velocidade angular selecionada,  $r$  e  $r_2$  são respectivamente os raios interno e externos entre o rotor e copo coletor onde é montado o sistema rocha-fluidos. A Figura 6 apresentada na seção de revisão bibliográfica ilustra esse esquema.

A Figura 21 exhibe o equipamento e a montagem do sistema para deslocamento de fluidos. Em 21-a está representada a centrífuga utilizada em visão frontal. Em 21-b está representada a visão interna da centrífuga, em que o sistema rocha-fluido é acoplado ao rotor, responsável pela rotação do equipamento. Em 21 c está representado o sistema para drenagem em que a amostra de rocha fica localizada na parte superior do copo coletor e abaixo ficam os fluidos que serão deslocados por diferença de densidades.

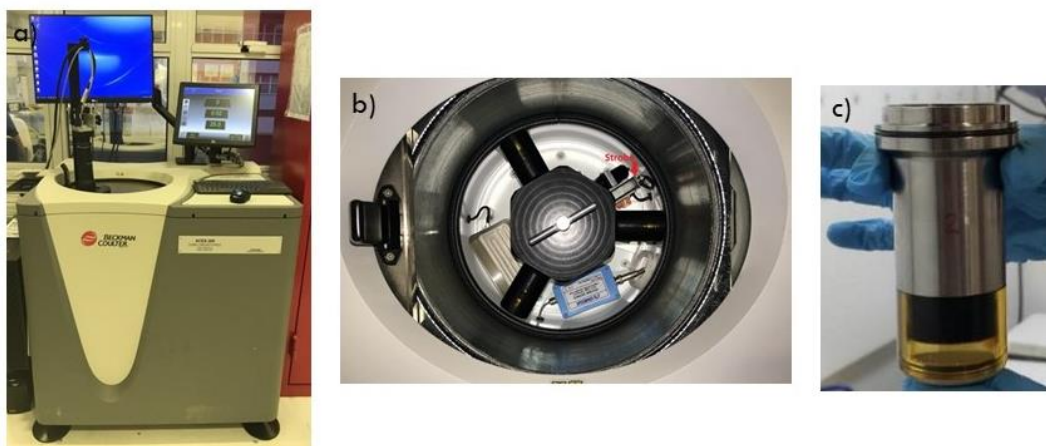


Figura 21 – Ultracentrífuga. a) Visão externa, b) visão interna, c) sistema rocha-fluidos.

Levando em consideração que as amostras são provenientes de afloramentos e não possuem contato com óleo (consequentemente não têm nenhuma afinidade por tal fluido), foi necessário que as amostras sofressem um processo de restauração da molhabilidade mediante o envelhecimento em óleo. As amostras foram então inseridas em coletores de teflon e colocadas em estufa a 60°C durante 40 dias como pode ser visto na Figura 22.

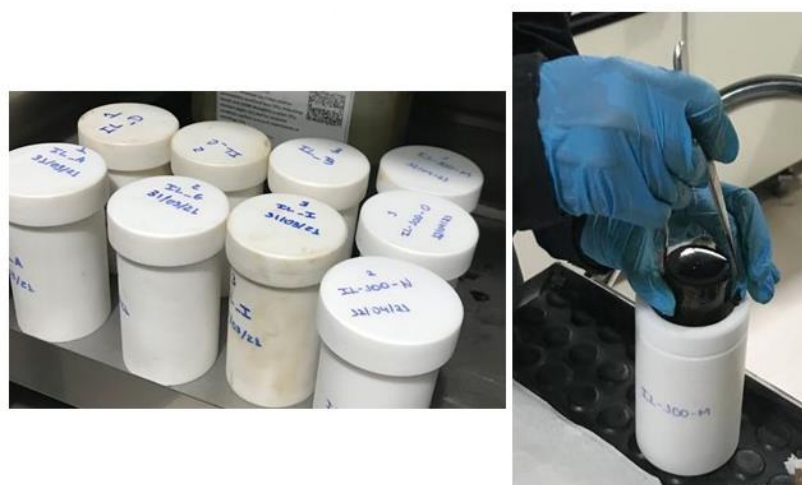


Figura 22 – Coletores para envelhecimento dos plugues de rocha em óleo.

Após o envelhecimento, os plugues de rocha seguiram para etapa de embebição espontânea em célula de Amott com o intuito de contabilizar o volume de óleo produzido. Antes de inserir a amostra na vidraria, o excesso de óleo presente nas paredes externas do plugue deve ser retirado para que esse óleo não se some ao óleo produzido pela presença da salmoura.

Como apresentado na Figura 23, a amostra fica localizada na parte inferior da vidraria e todo o seu entorno é preenchido pela salmoura de recuperação. Por diferença de densidade, o óleo produzido é contabilizado através da escala graduada na parte superior da célula de Amott. As células ficaram posicionadas em estufa a temperatura de 60°C. O teste teve duração de aproximadamente de 70 dias, tempo necessário para que todas as amostras cessassem sua produção espontânea. Ainda na Figura 23 é possível ver o primeiro dia de teste em que não há produção e em 23 b a produção acumulada após um período do teste.



Figura 23 – Célula de Amott para embebição: a) primeiro dia de teste, b) dias depois.

Após a estabilização da produção de óleo das amostras, deu-se continuidade na embebição que prosseguiu de maneira forçada em ultracentrífuga. O teste de embebição forçada segue os mesmos princípios matemáticos que já foram apresentados para o teste de drenagem, a mudança está na montagem do copo coletor, como exibido na Figura 24, resultando na mudança dos raios necessários à equação 17.

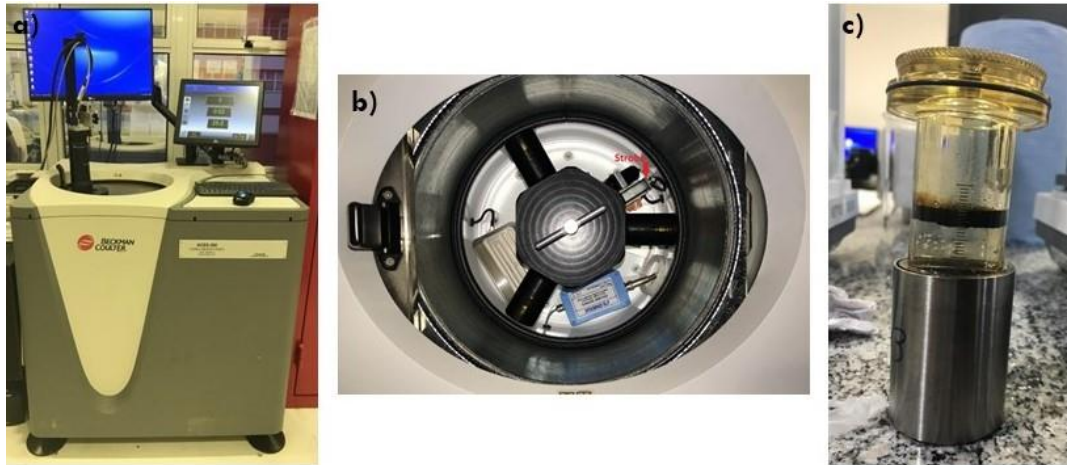


Figura 24 – Ultracentrífuga: a) visão externa, b) visão interna, c) sistema rocha-fluidos.

A etapa seguinte à embebição consiste no deslocamento de água por óleo. Foi realizada a drenagem espontânea em célula de Amott e a montagem da célula segue o inverso do que foi apresentado para a embebição como apresentado pela Figura 25. Desta vez o plugue de rocha é inserido na parte superior da vidraria e seu entorno é preenchido por óleo. Na parte inferior da célula é feita a leitura do volume de água produzida.



Figura 25 – Célula de Amott para drenagem espontânea.

Adicionalmente à etapa de drenagem espontânea, realizou-se a última drenagem espontânea em ultracentrífuga. A primeira drenagem forçada foi feita apenas com o objetivo de dispor as amostras na saturação de água irreduzível, e nessa última etapa o volume de água produzida, assim como a curva de saturação, foi levado em consideração para obtenção dos índices de Amott-Harvey e USBM e finalizando o teste de molhabilidade.

### 3.2.3. Teste de Ângulo de Contato

A primeira etapa do teste de ângulo de contato consiste em preparar as fatias de rocha. As amostras passaram por saturação em óleo seguindo o esquema apresentado na Figura 26, onde óleo e amostras são colocados em porta amostras diferentes. Primeiramente as amostras foram submetidas a vácuo durante três horas e posteriormente todo o sistema foi submetido a pressão de 1.000 psi, durante 24 h, para que o óleo fosse injetado nas amostras rochosas.

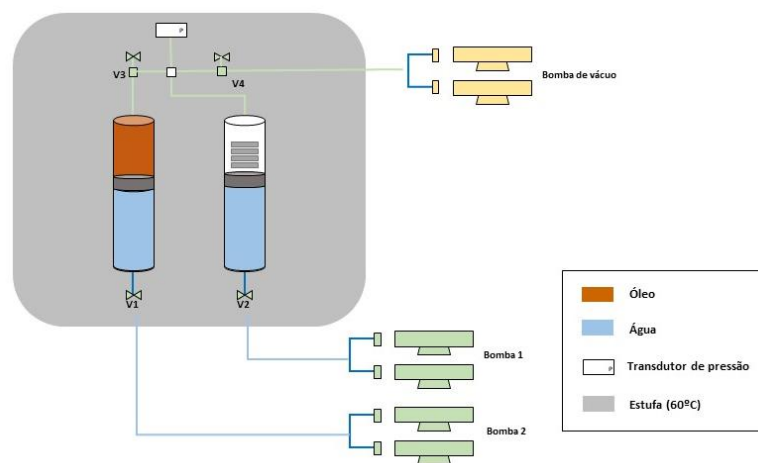


Figura 26 – Sistema de saturação dos *slabs* de rocha.

Finalizada a etapa de saturação, os *slabs* também passaram por envelhecimento em óleo durante 45 dias em estufa a 60°C e posteriormente passaram 70 dias embebidos na salmoura (Figura 27), tempo similar aos plugues de rocha durante embebição espontânea, e então seguiram para o teste de ângulo de contato que foi realizado a temperatura de 60°C e pressão de 1.000 psi. Antes de ser inserido no *Drop Shape Analyzer* – *DAS*, equipamento da Kruss®, cada placa rochosa passou por uma limpeza externa

com heptano para retirar o excesso de óleo, como visto na Figura 28, e posteriormente foi posicionado em uma cubeta que é preenchida com a salmoura. Uma gota de óleo é inserida sobre a superfície da rocha através de uma agulha e, então, o *software ADVANCE* infere o ângulo de contato seguindo a equação 18, por meio de visão computacional:

$$\sigma_{so} - \sigma_{sa} = \sigma_{ao} \cos\theta \quad (18)$$

onde  $\sigma_{so}$  é a tensão superficial entre o sólido e o óleo,  $\sigma_{sa}$  é a tensão superficial entre o sólido e a água,  $\sigma_{ao}$  é a tensão interfacial entre os dois fluidos e  $\theta$  é o ângulo formado entre eles.

