



CARLOS ESPINOSA LEON

CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE COQUINAS DA FORMAÇÃO COQUEIRO SECO

CAMPINAS
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CARLOS ESPINOSA LEON

CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE COQUINAS DA FORMAÇÃO COQUEIRO SECO

Orientador: Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Reservatórios e Gestão.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Carlos Espinosa Leon e orientada pela Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno.

Orientador

CAMPINAS
2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Es65c Espinosa Leon, Carlos
Caracterização da molhabilidade de coquinas da
formação Coqueiro Seco / Carlos Espinosa Leon. --
Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e
Instituto de Geociências.

1. Molhabilidade. 2. Salinidade. 3. Calcário. I.
Moreno, Rosângela Barros Zanoni Lopes, 1966-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências. III.
Título.

Título em Inglês: Wettability characterization of coquinas from Coqueiro Seco
formation

Palavras-chave em Inglês: Wettability, Salinity, limestone

Área de concentração: Reservatórios e Gestão

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Osvaldo Vidal Trevisan, Daniel Nunes de Miranda Filho

Data da defesa: 04-02-2013

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE COQUINAS DA FORMAÇÃO COQUEIRO SECO

Autor: Carlos Espinosa Leon

Orientadora: Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno, Presidente
DEP/FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan
DEP/FEM/UNICAMP

Dr. Daniel Nunes de Miranda Filho
PETROBRAS/RJ

Campinas, 04 de fevereiro de 2013

DEDICATÓRIA

A meus pais, irmãos, sobrinho e amigos por fazer parte da minha vida, além de apoiar e contribuir para o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Quero primeiro agradecer a Deus, pela vida e por estar presente em cada momento dela.

Agradeço enormemente o apoio de meus pais e irmãos, que mesmo à distância, sempre estiveram a meu lado, incentivando-me para avançar na construção do meu projeto de vida.

Especial agradecimento à Profa. Dra. Rosângela Barros Zaroni Lopes Moreno, pela orientação e contribuição ao trabalho realizado, e pela amizade oferecida durante estes dois anos.

Ao Leandro, Wellington e Pompeo, pela ajuda durante a realização do trabalho experimental.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

A meus amigos, pela amizade incondicional sempre recebida.

À UNICAMP pelo uso das dependências.

À Petrobras pelo financiamento do projeto.

“Os homens perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde. E por pensarem ansiosamente no futuro, esquecem-se do presente de tal forma que acabam por não viver nem o presente nem o futuro. E vivem como se nunca fossem morrer e morrem como se nunca tivessem vivido”

Dalai Lama

RESUMO

A molhabilidade tem sido reconhecida como um fator importante controlando a localização microscópica, distribuição e escoamento de fluidos em um meio poroso. Afeta a saturação de água irreduzível e de óleo residual assim como as curvas de permeabilidade relativa e pressão capilar do meio poroso, impactando significativamente na recuperação final de óleo. Evidências de estudos de laboratório têm mostrado que as rochas carbonáticas são de molhabilidade mista a preferencialmente molhadas por óleo. Estas condições são desfavoráveis para a embebição espontânea da água e, portanto, para projetos de injeção de água como método de recuperação. Conforme estudos sobre interações óleo/água/rocha, a composição e propriedades da água injetada podem alterar as propriedades de molhabilidade das rochas durante processos de injeção de água, melhorando a recuperação de petróleo.

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar a molhabilidade de um bloco de coquinas de afloramento provenientes da Formação Coqueiro Seco – Bacia Sergipe-Alagoas, que são equivalentes às rochas dos reservatórios do pré sal. As medidas do índice de molhabilidade foram realizadas pelo método de Amott, que combina a embebição espontânea e forçada de fluidos para determinar a molhabilidade média das amostras carbonáticas. Óleo mineral e soluções aquosas com salinidade variando de 10000 a 140000 ppm de NaCl foram usadas para representar o óleo e a água de injeção, respectivamente. Os resultados obtidos dos testes realizados neste estudo evidenciam que este tipo de rocha é de molhabilidade mista a preferencialmente molhadas por óleo.

Palavras-Chave: Molhabilidade; Coquinas; Salinidade; Injeção de água.

ABSTRACT

Wettability has been recognized as an important factor controlling the microscopic location, distribution and fluid flow through a porous medium. It affects the irreducible water saturation and residual oil saturation as well as the relative permeability curves and capillary pressure impacting the ultimate recovery oil. Evidence from laboratory studies have shown that carbonate rocks are mixed wettability to preferentially oil wet which are unfavorable conditions for spontaneous imbibition of water and therefore in the design of a waterflooding process as a recovery method. As studies on oil/water/rock interactions the composition and properties of the injected water can alter the wetting properties of rocks during a waterflooding improving oil recovery.

The main objective of this work is to measure the wettability of coquina outcrops from the Coqueiro Seco Formation – Sergipe-Alagoas Basin, which are equivalent to pre-salt reservoir rocks. Wettability index measurements were carried out with the Amott method which combines spontaneous and forced imbibition of fluids to determine the average wettability of carbonate cores. Mineral oil and brines with salinity ranging from 10.000 to 140.000 ppm of NaCl were used to represent crude oil and the injection brine respectively. The results of the tests addressed in this study provided evidences that these rocks are mixed-wet to preferentially oil-wet.

Keywords: Wettability; Coquinas; Salinity; Waterflooding.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxiii
LISTA DE NOMENCLATURAS.....	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação	2
1.2. Objetivos	2
1.3. Organização do trabalho	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1. Rochas Carbonáticas.....	15
3.1.1. Classificação de Carbonatos.....	18
3.2. Molhabilidade	26
3.3. Efeito da Molhabilidade nas Propriedades Petrofísicas.....	27
3.3.1. Efeito da Molhabilidade nas Propriedades Elétricas	27
3.3.2. Efeito da Molhabilidade nas Curvas de Permeabilidade Relativa.....	30
3.3.3. Efeito da Molhabilidade na Pressão Capilar	32
3.4. Métodos de Medição	34
3.4.1. Métodos Quantitativos	34
3.4.2. Métodos Qualitativos	41
3.5. Fatores que Afetam a Molhabilidade Original do Reservatório	45
3.5.1. Componentes de Superfície Ativa (Polares) no Óleo	47

3.5.2. Precipitação de Asfalteno.....	49
3.5.3. Interações Ácido-Base entre os Fluidos e a Rocha.....	50
3.5.4. Química da Salmoura.....	51
4. METODOLOGIA E APLICAÇÕES.....	57
4.1. Materiais e Bancada Experimental.....	57
4.1.1. Amostras de Rocha Utilizadas	57
4.1.2. Fluidos.....	58
4.1.3. Bancada Experimental	59
4.2. Protocolo de Testes.....	61
4.2.1. Determinação da Molhabilidade pelo Método de Amott.....	61
4.2.2. Primeira Saturação com Óleo Mineral.....	62
4.2.3. Cálculo da Pressão de Deslocamento	63
4.2.4. Cálculo da Permeabilidade Relativa	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1. Caracterização da Molhabilidade de Rochas Carbonáticas	79
5.2. Influência da Salinidade na Molhabilidade.....	81
5.3. Curvas de Permeabilidade Relativa.....	85
6. CONCLUSÕES	91
6.1. Recomendações	92
REFERÊNCIAS.....	93
Apêndice A – Curvas de Permeabilidade Relativa	101
Apêndice B – Propagação de Incertezas Experimentais.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Classificação Geral dos Materiais Sedimentares a partir da Caracterização do Transporte.....	16
Figura 3.2 – Classificação de Folk para rochas carbonáticas	19
Figura 3.3 – Classificação de Dunham para rochas Carbonáticas	20
Figura 3.4 – Classificação de Embry & Klovan para Rochas Carbonáticas	21
Figura 3.5 – Classificação da porosidade para rochas Carbonáticas segundo Choquette e Pray ...	24
Figura 3.6 – Classificação da porosidade interpartícula segundo Lucia.....	25
Figura 3.7 – Classificação da porosidade Vuggy segundo Lucia	25
Figura 3.8 – Influência da molhabilidade fracionaria no expoente de saturação de Archie	29
Figura 3.9 – Distribuição dos fluidos no meio poroso durante a injeção de água: (a) Sistema molhado por água. (b) Sistema molhado por óleo	31
Figura 3.10 – Influência da molhabilidade nas curvas de permeabilidade relativa	32
Figura 3.11 – Tensão de adesão, tensões interfaciais e ângulo de contato	35
Figura 3.12 – Configuração do sistema para medidas do ângulo de contato	36
Figura 3.13 – Diagrama esquemático da câmara de ângulo de contato.....	37
Figura 3.14 – Ângulo de contato no equilíbrio de adsorção	37
Figura 3.15 – Curvas de pressão capilar, método USBM	40
Figura 3.16 – Células de embebição espontânea	42
Figura 3.17 – Molhabilidade das rochas segundo as características das curvas de permeabilidade relativa.....	43
Figura 3.18 – Capilarímetro para a medição da tensão de adesão.....	44
Figura 3.19 – Influência das frações destiladas do petróleo na molhabilidade. (a) Calcário (b) Arenito.....	48
Figura 3.20 – Índice de molhabilidade de diferentes frações de petróleo	49
Figura 3.21 – Ângulo de contato para frações de óleo como função do pH	52
Figura 3.22 – Influência da temperatura e da concentração de íons de potencial determinante na embebição espontânea de água em <i>chalk</i>	53

Figura 3.23 – Modelo de alteração da molhabilidade pela injeção de água de mar contendo Ca^{+2} , Mg^{+2} e SO_4^{2-}	55
Figura 4.1 – Amostras usadas na realização da parte experimental desta pesquisa.	58
Figura 4.2 – Viscosidade do óleo mineral EMCA.....	59
Figura 4.3 – Tubos de Amott para embebição espontânea (Direita: embebição de água. Esquerda: embebição de óleo)	60
Figura 4.4 – Aparato experimental para deslocamento forçado	60
Figura 4.5 – Desenho esquemático do aparato experimental para a saturação das amostras	62
Figura 4.6 – Plano (U,L) para determinar a velocidade ótima de injeção para a Amostra 1A	64
Figura 4.7 – Fluxograma para determinar as curvas de permeabilidade relativa	65
Figura 5.1 – Relação entre porosidade e permeabilidade ao gás segundo Lucia (1999)	71
Figura 5.2 – Relação entre a permeabilidade absoluta medida com gás e a permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água inicial.....	73
Figura 5.3 – Relação entre a permeabilidade absoluta medida com gás e a permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual	74
Figura 5.4 – Relação entre a porosidade e o volume de água embebida espontaneamente	76
Figura 5.5 – Fator de Recuperação obtido no teste de deslocamento forçado de água com solução aquosa de 80000 ppm de NaCl	76
Figura 5.6 – Fator de Recuperação obtido no teste de deslocamento forçado de água variando a concentração de sal	77
Figura 5.7 – Relação entre a porosidade e a saturação de óleo residual após a injeção forçada de água.	78
Figura 5.8 – Relação entre a permeabilidade absoluta ao gás e a saturação de óleo residual após a injeção forçada de água.	78
Figura 5.9 – Distribuição de probabilidade dos índices de molhabilidade	81
Figura 5.10 – Variação do volume de água embebida em coquinas, variando-se a concentração de NaCl na solução aquosa	82
Figura 5.11 – Variação da saturação de óleo residual com a concentração de NaCl na solução aquosa.....	83
Figura 5.12 – Variação do índice de molhabilidade com a concentração de NaCl na solução aquosa.....	84

Figura 5.13 – Comportamento da saturação de óleo residual com o índice de molhabilidade	84
Figura 5.14 – Curvas de permeabilidade relativa	86
Figura 5.15 – Curvas de produção de óleo e injeção de água	87
Figura 5.16 – Curvas de permeabilidade relativa da Amostra 12E8.	90
Figura 5.17 – Curva de fluxo fracionário da Amostra 12E8.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Critérios e termos mais usados na classificação de rochas sedimentares	17
Tabela 3.2 – Classificação da molhabilidade segundo as características das curvas de permeabilidade relativa	31
Tabela 3.3 – Classificação da molhabilidade segundo os diferentes métodos.....	41
Tabela 3.4 – Resultados obtidos por Trieber et al. (1972) no estudo da molhabilidade de reservatórios de petróleo	46
Tabela 3.5 – Comparação dos resultados obtidos nos estudos mais relevantes sobre a molhabilidade de reservatórios de petróleo	46
Tabela 3.6 – Embebição de diferentes solventes para determinar a influência de componentes polares na molhabilidade das rochas.....	48
Tabela 3.7 – Adsorção dos diferentes componentes do petróleo	50
Tabela 5.1 – Comparação entre o volume poroso calculado por balanço de massa e medido no porosímetro.....	68
Tabela 5.2 – Resolução dos equipamentos de medida usados nos testes de laboratório	69
Tabela 5.3 – Propagação de incerteza na medida dos volumes porosos.....	70
Tabela 5.4 – Resumo das propriedades geométricas, permo-porosas e da molhabilidade obtidas nos testes	71
Tabela 5.5 – Comparação da permeabilidade medida com dois permeabilímetros diferentes	73
Tabela 5.6 – Índices de deslocamento por água e por óleo definidos por Amott.....	81
Tabela 5.7 – Porosidade e permeabilidade medidas após limpeza com tolueno	88
Tabela 5.8 – Propriedades da amostra 12E8	89

LISTA DE NOMENCLATURAS

SIGLAS		UNIDADES
A	Área transversal ao escoamento	cm ²
A ₁	Trabalho feito pela água para deslocar o óleo	J
A ₂	Trabalho feito pelo óleo para deslocar a água	J
aq	Fase aquosa	
Ca ²⁺	Íon cálcio	
c	Altura da coluna de mercúrio	mm
D	Diâmetro da amostra	cm
E _D	Energia de deslocamento	J
ε _c	Razão forças capilares - viscosas	
ε _g	Razão forças gravitacionais - viscosas	
g	Gravidade	m/s ²
h _o	Altura da coluna de óleo	mm
h _w	Altura da coluna de água	mm
I _o	Índice de deslocamento por óleo	
I _w	Índice de deslocamento por água	
I _R	Índice de resistividade	
k	Permeabilidade	mD
k _{gás}	Permeabilidade absoluta medida com gás	mD
k _o	Permeabilidade absoluta medida com óleo	mD
k _{o@swi}	Permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água inicial	mD
kr _o	Permeabilidade relativa ao óleo	
kr _w	Permeabilidade relativa à água	
k _w	Permeabilidade absoluta medida com água	mD
k _{w@sor}	Permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual	mD
KOH	Hidróxido de potássio	

SIGLAS		UNIDADES
L	Comprimento da amostra	cm
m	Taxa de embebição espontânea inicial	cm ³ /h
m _r	Taxa de embebição espontânea de referencia	cm ³ /h
Mg ²⁺	Íon Magnésio	
n	Expoente de saturação	
NaCl	Cloreto de Sódio	
NaOH	Hidróxido de Sódio	
N _c	Número capilar	
P _c	Pressão capilar	psi
pH	Potencial de hidrogênio	
Q	Vazão de injeção	cm ³ /min
r	Raio do capilar	μm
R	Taxa de embebição relativa	
RDI	Índice de deslocamento relativo Amott-Harvey	
R _o	Resistividade de uma formação 100% saturada com água	Ωm
R _t	Resistividade do meio poroso	Ωm
SO ₄ ²⁻	Íon sulfato	
S _{or}	Saturação de óleo residual	Fração
S _w	Saturação de água	Fração
S _{wi}	Saturação de água inicial	Fração
T	Temperatura	°C
TAN	Número de acidez total	mg KOH/g
TBN	Número de alcalinidade total	mg KOH/g
u	Velocidade ótima de injeção	m/s
VPI	Volumes porosos injetados	
V _{o1}	Volume de óleo deslocado pela embebição espontânea da água	cm ³
V _{o2}	Volume de óleo deslocado pela embebição espontânea e forçada da água	cm ³
V _{w1}	Volume de água deslocado pela embebição espontânea do óleo	cm ³

SIGLAS**UNIDADES**

V_{w2}	Volume de água deslocado pela embebição espontânea e forçada do óleo	cm^3
WI	Índice de molhabilidade	
WI_{USBM}	Índice de molhabilidade pelo método USBM	
\emptyset	Porosidade	Fração
σ	Tensão interfacial óleo – água	N/m
ρ_o	Densidade do óleo	g/cm^3
ρ_w	Densidade da água	g/cm^3
θ	Ângulo de contato	°
μ	Viscosidade	Cp

1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios de rochas carbonáticas tomaram-se alvo de interesse da indústria de petróleo após a primeira guerra mundial com a descoberta do maior reservatório de carbonatos do Oriente Médio. Mais de 60% das reservas de óleo e mais de 40% de reservas de gás no mundo encontram-se em rochas carbonáticas (World Energy Outlook, 2006). Só no Oriente Médio 70% das reservas de óleo e 90% das reservas de gás estão neste tipo de reservatório (BP Statistical Review, 2007) (Schlumberger Market Analysis, 2007).

Antes da primeira descoberta comercial de petróleo na bacia de Campos, a produção de petróleo no Brasil era exclusiva de reservatórios formados por rochas siliciclásticas. Em 1974, a Petrobras descobriu uma reserva de petróleo em um reservatório de calcarenitos, que hoje se conhece como o campo de Garoupa (Bizzi, et al, 2003). Posteriormente, as descobertas dos campos Tubarão, Coral e Caravela na bacia de Santos, em reservatórios de rochas carbonáticas, aumentaram as expectativas de se encontrar uma importante bacia petrolífera na margem leste brasileira, o que foi confirmado pela descoberta dos campos Mexilhão, Tupi e Júpiter (Bizzi, et al, 2003). Esta grande bacia petrolífera, conhecida como pré-sal, é composta principalmente por reservatórios carbonáticos e expande-se pelas bacias de Santos, Campos e Espírito Santo (Costa, et al., 2008).

No entanto, a recuperação de petróleo neste tipo de reservatórios é influenciada pelas interações físicas e químicas que ocorrem no meio poroso durante o escoamento dos fluidos através dele. Estas interações são difíceis de explicar devido à alta complexidade das características petrofísicas e geológicas das rochas carbonáticas. A molhabilidade é uma propriedade das rochas que influencia o comportamento dos fluidos no meio poroso e que afeta outras propriedades petrofísicas dos reservatórios de petróleo, como a permeabilidade relativa, a pressão capilar, as propriedades elétricas e a saturação dos fluidos no meio poroso. Define-se como a tendência de um fluido aderir-se sobre uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível. Portanto, a molhabilidade é a propriedade petrofísica responsável pela distribuição, localização e padrão de escoamento dos fluidos no meio poroso.

Historicamente acreditava-se que os reservatórios de petróleo eram preferencialmente molhados por água, porque a deposição dos sedimentos que formam os reservatórios ocorre em ambientes aquosos e, portanto, o primeiro fluido em contato com as rochas é a água, a qual é posteriormente deslocada e substituída por óleo durante a migração. Não obstante, estudos feitos durante os últimos anos mostraram que um bom número de reservatórios carbonáticos são preferencialmente molhados por óleo. Conseqüentemente, uma caracterização cuidadosa desta propriedade permite definir os mecanismos de interação existentes entre os fluidos e a rocha, assim como estabelecer os métodos de recuperação mais adequados para serem aplicados a este tipo de reservatório.

1.1. Motivação

A caracterização da molhabilidade de rochas equivalentes aos reservatórios do pré-sal contribui para a definição da distribuição microscópica dos fluidos nestes reservatórios, assim como dos padrões de escoamento e das interações rocha-fluido que podem ocorrer durante a injeção de fluidos como método de recuperação avançada. Também contribui para o entendimento de alguns comportamentos observados nas curvas de permeabilidade relativa e de pressão capilar e, portanto, facilitam a escolha dos métodos de recuperação mais adequados para aumentar a produção de óleo nos reservatórios do pré sal.

1.2. Objetivos

Este trabalho visa à caracterização da molhabilidade de um bloco de coquinas, proveniente da bacia Sergipe-Alagoas, afloramento equivalente às rochas carbonáticas dos reservatórios do pré-sal, fazendo uso da metodologia definida por Earl Amott em 1959, e com isso contribuindo para a melhor compreensão dos mecanismos de deslocamento de fluidos através deste tipo de reservatório.

1.3. Organização do trabalho

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão dos principais trabalhos que ajudaram a caracterizar a molhabilidade preferencial pelo óleo dos reservatórios carbonáticos.

No capítulo seguinte, encontram-se as classificações existentes de rochas carbonáticas, a definição dos tipos de molhabilidade, a influência da molhabilidade em outras propriedades petrofísicas, os métodos de medição e os mecanismos de alteração da molhabilidade original dos reservatórios de petróleo.

No Capítulo 4, são descritos a metodologia usada para a preparação das amostras, para a realização dos testes de embebição espontânea e deslocamento forçado, assim como para o levantamento das curvas de permeabilidade relativa.

No Capítulo 5, são analisados e discutidos os resultados obtidos por meio deste trabalho e finalmente, no Capítulo 6, são sumarizadas as conclusões obtidas, bem como as recomendações para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os principais trabalhos feitos para caracterizar a molhabilidade dos reservatórios de rochas carbonáticas assim como os métodos de medição desenvolvidos para quantificá-la.

Benner e Bartel (1941) mediram o ângulo de contato formado pela água e vários líquidos orgânicos sobre superfícies de sílica e de calcita. Os autores determinaram a ocorrência de adsorção de certas substâncias presentes no líquido orgânico sobre o material sólido da seguinte forma: tanto a sílica quanto a calcita apresentam o mesmo comportamento quando líquidos orgânicos não polares (Isooctano e tolueno) e água entram em contato com a superfície sólida. Em tais sistemas, os dois sólidos são definidos como hidrofílicos. No entanto, quando a calcita entra em contato com ácido naftênico, o ácido é adsorvido pela superfície básica da calcita, tornando-a hidrofóbica. Estes autores foram uns dos primeiros a usar o ângulo de contato gerado num sistema óleo/água/rocha, como medida relativa da molhabilidade dos reservatórios.

Slobod e Blum (1952) apresentaram um novo método semiquantitativo para medir a molhabilidade de rochas reservatórios. Devido à presença de reservatórios aparentemente molhados por óleo, tais como o “Bradford Sand” na Pensilvânia e o “Wilcox” em Oklahoma, observou-se a necessidade de um método que quantificasse a molhabilidade. Os autores definiram um “Número de Molhabilidade” em função da pressão de deslocamento (*Threshold Pressure*) óleo-água (água deslocando óleo), a tensão superficial óleo-ar, a pressão de deslocamento ar-óleo (ar deslocando óleo), e a tensão interfacial água-óleo com a seguinte relação matemática:

$$\text{Numero de Molhabilidade} = \frac{P_{Dwo} * \sigma_{ao}}{P_{Dao} * \sigma_{wo}} = \cos \theta \quad (1)$$

Os autores usaram o método descrito para determinar o número de molhabilidade e o ângulo de contato aparente para amostras de diferentes fontes, e encontraram que os números de molhabilidade variavam entre 0.130, para a amostra mais molhável ao óleo, e 0.854, para a amostra mais molhável à água. Os ângulos de contato foram 31° e 82°, respectivamente.

Brown e Fatt (1956) definiram um novo tipo de molhabilidade. Trabalhos anteriores ao deles indicaram a existência de reservatórios molháveis por óleo, contradizendo o que diferentes autores pensavam sobre a molhabilidade à água dos reservatórios areníticos e carbonáticos. Uma vez que a molhabilidade podia ser alterada pela adsorção de componentes presentes no óleo sobre a superfície sólida da rocha, foi levantada a hipótese de que podia existir um espectro amplo de molhabilidade. Estes dois autores definiram a molhabilidade fracionaria, para a qual certas áreas da rocha são molháveis pelo óleo devido à adsorção de componentes do óleo, enquanto que o resto da rocha permanece molhável à água. Também definiram um novo método para medir a molhabilidade de amostras. Eles usaram a Ressonância Magnética Nuclear para medir a molhabilidade de cinco amostras sintéticas, com diferentes porcentagens de superfície tratadas para simular a molhabilidade fracionaria.

Bobek, Mattax e Denekas (1958) determinaram a molhabilidade de seis reservatórios, dois deles carbonáticos, dois arenitos consolidados e dois não consolidados. Foram feitas medidas de molhabilidade em amostras recém-tiradas do poço (*fresh cores*) e em amostras preservadas. O método de medição para as amostras consolidadas foi embebição espontânea, enquanto que para aquelas não consolidadas foi usada a microscopia. Não foi definido o método de medição para os carbonatos. Encontrou-se que todas as amostras eram molhadas por água, com exceção de duas amostras, um arenito e um carbonato, que foram extraídas com fluidos de perfuração base óleo e que apresentaram molhabilidade neutra e ao óleo, respectivamente.

Dunning e Johansen (1958) desenvolveram um método qualitativo para determinar a molhabilidade de amostras com a medida da tensão de adesão, conhecido como o método do capilarímetro. O aparato consiste em um tubo capilar conectado na parte superior a um recipiente cheio de óleo e na parte inferior a um recipiente cheio de água. A tensão de adesão ou a energia de deslocamento é função do raio do capilar, da gravidade, da altura dos meniscos de água e de óleo em cada recipiente, e da densidade dos dois fluidos. Isto é:

$$E_D = \frac{rg}{2}(\rho_o h_o - \rho_w h_w) \quad (2)$$

Quando a energia de deslocamento é positiva, a rocha é preferencialmente molhada pela água, e quando a energia de deslocamento é negativa, a rocha é preferencialmente molhada pelo óleo. Neste método assume-se que o tubo capilar representa a rocha reservatório.

Amott (1959) descreveu uma metodologia para a medição da molhabilidade em função da embebição espontânea e da embebição forçada, tanto de óleo quanto de água num meio poroso. Os resultados do teste de Amott são expressos por dois números: a razão entre o volume de óleo deslocado espontaneamente e o volume total de óleo deslocado pela água, e a razão entre o volume de água deslocada espontaneamente e o volume total de água deslocada pelo óleo. Estas duas razões, ele chamou de razão de deslocamento por água (*displacement by water ratio*) e de razão de deslocamento por óleo (*displacement by oil ratio*). Estes dois valores foram calculados para amostras limpas, conservadas e tratadas com tolueno para retirar parte do material orgânico presente no meio poroso.

Denekas, Mattax e Davis (1959) mediram a taxa de embebição relativa da água em amostras de arenito e de carbonato saturadas com frações destiladas de vários óleos, e caracterizaram esta taxa como medida da molhabilidade das amostras. Segundo os autores, as frações mais pesadas alteraram a molhabilidade original das amostras, fazendo-as preferencialmente molháveis ao óleo, significando que os resíduos da destilação desses óleos têm uma influência grande na molhabilidade das rochas. Os autores concluíram que muito provavelmente os óleos examinados continham uma complexa variedade de surfactantes naturais em suas frações mais pesadas.

Leach et al. (1962) fizeram medidas de ângulo de contato usando água e óleo em um arenito consolidado do campo Harrisburg, Estados Unidos, e encontraram que esse reservatório era preferencialmente molhável ao óleo e susceptível a uma alteração da molhabilidade mediante a injeção de substâncias químicas. Foi determinada a eficiência da adição de Hidróxido de Sódio (NaOH) na diminuição do ângulo de contato, sendo constatado que quanto maior a concentração de NaOH na água de formação, menor é o ângulo de contato. Eles também fizeram testes de deslocamento para determinar o aumento do fator de recuperação devido à alteração da molhabilidade pela injeção de um ácido diluído.