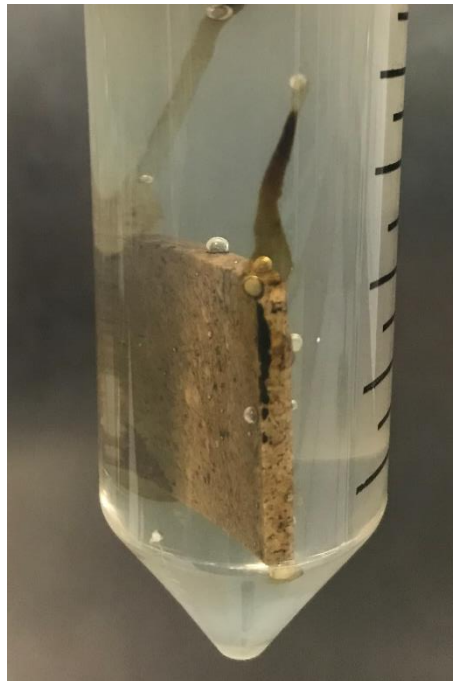


Figura 27: Slab embebido em salmoura.



Figura 28: *Slabs* utilizados para experimento de ângulo de contato (imagem após o experimento).

A Figura 29 mostra o sistema para obtenção do ângulo de contato. Em 24-a está a visão geral do equipamento, em 24-b está o sistema rocha-fluidos e em 24 c a imagem do *software ADVANCE*.

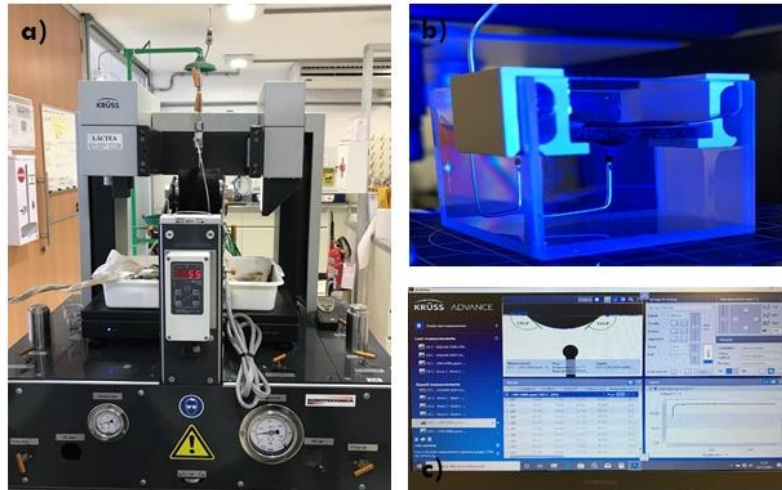


Figura 29 - Equipamento DSA de alta pressão: a) visão geral, b) cubeta com rocha e fluidos, c) *software ADVANCE*.

### 3.2.4. Tensão Interfacial

O ensaio de tensão interfacial também foi realizado em *DSA*, porém foi realizado a temperatura de 60°C e pressão ambiente. Uma cubeta é preenchida pela salmoura a ser analisada e uma gota de óleo é inserida no meio aquoso por intermédio de uma agulha. A câmera presente no equipamento registra a imagem que é ajustada por meio do *software ADVANCE*, responsável por processar a imagem e fornecer a tensão interfacial decorrente da equação 19:

$$B = b \left( \frac{\Delta\rho g}{\gamma} \right)^{0,5} \quad (19)$$

onde B é o parâmetro de forma da gota, b é o raio de curvatura da gota,  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre os fluidos e  $\gamma$  é a tensão interfacial. A tensão interfacial é registrada até a estabilização da gota. O equipamento pode ser visualizado na Figura 30.

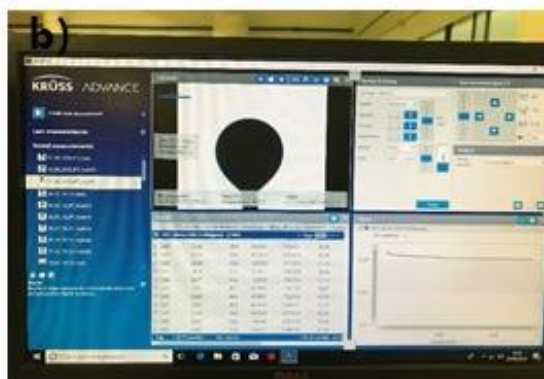
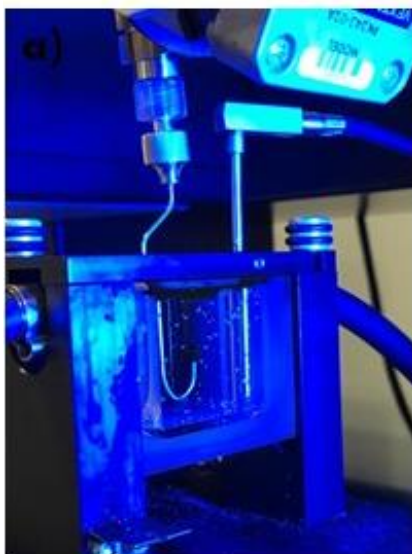


Figura 30 – Ensaio de tensão interfacial em DSA de bancada: a) cubeta com sistema água-óleo, b) software ADVANCE durante o ensaio.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho procurou analisar parâmetros petrofísicos de rochas carbonáticas do tipo *Indiana Limestone*, com ênfase na molhabilidade dessas rochas e como elas se comportam na presença de salmoura de recuperação secundária, como a água do mar dessalinizada, e na presença de salmouras de recuperação avançada como água de baixa salinidade diluída da água do mar dessalinizada em dois níveis distintos de diluição. A avaliação da alteração da molhabilidade foi realizada mediante a realização de ensaio de Amott-Harvey e ângulo de contato. Também foi analisada a produção de óleo na presença desses fluidos de recuperação e realizados ensaios de tensão interfacial para melhor entendimento das interações fluido-fluido. Os resultados obtidos serão demonstrados e discutidos a seguir.

### 4.1. Petrofísica de Rotina

A etapa de petrofísica de rotina foi realizada com o objetivo de fornecer as propriedades básicas da rocha, fundamentais para entender quantitativamente a capacidade dessas rochas em armazenar e permitir o fluxo de fluidos presentes em seus espaços porosos.

Na Tabela 5 são apresentados os principais dados como porosidade, permeabilidade e volume poroso. Observa-se nos dados apresentados que a porosidade das amostras é baixa e não varia entre as amostras, estando em uma média de  $\pm 18,5\%$ . A permeabilidade variou entre 29,9 mD e 57,4 mD e obteve uma média de  $\pm 45,1$  mD, demonstrando baixa permeabilidade, considerando a escala log em que a permeabilidade é avaliada na engenharia de reservatórios.

Foi traçado um gráfico de porosidade *versus* permeabilidade, apresentado na Figura 31, e se observou uma boa correlação entre esses dados, com  $R^2 = 0,852$ . Rocha et al. (2019) realizaram experimentos para a obtenção de dados petrofísicos de carbonatos do Pré-sal, utilizando amostras de poço (não identificado) da Bacia de Santos e em seus resultados, incluindo microporosidade, mesoporosidade e macroporosidade, analisaram que as amostras observadas possuem, numa escala macro, porosidade entre 12 e 20% e permeabilidade superior a 10 md, podendo alcançar até 1000 mD. Correlacionando os dados apresentados na Tabela 5 e Figura 31 com os dados

apresentados por Rocha et al. (2019), é possível inferir que as amostras de afloramento Indiana Limestone estão de acordo com a faixa observada no Pré-sal brasileiro, mais precisamente em relação aos carbonatos da Bacia de Santos.

Outros dados petrofísicos como densidade de grãos, volume de grãos, volume total, poderão ser encontrados no Anexo II.

Tabela 5 – Propriedades básicas das amostras.

Amostras	Porosidade (%)	Permeabilidade	Volume
		Absoluta (mD)	Poroso (cm <sup>3</sup> )
IL-100-A	18,6	49,6	10,27
IL-100-B	18,8	53,6	10,24
IL-100-C	18,6	49,6	10,15
IL-100-D	18,3	39,6	10,05
IL-100-G	18,1	29,9	9,87
IL-100-I	18,7	57,4	10,29
IL-100-M	18,7	48,2	10,52
IL-100-N	18,3	41,6	10,23
IL-100-O	18,4	36,4	10,24
<b>Média</b>	<b>18,5</b>	<b>45,1</b>	<b>10,21</b>

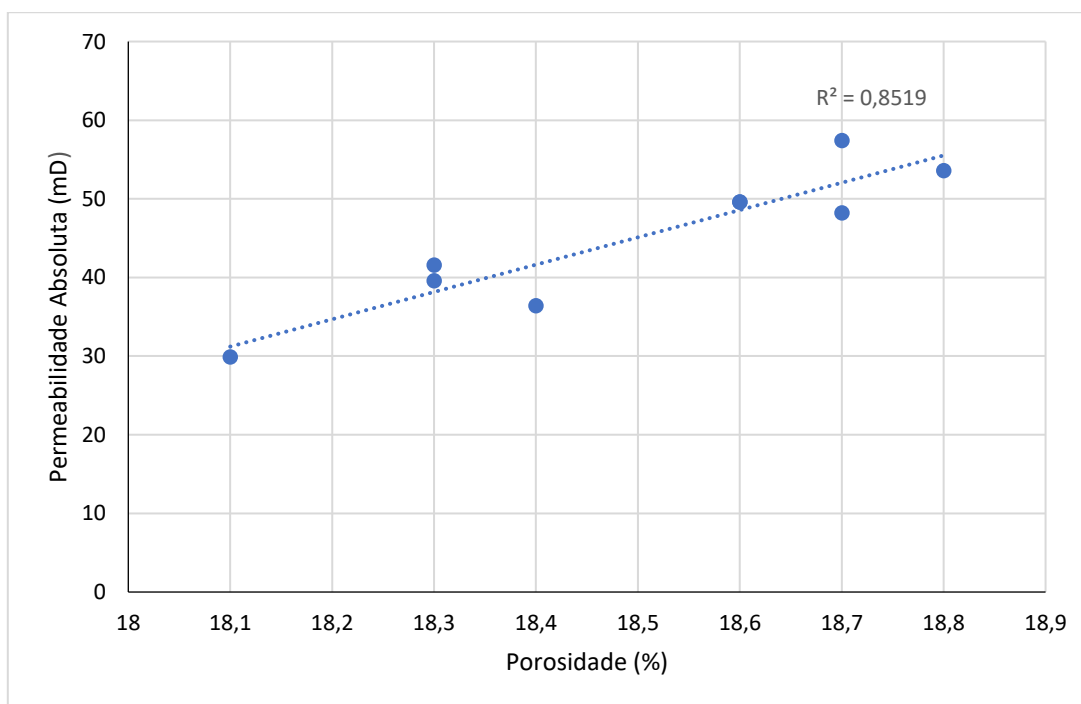


Figura 31 – Gráfico de Porosidade (%) versus Permeabilidade Absoluta (mD).

## 4.2. Índices de Molhabilidade

A primeira etapa necessária à obtenção dos índices de Amott e USBM é a etapa de 1ª drenagem forçada, realizada em ultracentrífuga, em que o óleo atua deslocando a água de formação presente nos poros da rocha. Essa etapa é necessária para que as amostras estejam em  $S_{wi}$ , etapa inicial na descoberta de um reservatório petrolífero. Na Tabela 6 são apresentados os valores de  $S_{wi}$  de todas as amostras analisadas e a imagem 32 mostra o gráfico de Saturação inicial de água (%) versus Permeabilidade (mD) demonstra que não há correlação entre esses parâmetros, validando a heterogeneidade dos “análogos”.

Tabela 6 –  $S_{wi}$  das amostras analisadas.

Amostras	$S_{wi}$
IL-100-B	22,3
IL-100-C	19,3
IL-100-D	24,4
IL-100-A	28,8
IL-100-G	26,4
IL-100-I	31,1
IL-100-M	25,0
IL-100-N	30,8
IL-100-O	30,2

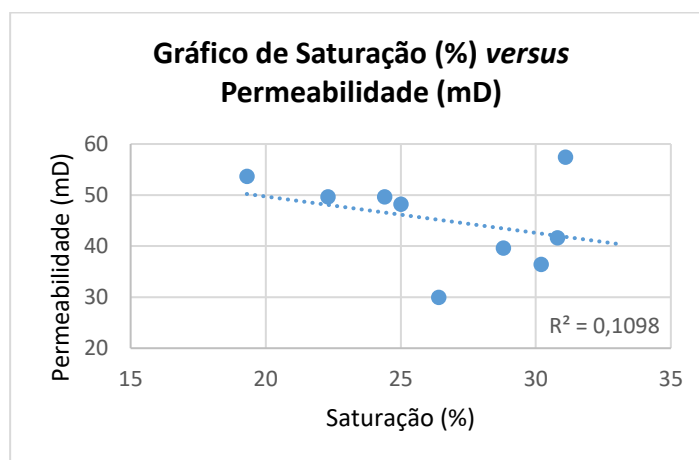


Figura 32 – Gráfico de Saturação (%) versus Permeabilidade (mD).

Nas figuras a seguir são apresentadas as curvas de saturação *versus* pressão capilar da 1ª drenagem forçada em centrífuga, sendo a Figura 33 referente ao trio de amostras destinadas à *DSW*, a Figura 34 referente às amostras destinadas à *LSW 10x* e a Figura 35 referente ao trio destinado à *LSW 20x*.

É notório que as nove amostras, de forma geral, necessitaram de uma alta pressão capilar para obtenção do  $S_{wi}$ , chegando a uma pressão capilar máxima de 140 psi para todas as amostras. Isso se justifica pelo fato de que essas amostras a um primeiro momento só tiveram contato com água, sendo assim, a princípio, as amostras possuem molhabilidade preferencial à água, necessitando de altas pressões do óleo para deslocar a água de formação dos espaços porosos. Após a etapa de drenagem forçada, as amostras passaram por envelhecimento em óleo necessário à restauração da molhabilidade.

Todas as amostras apresentaram valores de  $S_{wi}$  como encontrados em reservatórios reais, sendo o menor valor encontrado para a amostra IL-100-C e o maior valor para a amostra IL-100-I. Vale salientar que a curva da amostra IL-100-G não está representada graficamente por problemas operacionais, sendo possível obter apenas a produção final.

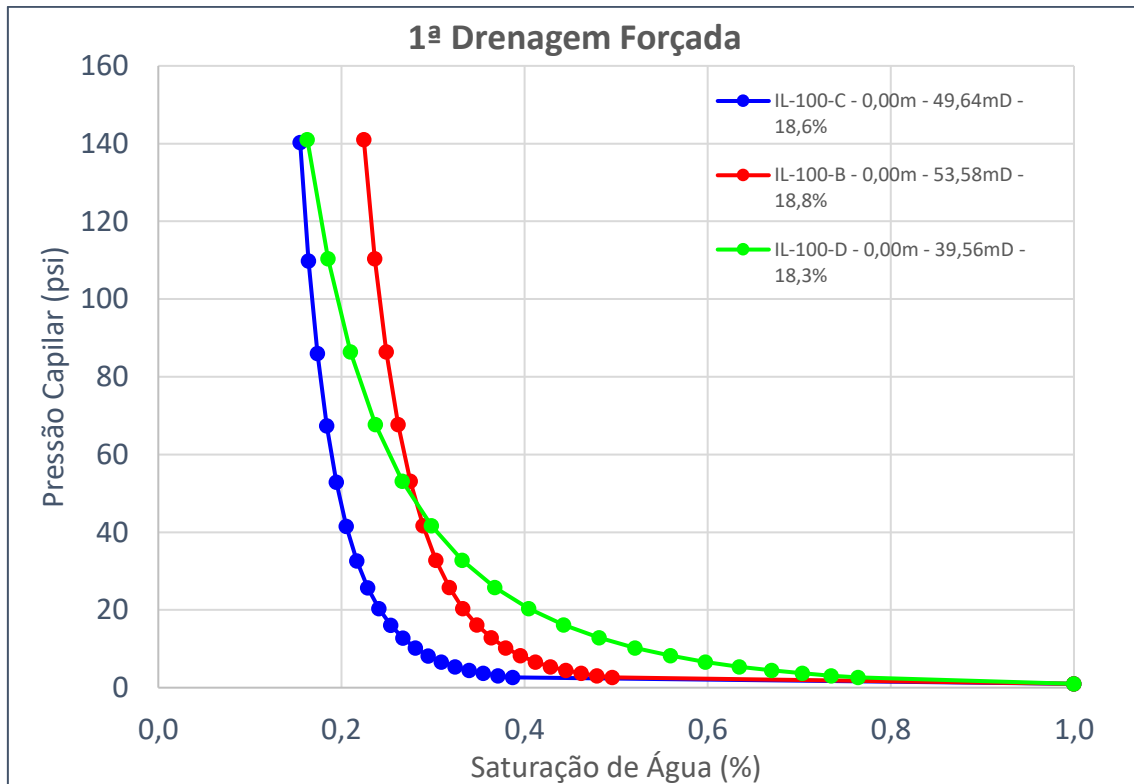


Figura 33 – Curva de 1ª drenagem das amostras em *DSW*.

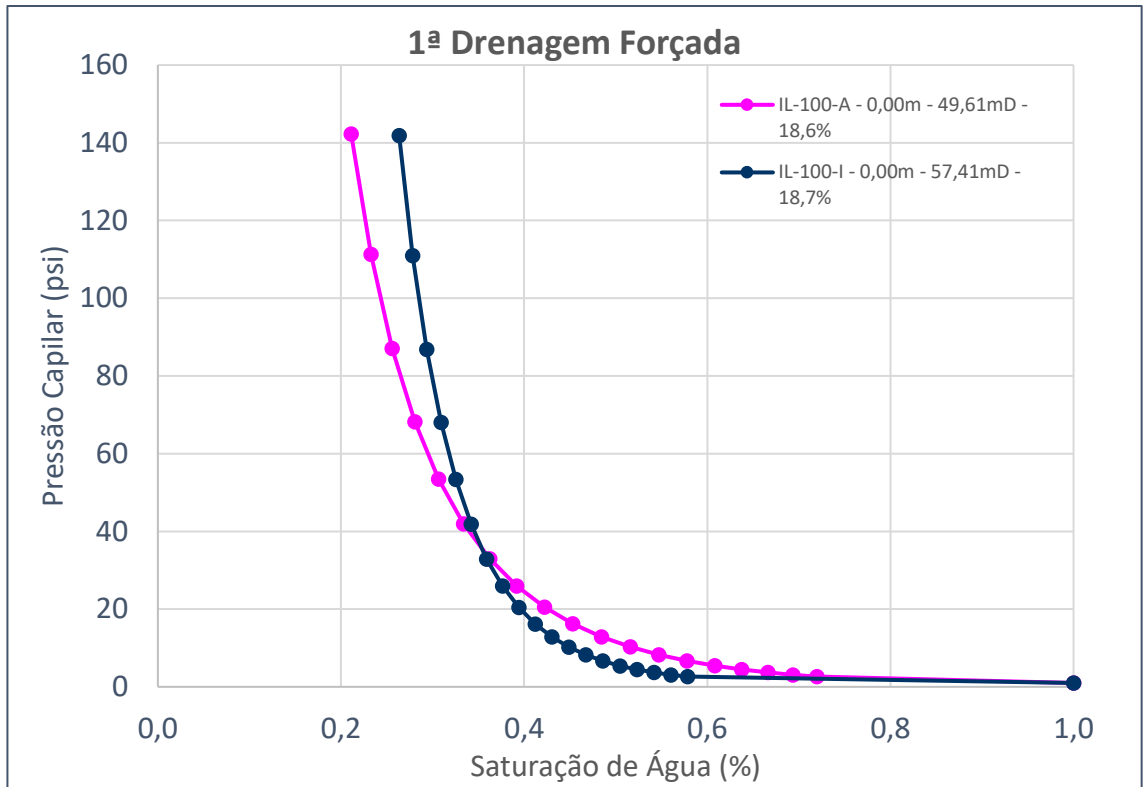


Figura 34 – Curva de 1ª drenagem das amostras em LSW 10x.

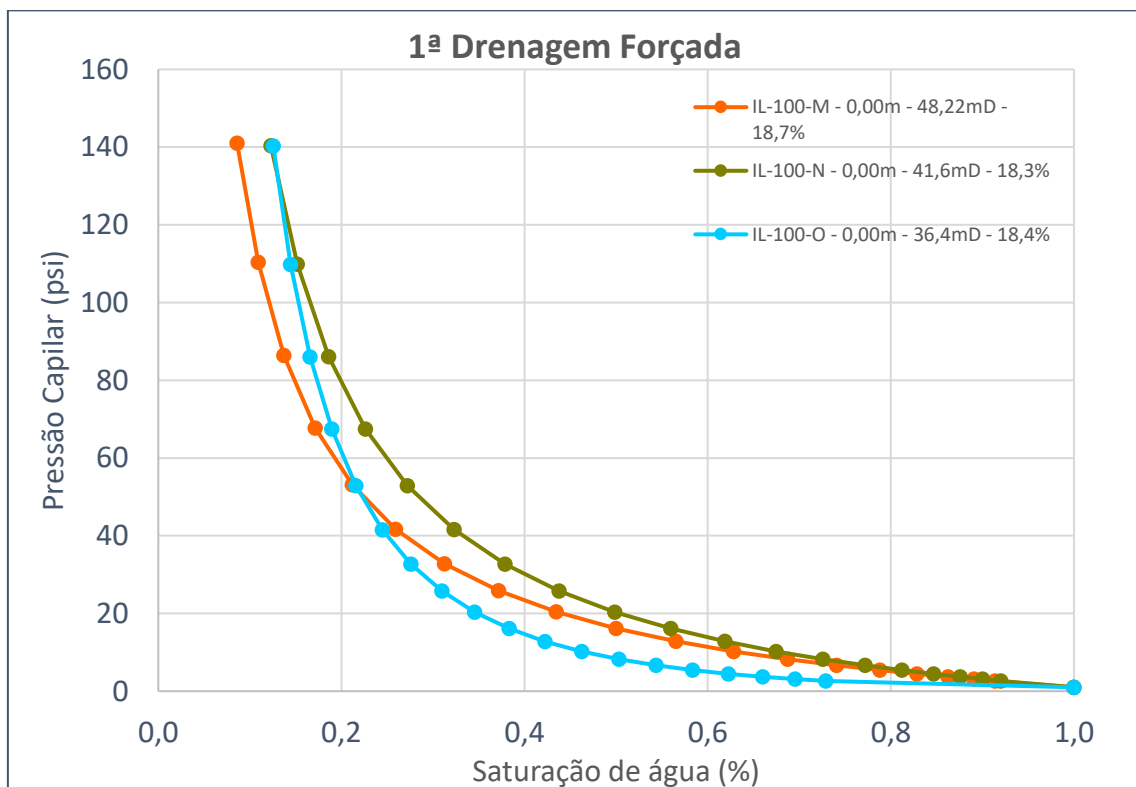


Figura 35: Curva de 1ª drenagem das amostras em LSW 20x.