Donaldson, Thomas e Lorenz (1969) definiram um novo método para medir quantitativamente a molhabilidade dos reservatórios. O método USBM (U. S. Bureau of Mines) é baseado em uma correlação entre o grau de molhabilidade e as áreas abaixo das duas curvas de pressão capilar (óleo e água) obtidas pelo método da centrífuga. O logaritmo da razão entre as áreas abaixo da curva de pressão capilar da drenagem e da embebição varia entre 1 para rochas

preferencialmente molhadas por água e -1 para rochas preferencialmente molhadas por óleo. Valores perto de zero representam molhabilidades neutras. Para determinar a precisão do método, os autores repetiram medições em 10 amostras de afloramento, usando óleo de campo e solução aquosa de NaCl, encontrando um desvio padrão de 8.2%.

Treiber, Archier e Owens (1972) usaram o ângulo de contato de avanço da água (*water advancing contact angle*) para examinar a molhabilidade de 55 reservatórios. Foram testadas salmouras sintéticas e óleo morto sobre cristais de calcita e quartzo à temperatura de reservatório. Trinta e sete (37) dos reservatórios testados foram classificados como molhados preferencialmente por óleo (ângulo de contato entre 105° e 180°), três apresentaram molhabilidade intermediária (ângulo de contato entre 75° e 105°) e 15 eram molhados preferencialmente pela água (ângulo de contato entre 0° e 75°). Com relação aos reservatórios carbonáticos, 8% apresentaram molhabilidade à água, 8% molhabilidade intermediária e 84% deles apresentaram molhabilidade ao óleo. Este foi um dos primeiros trabalhos extensos com objetivo de mostrar a preferência das rochas carbonáticas a serem molhadas pelo óleo.

Salathiel (1973) introduziu o termo “molhabilidade mista” como um tipo de molhabilidade fracionaria onde as superfícies molhadas pelo óleo formam caminhos contínuos através dos poros maiores. Esta condição ocorre só quando as superfícies molhadas por óleo estão em contato direto com o óleo e não em contato com superfícies cobertas por água, mantendo os poros pequenos molhados por água. Quando o óleo migrou para o reservatório, ele deslocou a água dos poros grandes enquanto os pequenos ficaram cheios de água devido às forças capilares. No entanto, o autor não define como o óleo entrou em contato direto com a superfície sólida dos poros, sendo que esta estava inicialmente em contato com água. Com este tipo de molhabilidade, foi possível explicar as saturações residuais de óleo baixas e a produção de óleo pela injeção de água muito depois da irrupção de água (Permeabilidade ao óleo diferente de zero sob baixas saturações de óleo).

Chilingar e Yen (1983) mediram o ângulo de contato de 161 amostras de reservatórios carbonáticos ao redor do mundo e sugeriram que a maioria das rochas carbonáticas apresentam molhabilidade ao óleo. As amostras testadas incluíam 90 amostras do Oriente Médio, 15 amostras do Texas-Estados Unidos, 3 amostras de Wyoming-Estados Unidos, 4 amostras de campos do México, 4 amostras da China, 16 amostras de Alberta-Canadá, 19 amostras do Mar do Norte, 5

amostras da Índia, e 5 amostras da antiga União Soviética. A distribuição da molhabilidade foi a seguinte: 80% dos reservatórios foram molháveis ao óleo, 12% apresentaram molhabilidade intermediária e 8% apresentaram molhabilidade à água.

Torsaeter (1984) fez testes de embebição espontânea para amostras de duas formações do Mar do Norte (Formação Tor e Formação Ekofisk) e concluiu que rochas com poros grandes e, portanto áreas superficiais específicas pequenas apresentam baixas saturações de água irreduzível. Também fez uma comparação entre a água embebida e a porosidade das amostras. Para o caso da Formação Tor, o volume de água embebida aumentou com a porosidade. Para o caso da Formação Ekofisk, o autor não encontrou uma relação definida.

Cuiec (1984) fez um estudo da molhabilidade de 22 reservatórios, quatro arenitos e seis carbonatos provenientes da Europa, três arenitos e três carbonatos do norte da África, e seis carbonatos do Oriente Médio. Todas as amostras passaram por um processo de limpeza e restauração da molhabilidade original. Depois da restauração foi medido o índice de molhabilidade usando o método de Amott, sendo encontrado que 50% dos carbonatos eram molhados por óleo, 42% apresentaram molhabilidade neutra, e 8% eram molhados por água. Com relação aos arenitos, 71% eram molhados por água e 29% apresentaram molhabilidade neutra com tendência a serem molhados por óleo. Os resultados de Cuiec (1984) junto com os resultados obtidos por Treiber et al. (1972), e Chilingar e Yen (1983) levam a considerar que os reservatórios carbonatos apresentam uma tendência a serem menos molhados pela água e, um bom número deles, de apresentarem molhabilidade preferencial pelo óleo. Por outro lado, neste trabalho também foi feito um estudo da influência das frações do óleo cru, especialmente o conteúdo de asfalto e enxofre (*Sulfur*), na molhabilidade dos reservatórios. Percebeu-se que todas as amostras que continham uma quantidade apreciável destes elementos apresentaram molhabilidade ao óleo.

Anderson (1986-1987) publicou uma série de seis artigos cobrindo a literatura existente com relação à molhabilidade de reservatórios. Em seu primeiro artigo fez uma revisão bibliográfica sobre os tipos de molhabilidade, os fatores afetando a molhabilidade original dos reservatórios, os agentes capazes de alterar artificialmente a molhabilidade, e por último, sobre o tratamento das amostras para análise. No segundo artigo da série, descreveu os métodos quantitativos e qualitativos existentes para a medição da molhabilidade de amostras de

reservatório. Nos três artigos seguintes, são descritos os efeitos da molhabilidade nas propriedades elétricas de um meio poroso, na pressão capilar e nas curvas de permeabilidade relativa. No último artigo, são estudados os efeitos da molhabilidade na eficiência da injeção de água, incluindo efeitos na irrupção de água (*Water Breakthrough*), saturações de óleo residual e as alterações no comportamento da injeção de água causadas pela limpeza das amostras. Também foram investigadas a injeção de água em sistemas com molhabilidade heterogênea, isto é, molhabilidade fracionaria e molhabilidade mista.

Thomas, Clouse e Longo (1993) realizaram testes de adsorção em calcitas, dolomitas e magnesitas com adsorbatos orgânicos e aquosos. A adsorção foi monitorada por análise termogravimétrica e por medidas de ângulo de contato. Os componentes incluíam ácidos carboxílicos, alcoóis, sulfatos, sulfonatos, aminas, aminoácidos e polímeros carboxilados. Segundo os autores, a adsorção na interface sólido-líquido é influenciada por fatores como: atração eletrostática entre o adsorbato e a superfície, diminuição na solubilidade do adsorbato e multiplicidade de locais para a ocorrência de ligações presentes no adsorbato. Quando estes fatores se combinam apropriadamente, a adsorção em carbonatos pode ser muito forte e essencialmente irreversível para sistemas aquosos. Entre os componentes encontrados em diagnósticos de reservatórios e de produção de petróleo, foi observado que os ácidos graxos e os polímeros carboxilados são fortemente adsorvidos em minerais carbonáticos.

Marzouk, Takezaki e Miwa (1995) definiram um modelo de distribuição da molhabilidade de acordo com o sistema poroso. O processo de acumulação de óleo numa rocha inicialmente molhada por água e o nível de água livre foram estudados para o reservatório carbonático Thamama em Abu Dabi, Emirados Árabes Unidos. Os novos conceitos do modelo são: Molhabilidade Verdadeira, que representa a condição estabilizada da superfície dos grãos em um sistema óleo/água quando o óleo contata a superfície do poro. O segundo conceito é Mudança de Molhabilidade, que representa o processo de acumulação de óleo em um reservatório virgem cheio de água, onde a molhabilidade à água, original do reservatório, pode ser alterada à molhável ao óleo quando o óleo entra nos poros inicialmente em contato com água. O último conceito é Molhabilidade Aparente, que representa a molhabilidade medida no laboratório em função da distribuição do óleo e da água em diferentes espaços porosos. Os poros com gargantas de tamanho grande tornam-se molhadas ao óleo e poros com gargantas estreitas permanecem molhadas por água, dependendo da pressão diferencial. Os autores consideram que o índice de

molhabilidade medido representa uma média da molhabilidade dos diferentes tipos de poro. Alias, é considerado que a molhabilidade de um reservatório também é função do nível de água livre e da distribuição de tamanho de poros. Rochas com altura de água acima deste nível são molháveis ao óleo, abaixo são molháveis à água e na vizinhança do nível de água livre apresentam molhabilidade mista. De acordo com a classificação proposta Marzouk et al, *Grainstone* são molhados por óleo devido à alta porcentagem de macroporos, *Packstone* apresentam molhabilidade mista devido à alta porcentagem de mesopores, *Wackestone* e *Mudstone* são molháveis à água devido à alta porcentagem de microporos.

Buckley e Liu (1998) definiram os mecanismos de interação óleo/água/sólido existentes e que afetam diretamente a molhabilidade das rochas. O primeiro deles refere-se às interações polares que predominam na ausência de uma película de água entre o óleo e o sólido. Estas interações se dão entre átomos polares, como nitrogênio, enxofre e oxigênio, e superfícies polares. A segunda interação é devida à precipitação de asfalteno na superfície sólida e ocorre quando o óleo é um solvente ruim para este componente. A precipitação é influenciada por mudanças na temperatura, na pressão e na composição do óleo cru. A seguinte interação é devida à existência de partículas eletricamente carregadas. Na presença de água, tanto a superfície do sólido quanto a do óleo ganham cargas elétricas, tornando-se positivas pelo ganho de um próton ou negativas pela perda de um próton. O último tipo de interação deve-se a ligações iônicas que íons bivalentes ou multivalentes podem gerar nas interfaces óleo/água ou sólido/água.

Morrow et al. (1998) realizaram um estudo de laboratório para determinar a influência da composição da água de injeção e da molhabilidade na taxa de embebição e no fator de recuperação por injeção de água. As medidas de ângulo de contato foram feitas em placas de quartzo e os testes de deslocamento foram realizados em amostras de arenito Berea. As variáveis analisadas foram a concentração de NaCl, a valência iônica, a composição da salmoura, a diluição da salmoura, e a composição do óleo cru. Eles concluíram que a taxa e a quantidade de água embebida aumenta com a diminuição da concentração de NaCl e diminui com um aumento na valência catiônica. Segundo seus resultados, a quantidade de água embebida, a irrupção da água e a recuperação final de óleo aumentam com o incremento da diluição da salmoura.

Webb, Black e Tjetland (2005) estudaram a influência da presença de sulfatos (SO_4^{2-}) na recuperação de petróleo em testes de injeção de água em condições de reservatório. As amostras

foram escolhidas da mesma camada do reservatório e com propriedades similares, em seguida, foram preparadas de forma a se obter uma distribuição uniforme da saturação de água inicial em todas as amostras. Posteriormente foram envelhecidas com óleo cru para restaurar a molhabilidade original do reservatório. Por último foram feitos testes de pressão capilar (modificação do método USBM) em condições de reservatório com dois tipos de soluções aquosas sintéticas. A primeira representava a água de formação, livre de sulfatos, e a segunda representava a água de mar, com presença de sulfato. Os dados de pressão capilar mostraram que para qualquer pressão dada, a saturação de óleo era menor para a injeção de água de mar do que para a injeção de água da formação.

Zhang, Tweheyo e Austad (2006) estudaram o impacto do íon Mg^{2+} presente na água de mar na embebição espontânea em *chalk* (giz) com molhabilidade neutra e propuseram um mecanismo químico para explicar o processo envolvendo todos os íons de potencial determinante ativo (*Active potential determining ions*) presentes na água de mar como Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} . Os resultados obtidos nos testes de embebição e de deslocamento forçado sugeriram que o íon sulfato (SO_4^{2-}) presente na água de mar pode ser adsorvido nos locais da rocha molhados por água e carregados positivamente, diminuindo a carga positiva da superfície. Essa diminuição também gera uma repulsão menor e mais íons de cálcio (Ca^{2+}) são absorvidos na superfície da rocha, criando um excesso de cálcio perto dela. Portanto, o íon cálcio pode reagir com os grupos carboxílicos ligados à superfície da rocha liberando parte desse material carboxílico. Também concluíram que o íon magnésio (Mg^{2+}) é capaz de deslocar o cálcio da superfície da rocha e portanto também é capaz de deslocar os íons de cálcio ligados aos grupos carboxílicos. A adsorção dos íons sulfatos e de cálcio aumenta com a temperatura, uma vez que a substituição do cálcio pelo magnésio também ocorre a temperaturas elevadas, porém a altas temperaturas pode ocorrer precipitação de sulfato de cálcio. Este foi o mecanismo sugerido para a alteração da molhabilidade em rochas *chalk*. É importante ressaltar que devido à alta reatividade da superfície do *chalk*, comparada com o calcário, é difícil estender os resultados obtidos aqui para este último tipo de rocha.

Strand et al. (2008) demonstraram que as mesmas interações existentes entre os íons Cálcio, Magnésio e Sulfato e a superfície de rocha *chalk*, também ocorrem nas superfícies de rochas calcárias. As principais conclusões apresentadas por eles foram: os íons sulfatos também são adsorvidos na superfície do calcário; à temperatura ambiente, os íons de cálcio e magnésio

contidos em uma solução aquosa de NaCl parecem ter afinidades semelhantes com a superfície de calcário, enquanto que a altas temperaturas, a afinidade do íon magnésio é maior do que a afinidade do íon cálcio; a interação relativa entre os íons cálcio e magnésio com o calcário em água de mar é governada pela presença do íon sulfato, o íon cálcio parece ser absorvido mais fortemente do que o íon magnésio devido à formação do par-iônico entre os íons magnésio e sulfato e a forte adsorção do íon sulfato na superfície da rocha calcária. Este estudo confirma que a injeção de água de mar como método de recuperação avançada, em reservatórios *chalk* e calcários, é altamente eficiente.

Okasha e Al-Shiwaish (2009) investigaram os efeitos da diluição da água de injeção, da temperatura, da pressão e da tensão interfacial de óleo cru e de óleo recombinado, em um reservatório carbonático da Arábia Saudita, para avaliar o potencial da injeção de água de baixa salinidade como método de recuperação avançada em reservatórios carbonáticos. Foram feitas medidas da tensão interfacial entre os óleos e as soluções aquosas com diferentes concentrações, a temperaturas e pressões variáveis. Os resultados mostraram uma diminuição na tensão interfacial com o aumento da temperatura, que pode ser atribuído a forças moleculares fracas na interface óleo/água ou às interações entre os cátions magnésio e cálcio presentes na solução aquosa. Por outro lado, houve um pequeno aumento na tensão interfacial com a pressão à temperatura constante. Por último, há uma tendência geral à diminuição da tensão interfacial com a diminuição da salinidade da solução aquosa e, portanto concluiu-se que a injeção de soluções aquosas de baixa salinidade melhora a recuperação de petróleo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo contém uma descrição dos tipos de rochas carbonáticas e das classificações existentes na literatura. Em seguida são revisados: o conceito de molhabilidade, como esta propriedade afeta outras propriedades petrofísicas, os métodos de medição e por último os mecanismos de alteração da molhabilidade original dos reservatórios de petróleo.

3.1. Rochas Carbonáticas

As rochas reservatório ou armazenadoras de hidrocarbonetos são rochas sedimentares. Estas rochas dividem-se em alóctones ou autóctones, termos relacionados com a ocorrência ou não de transporte mecânico dos sedimentos e com a origem dos grãos fora ou dentro da bacia sedimentar. No entanto, as rochas sedimentares podem ser classificadas de forma mais simples segundo sua mineralogia em rochas terrígenas ou siliciclásticas e carbonáticas (Taioli, et al., 2009). Conforme apresentado em Taioli et al. (2009), o fluxograma mostrado na Figura 3.1 é usado para a classificação geral dos materiais sedimentares a partir da caracterização do transporte.

Embora os processos de deposição e de formação destes tipos de rocha sejam diferentes, os dois tipos de materiais podem coexistir num mesmo sítio deposicional em muitas proporções diferentes de mistura. Por esse motivo, também existe uma classificação para rochas siliciclásticas e carbonáticas. Esta classificação depende da textura e da mineralogia das rochas (Tabela 3.1).

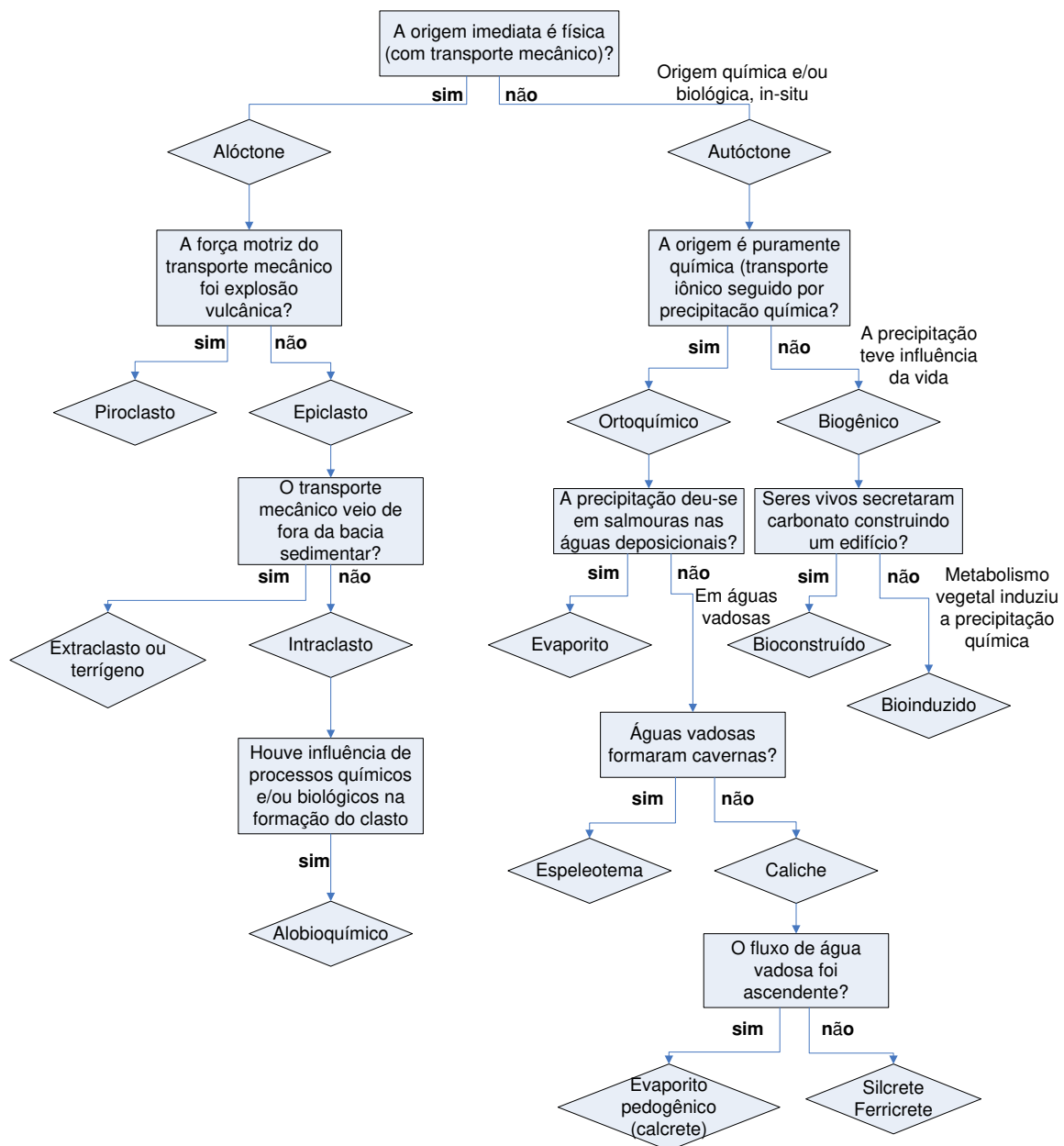


Figura 3.1 – Classificação Geral dos Materiais Sedimentares a partir da Caracterização do Transporte. Adaptado de (Taioli, et al., 2009)

Assim sendo, as rochas carbonáticas são rochas depositadas em ambientes marinhos e sua origem é principalmente biológica. Os dois tipos mais importantes são: o calcário que contém quantidades superiores a 30% de carbonato de cálcio (aragonita ou calcita, CaCO_3) e o dolomito, onde predomina a existência de carbonato de magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Outros minerais como fostasfos, glauconita, ankerita, siderita, feldspatos, minerais argilosos, pirita etc. estão presentes

dependendo do ambiente de deposição e da história diagenética (compactação, dissolução, cimentação e recristalização diagenética) (Chilingar, et al., 1992), (Ahr, 2008).

Tabela 3.1 - Critérios e termos mais usados na classificação de rochas sedimentares. Adaptado de (Taioli, et al., 2009)

Tipo de rocha	Caráter do Critério	Critério	Termos
Terrígeno	Textural	Granulação	Rudito (pséfito)
			Arenito (psamito)
			Lutita (pelito)
		Proporção da matriz	Arenito, ortoconglomerado
			Wacke, paraconglomerado
			Lamito
		Arredondamento	Conglomerado
			Brecha
	Mineralógico	Proporção QFL (quartzo, feldspato, líticos)	Quartzo rudito, quartzo arenito/wacke
			Rudito feldspático, arenito/wacke feldspático
			Rudito lítico, arenito/wacke lítico
		Diversidade ou pureza composicional	Conglomerado oligomítico, conglomerado polimítico
			Folhelho, folhelho carbonático, folhelho silicoso, marga, porcelanito
	Geométrico (estruturas sedimentares)	Fissilidade	Folhelho
		Ritmidade	Ritmito
Carbonático	Textural	Granulação	Calcirrudito (dolorrudito)
			Calcarenito (doloarenito)
			Calcilutito (dololutito)
		Tipo de grão / tipo de material intersticial	Ooesparito, oomicrito
			Intraesparito, intramicrito
			Bioesparito, biomicrito
			Pelmicrito, pelsparito
	Mineralógico	Relação calcita/dolomita	Calcário, dolomito

Os sedimentos carbonáticos são particularmente sensíveis às mudanças ambientais. A sedimentação destes sedimentos é rápida, porém inibe-se facilmente. As variações de temperatura influenciam a atividade biogenética e afetam a produção de sedimentos; portanto a produção dos carbonatos é fortemente dependente da profundidade. Quando as condições são favoráveis para a sedimentação, a produtividade orgânica é alta; quando é desfavorável, a produção orgânica decresce. Os carbonatos são encontrados em ambientes especiais, em contraste com os arenitos

que são procedentes da erosão e depositados pela gravidade; os carbonatos são essencialmente autóctones, uma vez que eles se formam muito perto dos lugares de deposição final ou na mesma bacia sedimentar, e bioquímicos por natureza.

Os carbonatos caracterizam-se por apresentar diferentes tipos de porosidade e uma distribuição complexa de tamanhos de poro, o qual resulta numa alta variação de permeabilidades para a mesma porosidade, tornando difícil prever sua produtividade. As rochas carbonáticas são microscopicamente heterogêneas, o que constitui um desafio tirar os hidrocarbonetos presentes nelas.

3.1.1. Classificação de Carbonatos

Dependendo do interesse específico, geólogos, petrofísicos, sedimentólogos e engenheiros de reservatórios têm desenvolvido diferentes esquemas de classificação para as rochas carbonáticas. A literatura divide estas classificações em dois tipos: segundo à litologia e textura das rochas, e segundo o tipo de porosidade (Archie, 1952), (Dunham, 1962), (Lucia, 1999).

Historicamente, os carbonatos têm sido classificados com base na sua mineralogia, textura, e composição particular. A classificação mais usada hoje em dia é Dunham (1962) e Folk (1957). Estes esquemas usam a quantidade relativa de quatro componentes texturais e diagenéticos: grãos, matriz de lama, cimento e poros. Tais classificações têm a vantagem de serem descritivas, bem como de fácil aplicação. Esta flexibilidade é especialmente útil na exploração e desenvolvimento de reservatórios de petróleo. Por exemplo, reservatórios calcários são normalmente desenvolvidos em tipos texturais específicos que comumente representam fácies deposicionais distintas, tais como *reefs*, oolitos, e assim por diante. Além disso, normalmente há coincidência entre fácies deposicionais específicas (e texturas) e ocorrência de porosidade e tipos de poros em muitos sistemas de carbonatos. Deste modo, através da identificação e mapeamento de texturas de rocha ou microfácies, pode-se mapear fácies deposicionais específicas, incluindo unidades de reservatório. Por outro lado, o conhecimento da textura das rochas e possíveis sistemas de poros esperados num reservatório permitem definir as técnicas de engenharia de reservatórios a serem usadas no desenvolvimento dos campos de petróleo.

Segundo à Textura. Os esquemas de litologia e textura são baseados principalmente na composição mineralógica, tipo de grão, tamanho de grão, e porção de cada componente na matriz carbonatada. Os esquemas são os seguintes:

Classificação de Folk (*Limestone*) (1957-1962)

É uma classificação litológica baseada essencialmente nos componentes da rocha carbonática, isto é, grãos aloquímicos, matriz e cimento. Identifica quatro grupos básicos: (i) carbonatos, onde os grãos aloquímicos estão cimentados por calcita espática, (ii) carbonatos com os grãos aloquímicos em matriz micrítica, (iii) carbonatos microcristalinos sem aloquímicos e (iv) estruturas orgânicas desenvolvidas *in situ*, denominadas biolititos. Os dois primeiros grupos constituem as rochas aloquímicas, no terceiro estão incluídas as rochas ortoquímicas; os biolititos abrangem construções recifais e outros tipos de bioconstruções autóctones. Os grãos aloquímicos podem ser intraclastos, oólitos, fósseis ou pelóides (Lopes, 1995). Vide Figura 3.2

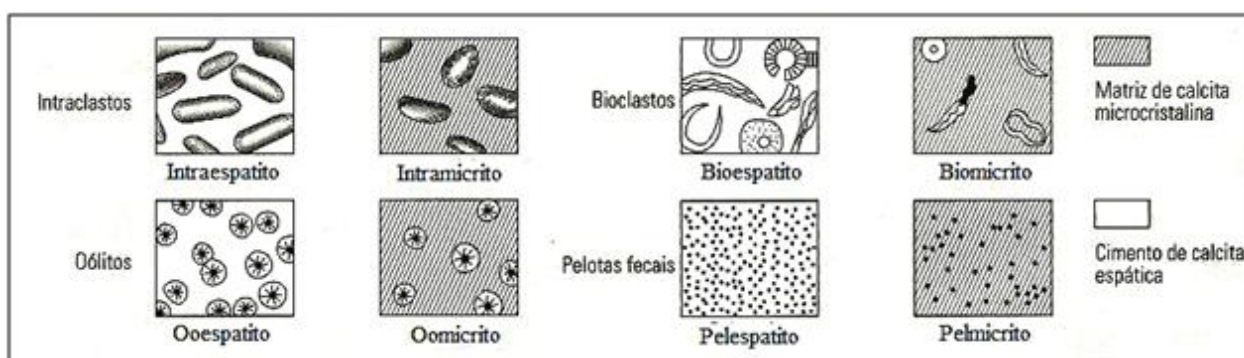


Figura 3.2 – Classificação de Folk para rochas carbonáticas. Adaptado de (Folk, 1957)

Classificação de Dunham (1962)

Esta classificação baseia-se essencialmente na textura deposicional da rocha carbonática, e segundo o autor, três aspectos são especialmente úteis para classificar carbonatos que preservam sua textura deposicional: (i) A presença ou ausência de lama carbonática, o que permite diferenciar carbonatos lamosos de *grainstones* que não apresentam lama e são suportados pelos grãos. (ii) A abundância de grãos, que permite subdividir os carbonatos lamosos em: *mudstones* suportados pela matriz e com menos de 10% de grãos, *wackestone* suportados pela matriz e com mais de 10% de grãos, e *packstones*, que embora contenham lama na matriz, são sustentados pelos clastos como os *grainstones*. (iii) A evidência de trapeamento de sedimentos durante a deposição do carbonato caracteriza o *boundstone*. Rochas carbonáticas que praticamente não

preservam aspectos deposicionais são consideradas separadamente e denominadas carbonatos cristalino (Figura 3.3).