Seguindo a etapa de drenagem forçada, foi realizada a etapa de embebição espontânea em célula de Amott e foi traçado o gráfico de produção de óleo x tempo, apresentado na Figura 36. O volume de óleo deslocado pelo fluido de recuperação foi contabilizado diariamente seguindo a leitura na graduação da célula de Amott. A produção foi analisada durante 70 dias, tempo decorrido até que a produção das nove amostras estabilizasse. A Tabela 7 designa a produção cumulativa de óleo, o fator de recuperação (*FR*) correspondente e a saturação de água irreduzível ( $S_{wi}$ ) antes das amostras serem submetidas à recuperação de óleo e a saturação de óleo residual ( $S_{or}$ ) após recuperação. Os fatores de recuperação variaram entre 19,5% e 21,1% para *DSW*, 24,6 e 31,1% para *LSW 10x* e 29,2% e 34,6% para amostras em *LSW 20x*.

Diante dos valores obtidos com a embebição espontânea, foi possível observar claramente a ação da água de baixa salinidade com um bom fator de recuperação, como demonstrado na Figura 34. Nos primeiros dias do experimento, a produção variou bastante entre as salmouras utilizadas e após 20 dias de embebição observou-se um padrão na recuperação, sendo possível analisar que a produção ocorreu de forma mais rápida e crescente para as amostras em *LSW 20x* chegando a um fator de recuperação máximo de 34,6% e saturação de óleo residual mínimo de 42,26%. As amostras em *LSW 10x* tiveram seu fator de recuperação máximo igual a 31,1% e as amostras com *DSW* apresentaram a menor produção com *FR* máximo igual a 21,1%.

Tabela 7 – Valores de produção das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Salmoura</b>	<b><math>S_{wi}</math> (%)</b>	<b>Recuperação (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	<b>FR (%VOIP)</b>	<b><math>S_{or}</math> (%)</b>
IL-100-B		22,3	1,60	20,1	62,07
IL-100-C	<i>DSW</i>	19,3	1,6	19,5	64,94
IL-100-D		24,4	1,6	21,1	59,68
IL-100-A		28,8	1,8	24,6	53,67
IL-100-G	<i>LSW 10x</i>	26,4	2,2	30,3	51,29
IL-100-I		31,1	1,75	31,1	51,89
IL-100-M		25,0	2,30	29,2	53,14
IL-100-N	<i>LSW 20x</i>	30,8	2,45	34,6	42,26
IL-100-O		20,2	2,50	30,6	55,39

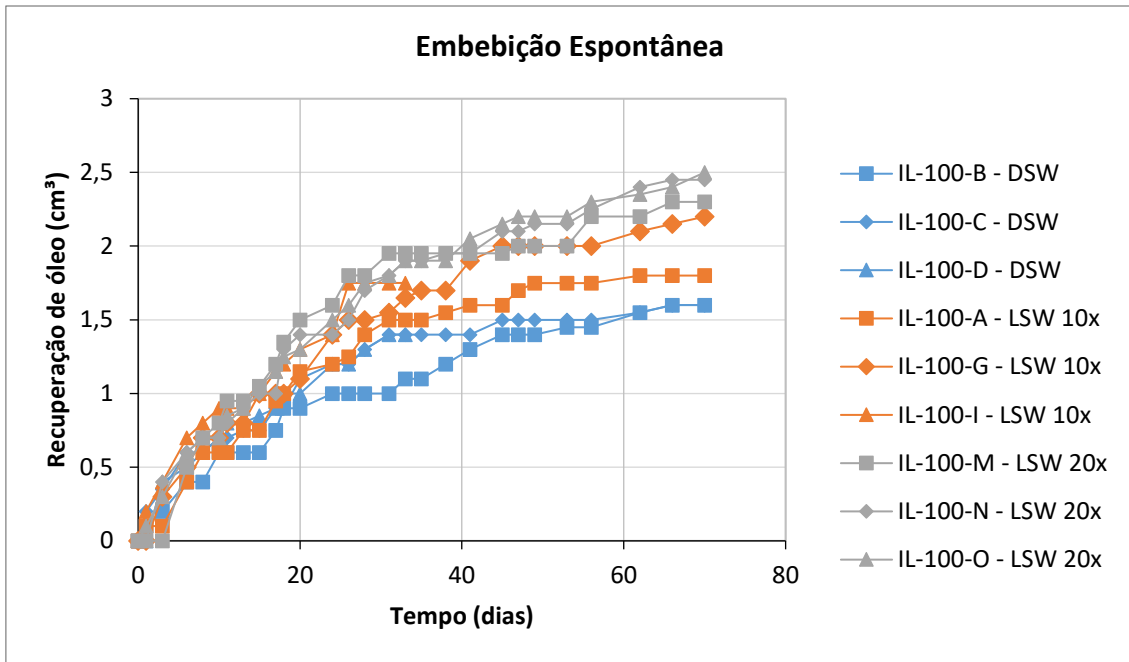


Figura 36 – Gráfico de Embebição Espontânea.

Visando analisar a influência da conectividade dos poros na produção do óleo, o gráfico de produção de óleo *versus* tempo também foi esboçado com relação à permeabilidade de cada amostra como indicado na Figura 37. As nove amostras possuem baixa permeabilidade, com valores inferiores a 100mD e foi possível analisar que não existe relação direta entre permeabilidade, recuperação de óleo e o fluido deslocante utilizado, podendo ser visto até mesmo o inverso: as menores produções ocorreram em amostras com menor permeabilidade. A Tabela 8 apresenta a média desses dados.

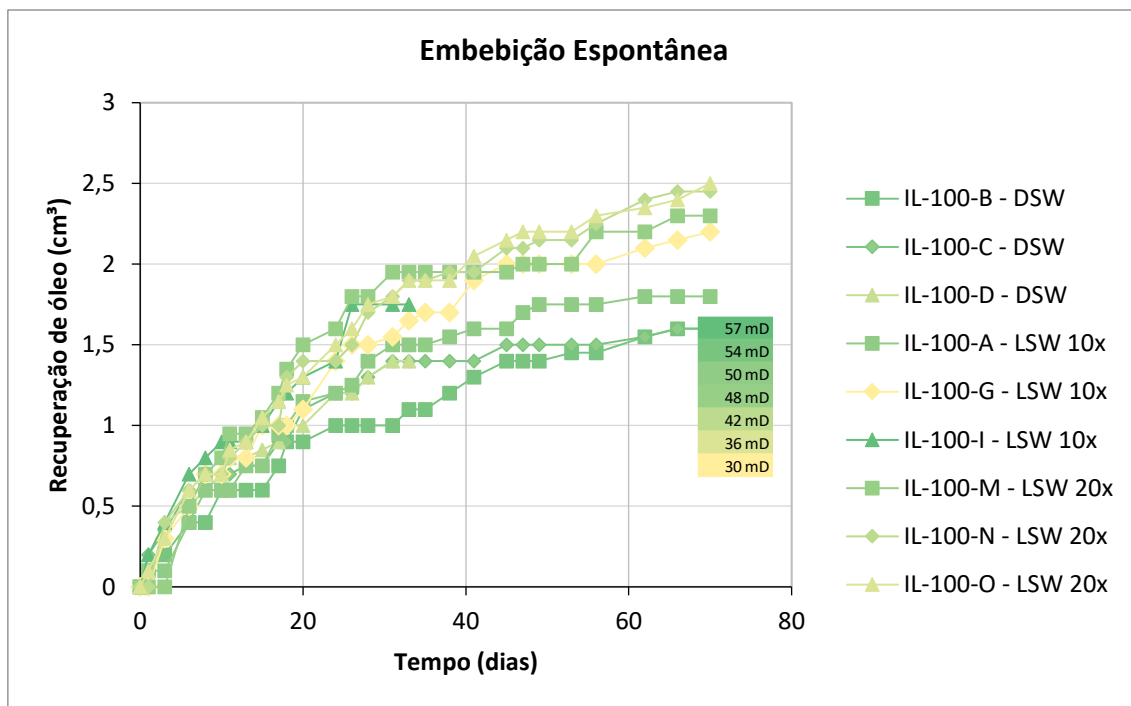


Figura 37 – Embebição espontânea em função da permeabilidade.

A Tabela 8 correlaciona as médias de permeabilidade e fator de recuperação calculadas para cada tipo de salmoura. Mais uma vez é notório a ação da água de baixa salinidade como mecanismo de recuperação avançada de petróleo, sendo a *LSW 20x* responsável pela maior produção entre as três salmouras analisadas. O *RF* teve um incremento médio de 4,3% com a *LSW 10x* e atingiu sua recuperação máxima média com um incremento de 11,2% para a *LSW 20x*, ambas comparadas à *DSW*. Quando comparados os fatores de recuperação entre as diluições 10x e 20x, o aumento observado chegou a 4,9%.

Tabela 8 – Fator de recuperação em função da permeabilidade.

Salmoura	FR Médio (%)	K Médio (mD)
<i>DSW</i>	20,2 ± 0,5	47,6 ± 5,3
<i>LSW 10x</i>	26,5 ± 2,5	45,6 ± 10,5
<i>LSW 20x</i>	31,4 ± 4,1	42,1 ± 4,1

Posteriormente, a etapa de embebição forçada foi realizada em ultracentrífuga e gráficos de pressão capilar *versus* saturação foram também traçados. A Figura 38 apresenta o gráfico de  $P_c \times S$  das amostras que estiveram embebidas em *DSW*. O conjunto das três amostras apresentaram comportamento similar em relação ao trabalho que pode

ser expresso como a área sob a curva, segundo afirmou Donaldson et al. (1979). Comparando o gráfico apresentado com o gráfico proposto por Donaldson, apresentado na Figura 8 na seção 2.3.4, é possível identificar que a alteração da molhabilidade para um cenário molhável à água já se consolida.

As amostras IL-100-C e IL-100-D necessitaram de uma pressão capilar inferior, quando comparado à primeira drenagem espontânea, o que também pode indicar a alteração da molhabilidade, mostrando que o óleo precisou de menos pressão para se deslocar no meio poroso. Outro indicativo é que a dessaturação de óleo ocorreu muito rápida já para baixos valores de pressão capilar. Ao atingir uma  $P_c$  de |20| psi, boa parte do volume de óleo já foi deslocado e a saturação de água chegou a 80% e a saturação de óleo residual ficou em 13%, 16% e 15% para a IL-100-B, IL-100-C e IL-100-D, respectivamente.

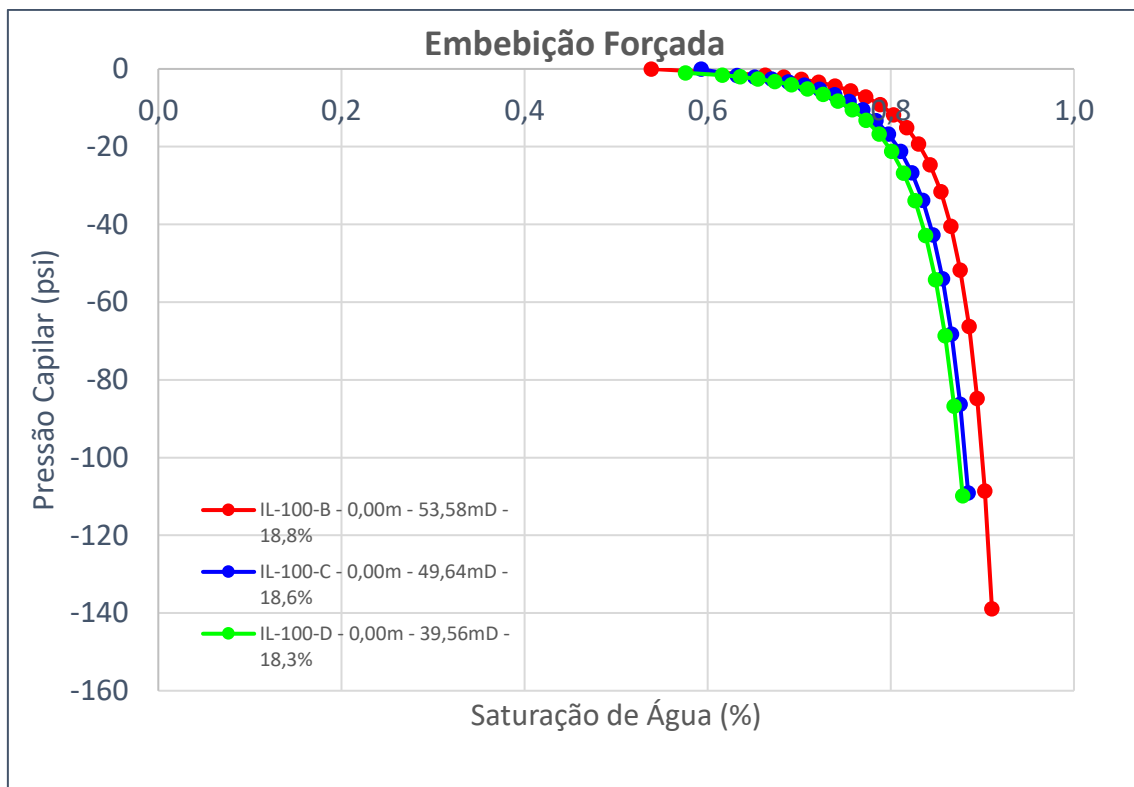


Figura 38 – Embebição forçada das amostras em DSW

A Figura 39 apresenta as curvas de  $P_c \times S$  para as amostras que estiveram em  $LSW$  10x. Esse trio de amostras exibiu curvas bastante similares e a área sob a curva se mostrou bem reduzida, indicando que o trabalho necessário para o deslocamento do óleo não foi alto. Isso se confirma com o valor de  $P_c$  que ao atingir |10| psi foi capaz de deslocar um

grande volume de óleo, estando a saturação de água em 80%. A saturação de óleo residual ficou em 11%, 11% e 9% para IL-100-A, IL-100-G e IL-100-I, respectivamente.

Comparando-se a Figura 39 com a Figura 38, é notório que as amostras em *LSW* 10x tiveram maior facilidade para a produção de óleo. A área sob a curva teve uma pequena redução em relação à área sob a curva das amostras em *DSW*, e já aponta para a alteração de molhabilidade para um quadro mais molhável à água que as amostras que estiveram em *DSW*.

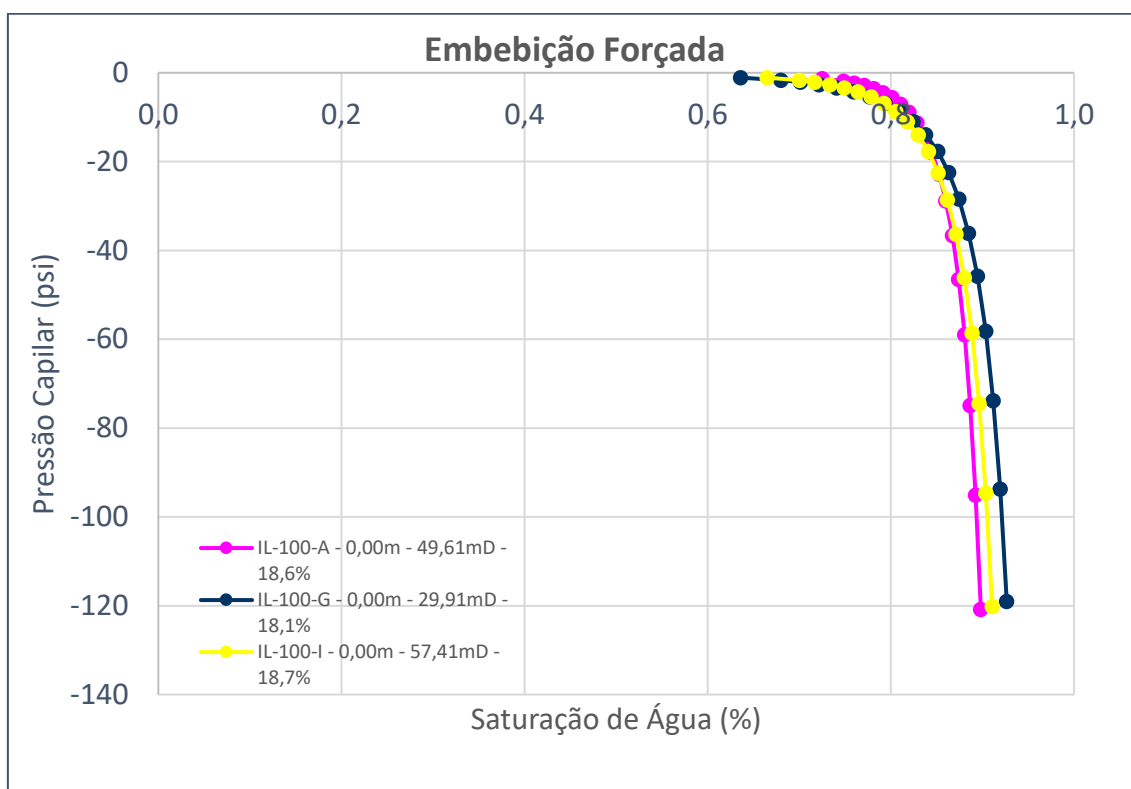


Figura 39 – Embebição forçada das amostras em *LSW* 10x.

A Figura 40 representa a embebição forçada do trio de amostras que estiveram em *LSW* 20x. De forma geral, as amostras tiveram a pressão capilar reduzida quando comparadas às curvas de primeira drenagem, mostrando que o óleo necessitou de menos esforço para se deslocar no meio poroso, facilitando sua produção.

A amostra IL-100-N apresentou o melhor comportamento, atingindo alta saturação de água para baixíssimo valor de pressão capilar (menos que |10| psi) e dessa forma sua saturação de óleo residual ficou em 6%. As amostras IL-100-M e IL-100-O precisaram de um trabalho maior, quando comparadas à IL-100-N, mas também atingiram baixos valores de  $S_{or}$ , 17% e 16%, respectivamente.

Ao se comparar os três gráficos de embebição forçada e novamente correlacionando com o gráfico proposto por Donaldson, nota-se um padrão próximo ao que foi expresso para rochas com molhabilidade mista ou preferencial à água. Porém, os gráficos das amostras que estavam em *LSW*, tanto 10 x quanto 20x, indicam que essas salmouras obtiveram melhores resultados para alteração da molhabilidade que será avaliada mais a frente através do índice de Amott-Harvey.

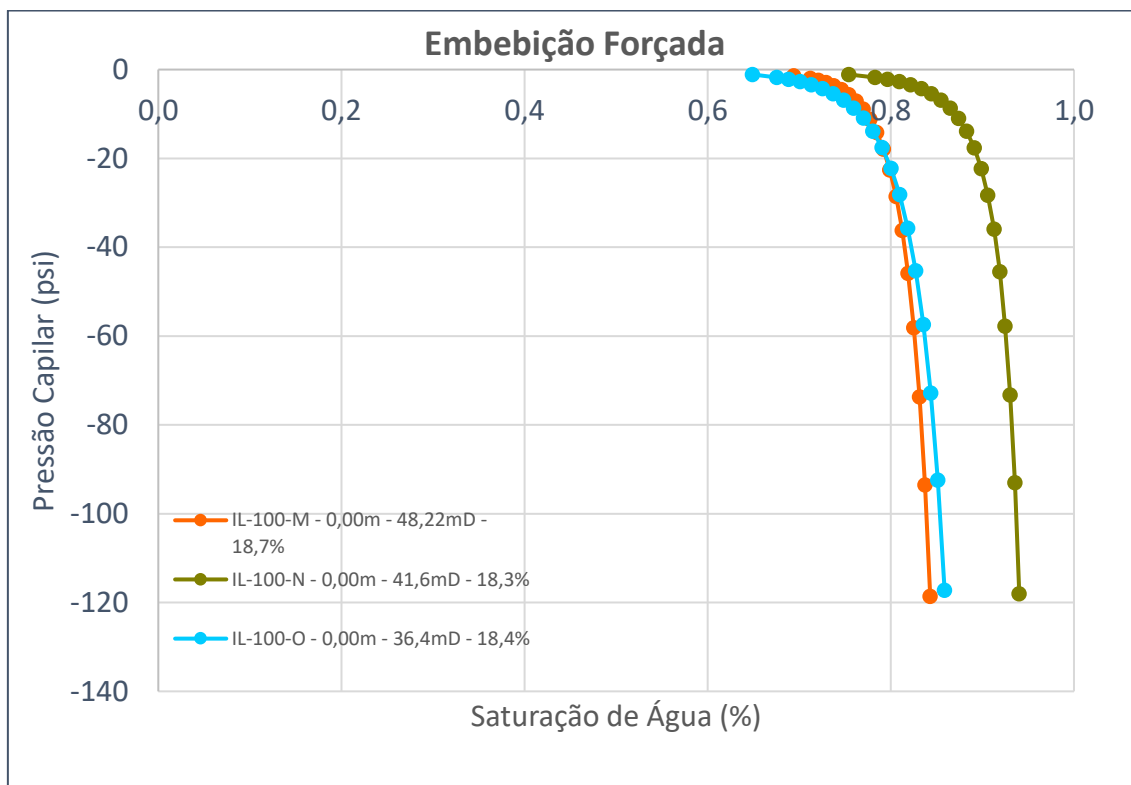


Figura 40 – Embebição forçada das amostras em *LSW* 20x.

A Tabela 9 relaciona os dados de saturação de água, saturação de óleo residual, fator de recuperação final e fator de recuperação médio com as amostras analisadas e suas respectivas salmouras após todas as etapas pontuadas anteriormente.

Os números apontam para altos valores de recuperação, sendo o maior fator de recuperação igual a 86,74% para a IL-100-N, que esteve em *LSW* 20x e menor recuperação para a amostra IL-100-C, presente em *DSW*, que foi igual a 75,36%. O fator de recuperação médio aponta para o melhor efeito da água de baixa salinidade sobre a água do mar dessulfatada, mais precisamente a *LSW* de diluição 20x que teve um aumento de 5,5 pontos percentuais, enquanto a *LSW* 10x teve um aumento de 3,8 pontos percentuais em relação à *DSW*.

Tabela 9 – Saturações e Fatores de Recuperação após Embebição Forçada.