A classificação de Dunham é extremamente prática e fornece indicações sobre a energia do meio ambiente onde se formaram as rochas carbonáticas. Seu uso apresenta algumas limitações, especialmente quando se trata de carbonatos pré-cambrianos, onde o neomorfismo frequentemente mascara muitas feições primárias deposicionais. É o caso da dificuldade que pode ocorrer, às vezes, quando se tenta diferenciar *packstone* de *grainstone*; o mesmo acontece ao se diferenciar espato de pseudoespato.






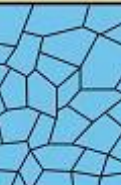
TEXTURA DEPOSICIONAL RECONHECÍVEL					Textura deposicional não-reconhecível
Componentes originais não-ligados durante a deposição				Componentes originais ligados durante a deposição	
Contém Matriz (Partículas tamanho argila/silte fino)			Sem matriz, grão-suportado		
Suportado pela matriz		O arcabouço é grão-suportado com matriz			
Menos de 10% de grãos	Mais de 10% de grãos				
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Boundstone	Crystalline
					

Figura 3.3 – Classificação de Dunham para rochas Carbonáticas. Adaptado de (Dunham, 1962)

Classificação de Embry & Klovan (1971)

Utiliza basicamente a classificação de Dunham (1962) com modificações e acréscimos, em especial no que se refere aos *Boudstones* os quais são subdivididos em *Buffestone*, *Bindstones* e *Franestones*. Se as bioconstruções (*boudstones*) possuem mais de 2% dos seus componentes com dimensões maiores que dois milímetros, e podem ser sustentados pela matriz, são denominadas *floatstones*, ou podem ser sustentadas pelos clastos, são denominadas *rudstones* (Figura 3.4).

CALCÁRIOS ALÓCTONES							CALCÁRIOS AUTÓCTONES		
Componentes originais não-ligados organicamente durante a deposição (<10% grão >2 mm)				Textura deposicional não-reconhecível	Componentes originais não-ligados organicamente durante a deposição		Componentes originais ligados organicamente durante a deposição		
Contém Matriz (Partículas tamanho argila/silte fino)			Sem matriz, grão-suportado		>10% grãos >2 mm		Organismos que atuam como obstáculos	Organismos que encrustam e ligam	Organismos que constroem um arcabouço rígido
Suportado por matriz		O arcabouço é grão-suportado com matriz			Suportado pela matriz	Suportado por componentes maiores que 2 mm			
Menos de 10% de grãos	Mais de 10% de grãos								
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Crystalline	Floatstone	Rudstone	Bafflestone	Bindstone	Framestone

Figura 3.4 – Classificação de Embry & Klovan para Rochas Carbonáticas. Adaptado de (Embry & Klovan, 1971)

Segundo o Tipo de Poro. O sistema de poro em carbonatos é mais complexo do que nos siliciclastos (arenitos) pela variedade de elementos que constituem os carbonatos e pelas porosidades secundárias que se desenvolvem nos processos de diagênese. Nesta seção, são apresentados três esquemas de porosidade em carbonatos.

Classificação de Archie

Archie (1952) foi o primeiro a integrar informações geológicas de reservatórios carbonáticos a fim de desenvolver uma classificação de porosidade. O objetivo desta classificação foi relacionar a textura da rocha com suas propriedades petrofísicas (porosidade, permeabilidade e capilaridade). Ele classificou a porosidade visível de acordo com o tamanho de poro (maior que 0,01 mm) e reconheceu três tipos, os quais foram descritos de acordo com a aparência macroscópica e microscópica. Estas classes de porosidade são:

Classe A: Porosidade não visível (tamanho de poro < 0,01 mm).

Classe B: Porosidade visível (tamanho de poro entre 0,01 e 0,1mm).

Classe C: Porosidade visível (tamanho de poro entre 0,1 mm e tamanho de *cuttings*).

Classe D: Porosidade visível (tamanho de poro > tamanho de *cuttings*).

Classificação de Choquette e Pray

Esta classificação é mais usada para modelagem geológica e leva em conta quatro elementos: (i) tipos básicos de porosidade, (ii) modificadores genéricos, (iii) tamanho dos modificadores, e (iv) abundância dos modificadores. Dentro das considerações principais têm-se a forma, o tamanho e a distribuição dos poros que são controlados pelos elementos texturais da rocha. Os sólidos deposicionais e constituintes diagenéticos de um sedimento ou rocha são definidos como estrutura (*fabric*), que é usado em lugar do termo “textura”. Se houver uma relação entre a porosidade e os elementos de estrutura, então a porosidade é referida como estrutura seletiva. Se não houver uma relação entre os elementos de estrutura (textura), a porosidade será classificada como estrutura não seletiva.

Antes de apresentar os diferentes tipos de porosidade que fazem parte da classificação de Choquette & Pray (1970) é importante conhecer alguns conceitos gerais de porosidade primária e secundária.

Porosidade pré-deposicional: Espaços porosos presentes nas partículas antes da deposição (Porosidade primária intragranular).

Porosidade deposicional: Espaços porosos desenvolvidos entre os clastos durante a deposição.

Porosidade pós-deposicional: porosidade produzida durante a diagênese. Choquette & Pray sugerem reconhecer três tipos genéticos principais: eogenética, mesogenética, telogenética.

As porosidades pré-deposicional e deposicional são consideradas como porosidade primária, enquanto a pós-deposicional é considerada como porosidade secundária. A seguir, apresenta-se a classificação da porosidade segundo Choquette & Pray (1970), dividida em estrutura seletiva e não seletiva. A estrutura seletiva é subdividida em porosidade primária e porosidade secundária.

Porosidade Primária -Estrutura Seletiva:

Porosidade interpartícula: tem aspecto irregular e se localiza nos contornos entre os grãos residuais e a matriz.

Porosidade intrapartícula: análoga à intragranular em rochas clásticas; são espaços porosos entre os grãos.

Porosidade fenestral: poros cujo tamanho é maior que o espaço intergranular que a rocha apresenta.

Porosidade geopetal (ou shelter): tipo especial de porosidade interpartícula resultante da proteção do preenchimento de cavidades por partículas relativamente grandes.

Porosidade por crescimento de estrutura: Tipo de porosidade primária resultante do crescimento da estrutura carbonática.

Porosidade Secundária - Estrutura Seletiva:

Porosidade intercrystalina: porosidade dentro de cristais individuais, poros desenvolvidos.

Porosidade móldica: poro formado pela dissolução seletiva de um constituinte da rocha.

Porosidade Secundária - Estrutura não Seletiva

Porosidade de fratura: normalmente de origem tectônica.

Porosidade em canais: tipo de sistema poroso formado pelos poros compridos e contínuos em uma ou duas direções (de comprimento 10 vezes maior do que a largura)

Porosidade em cavernas: sistema poroso caracterizado por grandes aberturas (poros) que podem ou não encontrar-se interconectados.

Porosidade tipo vuggy: provavelmente um dos tipos mais comuns de porosidade em rochas carbonáticas. Em geral, descreve sistemas porosos onde: (i) os poros são ecoantes e não marcadamente comprimidos, (ii) o sistema não responde à estrutura, (iii) os poros medem mais do que 62 microns e, portanto, o sistema está formado por meso, macro ou megaporos (Figura 3.5).

SELETIVA		NÃO SELETIVA		
PRIMARIA		INTERPARTÍCULA BP		FRATURA FR
		INTRAPARTÍCULA WP		CANAIS CH
		FENESTRAL FN		VUGGY VUG
		SHELTER SH		CAVERNAS CV
		CRESCIMENTO DE FABRICA GF		
SECUNDARIA		INTERCRISTAL BC		
		MÓLDICA MO		

Figura 3.5 – Classificação da porosidade para rochas Carbonáticas segundo Choquette e Pray.

Adaptado de (Choquette, et al., 1970)

Classificação de Lucia

Este sistema de classificação é uma versão melhorada da classificação de Archie (1952). Incorporam-se a estrutura e as características petrofísicas, para definir as classes de poros. Lucia divide a porosidade dos carbonatos em dois grupos principais: (i) Porosidade interpartícula e (ii) Porosidade tipo Vuggy.

A porosidade interpartícula é subdividida em três classes, as quais são organizadas de acordo com relações entre porosidade/permeabilidade, onde o tamanho de grão determina os limites. Vale ressaltar, que tanto Lucia (1999) como Archie (1952) enfatizam que a distribuição do tamanho do poro controla a permeabilidade. Os dois autores relacionam a saturação e a distribuição do poro com a estrutura da rocha.

A classificação de Lucia inclui o esquema textural de Dunham (1962) para integrar com os elementos de porosidade a partir de estrutura. A Figura 3.6 apresenta a classificação da porosidade interpartícula baseada no tamanho e sorteamento dos grãos e dos cristais. A Figura 3.7 apresenta a classificação da porosidade *vuggy* de acordo como o sistema de classificação de Lucia (1999).


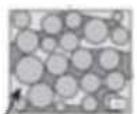











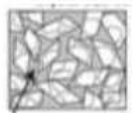
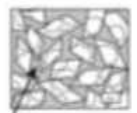



		ESPAÇO POROSO INTERPARTICULAR			
		Tamanho da partícula e classificação			
		Grão domina a estrutura		Lama domina a estrutura	
		<i>GRAISTONE</i>	<i>PACKSTONE</i>		<i>PACKSTONE/WACKSTONE/MUDSTONE</i>
Porcentagem de porosidade e interparticular		Tamanho do grão domina o tamanho do poro	Tamanho do grão/lama domina o tamanho do poro		Lama controla a conexão do tamanho do poro
	Calcário			Calcário	  
	Espaço poroso intragrão			Dolomita <20µm	Tamanho do cristal de dolomita controla o tamanho do poro
	Dolomita <100µm				  
	Cristal controla o tamanho do poro			20-100 µm	  
	>100µm			>100µm	  
Barra é 100 microns	Espaço poroso intercristalino				

Figura 3.6 – Classificação da porosidade interpartícula segundo Lucia. Adaptado de (Lucia, 1999)

ESPAÇO POROSO POR CAVIDADES								
Porcentagem de porosidade por cavidades não conectadas	Cavidades não conectadas				Cavidades conectadas			
	Grão domina a estrutura		Lama domina a estrutura		Grão e lama dominam a estrutura			
	Poro Mórdico		Poro Mórdico		Cavemoso		Fraturas	
	Poro intrafóssil		Poro intrafóssil		Brechas		Alargamento de fratura por dissolução	
	Micro porosidade intragrão		Shelter pores		Fenestral		Micro fraturas conectando poros móldicos	

Figura 3.7 – Classificação da porosidade Vuggy segundo Lucia. Adaptado de (Lucia, 1999)

3.2. Molhabilidade

Existem diferentes definições de molhabilidade, no entanto, uma das mais usadas em relação às propriedades dos fluidos é “a tendência de um fluido aderir-se ou espalhar-se sobre uma superfície sólida (rocha) de um meio poroso, na presença de outros fluidos não miscíveis” (Craig, 1971). Também, pode ser definida em termos das propriedades da rocha como “a preferência de uma rocha por um fluido ou outro que estejam presentes no reservatório”. Esta definição tão simples fez com que muitos pesquisadores a considerassem, e hoje em dia, ainda a considerem como a propriedade petrofísica de maior importância controlando a posição, o escoamento e a distribuição dos fluidos no meio poroso. Por outro lado, é importante chamar a atenção sobre o fato de que a molhabilidade não se refere ao fluido que está em contato com a superfície sólida no meio poroso num dado momento, ela só define a preferência de um fluido em se aderir ou não à superfície sólida.

Isto é importante porque historicamente acreditava-se que os reservatórios eram molhados por água devido a dois fatores. Primeiro, todas as rochas sedimentares limpas são fortemente molháveis a água. Segundo, antes da migração dos hidrocarbonetos, o meio poroso só continha água, já que a deposição dos sedimentos ocorreu em ambientes aquosos (Anderson, 1986). E por último, uma vez iniciado o processo de migração dos hidrocarbonetos, a molhabilidade dos reservatórios foi alterada.

A molhabilidade de um reservatório pode ser classificada dependendo das interações específicas entre a rocha e os fluidos. Pode variar desde fortemente molhado por água até fortemente molhado por óleo. No caso de uma rocha molhada por água, o óleo será encontrado no centro dos poros de tamanho grande enquanto a água estará nos poros pequenos e em contato com a superfície sólida nos poros grandes. No caso de uma rocha molhada por óleo, a água estará nos poros grandes enquanto o óleo estará nos poros pequenos e sobre a superfície sólida dos poros grandes. Quando não tiver preferência alguma por um fluido, diz-se que o reservatório tem molhabilidade neutra ou intermediária. Existe ainda outro tipo de molhabilidade, que é chamada de fracionária, onde diversas áreas do reservatório têm preferências diferentes (Brown, et al., 1956). Por último, uma rocha pode ter molhabilidade mista quando os poros grandes são molhados por óleo, formando caminhos contínuos, e a água fica nos poros pequenos onde o processo de migração de óleo não conseguiu deslocar a água (Salathiel, 1973). Este tipo de

molhabilidade ocorre quando o óleo desloca a água dos poros maiores e a água fica nos poros de menor diâmetro devido às forças capilares. Com o passar do tempo e as interações entre os fluidos e a rocha, aqueles poros grandes onde o óleo deslocou a água, tornam-se molháveis ao óleo. Este tipo de molhabilidade de fato pode ser considerado como um tipo de molhabilidade fracionária.

3.3. Efeito da Molhabilidade nas Propriedades Petrofísicas

A distribuição microscópica dos fluidos em um meio poroso é fortemente influenciada pelo grau de molhabilidade preferencial da rocha. Como foi mencionado na seção anterior, em um reservatório molhado por água, a maioria da água reside nos poros pequenos não conectados e na superfície do grão. Em um reservatório fortemente molhado por óleo, a água está no centro dos poros grandes como gotas descontínuas, enquanto o óleo cobre ou reveste a superfície dos grãos e ocupa os capilares pequenos (Honarpour, et al., 1986). Essa influência na distribuição dos fluidos no meio poroso faz com que a molhabilidade seja o maior fator controlando o escoamento dos fluidos e, portanto a recuperação de petróleo (Donaldson, et al., 1969), (Cuiec, 1984). Mudanças na molhabilidade da rocha influenciam a pressão capilar, a permeabilidade relativa, o comportamento da injeção de água, a dispersão de traçadores, as saturações de óleo residual e de água irredutível e as propriedades elétricas (Anderson, 1986).

Nesta seção estuda-se a influência da molhabilidade nas propriedades elétricas, nas curvas de permeabilidade relativa e na pressão capilar.

3.3.1. Efeito da Molhabilidade nas Propriedades Elétricas

A resistividade elétrica, ou a não condutividade de um meio poroso é influenciada pelo histórico de saturações de fluidos e pela distribuição deles no meio poroso. Esta resistividade é determinada pelo comprimento e pelas áreas de seção transversal dos caminhos condutores (*conducting paths*) de salmoura. A resistividade de uma amostra é muito maior do que a resistividade de um volume equivalente de salmoura, já que a rocha não condutiva reduz a área de seção transversal por onde a corrente elétrica pode fluir. Porém a rocha aumenta o comprimento dos caminhos condutores. Por outro lado, a resistividade de uma amostra aumenta devido à saturação de hidrocarbonetos já que eles também não conduzem a corrente elétrica. Esse incremento dependerá da saturação do óleo, da história de saturações, e dos fatores que controlam

a localização e distribuição dos fluidos no meio poroso. Em uma rocha molhada por água, a salmoura ocupa os poros pequenos e forma uma película contínua sobre a superfície da rocha, a resistividade aumenta pela diminuição da área de seção transversal por onde flui a corrente. Em uma rocha molhada por óleo, a salmoura ocupa os poros grandes e, portanto a resistividade diminui devido à continuidade dessa fase, porém pode aumentar por causa do isolamento da salmoura quando a saturação dela é pequena (Anderson, 1986)

Para determinar a saturação de fluidos no meio poroso, usa-se a equação de Archie (1942):

$$S_w^{-n} = \frac{R_t}{R_o} = I_R \quad (3)$$

Onde S_w é a saturação de água, R_t a resistividade do meio poroso em S_w , R_o a resistividade de uma formação 100% saturada com água, e n o expoente de saturação de Archie. I_R é conhecido como o índice de resistividade. O valor de n depende da formação, mas usualmente se usa um valor de 2. Mungan e Moore (1968) definiram as hipóteses necessárias para o uso da equação de Archie. Primeiro: a relação entre saturação e resistividade é única, quer dizer, só um valor de resistividade pode ser obtido para uma determinada saturação de água; segundo: o expoente de saturação é constante para um mesmo meio poroso; e por último, toda a salmoura presente no meio poroso contribui para o fluxo de corrente elétrica.

Para que estas três condições sejam cumpridas, o meio poroso deve ser molhado por água já que n depende da distribuição da salmoura que é quem conduz a corrente elétrica, e esta por sua vez depende da molhabilidade da rocha. Se ocorrer uma alteração na molhabilidade, a distribuição dos fluidos no meio poroso muda e, portanto o comprimento e a área transversal dos caminhos condutores também são alterados.

Os efeitos da molhabilidade no expoente de saturação de Archie são mais significativos com a diminuição na saturação da salmoura. No caso de um reservatório molhado por óleo, há mais água na forma de bolhas desconectadas e isoladas pelo óleo do que como uma película contínua sobre a superfície da rocha e nos poros pequenos. Nestas condições, a rocha atua como isolante e não permite a passagem de corrente elétrica. Nas saturações altas de água, a água forma uma fase contínua e permite a passagem de corrente através do meio poroso. Para este caso, o índice de resistividade se comporta como no caso de um reservatório molhado por água e o expoente de saturação é próximo a dois. No entanto, quando a saturação de água diminui, os

caminhos por onde inicialmente fluía a corrente são isolados pelo óleo não condutivo, aumentando a resistividade e, portanto aumentando o expoente de saturação de Archie. Experimentos têm demonstrado que para saturações de água menores do que 35%, o expoente de saturação pode ser maior ou igual à 10 (Anderson, 1986).

No estudo realizado por Mungan e Moore (1968), concluiu-se que n pode ser maior do que 9 quando o fluido condutivo é a fase não molhante no reservatório e será dois ou um valor perto de dois quando o fluido condutivo é a fase que molha. Com um exame micro visual, eles encontraram que há porções nas amostras molhadas por óleo, que isolam a água quando a saturação de água cai abaixo de 35%. Esta água desconectada não é capaz de conduzir a corrente elétrica e o n aumenta consideravelmente. Portanto, outra conclusão deste trabalho é que a equação de Archie não pode ser usada em rochas molhadas por óleo e com saturações de água baixas.

Por outro lado, devido à variação na composição mineral das rochas, provavelmente muitos reservatórios podem apresentar molhabilidades fracionárias. Isto diminuirá a taxa com que a água é isolada pelo óleo a baixas saturações de água. Morgan e Pirson (1964) estudaram o efeito da molhabilidade fracionaria no expoente de saturação de Archie. Eles trataram parte das amostras com uma solução química (*organochlorosilane*) para alterar a molhabilidade das rochas e torná-las mais molhadas por óleo. Na Figura 3.8, são mostrados os resultados obtidos durante a variação da fração da rocha que era molhada por óleo. Foram obtidos valores de n entre 2.5 para rocha 100% molhada por água e 25 para rocha 100% molhada por óleo.

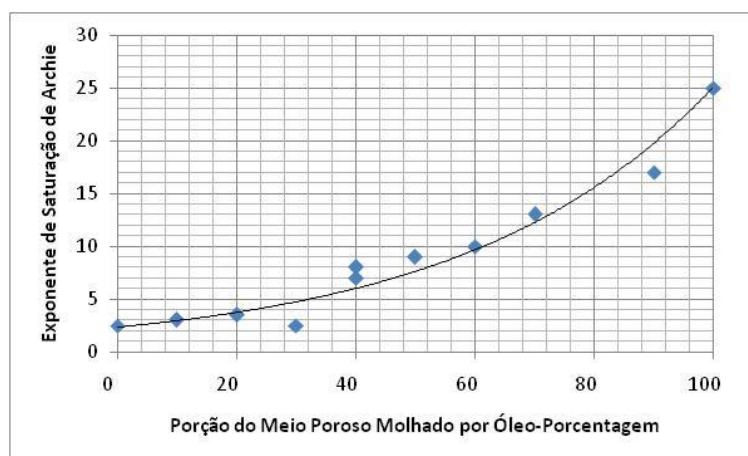


Figura 3.8 – Influência da molhabilidade fracionaria no expoente de saturação de Archie.

Adaptado de (Morgan, et al., 1964)

3.3.2. Efeito da Molhabilidade nas Curvas de Permeabilidade Relativa

A permeabilidade relativa é uma medida direta da habilidade do sistema poroso deixar um fluido escoar na presença de outros. Essa habilidade é afetada pela geometria do poro, distribuição dos fluidos, história de saturação, e consequentemente pela molhabilidade, uma vez que esta influencia na localização, escoamento, e distribuição espacial dos fluidos no meio poroso. No caso de uma rocha molhada fortemente por água e que está à saturação de água irreduzível, água é o fluido molhante e ocupará os poros pequenos, formando uma película fina sobre a superfície da rocha. O óleo que é a fase não molhante e estará localizado no centro dos poros grandes. Qualquer gota de óleo que esteja num poro pequeno será deslocada para os poros grandes devido à embebição espontânea da água sobre a superfície da rocha, diminuindo a energia do sistema (Anderson, 1987). Durante a injeção de água no sistema considerado, o deslocamento do óleo presente nos poros de maior tamanho é feito com maior facilidade. Atrás da frente de invasão da água de injeção, fica óleo imóvel isolado em poros não conectados ou bloqueado nos poros grandes, o que impede seu escoamento e o deixa para trás (Craig, 1971). Na Figura 3.9, observa-se a distribuição dos fluidos no meio poroso durante uma injeção de água para um sistema molhado por água e outro molhado por óleo.

No caso de um meio poroso molhado por óleo, a distribuição de fluidos é invertida. O óleo ocupa os poros pequenos e forma uma película sobre a superfície da rocha, enquanto a água está nos poros grandes. Um projeto de injeção de água num reservatório molhado por óleo é menos eficiente porque a água injetada forma canais de escoamento preferencial nos poros grandes, varrendo pouco os poros pequenos e deslocando pouco óleo. Na medida em que a injeção continua, a água segue estes canais de escoamento, raramente varrendo poros pequenos ou criando novos canais no sistema poroso. Assim sendo, a permeabilidade relativa à água aumenta com o aumento da saturação da água no meio poroso. A saturação de óleo residual após a injeção de água num reservatório molhado por óleo é muito maior do que num reservatório molhado por água. Este óleo residual é encontrado como óleo nos poros pequenos não varridos, como uma película de óleo sobre a superfície da rocha e como grandes bolsões de óleo trapeado e cercado por água. Além disso, a permeabilidade relativa ao óleo diminui à medida que a saturação de água aumenta. Em conclusão, a permeabilidade relativa do fluido não molhante é maior porque ele viaja pelos poros maiores que apresentam menor resistência ao seu escoamento, enquanto que o fluido molhante escoa pelos poros menores que apresentam mais restrições ao escoamento.

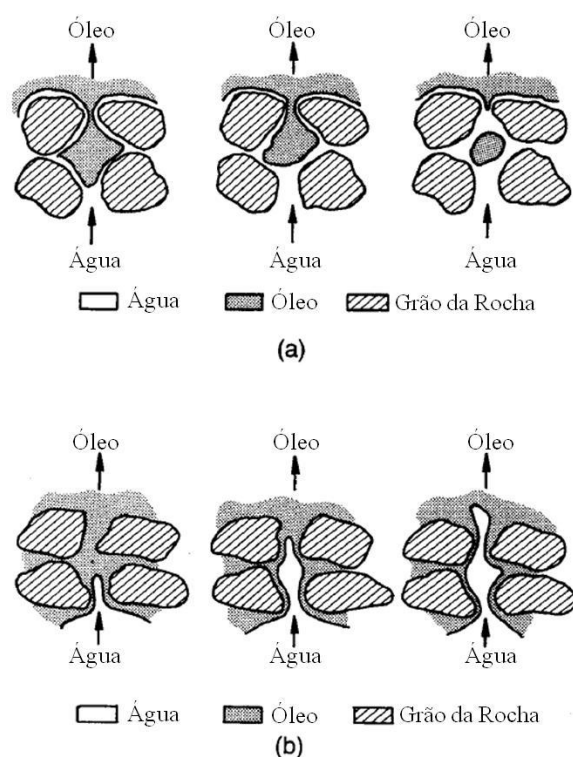


Figura 3.9 – Distribuição dos fluidos no meio poroso durante a injeção de água: (a) Sistema molhado por água. (b) Sistema molhado por óleo. Adaptado de (Anderson, 1987)

Craig (1971) apresentou diferenças entre as características da permeabilidade relativa para um reservatório molhado por óleo e por água. Estas diferenças são mostradas na Tabela 3.2. Como se mencionou antes, estas diferenças são causadas principalmente devido à distribuição dos fluidos no meio poroso, que por sua vez é controlada pela molhabilidade das rochas.

Tabela 3.2 – Classificação da molhabilidade segundo as características das curvas de permeabilidade relativa. Adaptado de (Craig, 1971)

	Molhável a Água	Molhável a Óleo
Saturação de Água Conata	Usualmente maior que 20 ou 25% do volume poroso	Geralmente menor que 15% do volume poroso. Frequentemente menor a 10%
Saturação na qual as permeabilidades relativas à água e ao óleo são iguais	Saturação de água maior que 50%	Saturação de água menor que 50%
Permeabilidade relativa à água na saturação de óleo residual	Geralmente menor que 30%	Maior que 50% e aproximando-se de 100%

Owens & Archer (1971) mostraram o efeito da molhabilidade na medição da permeabilidade relativa e seus resultados são apresentados na Figura 3.10. Esta figura mostra que a uma saturação determinada, a permeabilidade relativa à água aumenta na medida em que o sistema vira mais molhado por óleo. Simultaneamente a permeabilidade relativa ao óleo diminui, provocando uma redução na eficiência de métodos de recuperação como a injeção de água, o que concorda com o mencionado antes no comportamento da permeabilidade relativa variando-se a molhabilidade das rochas.