Amostras	Salmoura	$S_w$ (%)	$S_{or}$ (%)	FR Final (%)	FR Médio (%)
IL-100-B		0,87	0,13	79,06	
IL-100-C	<i>DSW</i>	0,84	0,16	75,36	$76,45 \pm 1,75$
IL-100-D		0,85	0,15	74,87	
IL-100-A		0,89	0,11	78,80	
IL-100-G	<i>LSW 10x</i>	0,89	0,11	79,50	$80,25 \pm 1,47$
IL-100-I		0,91	0,09	82,45	
IL-100-M		0,83	0,17	78,01	
IL-100-N	<i>LSW 20x</i>	0,94	0,06	86,74	$81,95 \pm 3,19$
IL-100-O		0,84	0,16	81,11	

Seguindo os ciclos de drenagens e embebições, a etapa seguinte foi a drenagem espontânea em célula de Amott, necessária para contabilizar o volume de água produzido utilizado para o cálculo do índice de Amott-Harvey.

A Figura 41 expõe os dados de produção de água *versus* tempo para os três trios de amostras. O maior valor de produção de água é referente a uma amostra que estava em água do mar dessulfatada.

Na Tabela 10 estão dispostas as médias dessas produções para cada salmoura analisada e em ordem decrescente de produção estão as amostras em *DSW*, *LSW 10x* e *LSW 20x*, respectivamente. Esse resultado é exatamente o inverso do que ocorrido para a embebição espontânea, enquanto a *LSW* foi responsável pela maior produção de óleo, a *DSW* respondeu pela maior produção de água média, portanto a *DSW* seria o pior fluido para recuperação.

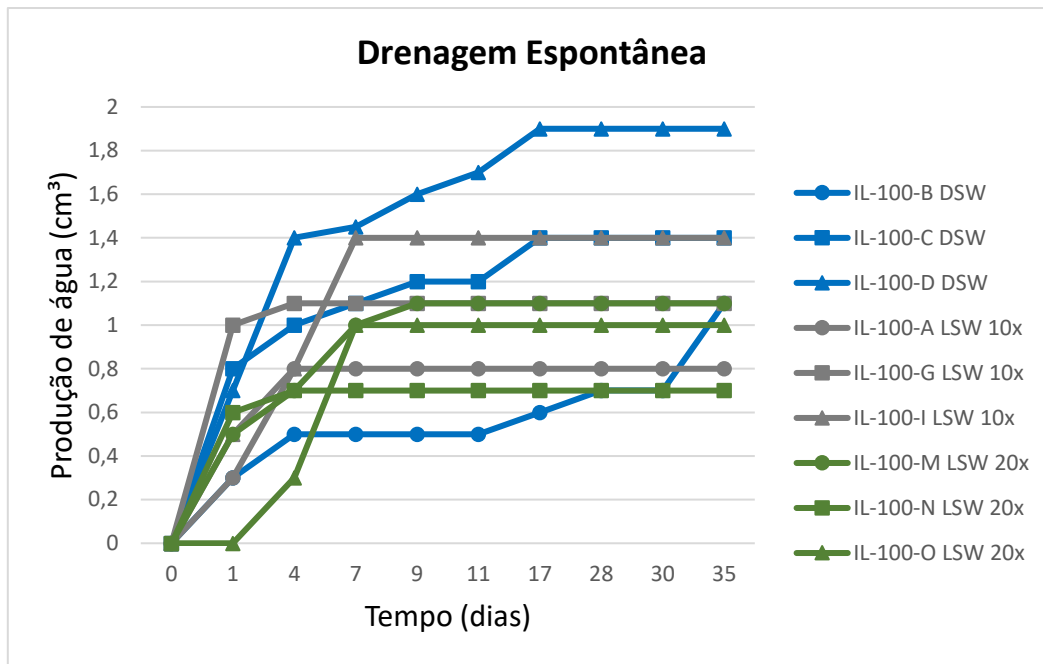


Figura 41 – Gráfico de Drenagem Espontânea.

Tabela 10 – Produção média de água após drenagem espontânea.

Salmoura	Produção de Água Média (cm <sup>3</sup> )
<i>DSW</i>	1,46 ± 0,29
<i>LSW 10x</i>	1,10 ± 0,20
<i>LSW 20x</i>	0,93 ± 0,16

Para finalizar os ciclos de drenagens e embebições, foi realizada a segunda drenagem forçada para contabilizar o volume de água produzida em ultracentrífuga. Os volumes calculados necessários à obtenção das curvas de  $P_c \times S$  não foram representativos e, portanto, não foi possível esboçar tais curvas, nem tão pouco calcular o  $I_{USBM}$ . Os valores de produção de água final das amostras foram lidos em proveta ao final do experimento e estão indicados na Tabela 11, onde mais uma vez as amostras em *DSW* mostraram maior produção de água.

Tabela 11 – Produção de água por drenagem forçada.

Amostra	Salmoura	Produção de Água (cm <sup>3</sup> )
IL-100-B	<i>DSW</i>	5,0

IL-100-C		4,8
IL-100-D		4,5
IL-100-A		3,8
IL-100-G	<i>LSW 10x</i>	3,2
IL-100-I		3,6
IL-100-M		3,0
IL-100-N	<i>LSW 20x</i>	4,2
IL-100-O		3,4

Finalmente o índice de Amott-Harvey pôde ser calculado e a Tabela 12 expressa esses valores. O maior  $I_{AH}$  foi de 0,23 e o menor valor foi igual a -0,06 referentes a *LSW 20x* e *DSW*, respectivamente. O  $I_{AH}$  médio do trio de amostras em *LSW 20x* foi igual a 0,160, seguido do  $I_{AH}$  das amostras em *LSW 10x* igual a 0,070 e 0,006 para as amostras *DSW*.

Tabela 12 – Índices de Amott para os diferentes sistemas rocha-fluido.

<b>Amostras</b>	<b>Fluidos</b>	<b><math>I_{AH}</math></b>	<b><math>I_{AH}</math> Médio</b>
IL-B		0,06	
IL-C	<i>DSW</i>	0,02	0,006
IL-D		-0,06	
IL-A		0,11	
IL-G	<i>LSW 10x</i>	0,10	0,070
IL-I		0,01	
IL-M		0,10	
IL-N	<i>LSW 20x</i>	0,23	0,160
IL-O		0,16	

O *boxplot* expresso na Figura 42 representa os índices e suas respectivas salmouras, demonstrando a tendência no aumento do índice para amostras que tiveram o mecanismo de água de baixa salinidade utilizado, mais precisamente a *LSW 20x*. E assim, todos os indicativos ao longo das etapas anteriores se confirmam e é possível afirmar que as amostras tiveram alteração de molhabilidade, sendo que as amostras em água de baixa

salinidade demonstraram molhabilidade à água enquanto a água do mar dessulfatada alterou a molhabilidade do carbonato para um estado de molhabilidade mista.

A interação dos íons de sulfato, cálcio e magnésio, como proposto por Austad (2012), e a reatividade da roca foram capazes de modificar a molhabilidade das rochas carbonáticas na presença de água de baixa salinidade, demonstrando o grande potencial desse mecanismo na recuperação avançada de petróleo.

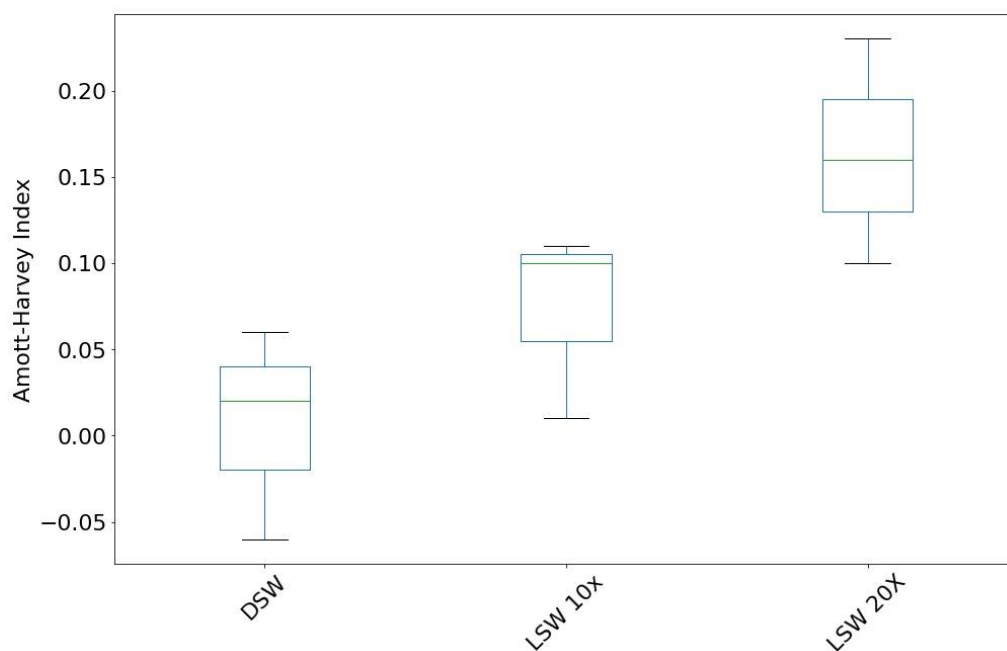


Figura 42 – Gráfico de boxplot dos Índices de Amott-Harvey em relação às salmouras utilizadas.

### 4.3. Ângulo de Contato

O teste de ângulo de contato foi realizado utilizando as três diferentes salmouras. Diante da imagem exposta na Figura 43, verificou-se que todas as amostras permaneceram com molhabilidade ao óleo. Isso pode ser explicado devido à saturação em óleo sob pressão a qual os *slabs* foram submetidos, seguindo apenas para um envelhecimento em salmoura, não possibilitando a entrada desse fluido nos poros da rocha.

Ainda assim, é possível distinguir a ação das diferentes salmouras. A *DSW* apresentou-se como a interação rocha-fluido de maior ângulo de contato, chegando a 174,2°. A *LSW 10 x* apresentou um ângulo de contato igual a 154,1° e por fim a *LSW 20x* apresentou ângulo de contato igual a 139,8°, o menor ângulo entre os três sistemas.

Com isso, fica estabelecida mais uma vez o quão promissora é a água de baixa salinidade, capaz de reduzir o ângulo de contato entre rocha e fluidos e possibilitando uma redução da molhabilidade preferencial ao óleo, típica das rochas carbonáticas.

Outros estudos também desenvolvidos no Laboratório de Recuperação Avançada da UFRJ apontam que em torno de cinco meses de envelhecimento em água de baixa salinidade, são capazes de reduzir drasticamente o ângulo de contato para valores inferiores a  $90^\circ$ , e conseqüentemente alcançando a molhabilidade à água (Hoerlle, 2022).

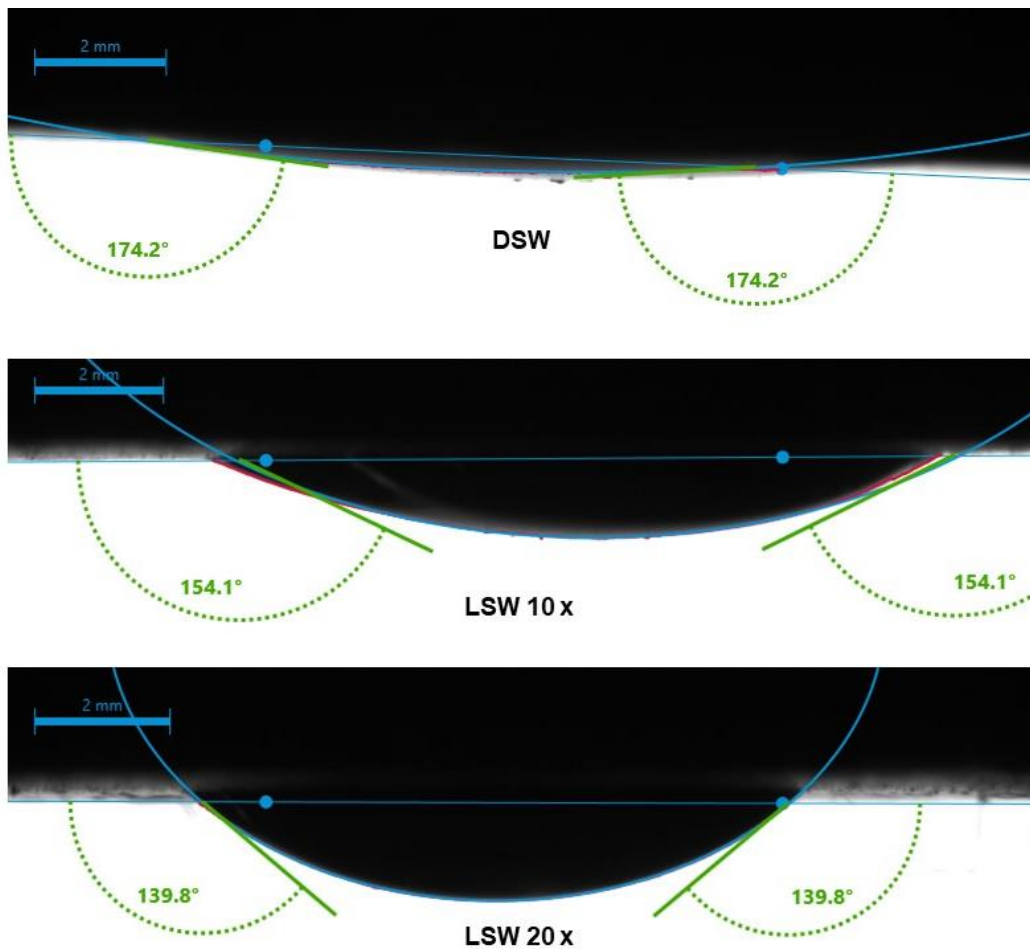


Figura 43 – Interação rocha-fluido representada pelo ângulo de contato na presença de diferentes salmouras.

#### 4.4. Tensão Interfacial

O ensaio de tensão interfacial foi realizado com o intuito de buscar outros fatores interligados ao uso da água de baixa salinidade e as curvas em função do tempo estão demonstradas na Figura 44. Os resultados obtidos foram diferentes do que é encontrado

com maior frequência na literatura; a tensão interfacial aumentou à medida que a salinidade da água foi reduzida.

A interação óleo-*LSW* 20x apresentou os maiores IFT, seguido da interação óleo-*LSW* 10x e óleo-*DSW*. Comparando este resultado com o IFT da água deionizada, que possui os mais altos valores de IFT, nota-se uma relação entre a redução de íons e o aumento do IFT. Outro fator importante a ser levado em consideração é a miscibilidade dos fluidos. Tensões interfaciais baixas podem indicar que a miscibilidade entre os fluidos é aumentada, o que não ocorreu com os sistemas analisados. Dessa forma, os maiores IFT's encontrados demonstram que a *LSW* 20x e 10x não possuem princípio de miscibilidade com o óleo, mas sim interações químicas que tornam essas salmouras excelentes mecanismos de recuperação avançada.

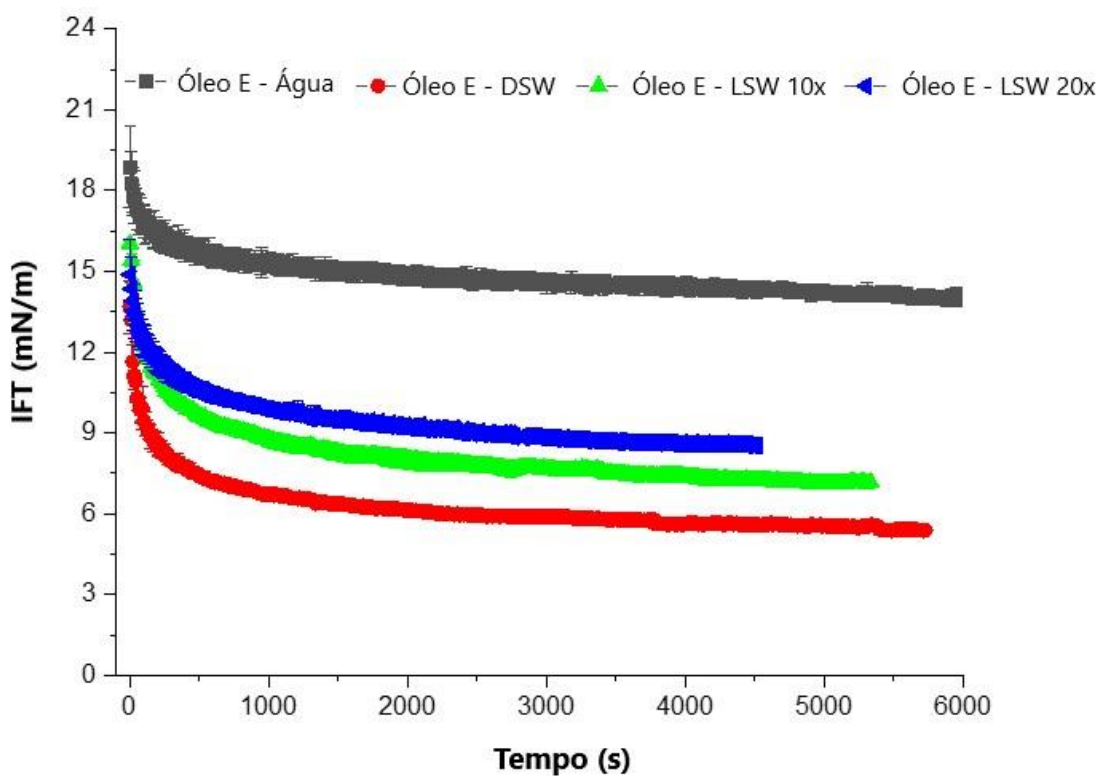


Figura 44 – Gráfico de Tensão Interfacial em função do tempo.

## 5. CONCLUSÕES

Através dos resultados desta dissertação, pode-se concluir que as rochas carbonáticas do tipo *Indiana Limestone* são heterogêneas, não apresentando relações entre as saturações de fluidos e suas permeabilidades. Fazendo uma correlação das propriedades petrofísicas de porosidade e permeabilidade com o que foi estudado e apresentado por Rocha et al. (2019) que analisou carbonatos da Bacia de Santos, mesma bacia de onde é proveniente o óleo utilizado nessa pesquisa, também é possível concluir que a rocha *Indiana Limestone* está de acordo com a faixa petrofísica encontrada nos carbonatos do Pré-sal.

Ainda, ficou nítido que a água de baixa salinidade atua como um excelente mecanismo de recuperação avançada de petróleo para as amostras carbonáticas do tipo *Indiana Limestone*, sendo a diluição 20x ainda melhor que a diluição 10x com um incremento de 4,9 pontos percentuais. O incremento da produção na presença de *LSW* 20x, para embebição espontânea, chegou a 11,2 pontos percentuais quando comparada à produção na presença de água do mar dessulfatada. Com a adição da etapa de embebição forçada, o fator de recuperação da *LSW* 20x chega a 86,74% representando um aumento de 5,5 pontos percentuais em relação ao fator de recuperação da *DSW*.

Segundo Austad (2012), o efeito da água de baixa salinidade em reservatórios carbonáticos está associado à dessorção do óleo da superfície rochosa causada pela atuação dos íons Ca e Mg e tendo o processo acelerado pelo sulfato que possui ação catalisadora na produção de óleo.

Além do mais, ficou claro que o incremento na produção de óleo, mediante as salmouras utilizadas, não está relacionado com a permeabilidade, podendo ser visto até mesmo uma relação entre maiores produções para menores valores de permeabilidade. Visto que as amostras analisadas no presente trabalho possuem permeabilidade variando entre 29,91 mD e 57,41 mD, também é que o mecanismo de água de baixa salinidade é favorável ao cenário de reservatórios carbonáticos de baixa permeabilidade do tipo *Indiana Limestone*.

O índice de Amott-Harvey confirmou o mecanismo de alteração de molhabilidade como principal mecanismo de atuação da água de baixa salinidade. Os índices para as águas de baixa salinidade mostraram que essas salmouras alcançaram uma alteração da molhabilidade das rochas que passou de preferencial ao óleo, típico de carbonatos, para molhável à água. A água do mar dessulfatada também demonstrou bom resultado, sendo

capaz de alterar a molhabilidade das amostras de preferencial ao óleo para molhabilidade mista.

Outro experimento para a avaliação da molhabilidade foi o teste de ângulo de contato em que os resultados evidenciam as diferentes interações entre óleo, salmoura e rocha. Pode-se concluir que o efeito da água de baixa salinidade é capaz de reduzir consistentemente o ângulo de contato, em que a *LSW* 20x expressou o melhor efeito causando a melhor redução do ângulo de contato, seguida da *LSW* 10x.

Já o IFT mostrou que não há relação de miscibilidade que cause interação física entre salmoura e óleo com a redução de salinidade, evidenciando que as interações químicas entre os íons dos fluidos é que foram capazes de causar bons efeitos no uso das salmouras analisadas neste trabalho.

Por fim, todos os resultados corroboram para uma única conclusão: a água de baixa salinidade atua como um excelente método de recuperação avançada de petróleo, sendo capaz de otimizar a produção de óleo, quando comparado a mecanismo de recuperação secundária, como o uso de água do mar dessulfatada, e seu efeito é causado pela alteração de molhabilidade para um estado mais molhável à água, facilitando o descolamento de óleo no meio poroso. Ainda, a diluição 20x da *DSW* difunde-se como a melhor configuração para recuperação de óleo e alteração da molhabilidade.

### **5.1. Sugestão de Trabalhos Futuros**

Para trabalhos futuros, sugere-se que seja realizada uma nova metodologia para a realização do teste de ângulo de contato, de forma a obter condições mais representativas do reservatório. Assim, os *slabs* de rocha terão formato cilíndrico que permita o ensaio em centrífuga sem comprometer a integridade das amostras, e serão saturados sob pressão em água de formação e posteriormente passarão por uma drenagem em centrífuga onde óleo deslocará a água presente nos poros da rocha até atingir a saturação de água irreduzível. Essa etapa é capaz de simular uma condição inicial de reservatório. Só então as amostras de rocha serão envelhecidas em óleo durante e depois terão suas medidas realizadas. Posteriormente também terão suas medidas repetidas depois de passarem por envelhecimento em salmoura de recuperação.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Albuquerque, M. R., Eler, F. M., Camargo, H. V. R., Compan, A. L. M., Cruz, D. A., & Pedreira, C. E. (2018). Estimation of Capillary Pressure Curves from Centrifuge Measurements Using Inverse Methods (pp. 1–10). Rio Oil & Gas, Rio de Janeiro.