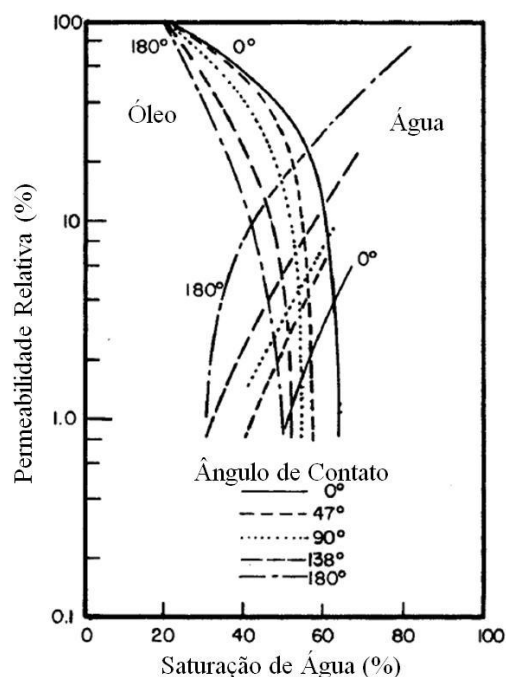


Figura 3.10 – Influência da molhabilidade nas curvas de permeabilidade relativa. Adaptado de (Owens, et al., 1971)

3.3.3. Efeito da Molhabilidade na Pressão Capilar

Há dois tipos de processos básicos de pressão capilar, a embebição e a drenagem. No processo de embebição, o fluido molhante desloca o não molhante, enquanto no processo de drenagem ocorre o contrário. Devido à existência de histerese, a curva de pressão capilar do processo de drenagem é diferente daquela do processo de embebição. Para estabilizar estas curvas de pressão capilar num processo de drenagem, a saturação da fase molhante é reduzida desde seu valor máximo até o valor irreduzível, aumentando-se a pressão desde zero até um valor

elevado e positivo. Num processo de embebição, a saturação do fluido molhante é aumentada (Anderson, 1987).

Geralmente uma curva completa de pressão capilar para um processo de embebição é composta por duas curvas diferentes. Uma primeira curva caracterizada como curva de embebição espontânea, a qual é determinada após a medição da pressão capilar de drenagem. Neste caso, a pressão capilar diminui até zero, permitindo embeber livremente. A segunda curva é a de embebição forçada, onde se diminui a pressão capilar de zero a valores significativamente negativos.

O processo de drenagem é realizado aumentando-se a pressão capilar de zero até valores positivos, reduzindo-se a saturação da fase molhante. Com esta redução, porções da fase molhante desconectam-se até que não haja mais deslocamento e a pressão capilar aumenta verticalmente. Esta saturação é denominada como saturação irreduzível da fase molhante.

Diminuindo-se a pressão capilar, ocorre a embebição espontânea do fluido molhante. Este processo será espontâneo até que o valor da pressão seja zero. Nesse ponto, não haverá mais embebição espontânea. Para forçar a entrada do fluido molhante no meio poroso, é preciso diminuir a pressão capilar até valores negativos. Este processo é conhecido como embebição forçada; e se faz necessário já que à pressão capilar zero, ainda tem óleo como uma fase continua (conectada) que pode ser produzido. Na medida em que a pressão capilar diminui para valores negativos, a saturação da fase não molhante também diminui, até atingir a saturação residual correspondente, onde não há mais continuidade hidráulica da fase não molhante.

O trabalho que cada fase (molhante e não molhante) tem que fazer para deslocar a outra fase para fora do meio poroso está relacionado com a energia livre de deslocamento e por sua vez com a molhabilidade do reservatório. Devido à mudança da energia livre, o fluido molhante tem que fazer pouco ou nenhum trabalho para embeber-se na superfície da rocha, e deslocar o fluido não molhante num processo de embebição. Num processo de drenagem, o fluido não molhante precisa realizar um trabalho maior para deslocar o fluido molhante no meio poroso.

Como será mencionado na seção de métodos de medição, estas características das curvas de pressão capilar foram usadas para calcular a molhabilidade de uma rocha. O índice do método USBM foi definido com base neste comportamento. A área embaixo das curvas de pressão

capilar representa o trabalho necessário para um fluido deslocar outro num processo de embebição ou drenagem.

No caso de reservatórios que apresentam molhabilidade forte a um fluido, a área embaixo da curva de embebição será muito menor do que a área embaixo da curva de drenagem para o mesmo sistema. No caso de reservatórios com molhabilidade neutra as duas áreas abaixo das curvas de drenagem e embebição serão idênticas e no caso de molhabilidade fracionaria, as áreas abaixo das curvas serão muito parecidas.

Uma vez mais, observa-se que a molhabilidade é um fator importante no controle da distribuição dos fluidos no meio poroso, nos processos de deslocamento e nas saturações iniciais e finais dos fluidos. Portanto, a molhabilidade influi direta e fortemente na recuperação dos hidrocarbonetos.

3.4. Métodos de Medição

Há diferentes métodos para fazer medições de molhabilidade. Embora uns sejam mais usados do que outros, existem métodos tanto quantitativos quanto qualitativos. No entanto, muitas medições de molhabilidade são imprecisas, particularmente perto de molhabilidades neutras. Seguem os diferentes métodos, as vantagens e desvantagens de cada um, bem como as limitações dos mesmos.

3.4.1. Métodos Quantitativos

Ângulo de Contato: Antes de discutir os métodos para medir o ângulo de contato, é preciso definir a tensão de adesão que é função da tensão interfacial entre os fluidos e das tensões superficiais entre a rocha e os fluidos.

A tensão de adesão é igual à diferença entre a energia superficial entre o óleo e a rocha e a energia superficial entre a água e a rocha. Esta diferença também é igual ao produto entre a tensão interfacial óleo-água e o cosseno do ângulo de contato formado pelo sistema óleo/água/rocha, medido a partir do fluido mais denso, neste caso, a água (Amyx, et al., 1960).

$$E_D = \sigma_{so} - \sigma_{sa} = \sigma \cos\theta \quad (4)$$

Este ângulo de contato varia entre zero e 180°. Uma tensão de adesão positiva significa que o fluido mais denso é o que molha a rocha, uma tensão de adesão zero quer dizer que os dois

fluidos têm afinidade pela rocha, e uma tensão de adesão negativa quer dizer que o fluido menos denso é aquele que molha. Portanto, a tensão de adesão é a primeira medida quantitativa da molhabilidade (Figura 3.11).

A tensão de adesão vai ser positiva quando a energia interfacial entre o óleo e a rocha for maior do que a energia interfacial entre a água e a rocha. Caso contrario, vai ser negativa. Analisando-se o ângulo de contato, a tensão de adesão será positiva quando o ângulo for menor do que 90°, será zero quando o ângulo for 90° e negativa quando o ângulo for maior do que 90°. Por tal razão, a medição do ângulo de contato é uma medida da molhabilidade das rochas. Para muitos autores, a medição do ângulo de contato é o melhor e mais usado método para quantificar a molhabilidade das superfícies (Craig, 1971), (Morrow, 1990).

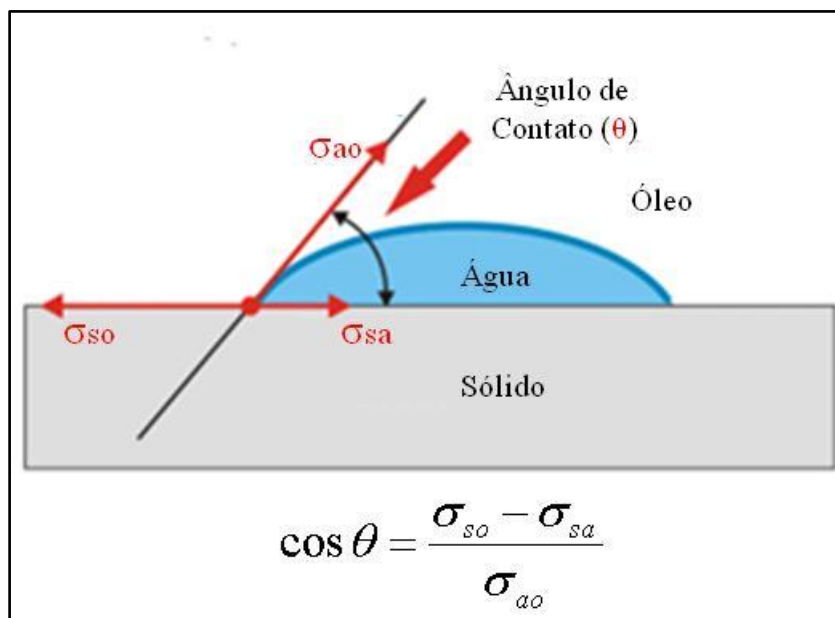


Figura 3.11 – Tensão de adesão, tensões interfaciais e ângulo de contato. Adaptado de (Craig, 1971)

O método é usado com fluidos puros e amostras artificiais, portanto não há possibilidade de alteração da molhabilidade devido a surfactantes ou outras substancias.

Dois tipos de ângulo de contato são medidos, o ângulo de contato de avanço (*Advancing contact angle*) que é obtido quando a água entra em equilíbrio com uma superfície que se encontrava previamente em contato com óleo, e o ângulo de contato de retrocesso (*Receding*

contact angle) que é obtido quando óleo entra em equilíbrio com uma superfície que se encontrava previamente em contato com água (Tiab, et al., 2004).

Existem diferentes técnicas para medir o ângulo de contato, entre elas estão o método do prato inclinado (*Tilting plate method*), o método da gota ou bolha imóvel (*Sessile drops or Bubbles method*), o método da haste vertical (*Vertical Rod Method*), o método tensiométrico (*Tensiometric Method*), o método do cilindro (*Cilindric Method*) e o método de elevação capilar (*Capillary rise method*). A técnica mais utilizada na indústria do petróleo é o método da bolha imóvel, ou sua forma modificada. Neste método, um cristal feito do material que vai ser testado é instalado numa célula de teste composta só de material inerte para prevenir contaminação. Os cristais são feitos com quartzo ou calcita para representar reservatórios areníticos ou carbonáticos, respectivamente. No entanto, a molhabilidade das argilas não pode ser medida com este método (Anderson, 1986), uma vez que elas são hidrofílicas.

A forma mais simples de medir o ângulo de contato com esta técnica é usando um Goniômetro que permite fazer a medição visualmente. Uma gota é depositada sobre o cristal que vai ser testado, e usando-se uma câmera de alta resolução, tira-se uma foto que será analisada posteriormente. O tamanho da gota pode ser aumentado gradualmente para a obtenção de um conjunto de ângulos de contato e cálculo de uma boa média desses ângulos (Figura 3.12 e Figura 3.13). Maiores informações sobre este método podem ser encontradas em Anderson (1968).

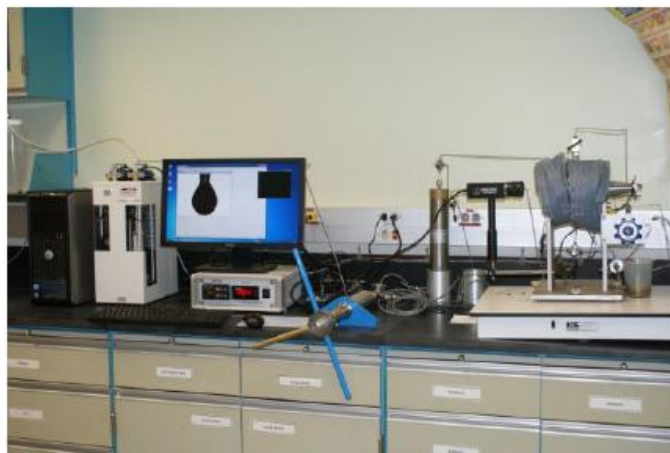


Figura 3.12 – Configuração do sistema para medidas do ângulo de contato. Adaptado de (Yousef, et al., 2011)

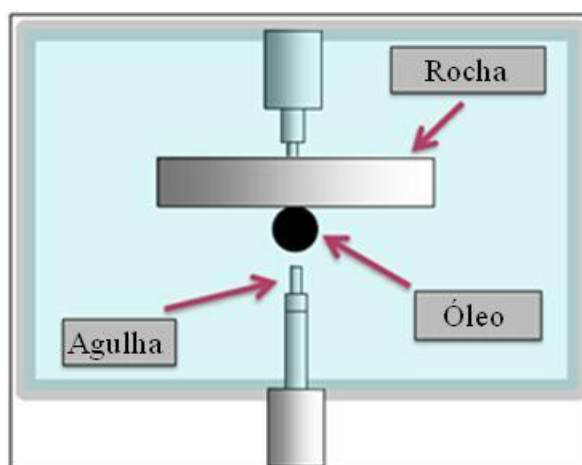


Figura 3.13 – Diagrama esquemático da câmara de ângulo de contato. Adaptado de (Yousef, et al., 2011)

Devido à presença de substâncias no óleo, capazes de modificar a molhabilidade e conhecidas como surfactantes naturais, o ângulo de contato varia com o tempo de contato até atingir um valor limite quando se alcança o equilíbrio de adsorção. Isto significa que medidas feitas no início do teste podem gerar um ângulo de contato que não representa a molhabilidade da rocha (Figura 3.14).

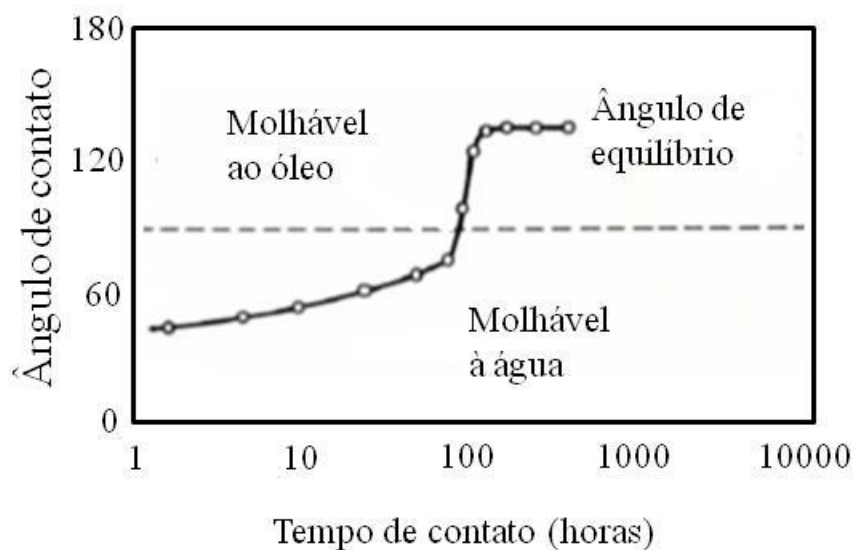


Figura 3.14 – Ângulo de contato no equilíbrio de adsorção. Adaptado de (Craig, 1971)

Outro problema na medição do ângulo de contato é a histerese. Experimentalmente tem-se observado que uma gota de líquido sobre uma superfície pode apresentar diferentes ângulos de

contato estáveis. A histerese deve-se principalmente a três fatores: a rugosidade da superfície, heterogeneidades na superfície e imobilidade superficial em escala macromolecular. Portanto, uma limitação deste método é que o mesmo não representa significativamente as condições do reservatório, já que não leva em conta a rugosidade, a heterogeneidade e a complexidade geométrica das rochas (Adamson, et al., 1997).

Método de Amott: Este método está baseado no fato de que o fluido que molha preferencialmente uma rocha vai ser embebido espontaneamente deslocando o fluido não molhante. O método de Amott combina embebição espontânea e forçada, esta última feita com centrifuga ou por deslocamento imiscível (*waterflooding*) (Ma, et al., 1999). O teste começa centrifugando-se a amostra em água até atingir a saturação de óleo residual. Depois a amostra é imersa em óleo e mede-se a quantidade de água deslocada por embebição espontânea de óleo após 20 horas de teste. Em seguida, a amostra é centrifugada em óleo até atingir a saturação de água irreduzível. Mede-se a quantidade de água deslocada por embebição forçada e prossegue-se com o processo inverso, ou seja, submerge-se a amostra em água e mede-se a quantidade de óleo deslocado pela embebição espontânea de água durante 20 horas. Depois, centrifuga-se a amostra para determinar o óleo deslocado por embebição forçada de água, até que seja atingida a saturação de óleo residual (Amott, 1959).

Embora Amott tivesse dito que o tempo de teste para embebição espontânea fosse 20 horas, o qual representa um tempo arbitrário, dependendo do tipo de amostra e de fluidos, o tempo de equilíbrio pode ser maior obtendo-se uma quantidade real de fluido embebido menor quando não se atinge esse equilíbrio, sobretudo em amostras com permeabilidade baixa (Anderson, 1986).

Os resultados são expressos por dois números. Um deles é referido como o índice de deslocamento por água, I_w , que é a razão entre o volume de óleo deslocado por embebição espontânea da água e o volume de óleo total, deslocado tanto por embebição espontânea quanto forçada de água.

$$I_w = \frac{V_{osp}}{V_{ot}} \quad (5)$$

Outro índice é o índice de deslocamento por óleo, I_o , que é a razão entre o volume de água deslocada por embebição espontânea de óleo e o volume de água total deslocado tanto por embebição espontânea quanto por embebição forçada de óleo (Morrow, 1990)

$$I_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wt}} \quad (6)$$

Amostras que apresentam valores de índice de molhabilidade à água maiores do que os valores de índice de molhabilidade a óleo são amostras molhadas preferencialmente por água. Caso contrário, serão molhadas preferencialmente por óleo. Se os índices forem mais ou menos iguais, a amostra apresenta molhabilidade neutra ou fracionaria.

Existe uma modificação do método de Amott que inclui um passo adicional na preparação da amostra. Primeiro a amostra é centrifugada imersa em água e depois é centrifugada em óleo para atingir a saturação de água irreduzível, porém o cálculo dos índices descritos acima segue o mesmo procedimento. Um novo índice, chamado de Índice de deslocamento relativo Amott-Harvey é calculado como a diferença entre os dois índices descritos no método de Amott. O valor numérico deste Índice varia entre -1 e 1, sendo -1 para amostras fortemente molhadas por óleo e 1 para amostras fortemente molhadas por água (Cuiec, 1984).

$$RDI = I_w - I_o = \frac{V_{osp}}{V_{ot}} - \frac{V_{wsp}}{V_{wt}} \quad (3)$$

O principal problema com o método de Amott e as diferentes modificações que existem é a baixa sensibilidade para caracterizar amostras com molhabilidade neutra. Quando se está testando amostras com molhabilidade neutra, nenhum dos fluidos embeberá espontaneamente na amostra e, portanto não terá a capacidade de deslocar o outro fluido (Anderson, 1986). Por outro lado, o método de Amott permite definir molhabilidades fracionarias ou mistas, já que é comum encontrar testes onde tanto a água quanto o óleo são embebidos livremente; gerando valores positivos para o índice de molhabilidade à água e ao óleo.

Método USBM (“U.S. Bureau of Mines”): Este método foi desenvolvido por Donaldson et al. (1969), e permite medir a molhabilidade média da amostra. Também é conhecido por alguns autores como método da centrifuga (Torsæter, et al., 2003). Neste método, compara-se o trabalho necessário para um fluido deslocar outro através do meio poroso. Como a água e o óleo são fluidos imiscíveis, pode-se construir um gráfico de pressão capilar contra saturação de água e a área embaixo da curva representará o trabalho realizado no deslocamento de um fluido por outro. Para construir as curvas de pressão capilar, satura-se a amostra com salmoura, sob vácuo. Depois a amostra é colocada num porta-testemunho preenchido previamente com óleo e centrifugada até que não se desloque mais salmoura (até atingir a saturação de água irreduzível).

Este processo é mostrado na Figura 3.15 como a curva I. Em seguida, a amostra é colocada num porta-testemunho cheio de salmoura e centrifugada aumentando-se gradualmente a velocidade até que seja atingida uma pressão de 10 psi. Mede-se a quantidade de óleo deslocado a cada velocidade e constrói-se a curva II de pressão capilar da Figura 3.15. Novamente a amostra é colocada num porta-testemunho cheio de óleo, e é centrifugada aumentando-se a velocidade gradualmente até uma pressão limite de 10 psi. Mede-se a quantidade de água deslocada a cada velocidade, para construir a curva III de pressão capilar da Figura 3.15. As áreas embaixo das curvas são calculadas com um planímetro (Anderson, 1986), (Donaldson, et al., 1969), (Peters, 2006).

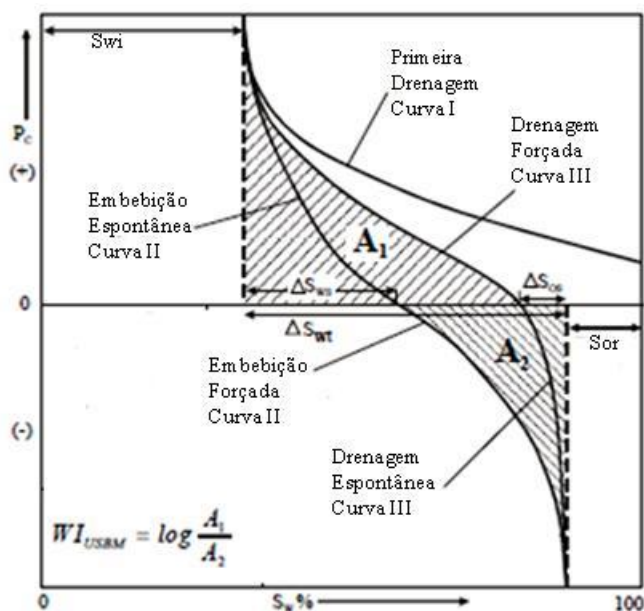


Figura 3.15 – Curvas de pressão capilar, método USBM. Adaptado de (Donaldson, et al., 1969)

A forma das curvas depende da distribuição dos fluidos no meio poroso, do tipo de rocha, 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 e, portanto a amostra vai ser molhada por água e o logaritmo da razão entre as áreas A_1 e A_2 será positivo. Caso contrario, a rocha vai ser molhada 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.

$$WI_{USBM} = \log \frac{A_1}{A_2} \quad (7)$$

Quanto maior o valor absoluto do índice de molhabilidade WI_{USBM} , maior é a preferência de um fluido aderir-se ao sólido. O valor numérico deste índice também varia entre -1 e 1. A maior vantagem deste método é a capacidade de determinar molhabilidades neutras. No entanto, ele não tem a capacidade de determinar quando um sistema tem molhabilidade fracionaria ou mista. Outra vantagem deste método é que o tempo de teste é muito menor comparado com o tempo necessário para a embebição espontânea no método de Amott (Morrow, 1990)

A Tabela 3.3 apresenta um resumo da classificação da molhabilidade para cada um dos métodos vistos aqui, assim como o valor dos índices usados para defini-la.

Tabela 3.3 – Classificação da molhabilidade segundo os diferentes métodos. Adaptado de (Anderson, 1986)

		Molhado por Água	Molhabilidade Neutra	Molhado por Óleo
Ângulo de Contato	Mínimo	0°	60–75°	105–120°
	Maximo	60–75°	105–120°	180°
Índice USBM (WI_{USBM})		~1	~0	~-1
Índice de Amott	Razão Deslocamento por Água	Positivo	Zero	Zero
	Razão Deslocamento por Óleo	Zero	Zero	Positivo
Índice Amott-Harvey		0.3 – 1	-0.3 – 0.3	-1 – -0.3

3.4.2. Métodos Qualitativos

Método de Embebição Espontânea: É o método qualitativo mais usado para se obter a molhabilidade de uma amostra, devido à facilidade de realização e à simplicidade do equipamento. Mede-se a taxa de embebição de um fluido no meio poroso. Esta taxa de incremento da saturação da fase molhante depende da tensão interfacial, das viscosidades das fases, da geometria da amostra, da complexidade do meio poroso, que conseqüentemente, afetam a molhabilidade.

O procedimento consiste em submergir em salmoura uma amostra que se encontra na saturação de água irreduzível debaixo de um cilindro graduado e medir a vazão e a quantidade de óleo deslocado pela embebição da água (Bobek, et al., 1957). A Figura 3.16 mostra o equipamento usado.

A amostra será fortemente molhável à água se a taxa de embebição e o volume de água embebido forem altos. Na medida em que estes dois valores diminuem, a molhabilidade à água também diminui. Caso não exista embebição de água, a amostra pode ser molhável pelo óleo ou apresentar molhabilidade neutra. Este mesmo procedimento pode ser feito para medir a taxa de embebição do óleo numa amostra na saturação residual de óleo. Se a amostra embeber tanto óleo, quanto água, ela apresenta molhabilidade fracionária ou mista.

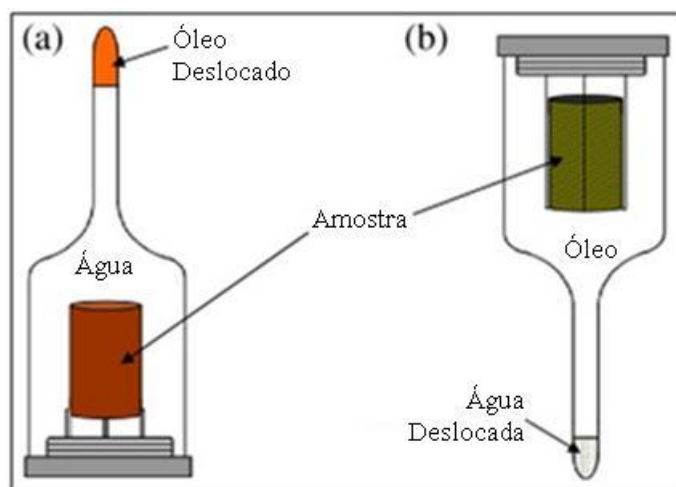


Figura 3.16 – Células de embebição espontânea. Adaptado de (Shabani Afrapoli, et al., 2009)

A principal desvantagem deste método é a influência de outras propriedades como permeabilidade relativa, viscosidade dos fluidos, saturação inicial e final de fluidos no meio poroso, tensão interfacial e estrutura dos poros, taxa com que os fluidos embebem na rocha. A influência destas variáveis pode ser reduzida (normalizada) comparando-se a vazão de embebição obtida com uma vazão de referência. Denekas et al. (1959) definiram a mudança da molhabilidade em termos de uma “vazão de embebição relativa” como:

$$R = \frac{m}{m_r} \quad (8)$$

Onde, R é a “taxa de embebição relativa”, m é a taxa de embebição inicial imediatamente após a amostra ser submergida, e m_r é a taxa de embebição inicial de uma amostra limpa fortemente molhada por água (taxa de referencia). A principal desvantagem deste método é sua insensibilidade em rochas com molhabilidade neutra.

Método das Permeabilidades Relativas: Este método está baseado no comportamento das curvas de permeabilidade relativa à água e ao óleo. Na Tabela 3.2 e Figura 3.17 são mostradas as características das curvas de permeabilidade relativa para rochas que são molhadas por óleo e por água segundo Craig (1971).