AL-SHALABI, E. W.; SEPEHRNOORI, K; POPE. G. Geochemical interpretation of low-salinity-water injection in carbonate oil reservoirs, SPE J. (2015).

Aliakbardoust, E., & Rahimpour-Bonab, H. (2013). Effects of pore geometry and rock properties on water saturation of a carbonate reservoir (Vol. 112). Journal of Petroleum Science and Engineering.

ALOTAIBI, M. B.; NASRALLA, R. A.; NASR-EL-DIN, H. A. Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs. SPE 129972, 2010, Texas.

AMOTT, E.: “Observations Relating to the Wettability of Porous Rock”, Transactions, AIME 216: 156–162, 1959.

ANDERSON, W.G. Wettability Literature Survey - Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability, Journal of Petroleum Technology 38, pp. 1125–1144, Out. 1986.

AUSTAD, T. Water Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR-Potential Using Smart Water. In: Enhanced Oil Recovery Field Case Studies. 1. ed. Texas Tech University: Elsevier, Cap. 13, p. 301-332. 2012.

BARBOSA, J. M. D. Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Brasil, 2009.

BEAR, J. Dynamics of fluids in porous media. New York: American Elsevier, 1972.

BERNI, L. Água otimizada: Impacto da composição da água injetada no fator de recuperação de testes de deslocamento em meio poroso. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, PUC, Rio de Janeiro, 2017.

Collins, E. R. (1976). Flow of Fluids through Porous Materials. Tulsa: PennWell.

CRAIG, F. F. (1971). The reservoir engineering aspects of waterflooding. New York: HL Doherty Memorial Fund of AIME, 3, pp. 45–47.

DING, H.; RAHMAN, S. Experimental and theoretical study of wettability alteration during low salinity water flooding-an state of the art review. Elsevier, 2017. Australia.

Donaldson, E., & Alam, W. (2008). Wettability. Houston.

FATHI, S.J.; AUSTAD, T.; STRAND, S. Smart water as a wettability modifier in chalk: the effect of salinity and ionic composition, Energy Fuels 24. 2010.

FATHI, S. J.; AUSTAD, T.; STRAND, S. Water-Based Enhanced Oil recovery (EOR) by "Smart Water" in Carbonate Reservoirs-SPE154570. Society of Petroleum Engineers, 2012.

FORBES, P. Simple and Accurate Methods for Converting Centrifuge Data Into Drainage and Imbibition Capillary Pressure Curves. The Log Analyst, 1994.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G.P. Enhanced oil recovery, in: Henry L. Doherty (Ed.), Memorial Fund of AIME, 6, Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, 1998.

HASSLER, G. L.; BRUNNER, E. Measurement of Capillary Pressures in Small Core Samples. Petroleum Transactions of AIME, v. 160, n. 1, p. 114–123, 1945.

HOERLLE, F. O. Effects of Low Salinity Water and the Oil-Water Viscosity Ratio on Rock-Fluid and Fluid-Fluid Interactions. 2022. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia

Civil) – Programa de Engenharia Civil, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

JADHUNANDAN, P.P. Effects of Brine Composition, Crude Oil and Aging Conditions on Wettability and Oil Recovery. PhD Thesis. Dept. of Petroleum Eng., New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico, USA, 1990.

JADHUNANDAN, P.P., MORROW, N.R. “Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude Oil/Brine/Rock Systems”. SPE Reservoir Engineering, SPE22597-PA, v. 10, pp. 40-46, 1995.

Khishvand, M., Alizadeh, A. H., Piri, M. In-situ characterization of wettability and pore-scale displacements during two- and three-phase flow in natural porous media. Elsevier, USA, 2016.

KRONBAUER, D. P. Determinação de Propriedades Petrofísicas de Rochas Reservatórios Usando Modelo de Redes de Poros. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

KUMAR, S.; BURUKHIN, A. A.; CHEREMISIN, A. N.; GRISHIN, P. A. Wettability of Carbonate Reservoirs: Effects of Fluid and Aging. SPE-201834-MS, 2020, Moscow, Russia.

LAGER, A.; WEBB, K. J. Lager, A., Webb, K. Low Salinity Oil Recovery - An Experimental Investigation. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts, v. 49, 2008. ISSN 1529-9074.

LEON, C. E. CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE COQUINAS DA FORMAÇÃO COQUEIRO SECO. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

MARTIN, J.C. “The Effects of Clay on the Displacement of Heavy Oil by Water”. Venezuelan Annual Meeting, SPE-1411-G, Caracas, Venezuela, 14-16 out. 1959.

McPhee, C., Reed, J., & Zubizaretta, I. (2015). Core Analysis: A Best Practice Guide. Oxford: Elsevier Science & Technology.

MOHAMMED, M.; BABADAGLI, T. Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems, Adv. Colloid Interface Sci. 220 (2015) 54–77

MORROW, Norman R. Wettability and its Effects on Oil Recovery. Journal of Petroleum Technology, p 1476-1484, 1990.

PETERS, E. J. Advanced Petrophysics: Geology, Porosity, Absolute Permeability, Heterogeneity, and Geostatistics. 1. ed. Austin: Live Oak, 2012. v.1.

PIERRE, A. et al.. Calcium as Potential Determining Ion in Aqueous Calcite Suspensions. Journal of Dispersion Science and Technology. 1990

Press, F., Sielver, R., Grotzinger, J., & Thomas, J. H. (2006). Para Entender a Terra (4 ed). Porto Alegre: Artmed.

REITER, P.K. A Water-Sensitive Sandstone Flood Using Low Salinity Water. MSc Thesis, University of Oklahoma, USA, 1961.

REZAEIDOUST, A.; PUNTERVOLD, T.; STRAND, S.; AUSTAD, T. Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: a discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms, Energy Fuels 23, 2009.

ROCHA, H. R.; COSTA, J. L. S.; CARRASQUILLA, A.; CARRASCO, A. Carbonate characterization in heterogeneous reservoirs of the pré-salt using Radial Resistivity Image (RRI) and petrophysical properties in the Santos Basin, Brazil. In: International Congress of the Brazilian Geophysical Society. 16<sup>th</sup>, 2019.

ROSA, A.; CARVALHO, R.; XAVIER, D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. 1. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 808 p.

SALAS, M. K. S. Estudo da Injeção de Água na Recuperação Melhorada de Petróleo: Efeito da Salinidade e Surfactante. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), PUC Rio. Rio de Janeiro, p. 116. 2014.

SOARES, A. P. J. Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

STRAND, S.; STANDNES, D.C.; AUSTAD, T. Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions into Neutral to Oilwet Carbonate Cores: Effects of Brine Salinity and Composition. Energy & Fuels. 2003.

STRAND, S.; AUSTAD, T. Effect of Temperature on Enhanced Oil Recovery from Mixed-wet Chalk Cores by Spontaneous Imbibition and Forced Displacement using Seawater. Energy & Fuels, 2008.

Subbey, S., Christie, M., & Sambridge, M. (2004). The Impact of Uncertain Centrifuge Capillary Pressure on Reservoir Simulation. SIAM Journal on Scientific Computing.

TANG, G.-Q.; MORROW, N. R. Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. Journal of Petroleum Science & Engineering, v. 24 (2), p. 99-111, 1999.

Tiab, D., & Donaldson, E. (2004). Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. Burlington: Elsevier.

TORSAETER, O.; ABTAHI, M. Experimental Reservoir Engineering Laboratory Workbook. Norwegian University of Science and Technology, 2003.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004. 271 p.

VLEDDER, P., FONSECA, J.C., GONZALEZ, I., LIGTHELM, D. “Low Salinity Water Flooding: Proof of Wettability Alteration on a Field Wide Scale”. SPE Improved Oil Recovery Symposium, SPE-129564-MS, Tulsa, Oklahoma, USA, 24-28 abr. 2010.

WENDLAND, E. Hidráulica de águas subterrâneas: modelo para meios não saturados. 2002. Notas de Aula. Disponível em: [http://albatroz.shs.eesc.usp.br/~ew/SHS-5854/aulas/aula\\_11\\_unsat.pdf](http://albatroz.shs.eesc.usp.br/~ew/SHS-5854/aulas/aula_11_unsat.pdf)

ZAHOOR, M. K.; DERAHMAN, MOHD. N.; YUNAN, M. H. Portal of Scientific Journals of Croatia. Hrčak, 2009.

ZHANG, P.; AUSTAD, T. Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2006

## 7. ANEXOS

### 7.1. Anexo I

Dispõe sobre os resultados adquiridos através de análise cromatográfica do óleo E utilizado nesse trabalho resultando em sua caracterização básica. Essa caracterização foi realizada pela equipe do laboratório de fluidos do LRAP.

A Tabela 13 apresenta as frações mássicas encontradas no óleo E utilizado nesse trabalho.

Tabela 13 – Componentes do óleo.

Componente	Óleo E (% mássica)
C3	0,00
iC4	0,00
nC4	0,01
iC5	0,12
nC5	0,14
Hexene	0,00
C6	0,77
Mcyclo-C5	0,31
Benzene	0,02
Cyclo-C6	0,27
C7	1,37
Mcyclo-C6	0,70
Toluene	0,12
C8	2,18
C2-Benzene	0,10
p-Xylene	0,22
o-Xylene	0,09
C9	2,55
C10	3,08
C11	2,96
C12	3,24
C13	3,95
C14	4,08
C15	3,95
C16	3,13
C17	2,85
C18	3,11
C19	2,79
C20	2,52
C21	2,41

C22	2,41
C23	2,26
C24	2,26
C25	2,20
C26	2,19
C27	2,22
C28	2,31
C29	2,29
<b>C30+</b>	<b>34,83</b>

As tabelas 14, 15 e 16 apresentam algumas propriedades específicas do óleo utilizado nesta pesquisa. A Tabela 14 relaciona a viscosidade do óleo com diferentes temperaturas, variando de 15° C a 60° C. A Tabela 15 mostra a temperatura inicial de aparecimento de cristais – TIAC e graus Celsius. Já a Tabela 16 apresenta o número total de ácidos – TAN.

Tabela 14 – Viscosidade do óleo em diferentes temperaturas.

<b>Viscosidade</b>	
T (°C)	Óleo E
15	74,95
20	44,84
40	16,21
60	8,29

Tabela 15 – Temperatura inicial do aparecimento de cristais do óleo.

<b>TIAC</b>	
°C	
	42.97

Tabela 16 – Número total de ácido do óleo.

<b>Num. Total de ácidos - TAN</b>	
mg KOH/g	
	0,5

## 7.2. Anexo II

A Tabela 17 apresenta as propriedades petrofísicas complementares além das propriedades apresentadas na seção 4.1.

Tabela 17 – Propriedades petrofísicas das amostras de rocha.

<b>Amostras</b>	<b>Densidade de Grãos (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume de Grãos (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume Total (cm<sup>3</sup>)</b>
IL-100-A	2,678	44,9729	55,24
IL-100-B	2,680	44,3054	54,55
IL-100-C	2,680	44,4502	54,61
IL-100-D	2,667	44,7560	54,81
IL-100-G	2,695	44,7476	54,61
IL-100-I	2,681	44,8269	55,11
IL-100-M	2,682	45,7675	56,29
IL-100-N	2,677	45,7116	55,94
IL-100-O	2,681	45,3051	55,55