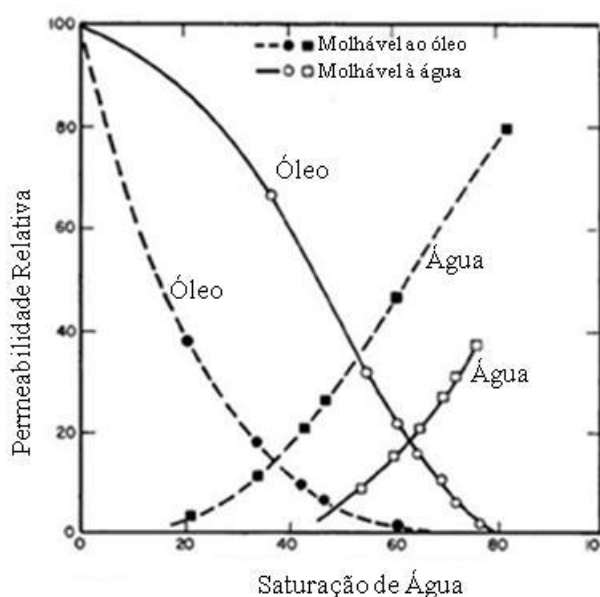


Figura 3.17 – Molhabilidade das rochas segundo as características das curvas de permeabilidade relativa. Adaptado de (Al Sayari, 2009)

Este método se reduz à construção de curvas experimentais de permeabilidade relativa e à análise das mesmas. A principal desvantagem deste método é que não se pode diferenciar uma rocha com molhabilidade neutra, fracionaria ou mista, já que as curvas podem apresentar características dos dois tipos de molhabilidade.

Método do Capilarímetro: Este método foi desenvolvido por Dunning e Johansen (1958) e mede a tensão de adesão em um tubo capilar. A configuração do equipamento é mostrada na Figura 3.18. O extremo superior do tubo capilar está conectado a uma coluna de óleo enquanto o extremo inferior está conectado a uma coluna de água. A altura da interface óleo-água pode subir

ou descer trocando-se a carga hidrostática até que as forças capilares sejam iguais à força gravitacional. Isto é:

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = g(\rho_o h_o - \rho_w h_w) \quad (9)$$

A tensão de adesão ou energia de deslocamento, como foi chamada por Dunning e Johansen (1958), é igual a:

$$E_D = \sigma \cos \theta = \frac{r g}{2} (\rho_o h_o - \rho_w h_w) \quad (10)$$

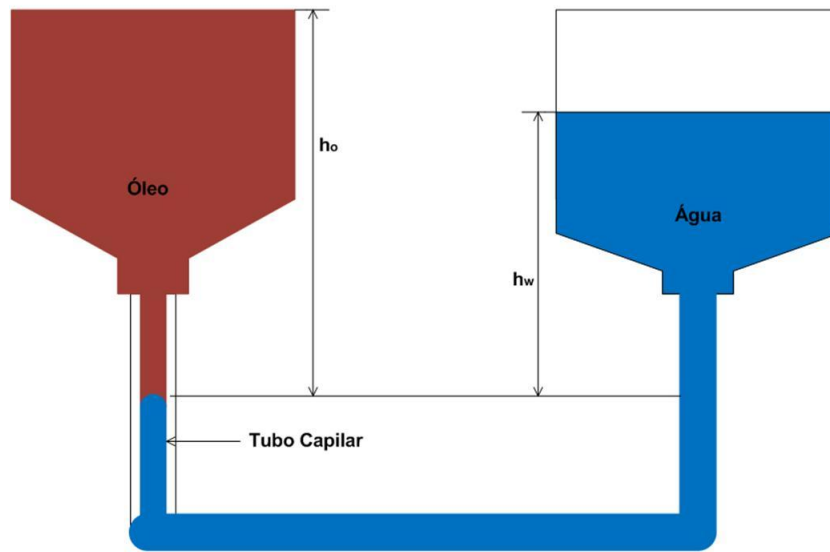


Figura 3.18 – Capilarímetro para a medição da tensão de adesão. Adaptado de (Anderson, 1986)

Quando a energia de deslocamento é positiva, a pressão na fase óleo é maior do que a pressão na fase água, o ângulo de contato é menor do que 90° e a rocha é molhada por água. Quando a energia de deslocamento é negativa, a pressão na fase óleo é menor do que a pressão na fase água, o ângulo de contato é maior do que 90° e a rocha é molhada por óleo. Quando as pressões são próximas ou iguais, o ângulo de contato é igual ou próximo a zero e a rocha apresenta molhabilidade neutra ou fracionária.

Este equipamento também pode ser usado para determinar o ângulo de contato de avanço movendo-se a interface óleo-água para uma região no capilar coberta com óleo. Analogamente, movendo-se a interface para uma superfície coberta com água, pode-se medir o ângulo de retrocesso.

3.5. Fatores que Afetam a Molhabilidade Original do Reservatório

Durante muito tempo acreditou-se que todos os reservatórios de petróleo eram molhados por água, porque a maioria das rochas sedimentares limpas eram fortemente molhadas por água e também porque os sedimentos foram depositados em ambientes aquosos e, portanto o primeiro fluido a estar em contato com o reservatório foi a água e isso ocorreu antes da migração dos hidrocarbonetos (Anderson, 1986).

Alguns pesquisadores realizaram estudos para comparar a molhabilidade de diferentes reservatórios. Neste item serão compilados e comparados alguns dos trabalhos já apresentados no capítulo de Revisão Bibliográfica, mas agora enfatizando-se os fatores que afetam a molhabilidade original do reservatório.

O primeiro a observar a existência de reservatórios molhados por óleo foi Nutting (1934) quando tentou remover frações pesadas de hidrocarbonetos adsorvidas em superfícies de quartzo.

Posteriormente Treiber et al. (1972) estudaram testemunhos de 30 reservatórios areníticos e 25 reservatórios carbonáticos, como foi mencionado no capítulo de Revisão Bibliográfica, demonstrando a existência de reservatórios de petróleo com molhabilidade preferencial ao óleo. Na Tabela 3.4 apresenta-se um resumo destes resultados.

É importante ressaltar que a classificação dos tipos de molhabilidade depende dos limites definidos de ângulo de contato. Isto foi percebido por Morrow (1976), que classificou os resultados obtidos por Treiber et al. com outra variação nos limites de cada tipo de molhabilidade obtendo uma distribuição mais uniforme (Tabela 3.5). Ele obteve que 27% dos reservatórios eram molhados por óleo, 47% tinham molhabilidade neutra e 26% eram molhados por água. Portanto, a classificação da molhabilidade de um reservatório depende muito dos limites de cada tipo de molhabilidade os quais são definidos por cada pesquisador (Cuiec, 1984).

Em um estudo mais recente, Chilingar e Yen (1983) concluíram que a molhabilidade da maioria dos reservatórios de rochas carbonáticas variava de neutra a fortemente molhada por óleo após medir a molhabilidade de 161 amostras de carbonatos provenientes de diversos reservatórios ao redor do mundo.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos por Trieber et al. (1972) no estudo da molhabilidade de reservatórios de petróleo. Adaptado de (Treiber, et al., 1972)

	Ângulo de contato (graus)	Reservatórios Areníticos	Reservatórios Carbonáticos	Total
Molhados por Água	0 – 75	13	2	15
Molhabilidade Intermediária	75 – 105	2	1	3
Molhados por Óleo	105 – 180	15	22	37
Total		30	25	55

Outro estudo realizado por Cuiec (1984) mediu o índice de molhabilidade de 22 reservatórios, encontrando que os reservatórios carbonáticos apresentam certa preferência a serem molhados por óleo. Os resultados são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Comparação dos resultados obtidos nos estudos mais relevantes sobre a molhabilidade de reservatórios de petróleo. Adaptado de (Cuiec, 1984)

	Escala de Molhabilidade	Fortemente Molhados por Óleo		Molhabilidade Neutra			Fortemente Molhados por Água
(Treiber, et al., 1972)	Valor de Ângulo de Contato	180–		105 – 75			–0
	R. Areníticos	15		2			13
	R. Carbonáticos	21		2			2
	Total	36		4			15
De (Treiber, et al., 1972) por (Morrow, 1976)	Valor de Ângulo de Contato	180–		133 – 66			–0
	R. Areníticos	8		10			12
	R. Carbonáticos	7		16			2
	Total	15		26			14
(Chilingar, et al., 1983)	Valor do Ângulo de Contato	180–	160–	100 – 80			–0
	Amostras de Carbonatos (161 Amostras)	15%	65%	12%			8%
(Cuiec, 1984)	Índice de Amott	-1 – -0.3		-0.3 a -0.1	-0.1 a 0.1	0.1 a 0.3	0.3 – 1
	R. Areníticos	0		2	0	0	5
	R. Carbonáticos	6		3	1	1	1
	Total	6		5	1	1	6
		31.5%		37%			31.5 %

Para explicar a existência de formações que apresentam molhabilidade neutra ou são molhadas por óleo, pensou-se em mecanismos de alteração da molhabilidade (Cuiec, 1984). Assim, essa molhabilidade forte à água, que os reservatórios apresentam inicialmente, pode ser alterada por quatro tipos principais de interação entre os fluidos e a superfície sólida do meio poroso. Eles são (Buckley, et al., 1998) (Buckley, 1996):

- a. Interações polares que predominam na ausência de uma película de água entre o óleo e o sólido.
- b. Precipitação de asfaltenos, dependendo principalmente da solubilidade deles no óleo.
- c. Interações ácido-base que controlam a carga da superfície porosa.
- d. Ligações atômicas ou interações específicas entre a superfície carregada e íons com alta valência.

3.5.1. Componentes de Superfície Ativa (Polares) no Óleo

O primeiro mecanismo de alteração se deve à adsorção de componentes polares presentes principalmente nas frações pesadas do óleo, tais como resinas e asfaltenos (Brown, et al., 1956) (Cuiec, 1984). Estes componentes apresentam tanto uma terminação polar quanto uma terminação hidrocarbônica. A superfície da rocha vai adsorver a terminação polar deixando a outra terminação disponível e, portanto gerando uma superfície com maior afinidade ao óleo. A polaridade dos óleos está associada com a presença de grupos funcionais de nitrogênio, enxofre ou oxigênio. Quanto maior a polaridade de uma substância, maior vai ser a sua afinidade de ser absorvida num sólido. Denekas et al. (1959) estudaram a taxa de embebição de vários solventes com diferentes polaridades com o objetivo de determinar sua influência na molhabilidade. O experimento consistiu em lavar com estas soluções uma superfície sólida (coluna) que havia estado em contato com óleo cru e depois lavá-la com heptano. Todo o material que tivesse menor polaridade do que o solvente que estava sendo injetado seria removido da superfície. A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos nestes experimentos, começando com benzeno que é relativamente não polar até acetona que é polar.

Tabela 3.6 – Embebição de diferentes solventes para determinar a influência de componentes polares na molhabilidade das rochas. Adaptado de (Denekas, et al., 1959)

Solvente	Quantidade Removida (Porcentagem em Peso do Material Total)	Taxa de Embebição Relativa
Lavagem com Heptano	98.92	-
Benzeno	0.69	0.1
Clorofórmio	0.20	10.4
Metanol	0.13	18.7
Metanol e Piridina	0.03	21.1
Acetona	0.03	15.5

Eles também analisaram a influencia de frações de óleo com diferentes pontos de bolha obtidos mediante destilação, e encontraram que só as frações pesadas conseguem alterar a molhabilidade. Isto porque estes surfactantes naturais presentes no óleo são compostos por substâncias de diferentes pesos moleculares. A Figura 3.19 apresenta estes resultados.

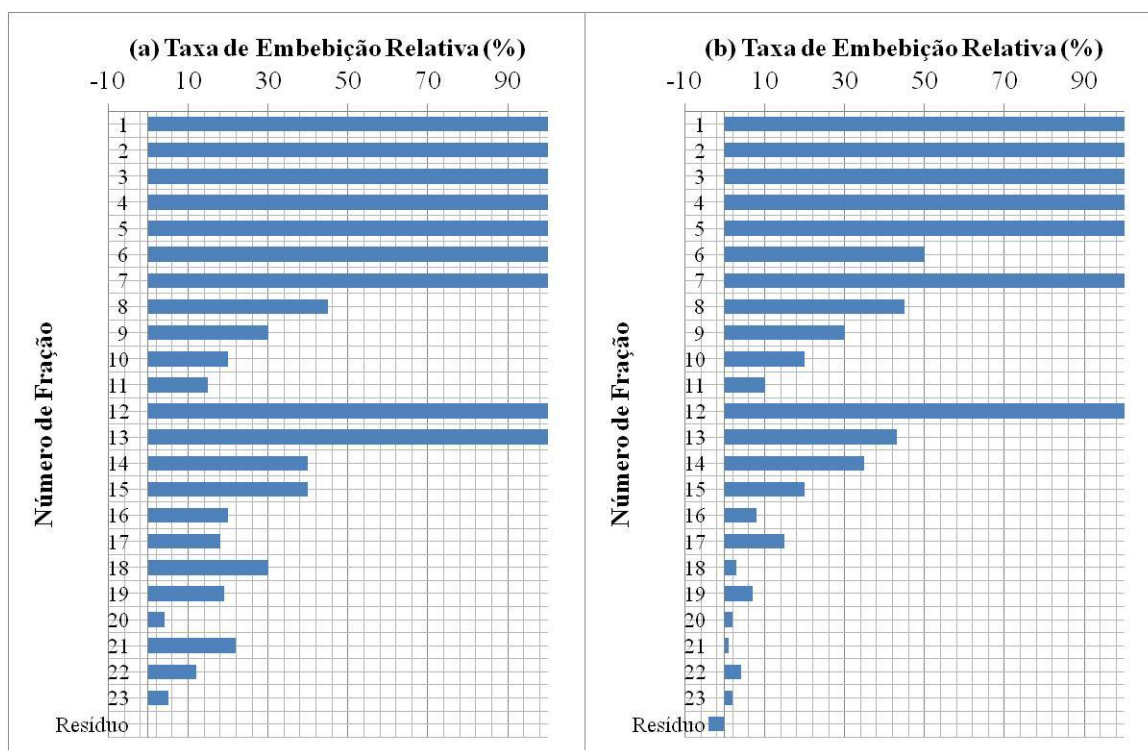


Figura 3.19 – Influência das frações destiladas do petróleo na molhabilidade. (a) Calcário (b) Arenito. Adaptado de (Denekas, et al., 1959)

Por outro lado, Cuiec (1984) destilou um óleo em seis frações e analisou a influencia de cada uma das frações na molhabilidade de um arenito e de uma ilita com relação ao óleo original. Os resultados são mostrados na Figura 3.20. Chama a atenção ao fato de que nos dois experimentos o maior efeito na alteração da molhabilidade ocorreu com as frações mais pesadas do óleo destilado. Em conclusão encontrou-se que produtos destilados a temperaturas menores do que 350°C, bem como, produtos contendo 25 átomos de carbono e pesos moleculares entre 300 e 350 não influenciam nas propriedades da superfície sólida do meio poroso.

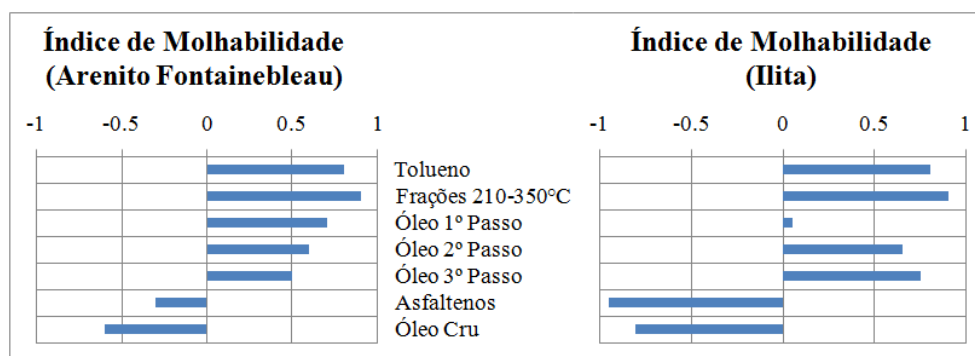


Figura 3.20 – Índice de molhabilidade de diferentes frações de petróleo. Adaptado de (Cuiec, 1984)

3.5.2. Precipitação de Asfalteno

Os estudos realizados por Cuiec (1984) e Denekas et al. (1959) mostraram que a presença de asfaltenos no óleo é um dos fatores responsáveis pela alteração da molhabilidade original dos reservatórios. Portanto, a falta de habilidade do óleo para manter em solução seu conteúdo de asfaltenos facilita a alteração da molhabilidade (Buckley, et al., 1998).

Cuiec (1984) analisou a adsorção de asfaltenos, resinas e aromáticos num arenito argiloso com 7% de ilita na ausência de água residual. Ele encontrou que as frações destiladas a temperaturas menores do que 210°C não eram absorvidas pela rocha. Entretanto, 95% do conteúdo de asfaleno no óleo original junto com 15% de resina e 13% de aromáticos foram adsorvidos pela rocha, vide Tabela 3.7. Comparando estes resultados, conclui-se que os tipos de óleos com maior efeito na alteração da molhabilidade são aqueles que apresentam conteúdo de asfaltenos. Porem, uma solubilidade baixa deles no óleo vai acentuar a alteração da molhabilidade no meio poroso.

Embora os experimentos tenham mostrado que estes surfactantes naturais presentes no óleo são suficientemente solúveis na água para serem adsorvidos pela rocha, estudos que comparam a adsorção de asfalto na presença e na ausência de água mostraram que uma película de água é capaz de reduzir, mas não inibir completamente a adsorção de asfalto (Anderson, 1986).

Tabela 3.7 – Adsorção dos diferentes componentes do petróleo. Adaptado de (Cuiec, 1984)

	Destilado (<210°C) + Hidrocar. Saturados	Hidrocar. Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	TAN (mg KOH/g)	TBN (mg KOH/gm)
Óleo Original (% Peso)	42.1	23	32.3	2.6	4.25	3.9
Óleo depois do contato com a rocha (% Peso)	42.1	20.1	27.5	0.15	3.05	3.25
% Fixo sobre a rocha	0	13	15	95	28.2	16.7
Retenção (mg/g)	0	2.8	4.6	2.3		

3.5.3. Interações Ácido-Base entre os Fluidos e a Rocha

Como já se discutiu os reservatórios inicialmente estavam cheios de água que foi deslocada pelo óleo após o processo de migração. A distribuição final dos fluidos no reservatório está influenciada pela presença inicial da água e, portanto, pelas interações que ocorreram durante o processo de redistribuição dos fluidos no reservatório. Por outro lado, o petróleo contém componentes ativos que influenciam na alteração da molhabilidade, embora esses componentes sejam de alto peso molecular, com polaridade mínima, com solubilidade limitada no óleo e pouco solúveis em água, é possível que sejam adsorvidos na interface água-óleo que é a responsável pelas interações entre os fluidos e a rocha (Buckley, 1996).

Na presença de água, tanto a interface do óleo quanto do sólido são carregadas ionicamente. Os grupos funcionais polares que fazem parte da fase oléica e da fase sólida podem se comportar como ácidos doando um próton e carregando-se negativamente; ou como bases ganhando um próton e carregando-se positivamente, fazendo com que as superfícies prefiram adsorver compostos de polaridade oposta (acidez) (Buckley, et al., 1998).

Quando são removidos os efeitos químicos da água, quer dizer pH neutro, a sílica tende a adsorver substâncias orgânicas básicas enquanto os carbonatos adsorvem substâncias orgânicas

ácidas. Isto porque a sílica fica carregada positivamente enquanto os carbonatos ficam carregados negativamente na presença de uma salmoura com pH neutro (Anderson, 1986). Portanto, a molhabilidade de uma rocha siliciclástica será mais afetada por substâncias básicas e uma rocha carbonática será mais afetada por substâncias ácidas. Os componentes ácidos que são adsorvidos e alteram a molhabilidade em rochas carbonáticas são o ácido naftênico e ácidos carboxílicos incluindo ácido caprílico (octanóico), palmítico (hexadecanóico), esteárico (octadecanóico) e oléico (cis-9-octadecanóico). Os componentes básicos que são adsorvidos e afetam a molhabilidade das superfícies de sílica ácidas incluem isoquinolina e octadecilamina.

Denekas et al. (1959) separaram os componentes ácidos e básicos de um óleo e os testaram em amostras limpas e secas. Eles encontraram que a molhabilidade do arenito foi alterada tanto pelos compostos ácidos quanto pelos básicos, enquanto a calcita foi mais sensível aos compostos básicos. Isto se deve principalmente a dois fatores, um deles já discutido que é a adsorção de componentes polares. O outro fator é o pH e a salinidade da salmoura devido aos efeitos nas cargas iônicas tanto na fase sólida quanto na líquida.

3.5.4. Química da Salmoura

Tanto a salinidade quanto o pH da água da formação e da água de injeção são importantes na caracterização da molhabilidade devido a sua influência nas cargas iônicas superficiais e interfaciais no sistema óleo/água/rocha. O pH também afeta a ionização da superfície ativa dos ácidos e bases orgânicas do óleo (Strassner, 1968). Na presença de águas com pH baixos, as superfícies da calcita e da sílica são positivamente carregadas. Essas superfícies carregam-se negativamente quando o pH aumenta de 2 a 3.7 e de 8 a 9.5 respectivamente.

Hoeiland et al. (2001) realizaram ensaios em amostras de sílica com frações de ácidos naftênicos diluídas em tolueno. Mediram o ângulo de contato e a tensão interfacial para cada uma das soluções a diferentes pH em equilíbrio com uma fase aquosa 0.5M de NaCl. Os resultados obtidos para um dos ensaios é mostrado na Figura 3.21. Ângulos de contato pequenos foram detectados a baixos e a altos valores de pH, enquanto um valor máximo de ângulo de contato foi encontrado para um pH de 5. Deste trabalho, concluiu-se que na presença só de ácidos, o efeito na molhabilidade é devida ao tipo de ácido e não à concentração de hidrogênio na solução. Por outra parte, um aumento na concentração de sal na água aumenta o ângulo de contato.

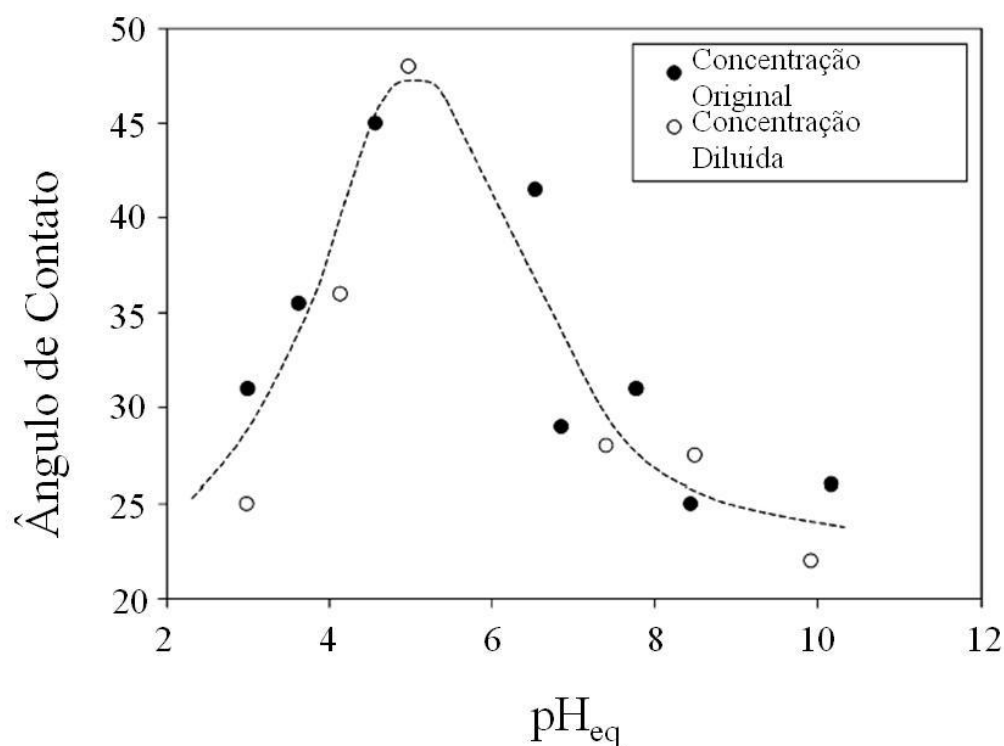


Figura 3.21 – Ângulo de contato para frações de óleo como função do pH. Adaptado de (Hoeiland, et al., 2001)

Diferentes autores têm estudado o efeito dos íons de potencial determinante (“potential determining ions”) na recuperação de petróleo. Austad et al. (2008) iniciaram o estudo da eficiência da injeção de água de mar em reservatórios carbonáticos do Mar do Norte em 1990. Estes trabalhos sugeriram que a água de mar interage com o *chalk* a altas temperaturas (Austad, et al., 2008). Em outro estudo, Zhang et al. (2006) realizaram uma serie de testes de embebição em amostras preparadas com um óleo de alto Número Ácido (2.07 g KOH/g óleo) e com saturação de água irreduzível igual a 22%, para estudar a interação entre diferentes íons de potencial determinante (Ca^{+2} , Mg^{+2} e SO_4^{2-}) presentes na água de mar. Os fluidos de embebição foram soluções a diferentes concentrações de íon Sulfato (SW0 x iS que significa água de mar com i vezes a concentração original de SO_4^{2-}) (Figura 3.22).

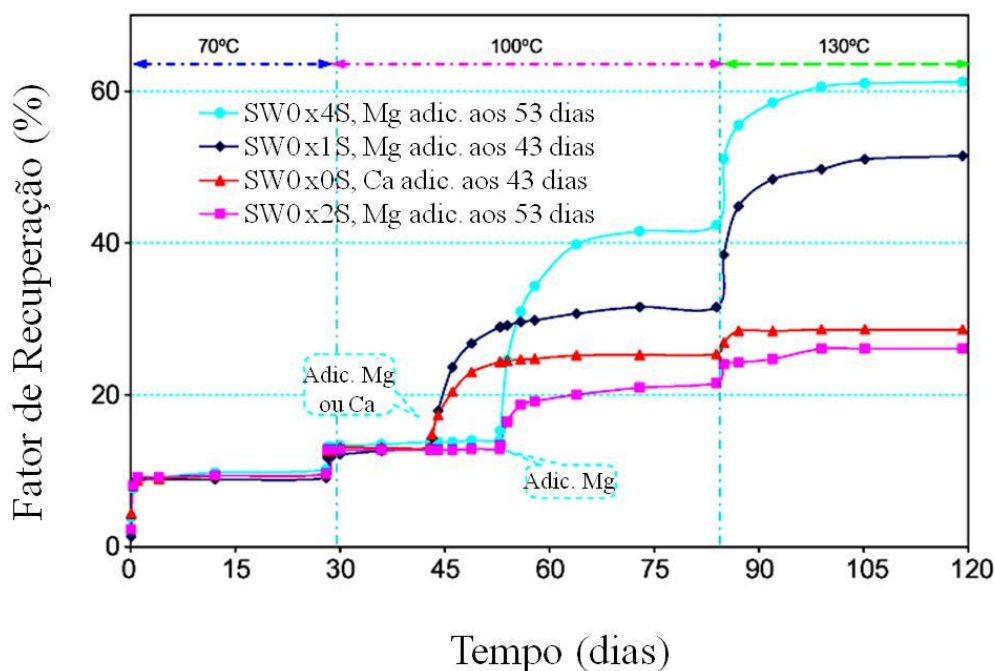


Figura 3.22 – Influência da temperatura e da concentração de íons de potencial determinante na embebição espontânea de água em *chalk*. Adaptado de (Zhang, et al., 2006)

Os fatos experimentais obtidos por este trabalho são:

- A adsorção de SO_4^{2-} na superfície do *chalk* aumenta com o aumento da temperatura
- Co-adsorção de Ca^{2+} na superfície do *chalk* aumenta com o aumento da adsorção de SO_4^{2-}
- O Mg^{2+} adsorve menos fortemente do que o Ca^{2+} na superfície do *chalk* a baixas temperaturas
- À alta temperatura, o Mg^{2+} substitui o Ca^{2+} na superfície do *chalk* e o grau de substituição aumenta com o aumento da temperatura.
- O Mg^{2+} e o SO_4^{2-} formam um par iônico em solução aquosa e essa associação aumenta com o aumento da temperatura. A adsorção do SO_4^{2-} na superfície pode aumentar a concentração de Mg^{2+} perto da superfície sólida
- A embebição espontânea da água em *chalk* debilmente molhados por água aumenta com o aumento da concentração dos íons de potencial determinante, Ca^{+2} , Mg^{+2} e SO_4^{2-}

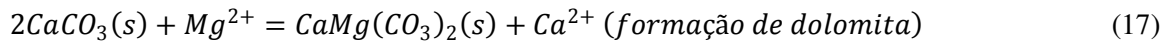
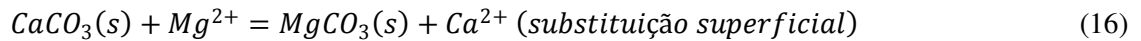
- Nem o Ca^{+2} ou o Mg^{+2} aumentarão a embebição espontânea da água sem a presença do SO_4^{2-} , e este último não melhora a embebição na ausência dos dois primeiros
- O Ca^{+2} é capaz de modificar a molhabilidade da rocha a altas e a baixas temperaturas, no entanto o Mg^{+2} só consegue a altas temperaturas

Fluidos de injeção, tais como água de mar ou misturas com a água de produção, não se encontram em equilíbrio com a água da formação e, portanto pode ocorrer intercâmbio de componentes na forma de dissolução, substituição e precipitação. Estes tipos de reação são bastante sensíveis à concentração iônica e a mudanças na temperatura (Punternvold, et al., 2008). Um resumo das reações que podem ocorrer no sistema óleo/água/rocha é:

Reações de Dissolução do *Chalk*:



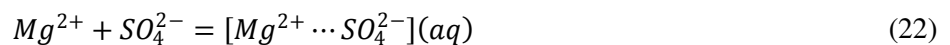
Reações de Substituição:



Reações de Precipitação:



Formação do Par Iônico:



Zhang et al. (2006) propuseram um modelo para a alteração da molhabilidade de rochas *chalk* devido à injeção de água de mar. O modelo sugere que o íon sulfato (SO_4^{2-}) presente na água de mar atua como um catalisador aumentando a adsorção de íons de cálcio (Ca^{2+}) na superfície do *chalk*, que por sua vez reage com os grupos carboxílicos presentes na superfície rochosa. Por último, a adsorção do íon magnésio (Mg^{2+}) desloca o cálcio da superfície, tornando a rocha menos molhável ao óleo (Strand, et al., 2005) (Zhang, et al., 2006). Dois trabalhos posteriores demonstraram que a injeção de água de mar em reservatórios calcários (*limestone*) como método de recuperação avançada também é eficiente, mas seu potencial é provavelmente menor do que em reservatórios de *chalk* (Strand, et al., 2008) (RezaeiDuoust, et al., 2009). (Figura 3.23).

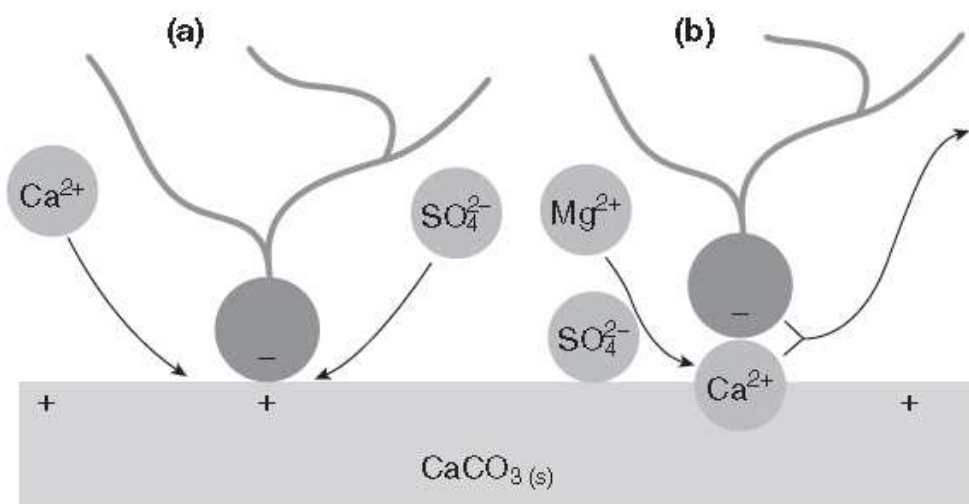


Figura 3.23 – Modelo de alteração da molhabilidade pela injeção de água de mar contendo Ca^{+2} , Mg^{+2} e SO_4^{2-} . Adaptado de (Zhang, et al., 2006)

4. METODOLOGIA E APLICAÇÕES

Neste capítulo são abordados detalhadamente os materiais e os protocolos de testes utilizados na realização do trabalho experimental desta pesquisa.

4.1. Materiais e Bancada Experimental

4.1.1. Amostras de Rocha Utilizadas

Foram usadas 29 amostras de coquinas provenientes do Membro Morro do Chaves, Formação Coqueiro Seco, Bacia de Sergipe – Alagoas (Pedreira Atol situada na cidade de São Miguel dos Campos – AL), afloramentos equivalentes à formação Lagoa Feia, Bacia de Campos no Brasil e à formação Toca, Bacia do Congo na Angola (deposição do mesmo tipo de sedimento e cuja ocorrência refere-se ao mesmo intervalo de tempo, Aptiano). Das 29 amostras, 15 foram usadas para caracterizar a molhabilidade do bloco e 14 para determinar a influência da salinidade nesta propriedade petrofísica.

Estas formações constituem-se em importantes intervalos produtores de petróleo em rochas carbonáticas formadas por coquinas (Nogueira, et al., 2003). Este tipo de rocha sedimentar de origem bioquímica, composta principalmente por CaCO_3 , pertence às rochas calcárias compostas de agregados não consolidados, mal a moderadamente cimentados, que têm sido classificadas mecanicamente por elementos naturais, tais como energia das ondas do mar.

As amostras utilizadas neste trabalho são apresentadas na Figura 4.1.

Após o corte, as amostras foram secadas numa estufa Fanem 315 SE para retirar toda a água contida no interior do meio poroso. O Processo de secagem foi feito a 100°C e durante 48 horas. As amostras secas foram pesadas em uma balança semi analítica Marte A 1000 e foram medidos o comprimento e o diâmetro com um paquímetro Mitutoyo para calcular as áreas transversais e os volumes das amostras respectivas.

Posteriormente foi medida a porosidade usando um porosímetro a gás (Core Laboratories – Gas Porosimeter) calibrado a 100 psi, que usa a Lei de Boyle para determinar o volume de

sólidos de uma amostra. Primeiro foi feita uma medida do volume ocupado pelo gás nitrogênio (N_2) no porta-testemunho com diâmetro de uma polegada e meia. Depois cada uma das amostras foi introduzida no porta-testemunho e o volume de vazios preenchido pelo nitrogênio foi medido. Descontando-se este último volume, do volume inicial do porta testemunho vazio, obtém-se o volume de sólidos que compõem a rocha. Assim sendo, o volume de poros é a diferença entre o volume total da amostra e o volume de sólidos obtido com as medidas do porosímetro. Por fim, a porosidade é dada pela razão entre o volume poroso e o volume total da amostra (Amyx, et al., 1960).



Figura 4.1 – Amostras usadas na realização da parte experimental desta pesquisa.

A medida da permeabilidade absoluta foi feita em um permeabilímetro a gás (Core Laboratories – Gas Permeameter) a partir da leitura de três parâmetros sendo: c a altura da coluna de mercúrio, h_w a altura da coluna de água e Q a vazão constante de injeção do gás. Usando-se uma relação adaptada da lei de Darcy, de acordo com o manual fornecido pelo fabricante, obtém-se a permeabilidade absoluta medida com gás (k_g):

$$k_g = \frac{cQh_wL}{200A} \quad (23)$$

4.1.2. Fluidos

Como fase aquosa usou-se uma solução de NaCl e água destilada variando-se a concentração do sal de 10000 ppm até 140000 ppm. Segundo o *U.S. Geological Survey*, a água pode ser classificada como água pouco salgada com a salinidade variando entre 1000 a 3000 ppm

e que corresponde à água de lagoas, lagos, córregos e rios; água moderadamente salgada com salinidade variando entre 3000 e 10000 ppm e que corresponde à água de estuários, manguezais, lagos e mares de água salobra como o Mar Báltico; e água muito salgada com salinidade entre 10000 e 35000 ppm e que corresponde a água de mar da maioria dos oceanos. No entanto, existem mares com salinidade de até 340000 ppm (Mar de Aral, Ásia Central) (Alotaibi, et al., 2009). Por outra parte, a água dos aquíferos varia de água doce a água com salinidade de até 300000 ppm. Para caracterizar a molhabilidade deste tipo de rocha de afloramento, usou-se uma solução aquosa de 80000 ppm. Para determinar a influência da concentração de sal na molhabilidade foram usadas soluções aquosas com diferentes concentrações, variando-se de 10000 até 140000 ppm. Todas as soluções aquosas foram desareadas por cinco minutos usando-se uma bomba de vácuo.

Como fase oléica usou-se óleo mineral EMCA. A densidade do óleo foi medida com um densímetro de vidro a 23°C e à pressão atmosférica. Foi levantada uma curva de viscosidade do óleo com temperatura usando-se um reômetro Haake Mars para temperaturas entre 15 e 35°C (Figura 4.2).

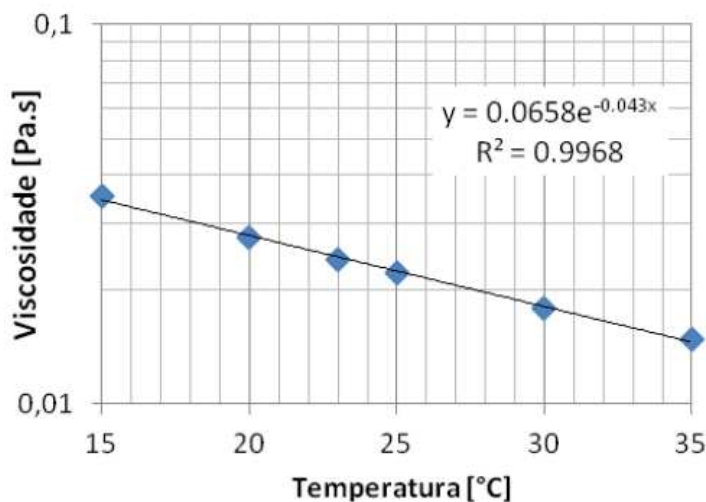


Figura 4.2 – Viscosidade do óleo mineral EMCA

4.1.3. Bancada Experimental

Para o teste de embebição espontânea foram usados tubos de Amott, ou seja, tubos de vidro com uma terminação graduada de diâmetro menor, para armazenar os fluidos deslocados pela embebição espontânea (Figura 4.3).

Para o teste de deslocamento forçado, foi usada uma fonte de pressão (linha de ar comprimido), um conjunto de válvula e manômetro para garantir pressão constante e medir seu valor, uma garrafa de aço para armazenar o fluido de injeção, um porta-testemunho tipo Hassler, uma válvula na saída do porta-testemunho e provetas. O aparato experimental é mostrado na Figura 4.4



Figura 4.3 – Tubos de Amott para embebição espontânea (Direita: embebição de água. Esquerda: embebição de óleo)

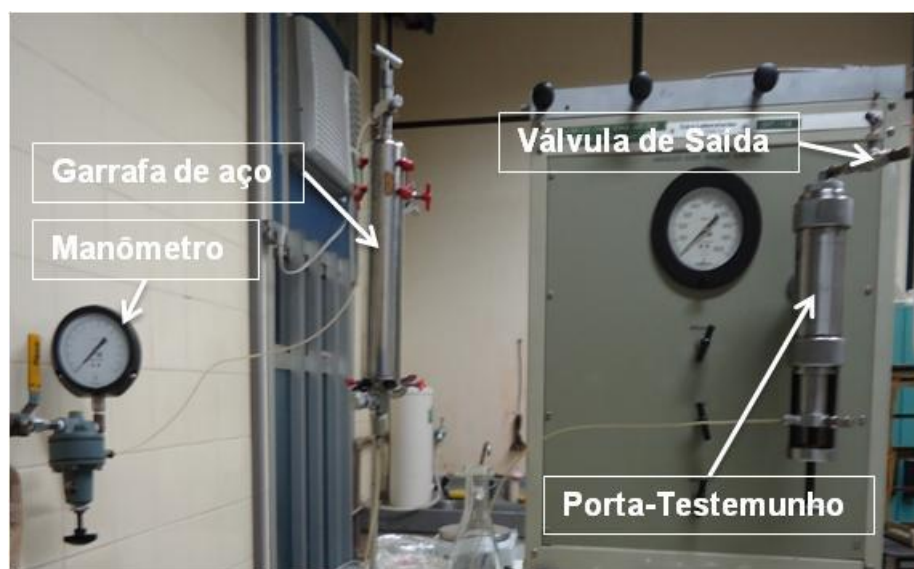


Figura 4.4 – Aparato experimental para deslocamento forçado

4.2. Protocolo de Testes

4.2.1. Determinação da Molhabilidade pelo Método de Amott

Para determinar a molhabilidade das 29 amostras de coquinas, usou-se o procedimento descrito por Torsaeter & Abtahi (2003), cujos passos são os seguintes: primeiro a amostra é 100% saturada com óleo mineral, e uma vez saturada, a amostra é colocada no tubo de Amott previamente preenchido com solução aquosa. A embebição espontânea da solução desloca parte do óleo originalmente contido dentro do meio poroso até atingir o equilíbrio, quando não sai mais óleo da amostra. O volume de água embebida corresponde ao volume de óleo deslocado e coletado na parte graduada do tubo. Depois, a amostra é retirada do tubo de Amott e colocada num porta-testemunho tipo Hassler e submetida à injeção de solução aquosa até que a saturação de óleo residual seja atingida. O volume de óleo deslocado pela injeção forçada da água é medido.

Posteriormente a amostra, saturada com água à saturação de óleo residual, é colocada no tubo de Amott previamente preenchido com óleo mineral. A embebição espontânea do óleo desloca parte da água que se encontra dentro da amostra até atingir o equilíbrio. O volume de óleo embebido, que é igual ao volume de água deslocada, é coletado na parte graduada do tubo. Depois, a amostra é retirada do tubo de Amott e colocada num porta-testemunho tipo Hassler para a injeção de óleo até a saturação de água irreduzível. O volume de água deslocado pela injeção forçada do óleo é medido.

O índice de Molhabilidade (WI) é calculado com seguinte relação:

$$WI = \frac{V_{o1}}{V_{o1} + V_{o2}} - \frac{V_{w1}}{V_{w1} + V_{w2}} \quad (24)$$

Onde, V_{o1} = volume de óleo deslocado pela embebição espontânea da água.

V_{o2} = volume de óleo deslocado pela injeção forçada de água.

V_{w1} = volume de água deslocada pela embebição espontânea do óleo.

V_{w2} = volume de água deslocada pela injeção forçada de óleo.

O índice de Molhabilidade varia entre -1 para rochas fortemente molhadas por óleo até +1 para rochas molhadas por água. Quanto mais perto dos valores -1 e +1, mais forte é a molhabilidade da amostra pelo óleo ou pela água respectivamente.

4.2.2. Primeira Saturação com Óleo Mineral

Após a caracterização geométrica e permo-porosa, as amostras são colocadas em uma garrafa de aço e submetidas a vácuo para serem posteriormente saturadas com óleo mineral EMCA de densidade igual a 0.84 e viscosidade de 24 cP à pressão atmosférica e temperatura ambiente (23°C). Para tal fim, uma bomba de vácuo conectada à camisa é utilizada para atingir uma pressão de vácuo de 0,1 mBar. Atingida esta pressão, a atuação do vácuo é mantida durante três horas adicionais. Após este período de tempo, o óleo é admitido tendo-se cuidado de não deixar ar na tubulação de entrada da garrafa. Uma vez saturadas, as amostras são retiradas da garrafa de aço, a película de óleo presente nas superfícies externas da amostra é removida com uma toalha e as amostras são pesadas para se calcular o volume de óleo admitido em cada amostra. Posteriormente as amostras são colocadas no tubo de Amott preenchido com a solução aquosa. A remoção da película de óleo na superfície da amostra é feita para evitar que quantidades de óleo que não representam o volume poroso sejam contabilizadas (Figura 4.5).

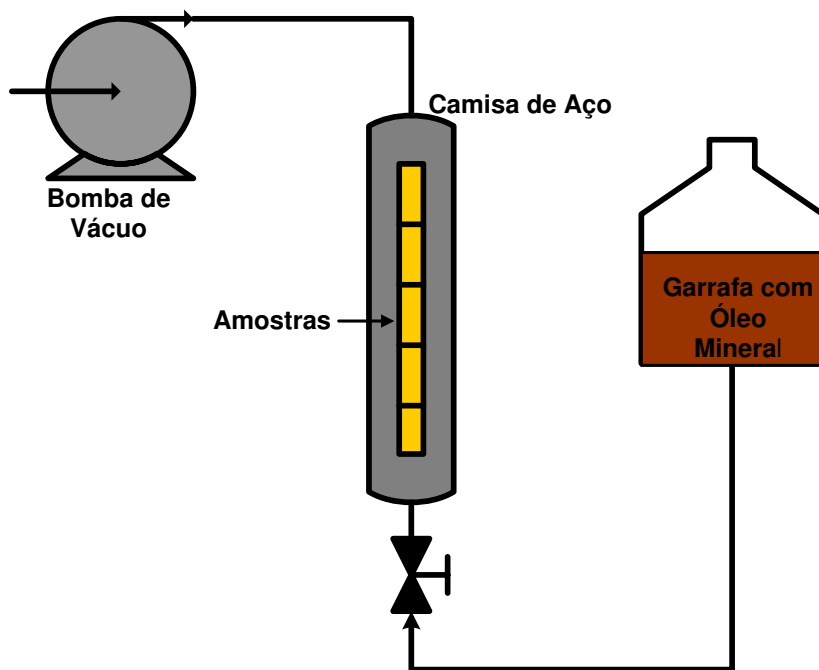


Figura 4.5 – Desenho esquemático do aparato experimental para a saturação das amostras

4.2.3. Cálculo da Pressão de Deslocamento

Para determinar a pressão ótima de deslocamento para o teste de injeção forçada, utilizou-se a metodologia proposta por dos Santos et al. (1997). De acordo com esta metodologia, são utilizados três parâmetros para se determinar a velocidade (U) ótima para uma amostra de comprimento (L). Estes três critérios estão relacionados com a física do deslocamento bifásico e são: número capilar, razão forças capilares – viscosas, e razão forças gravitacionais – viscosas.

$$N_c = \frac{U\mu_o}{\sigma} \quad (25)$$

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma\sqrt{k\emptyset}}{UL\mu_o} \ll 1 \quad (26)$$

$$\varepsilon_g = \frac{(\rho_o - \rho_w)g2rk k_{o@swi}}{UL\mu_o} \ll 1 \quad (27)$$

Onde N_c é o número capilar, μ_o é a viscosidade do óleo, σ é a tensão interfacial, k é a permeabilidade absoluta, \emptyset é a porosidade, ρ_o e ρ_w são as massas específicas do óleo e da água respectivamente, $2r$ é o diâmetro da amostra, $k_{o@swi}$ é a permeabilidade relativa ao óleo na saturação de água inicial, e ε_c e ε_g são as razões forças capilares – viscosas e forças gravitacionais – viscosas, respectivamente.

Com estas desigualdades é possível traçar uma área de trabalho no plano (U, L) onde os efeitos das forças capilares são minimizados mantendo-se o número capilar abaixo do limite superior e evitando-se a segregação gravitacional. Assim sendo, pode-se determinar uma velocidade do fluido de injeção para um dado comprimento de amostra (Figura 4.6). Para todas as amostras testadas, usou-se ε_c e ε_g constante e igual a 0.2 e 0.01 respectivamente. O efeito de $k_{o@swi}$ sobre a velocidade é mínimo, portanto assumiu-se como 0.9.

Uma vez calculada a velocidade, determina-se a pressão de injeção com a lei de Darcy para escoamento bifásico num meio poroso. Esta metodologia foi usada tanto para calcular a pressão de injeção da água, como para calcular a pressão de injeção do óleo.

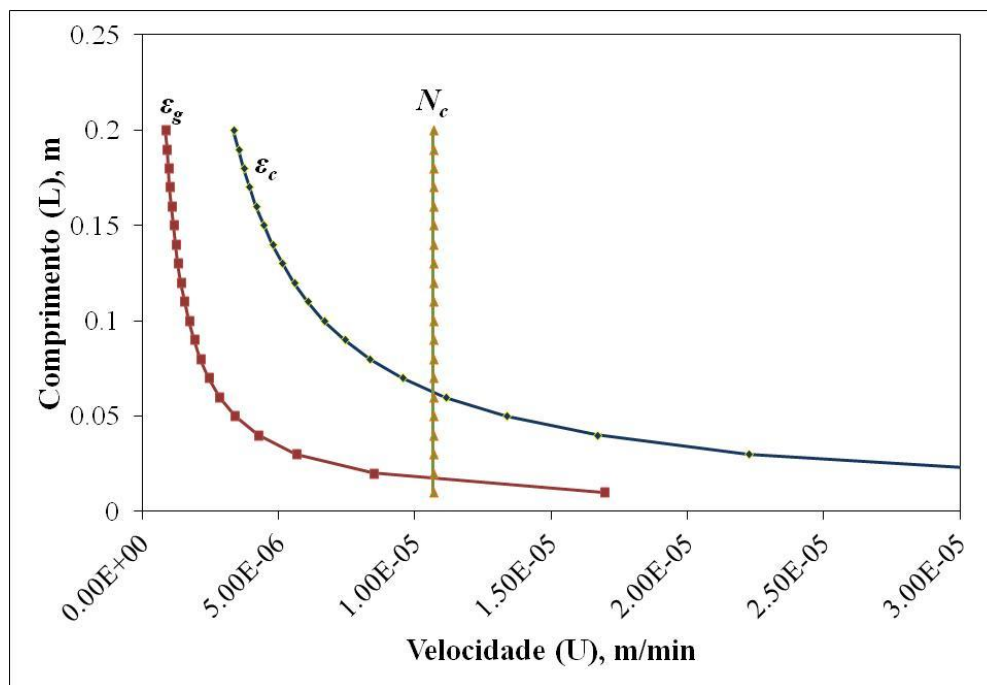


Figura 4.6 – Plano (U,L) para determinar a velocidade ótima de injeção para a Amostra 1A

4.2.4. Cálculo da Permeabilidade Relativa

Para determinar as curvas de permeabilidade relativa das 29 amostras de coquinas, usou-se o procedimento descrito por Johnson, Bosslep e Nauman (1959), que as calcula individualmente mediante dados de produção coletados durante um teste de deslocamento em regime transiente. O método está baseado em duas considerações teóricas que devem ser cumpridas: primeiro a velocidade de escoamento deve ser suficientemente alta para atingir um escoamento estabilizado, e segundo, a velocidade deve ser constante em toda a área transversal do meio poroso. Em um escoamento estabilizado, a gradiente de pressão é maior que a pressão capilar, minimizando os efeitos capilares durante o escoamento dos fluidos no meio poroso. A consideração de velocidade constante em toda a área transversal exige que as duas fases sejam incompressíveis (Johnson, et al., 1959).

O fluxograma da Figura 4.7 mostra os dados necessários e as equações usadas para determinar as curvas de permeabilidade relativa da água e do óleo. A permeabilidade absoluta não foi medida com água já que as amostras inicialmente foram 100% saturadas com óleo mineral. A permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água inicial (saturação de água no meio poroso após o teste de embebição espontânea) foi calculada com a pressão de injeção que é

constante e a vazão de óleo logo depois de iniciar a injeção de água. Esta vazão de óleo foi calculada como razão entre o volume de óleo produzido pelo tempo de produção. A permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual foi calculada em regime permanente, quando a vazão de água estabilizou (parou a produção de óleo).

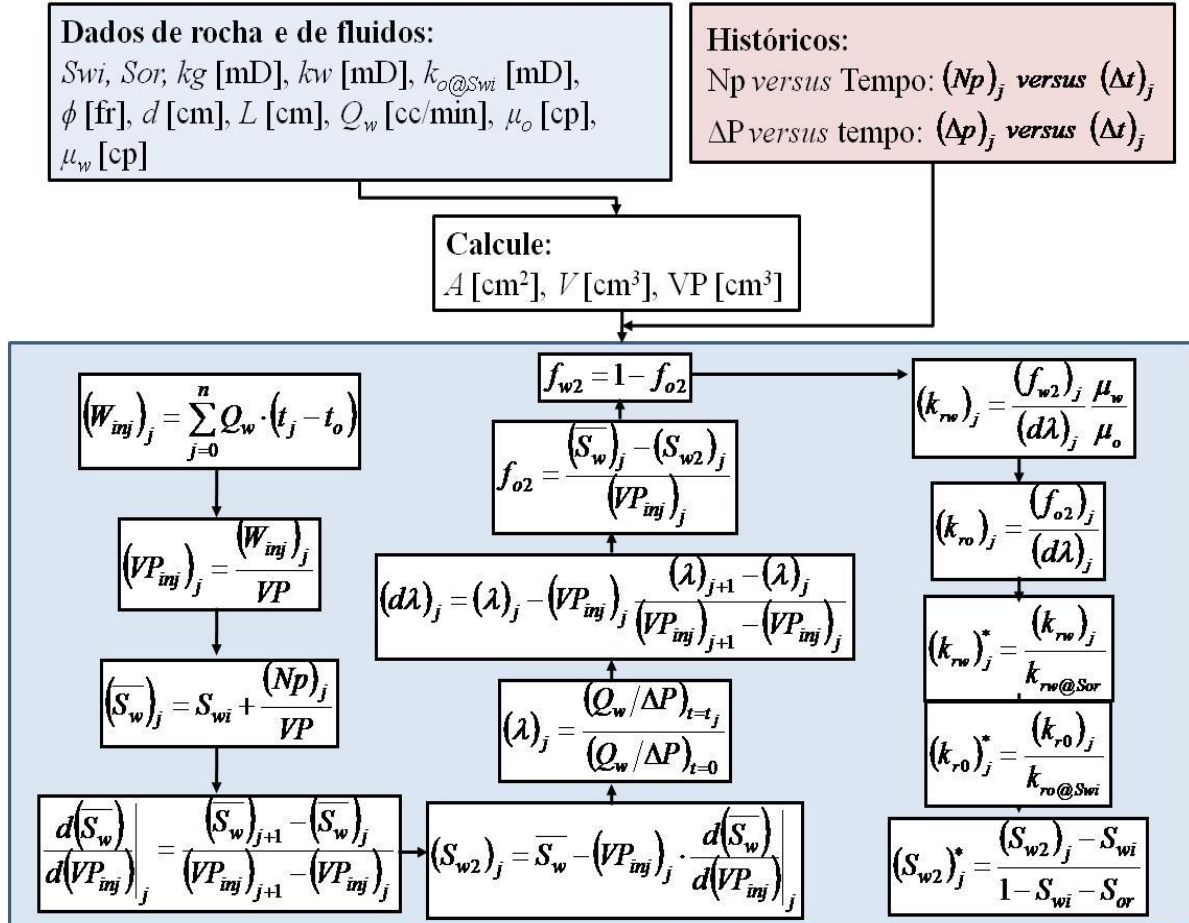


Figura 4.7 – Fluxograma para determinar as curvas de permeabilidade relativa

Para determinar a influência da medida de vazão num teste à pressão constante, realizou-se um teste à vazão constante, controlando a pressão de injeção com uma nova amostra (12E8), alterando o procedimento. Após a secagem a amostra foi 100% saturada com água e foi medida a permeabilidade absoluta k_w . Posteriormente, injetou-se óleo até atingir a saturação de água irreduzível e calculou-se a permeabilidade efetiva ao óleo nesta saturação. Finalmente a amostra sofreu um processo de injeção de água para atingir a saturação de óleo residual e foi medida a permeabilidade efetiva ao óleo nesta saturação. As curvas de permeabilidade relativa foram levantadas com o fluxograma da Figura 4.7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na parte experimental desta pesquisa. Inicialmente são mostradas as propriedades geométricas e permo-porosas, posteriormente as pressões de injeção utilizadas nos testes de deslocamento, seguindo-se com os índices de molhabilidade para as 15 amostras de coquina usadas para caracterizar a molhabilidade e por último os índices de molhabilidade para as 14 amostras usadas para avaliar a influência de diferentes concentrações de solução aquosa na molhabilidade. Adicionalmente, são apresentadas as curvas de permeabilidade relativa, determinadas durante a etapa de embebição forçada.

Os primeiros resultados a serem comparados são os volumes porosos calculados por balanço de massa e por volume de sólidos medido com o porosímetro. Os resultados comparativos são mostrados na Tabela 5.1. Uma diferença relativa foi calculada como o valor absoluto da diferença do volume poroso medido com o porosímetro e o valor calculado com o balanço de massa, dividido pelo volume poroso medido com o porosímetro. Foram obtidas diferenças que vão desde 0.029% até 18.5%. Esta diferença entre os dois volumes pode ter sido causada por erros sistemáticos e estatísticos durante as medições laboratoriais.

Com relação ao balanço de massa, a principal fonte de incertezas está relacionada com a remoção da película de óleo que cobre as superfícies da amostra. A estas somam-se ainda as incertezas propagadas das medidas de massa da amostra seca e saturada e de densidade do óleo.

Com relação ao cálculo do volume poroso a partir do volume de sólidos, medido com o porosímetro, existem duas fontes de incerteza: a medição do volume total e as incertezas associadas à medição do volume de sólidos. Como as superfícies das amostras não são totalmente uniformes, possíveis erros podem ocorrer na medição do comprimento e do diâmetro da amostra. Umidade nas amostras também causa erro na medição.

Tabela 5.1 – Comparação entre o volume poroso calculado por balanço de massa e medido no porosímetro

Amostra	Massa Seca (g)	Massa Saturada (g)	Volume Poroso (Porosímetro)	Volume Poroso (Balanço)	Diferença Relativa (%)
2A	156.58	165.13	10.9	10.18	7.2
5B	150.78	160.52	11.2	11.59	3.9
3C	163.39	170.20	8.2	8.11	1.4
M3	156.27	165.77	11.2	11.31	1.3
4C	163.80	169.83	8.4	7.18	14.6
L3	153.64	163.85	13.1	12.16	7.3
H4	158.16	166.80	10.5	10.29	1.6
L2	155.62	164.15	11.3	10.16	9.8
1A	153.10	161.57	9.8	10.08	3.1
3A	158.71	166.28	8.9	9.01	0.8
5A	154.16	163.26	12.4	10.83	12.4
1B	156.18	164.74	9.2	10.19	11.2
2B	157.90	165.61	8.6	9.18	6.2
2C	163.53	170.90	10.0	8.77	12.2
M1	154.58	163.57	11.0	10.70	2.3
M4	157.04	166.02	10.8	10.69	1.3
H1	160.76	168.76	10.3	9.52	7.4
H5	153.92	163.95	12.3	11.94	3.1
K3	157.70	166.32	11.1	10.26	7.6
K4	160.82	168.82	10.6	9.52	10.2
K5	157.12	164.93	11.4	9.30	18.4
L1	158.87	167.25	11.0	9.98	9.2
L4	159.92	168.00	10.4	9.62	7.5
M2	156.43	165.67	9.3	11.00	18.5
K2	159.46	168.30	10.3	10.52	2.3
1C	158.64	167.08	10.3	10.05	2.6
K1	156.72	166.15	11.4	11.23	1.8
M5	159.29	167.64	9.6	9.94	3.8
L5	162.90	170.42	9.0	8.95	0.1

A resolução dos equipamentos de medida é mostrada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resolução dos equipamentos de medida usados nos testes de laboratório

Equipamento	Resolução
Balança	± 0.005 g
Paquímetro	± 0.005 cm
Porosímetro	± 0.5 cm ³
Densímetro	± 0.001 g/cm ³
Proveta 5 ml	± 0.05 cm ³
Proveta 10 ml	± 0.05 cm ³
Proveta 25 ml	± 0.1 cm ³
Tubo de Amott	± 0.05 cm ³

Foi calculada a propagação da incerteza na determinação dos dois valores de volume poroso, os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Para os demais cálculos usou-se o valor do volume poroso medido por balanço de massa já que todos eles estão relacionados aos volumes produzidos de óleo contido inicialmente no meio poroso.

Na Tabela 5.4, apresenta-se um resumo de todas as propriedades permo-porosas das 29 amostras utilizadas nos testes de molhabilidade. A porosidade que aparece nesta tabela é calculada com o valor de volume poroso obtido por balanço de massa. A variação de saturação de água inicial (ΔS_{wi}) é igual ao volume total de água embebida no teste de embebição espontânea dividido pelo volume poroso. A saturação de óleo residual (S_{or}) é igual à razão entre a diferença de volumes de óleo inicial e deslocado por embebição espontânea e forçada da água, e o volume poroso. A permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água inicial ($k_{o@swi}$) e à água na saturação de óleo residual ($k_{w@sor}$) foram calculadas com a lei de Darcy para escoamento de duas fases num meio poroso. Os volumes porosos injetados (VPI) mostrados nesta tabela foram necessários para atingir a S_{or} no teste de injeção de água forçada.

Traçando um gráfico de permeabilidade absoluta medida com gás ($k_{gás}$) e porosidade (Figura 5.1), observa-se que não existe relação alguma entre estas duas propriedades como acontece com rochas siliciclásticas, a menos que seja incluída a distribuição de tamanho de poros, como foi proposto por Lucia (1999) que demonstrou que existem três campos de permeabilidade absoluta que podem ser definidos utilizando limites de tamanho de poro de 20, 100 e 500 micrômetros, quando só se tem porosidade intergranular (sem presença de porosidade *vuggy*).

Porém não foi considerada a classificação (*sorting*) dos grãos, observa-se que todas as amostras estão na região de tamanhos de poro entre 100 e 500 micrômetros, com permeabilidade variando entre 20 e 500 miliDarcys, e porosidades variando entre 10 e 18%.

Tabela 5.3 – Propagação de incerteza na medida dos volumes porosos

Amostra	VOLUME Poroso (Porosímetro)	ω	VOLUME Poroso (Balanço)	ω
2A	11.0	± 0.2	10.18	± 0.01
5B	11.2	± 0.2	11.59	± 0.01
3C	8.2	± 0.1	8.11	± 0.01
M3	11.2	± 0.2	11.31	± 0.01
4C	8.4	± 0.1	7.18	± 0.01
L3	13.1	± 0.2	12.16	± 0.02
H4	10.5	± 0.2	10.29	± 0.01
L2	11.3	± 0.2	10.16	± 0.01
1A	9.8	± 0.1	10.08	± 0.01
3A	8.9	± 0.1	9.01	± 0.01
5A	12.4	± 0.2	10.83	± 0.01
1B	9.2	± 0.1	10.19	± 0.01
2B	8.6	± 0.1	9.18	± 0.01
2C	10.0	± 0.1	8.77	± 0.01
M1	11.0	± 0.2	10.70	± 0.01
M4	10.8	± 0.2	10.69	± 0.01
H1	10.3	± 0.1	9.52	± 0.01
H5	12.3	± 0.2	11.94	± 0.02
K3	11.1	± 0.2	10.26	± 0.01
K4	10.6	± 0.2	9.52	± 0.01
K5	11.4	± 0.2	9.30	± 0.01
L1	11.0	± 0.2	9.98	± 0.01
L4	10.4	± 0.2	9.62	± 0.01
M2	9.3	± 0.1	11.00	± 0.01
K2	10.3	± 0.2	10.52	± 0.01
1C	10.3	± 0.2	10.05	± 0.01
K1	11.4	± 0.2	11.23	± 0.01
M5	9.6	± 0.1	9.94	± 0.01
L5	9.0	± 0.1	8.95	± 0.01

Tabela 5.4 – Resumo das propriedades geométricas, permo-porosas e da molhabilidade obtidas nos testes

Amostra	D(cm)	L(cm)	Φ	k gás (mD)	ΔS_{wi}	ko@Swi (mD)	Sor	kw@Sor (mD)	ΔP (psi)	VPI	WI	Concentração (ppm)	ρ grão
2A	3.730	6.240	0.149	82.3	0.11	141.0	0.58	10.9	8.0	14.5	-0.29 ± 0.13	10	2.7
5B	3.725	6.190	0.172	79.2	0.09	29.0	0.59	8.3	8.5	12.0	-0.21 ± 0.11	10	2.7
3C	3.740	6.210	0.119	106.9	0.12	177.0	0.66	23.5	6.0	14.5	-0.24 ± 0.31	20	2.7
M3	3.760	6.255	0.163	177.5	0.11	381.3	0.58	29.0	3.5	12.0	-0.30 ± 0.09	20	2.7
4C	3.710	6.255	0.107	293.2	0.14	719.0	0.65	95.2	2.5	17.5	-0.36 ± 0.53	40	2.8
L3	3.755	6.240	0.176	299.3	0.12	416.7	0.57	52.4	2.5	11.0	-0.28 ± 0.08	40	2.7
H4	3.760	6.235	0.149	343.2	0.11	565.7	0.55	80.5	2.0	13.0	-0.10 ± 0.12	60	2.7
L2	3.750	6.180	0.149	317.2	0.13	117.2	0.71	160.1	2.0	13.0	-0.57 ± 5.00	60	2.7
1A	3.720	6.120	0.152	78.5	0.08	186.6	0.61	9.4	8.5	14.0	-0.37 ± 0.22	80	2.7
3A	3.720	6.220	0.133	24.3	0.12	14.2	0.53	3.9	15.0	13.0	-0.30 ± 0.17	80	2.7
5A	3.740	6.245	0.158	32.6	0.09	19.6	0.66	3.5	15.0	11.5	-0.26 ± 0.23	80	2.7
1B	3.730	6.220	0.150	156.3	0.08	320.8	0.63	24.5	4.0	13.5	-0.19 ± 0.16	80	2.7
2B	3.725	6.235	0.135	22.0	0.11	43.1	0.53	2.9	15.0	8.5	-0.40 ± 0.29	80	2.7
2C	3.755	6.230	0.127	178.3	0.10	290.6	0.56	16.5	4.0	16.0	-0.10 ± 0.29	80	2.8
M1	3.750	6.225	0.156	214.3	0.07	298.0	0.60	24.8	2.0	10.5	-0.30 ± 0.10	80	2.7
M4	3.745	6.230	0.156	125.0	0.10	228.2	0.58	5.8	3.0	6.0	-0.21 ± 0.09	80	2.7
H1	3.760	6.220	0.138	292.8	0.11	315.7	0.58	7.2	3.0	10.0	-0.28 ± 0.11	80	2.7
H5	3.750	6.260	0.173	511.3	0.08	892.3	0.57	51.3	1.0	9.0	-0.32 ± 0.09	80	2.7
K3	3.755	6.240	0.149	146.2	0.09	237.9	0.53	8.0	3.0	5.5	-0.30 ± 0.10	80	2.7
K4	3.770	6.235	0.137	28.1	0.12	22.6	0.55	3.1	15.0	9.5	-0.31 ± 0.14	80	2.7
K5	3.760	6.160	0.136	270.1	0.10	356.4	0.55	17.0	2.5	9.7	-0.29 ± 0.15	80	2.8
L1	3.770	6.270	0.143	277.0	0.11	94.6	0.61	6.7	4.0	8.5	-0.35 ± 0.15	80	2.7
L4	3.730	6.260	0.141	67.4	0.14	45.4	0.57	2.9	14.0	9.0	-0.25 ± 0.10	80	2.8
M2	3.710	6.250	0.163	207.0	0.11	81.4	0.61	49.9	3.5	11.5	-0.35 ± 0.15	100	2.7
K2	3.760	6.240	0.152	257.5	0.11	495.0	0.57	22.6	2.5	11.5	-0.28 ± 0.11	100	2.7
1C	3.770	6.210	0.145	449.4	0.11	823.7	0.61	139.6	1.5	13.5	-0.18 ± 0.11	120	2.7
K1	3.770	6.220	0.162	409.5	0.11	640.5	0.59	165.1	1.5	12.0	-0.20 ± 0.12	120	2.7
M5	3.730	6.255	0.145	83.9	0.13	60.5	0.55	6.7	8.0	12.5	-0.31 ± 0.13	140	2.7
L5	3.745	6.260	0.130	33.5	0.15	26.8	0.54	2.9	15.0	10.5	-0.30 ± 0.11	140	2.7

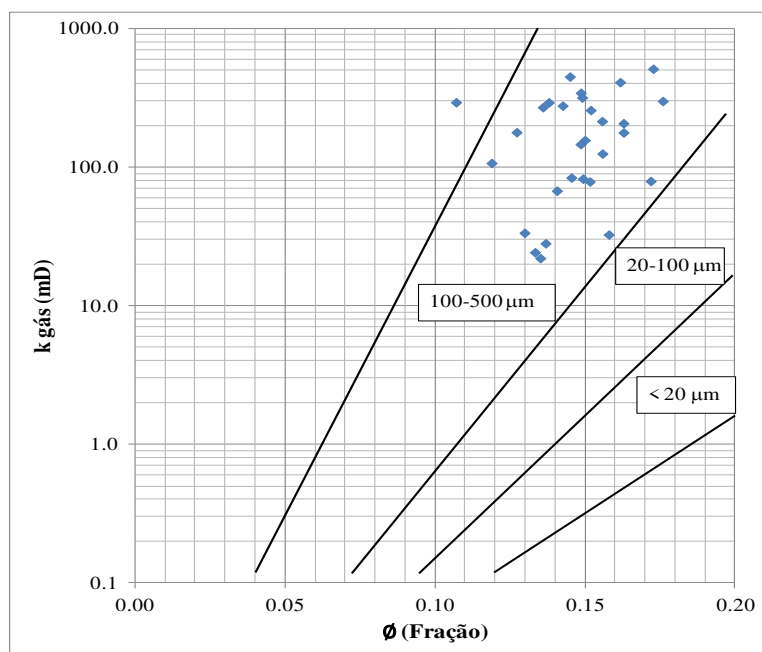


Figura 5.1 – Relação entre porosidade e permeabilidade ao gás segundo Lucia (1999)

Da Tabela 5.4 observa-se que alguns dos valores de $k_{o@swi}$ são maiores do que os de $k_{gás}$ (exemplo: Amostra 2A, 3C, M3, 4C, L3). Na Figura 5.2 apresenta-se um gráfico $k_{gás}$ e $k_{o@swi}$ e pode-se concluir que 65% das amostras apresentam uma $k_{o@swi}$ maior que a $k_{gás}$; o que quer dizer que o óleo escoar com maior facilidade no meio poroso do que o gás. Embora isto não seja fisicamente coerente, suspeita-se que um erro sistemático esteja presente na medida da $k_{o@swi}$. Considera-se que é sistemático porque o comportamento é observado em 65% das amostras. Em um trabalho anterior realizado por Lopes (2012), obteve-se o mesmo comportamento para a relação entre a permeabilidade absoluta medida com óleo (k_o) e com gás ($k_{gás}$) de amostras de um arenito (Botucatu), o que aponta para a existência de um erro sistemático na medida. Sugeriu-se a aferição do permeabilímetro e a investigação dos procedimentos associados às faixas de medição, bem como à presença de umidade na amostra no momento da medição.

Para determinar se o erro estava associado à medida da $k_{gás}$, escolheram-se quatro amostras de coquinas do mesmo bloco e a $k_{gás}$ foi medida em um outro permeabilímetro (Ultra-perm 500 - CoreLab Instruments, USA) para comparação com a $k_{gás}$ das 29 amostras de coquinas usadas nos testes de molhabilidade. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5 e sugerem que a diferença nas medidas, mesmo sendo significativa, deve-se ao uso de equipamentos diferentes. Portanto, rejeita-se a existência de um erro na medida da $k_{gás}$. Destas quatro amostras, escolheu-se uma (H2, com valores de porosidade e de $k_{gás}$ de 12.3% e 24.23 mD, respectivamente) para medir a $k_{o@swi}$ com a seguinte modificação no procedimento: após submeter à amostra a vácuo e atingir uma pressão de 0.1 mBar, esta foi saturada 100% com solução aquosa de 80000 ppm de NaCl. Posteriormente injetou-se água à pressão constante e igual a 15 psi, monitorando-se a vazão de produção de água. Uma vez atingida uma vazão constante de água, calculou-se a permeabilidade absoluta (k_w). Durante a injeção de água observou-se que foi necessário escoar mais de cinco volumes porosos para que o regime permanente fosse atingido e a vazão pudesse ser medida. Também foi possível observar que a vazão de produção de água inicial (no começo da injeção de água) correspondeu a 0.32 cc/min e diminuiu até 0.1 cc/min (quando foi atingido o regime permanente). A k_w foi igual a 0.92 mD. Após a primeira embebição continuou-se com a drenagem, injetando-se óleo mineral EMCA até atingir a S_{wi} (34,15 %) e calculou-se a $k_{o@swi}$ que foi igual a 3.44 mD. Ressalta-se que o procedimento adequado para determinar a $k_{o@swi}$ pressupõe condições de regime permanente.

Tabela 5.5 – Comparação da permeabilidade medida com dois permeabilímetros diferentes

Amostra	Permeabilidade (Gas permeameter)	Permeabilidade (Ultra-perm 500)
3B	14.8	11.1
5C	13.9	9.4
H2	24.2	13.6
H3	11.7	6.78

Por outra parte, a $k_{w@sor}$ das 29 amostras é relativamente baixa comparada com a $k_{gás}$, o que permite inferir que as amostras apresentam molhabilidade preferencial à água segundo as regras práticas propostas por Craig, (1971) para classificar a molhabilidade de uma amostra por meio das curvas de permeabilidade relativa (Figura 5.3).

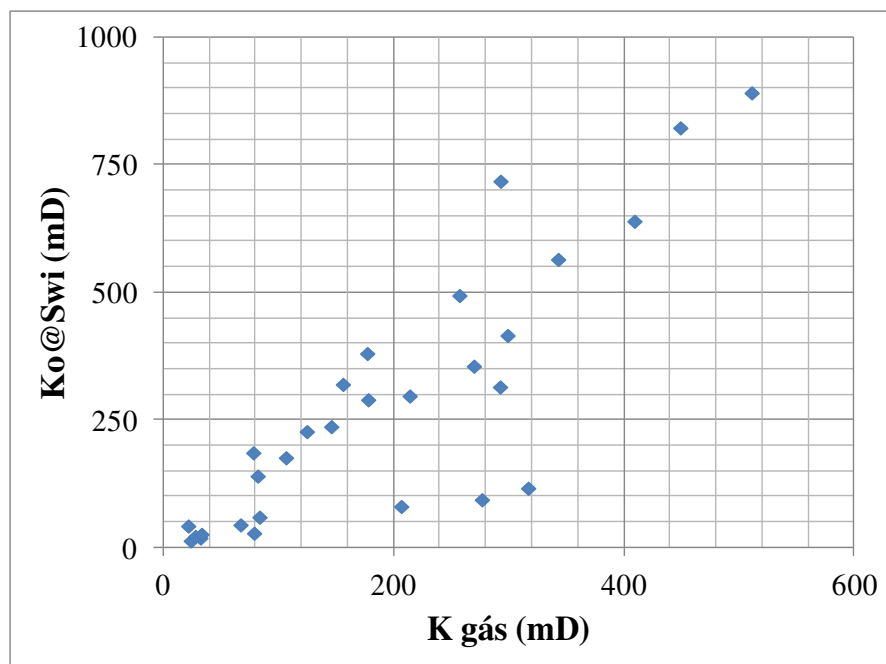


Figura 5.2 – Relação entre a permeabilidade absoluta medida com gás e a permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água inicial

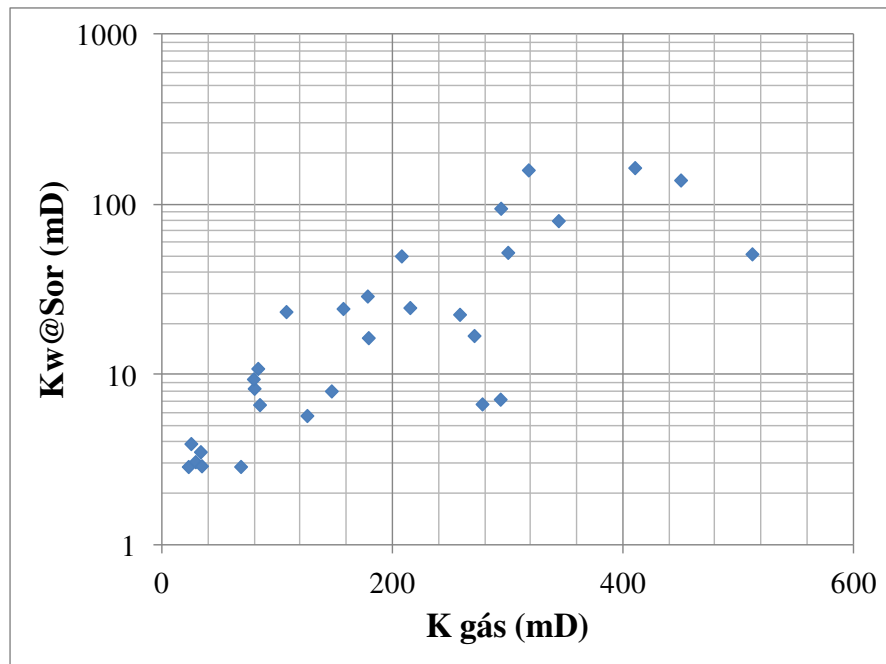


Figura 5.3 – Relação entre a permeabilidade absoluta medida com gás e a permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual

A diferença de saturação de água inicial (ΔS_{wi}), dada pela quantidade de água embebida espontaneamente na amostra dividida pelo volume poroso e exibida na Tabela 5.4, apresenta uma relação definida com a porosidade. Quanto maior o volume poroso, menor a quantidade de água embebida e, portanto, menor o ΔS_{wi} (Figura 5.4).

Considerando um meio poroso 100% saturado com óleo, é necessária uma pressão baixa de deslocamento para que a água entre nos poros grandes. Se a pressão aumentar, a água conseguirá entrar em poros menores e deslocará mais óleo. Como a água que entrou no meio poroso foi embebida espontaneamente e não por uma diferença de pressão, este volume de água depende de outros fatores, como interações iônicas e adsorção de compostos polares, influenciados pela área superficial do meio poroso que entra em contato com o fluido, sendo as responsáveis pela embebição espontânea da água no meio poroso. Com o aumento da porosidade, a área superficial sólida que interage com a água é menor, portanto o volume de fluido que é embebido espontaneamente na amostra diminui também. Este comportamento foi observado nos testes de embebição realizados nas amostras de coquinas, tanto para salinidades altas como baixas e concorda com os resultados obtidos por Torsaeter (1984), (Figura 5.4).

Na Figura 5.5 e na Figura 5.6, são apresentadas as curvas de fator de recuperação versus volume de água injetada (embebição forçada) para diferentes concentrações de sal. Todavia, não foi observada relação definida entre o fator de recuperação e a concentração de sal na solução aquosa. O maior fator de recuperação (~38%) foi obtido para a Amostra K3 com uma solução aquosa de 80000 ppm de NaCl e o menor (~17%) foi obtido para a Amostra L2 com uma solução aquosa de 60000 ppm. Em processos de injeção de água em rochas molhadas preferencialmente pela água (a maioria dos arenitos), sabe-se que quase todo o óleo recuperável é tipicamente deslocado antes da irrupção da água, cessando a produção de óleo por completo depois dela (exceto para altas razões de viscosidade óleo/água). Na Figura 5.5, observa-se que isto não é típico na injeção de solução aquosa de 80000 ppm de NaCl. Em amostras como a 2C, o fator de recuperação passou de 8% na irrupção da água para 34% depois da injeção de 14 volumes porosos, sendo a amostra com maior fator de recuperação adicional depois da irrupção. Outras amostras como K3, 2B e 3A apresentaram fatores de recuperação adicional (após a irrupção) de aproximadamente 20%. Isto pode ser devido à presença de duas frentes de varrido com velocidade diferente, uma que viaja mais rápido pelos poros grandes e outra que viaja devagar pelos poros pequenos e que representa a produção de óleo após a irrupção.

Outro comportamento a ressaltar nestas duas figuras é que a produção de óleo não cessa, mesmo após a injeção de mais de 16 volumes porosos (caso da Amostra 4C e 2C), resultados similares aos obtidos por Richardson et al. (1955), onde atingiu-se saturações de óleo residual de até 10% do volume poroso após a injeção de várias centenas de volumes porosos de água. Resultados dos testes realizados neste trabalho mostraram que ainda existe escoamento de óleo (existência de uma permeabilidade efetiva ao óleo mínima) a saturações de água relativamente altas (numa saturação de óleo remanescente que para este caso é tomada como S_{or}), concordando com os resultados de Salathiel (1973), quem concluiu que em sistemas porosos com molhabilidade mista, a permeabilidade ao óleo a saturações de óleo baixas pode persistir, o escoamento do óleo ocorre em películas presentes sobre superfícies fortemente molhadas por óleo, formando caminhos contínuos estendidos por toda a estrutura porosa. Estes resultados, portanto permitem inferir que as amostras não são preferencialmente molhadas à água como admitido a partir dos resultados obtidos para a $k_{w@S_{or}}$, mas que apresentam molhabilidade mista. Neste tipo de molhabilidade, que faz parte da molhabilidade fracionária, define-se que: as superfícies molhadas por óleo formam caminhos contínuos através do sistema poroso, os poros

grandes são molhados por óleo, enquanto os poros pequenos só contêm água, portanto são molhados pela água. Há concordância entre os resultados obtidos para a relação entre a porosidade e a água embebida e este tipo de molhabilidade (Figura 5.4). Quanto maior a porosidade, menor a quantidade de poros molhados por água e menor o volume de água embebida.

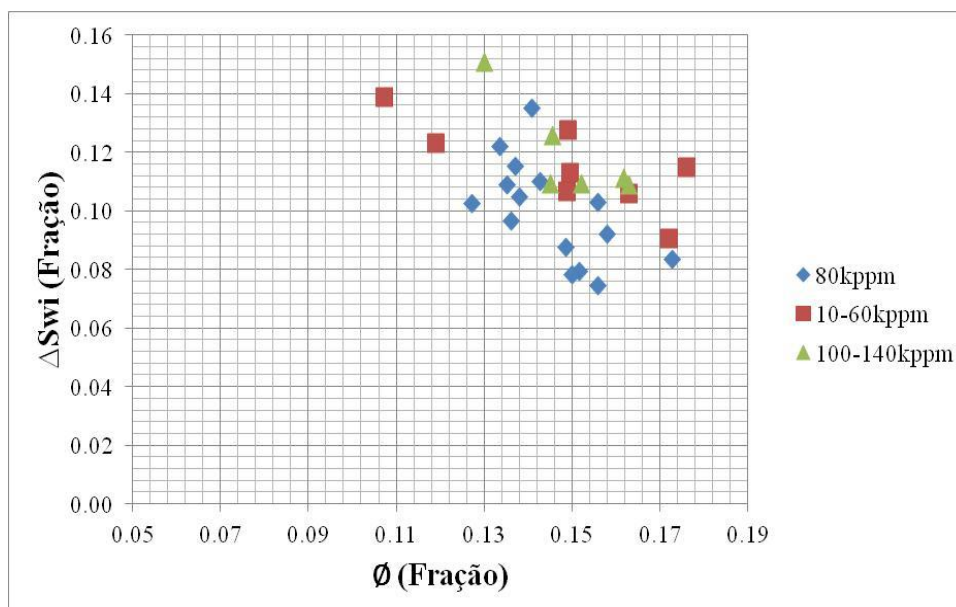


Figura 5.4 – Relação entre a porosidade e o volume de água embebida espontaneamente

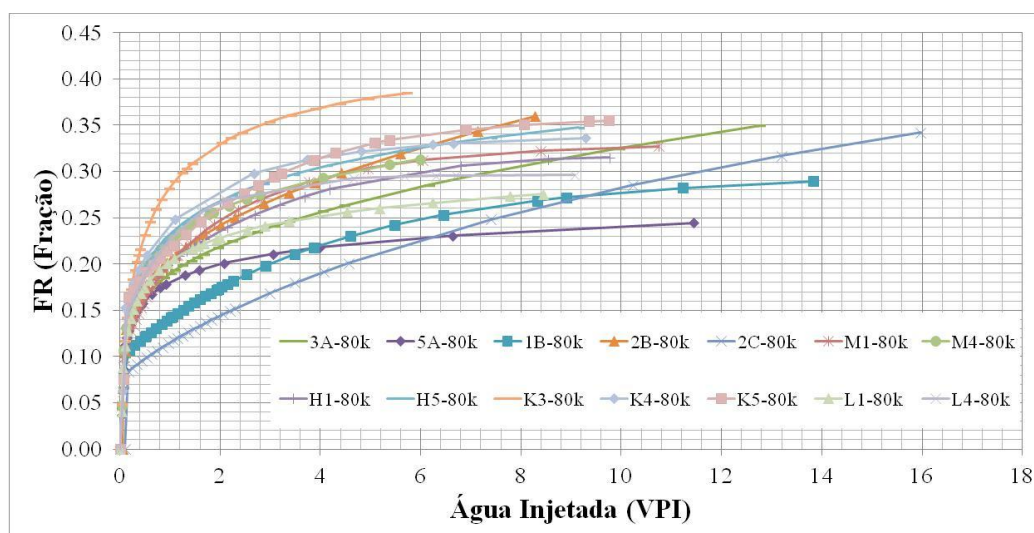


Figura 5.5 – Fator de Recuperação obtido no teste de deslocamento forçado de água com solução aquosa de 80000 ppm de NaCl

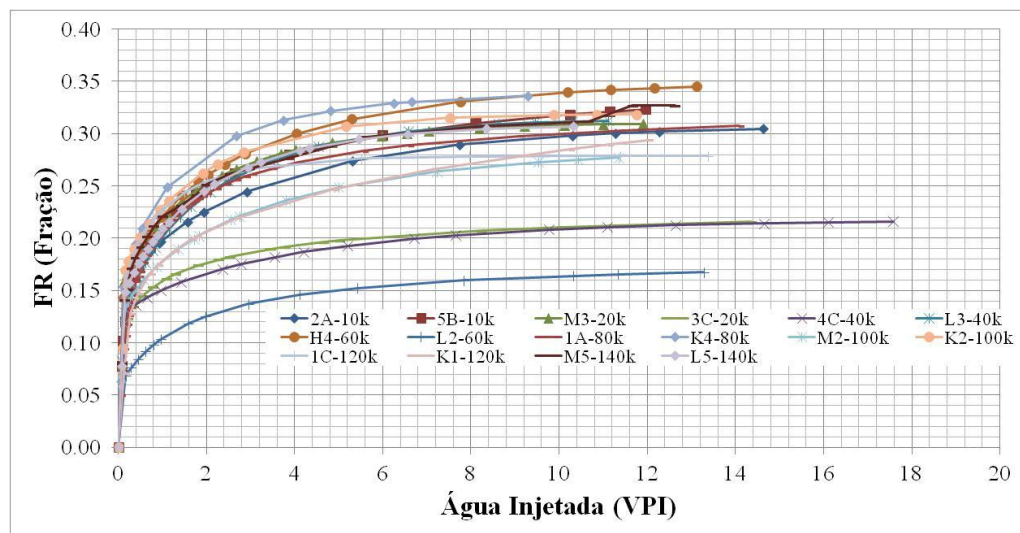


Figura 5.6 – Fator de Recuperação obtido no teste de deslocamento forçado de água variando a concentração de sal

Na Figura 5.7, observa-se que não é possível definir uma relação entre a saturação de óleo residual após a injeção forçada de água e a porosidade das amostras quando observadas de forma conjunta. No entanto, agrupando os dados em três faixas de concentrações de sal, pode-se observar certa dependência da S_{or} em relação à porosidade. A baixas salinidades (entre 10000 e 60000 ppm), um aumento da porosidade gera um aumento no fator de recuperação de óleo final. À salinidade constante (80000 ppm) não é possível definir uma tendência devido à dispersão existente nos dados. E por último, a salinidades maiores que 100000 ppm, a S_{or} é diretamente proporcional à porosidade. Porém, devido ao número limitado de testes para cada faixa de concentração de sal, não é possível concluir que exista uma relação entre estas duas variáveis. Com estes resultados, infere-se que a recuperação de óleo não só está influenciada pelas interações iônicas na superfície sólida do meio poroso, mas que existem outros fatores que a afetam. Os resultados das amostras 4C e L2 não são incluídos na Figura 5.7 e em figuras futuras já que apresentaram uma propagação de incerteza no cálculo do Índice de Molhabilidade fora da média das outras amostras. Isto pode ser causado por alta heterogeneidade das amostras, que faz com que apresentem comportamentos difíceis de explicar.

Na Figura 5.8 apresenta-se um gráfico de $k_{gás}$ com saturação de óleo residual. Observa-se que para baixas salinidades (menor do que 60000 ppm), um aumento na permeabilidade causa um leve aumento na recuperação de óleo enquanto para altas salinidades (maior do que 100000 ppm), um aumento na permeabilidade causa uma leve diminuição na recuperação de óleo. No entanto,

os pontos não estão sobre uma linha reta e o número de pontos é limitado para definir uma relação linear entre a $k_{gás}$ e a S_{or} .

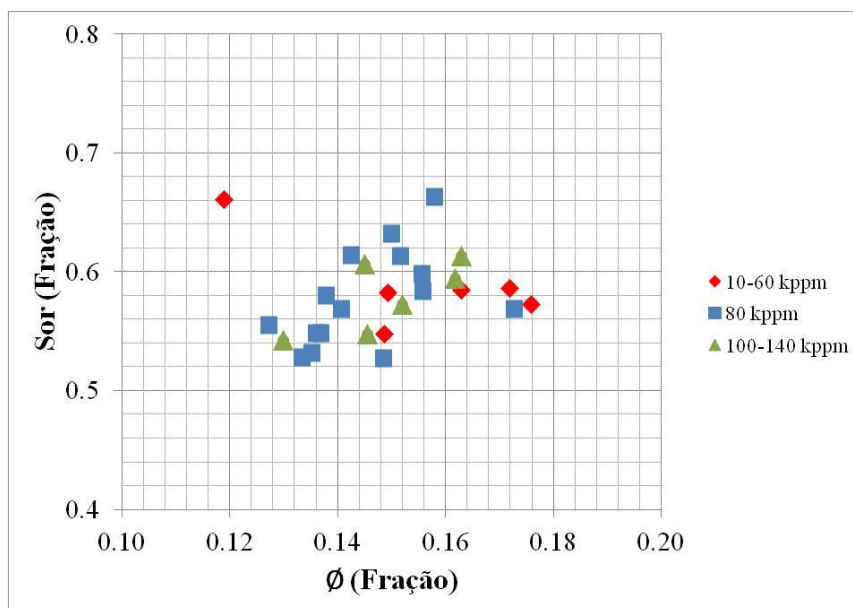


Figura 5.7 – Relação entre a porosidade e a saturação de óleo residual após a injeção forçada de água.

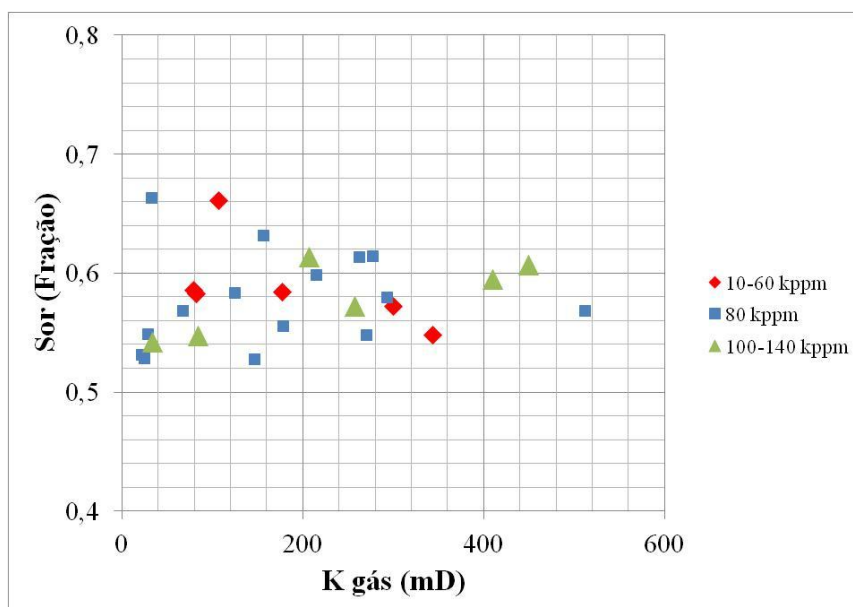


Figura 5.8 – Relação entre a permeabilidade absoluta ao gás e a saturação de óleo residual após a injeção forçada de água.

5.1. Caracterização da Molhabilidade de Rochas Carbonáticas

O principal objetivo deste trabalho de pesquisa é caracterizar a molhabilidade de um bloco de rocha “coquina” proveniente do Membro Morro do Chaves, afloramentos equivalentes aos reservatórios de pré-sal. Para isto, foram escolhidas 15 amostras, saturadas 100% com óleo mineral EMCA e submetidas a o teste de molhabilidade pelo método de Amott com uma solução aquosa de 80000 ppm.

Para descrever uma serie de fenômenos físicos, a estatística faz uso da distribuição normal que é inteiramente descrita por seus parâmetros de média e desvio padrão, para determinar qualquer probabilidade de ocorrência em uma distribuição de uma variável. Numa distribuição deste tipo, a probabilidade de uma observação assumir um valor entre dois pontos quaisquer é igual à área compreendida entre esses dois pontos num gráfico de distribuição normal. Quanto mais afastado do centro da curva normal (média), maior será a área compreendida abaixo da curva. A um desvio padrão da média, tem-se 68.26% dos valores contidos nesta região. A dois desvios padrões, possui-se 95.44% dos dados compreendidos e finalmente, a três desvios, tem-se 99.73%.

A partir da análise estatística dos resultados de índice de molhabilidade, obteve-se uma média de -0.281 e um desvio padrão de 0.07. O histograma é mostrado na Figura 5.9. A distribuição apresenta uma assimetria para a esquerda, porém, 95% dos índices de molhabilidade das amostras encontram-se em um intervalo definido por Voulo (1996):

$$\overline{WI} - 2\sigma < WI < \overline{WI} + 2\sigma \quad (28)$$

Onde \overline{WI} é a média das medidas do índice de molhabilidade e σ é o desvio padrão.

Quatorze, entre as 15 amostras testadas, estão dentro deste intervalo. Portanto, conclui-se que a molhabilidade do bloco de coquina pode ser caracterizada por um índice de molhabilidade de -0.28, que segundo Cuiec, (1984) corresponde a uma molhabilidade intermediária.

Vale ressaltar que uma das desvantagens do método de Amott é a pouca sensibilidade em molhabilidades intermediarias e considerando-se também que mesmo sem sofrer um processo de restauração, as amostras apresentaram molhabilidade preferencial ao óleo (índice de molhabilidade negativo), infere-se que o tipo de molhabilidade destas amostras é fracionaria; isto é, alguns poros são molhados por água e outros são molhados por óleo (Brown, et al., 1956).

Considera-se que os índices de deslocamento por óleo, bem como os índices de deslocamento por água definidos por Amott (1959) apresentam os seguintes comportamentos: (a) para amostras preferencialmente molhadas por água, o índice de deslocamento por água (I_w) é positivo e o índice de deslocamento por óleo (I_o) é zero. (b) Para rochas preferencialmente molhadas por óleo, o I_w é positivo e o I_o é zero. (c) Para amostras com molhabilidade neutra ou intermediária (onde o meio poroso não tem preferência por fluido algum), os dois índices são zero. Não obstante, Amott não definiu uma molhabilidade para os casos em que os dois fluidos embebessem no meio poroso. Outro fato que confirma a molhabilidade fracionaria das amostras testadas é que tanto óleo quanto água foram embebidos espontaneamente no meio poroso (vide Tabela 5.6). O equilíbrio foi atingido aproximadamente em oito semanas para os dois fluidos. O teste parou quando não saiu mais água ou óleo deslocado espontaneamente pela embebição do óleo ou da água respectivamente nos tubos de Amott. O sinal negativo no Índice de Amott deve-se ao fato de que I_o é maior do que I_w , ou seja, as amostras apresentam maior preferência pelo óleo do que pela água. Muitos autores definiram que as amostras limpas, que não sofrem processos de restauração, isto é, não são restauradas às condições de reservatório ("processo de envelhecimento") apresentam molhabilidade preferencial à água. As amostras utilizadas neste trabalho não sofreram processos de restauração, e o teste de Amott foi realizado sob condições de pressão atmosférica e temperatura de 23°C. Logo, o resultado da caracterização da molhabilidade das amostras de coquina do bloco proveniente da Formação Coqueiro Seco, Bacia Sergipe – Alagoas é que as amostras apresentam molhabilidade fracionária com tendência a serem molhadas por óleo.

Neste caso, o método das curvas de permeabilidade relativa proposto por Craig (1971) apresentará comportamentos que representam rochas molhadas por água e por óleo, não sendo claro qual deles predomina.

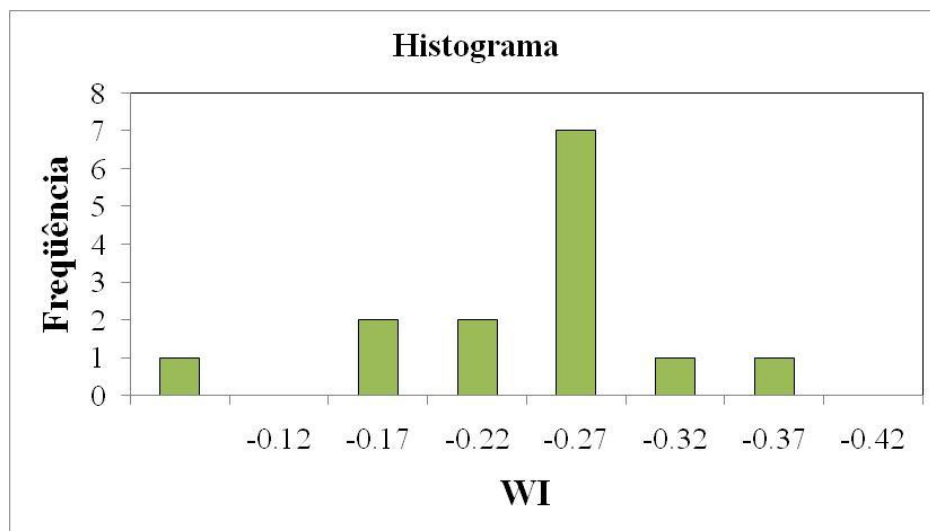


Figura 5.9 – Distribuição de probabilidade dos índices de molhabilidade

Tabela 5.6 – Índices de deslocamento por água e por óleo definidos por Amott

<i>Amostra</i>	<i>I_w</i>	<i>I_o</i>	<i>WI</i>
<i>1A</i>	0.21	0.57	-0.37
<i>3A</i>	0.26	0.56	-0.30
<i>5A</i>	0.27	0.54	-0.26
<i>1B</i>	0.21	0.40	-0.19
<i>2B</i>	0.23	0.64	-0.40
<i>2C</i>	0.23	0.33	-0.10
<i>M1</i>	0.19	0.49	-0.30
<i>M4</i>	0.25	0.46	-0.21
<i>H1</i>	0.25	0.53	-0.28
<i>H5</i>	0.19	0.51	-0.32
<i>K3</i>	0.19	0.48	-0.30
<i>K4</i>	0.26	0.57	-0.31
<i>K5</i>	0.21	0.50	-0.29
<i>L1</i>	0.29	0.64	-0.35
<i>L4</i>	0.31	0.56	-0.25

5.2. Influência da Salinidade na Molhabilidade

O segundo objetivo deste trabalho foi determinar a influência da concentração de sal de uma solução aquosa na molhabilidade de rochas carbonáticas. Para avaliar este objetivo, foram preparadas 10 soluções aquosas com concentrações de NaCl variando de 10000 ppm a 140000 ppm. Foram escolhidas 14 amostras para tal fim, e foi aplicado o mesmo protocolo aplicado para a caracterização da molhabilidade, discutido no item anterior.

Na Figura 5.10, apresenta-se a fração de volume poroso de água embebida espontaneamente nas amostras com a variação da concentração de NaCl na solução aquosa. Observa-se um leve aumento na quantidade de água embebida com o aumento da concentração de sal. No entanto, na faixa de 60000 a 120000 ppm, o volume de água embebida não variou consideravelmente com a concentração do sal. Enquanto nos reservatórios areníticos a injeção de água de baixa concentração de sal é usada como método de recuperação secundária como proposto por Alotaibi e Nasr-el Din (2009), a recuperação de óleo dos reservatórios carbonáticos não apresenta o mesmo comportamento, principalmente devido a diferenças na mineralogia das rochas e à interação delas com os fluidos de injeção. Nos resultados apresentados na Figura 5.10 observa-se que para uma concentração de sal mais baixa, a produção de óleo por embebição espontânea da água foi menor, porém não é adequado concluir que a recuperação de óleo por embebição espontânea da água aumenta com o aumento da concentração de NaCl na solução aquosa, uma vez que os dados na figura não se encontram sobre uma linha reta.

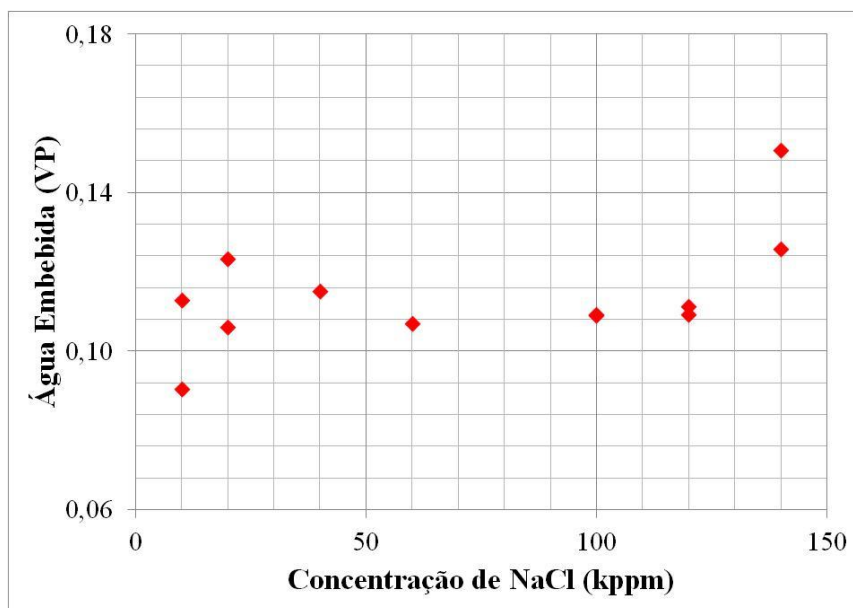


Figura 5.10 – Variação do volume de água embebida em coquinas, variando-se a concentração de NaCl na solução aquosa

Na Figura 5.11, observa-se uma leve tendência de redução da saturação residual de óleo com o aumento da concentração de NaCl, porém não se pode afirmar que existe uma relação definida entre a saturação de óleo residual e a variação da concentração de NaCl na solução

aquosa como propôs Yousef et al. (2011) uma vez que outros fatores, além da salinidade, influenciam na produção do óleo dos reservatórios carbonáticos.

Na Figura 5.12, não se observa uma relação definida entre o índice de molhabilidade e variação da concentração de NaCl na solução aquosa. Isto se deve principalmente à alta heterogeneidade das amostras testadas, assim como às interações químicas existentes entre os fluidos e a rocha, que são difíceis de entender sem estudos especializados.

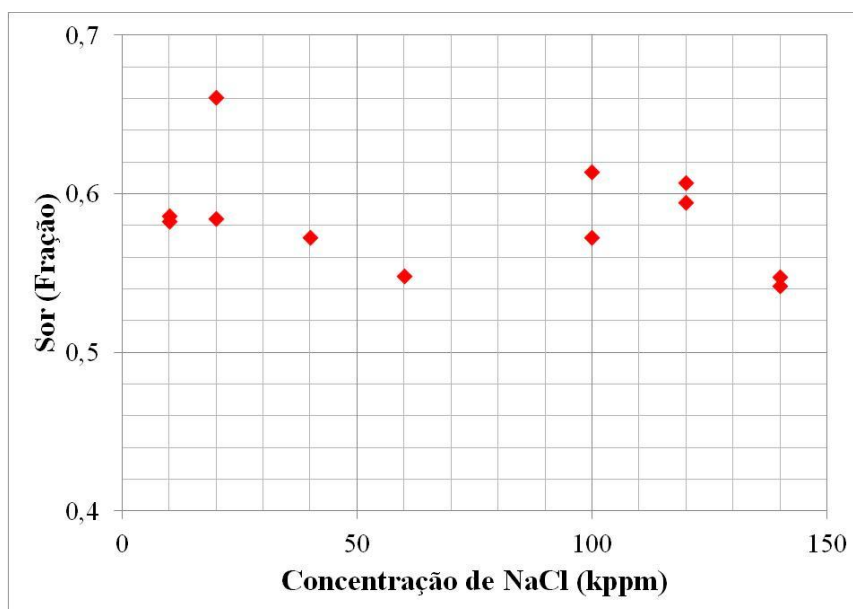


Figura 5.11 – Variação da saturação de óleo residual com a concentração de NaCl na solução aquosa

Por último, na Figura 5.13, é traçado um gráfico de saturação de óleo residual e molhabilidade. Observa-se uma relação entre estes dois parâmetros. À medida que a amostra é menos molhável ao óleo, a saturação de óleo residual após um processo de injeção de água diminui, sendo mais notório para baixas concentrações de sal (10000-60000). Portanto, devido à natureza dos carbonatos serem mais molhados pelo óleo, faz-se necessário estudar os métodos de alteração da molhabilidade, para convertê-los em mais molhados pela água e assim obter-se maiores recuperações de óleo.

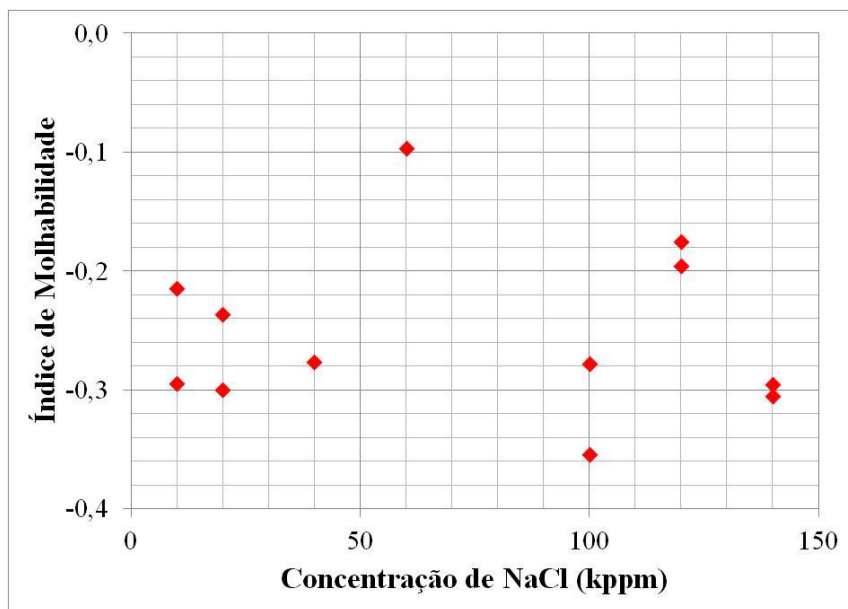


Figura 5.12 – Variação do índice de molhabilidade com a concentração de NaCl na solução aquosa

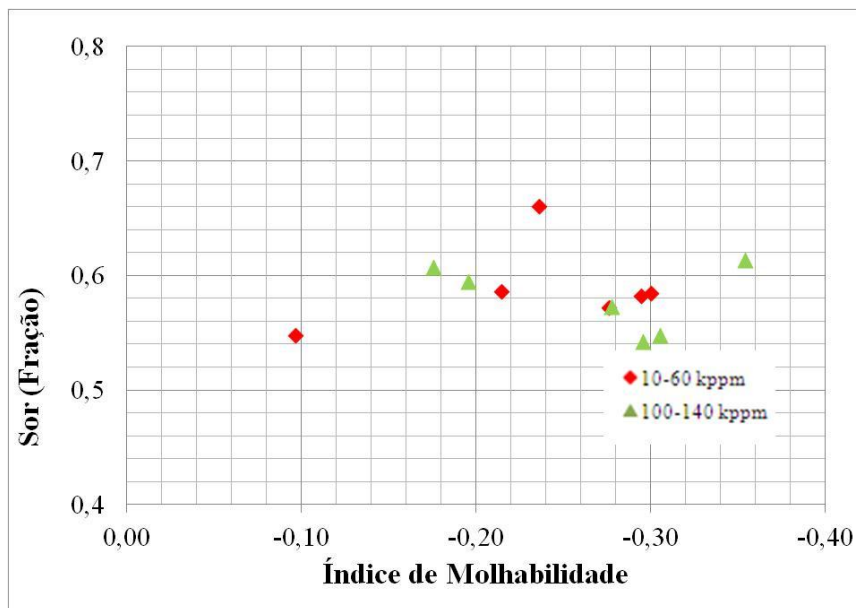


Figura 5.13 – Comportamento da saturação de óleo residual com o índice de molhabilidade

Duas conclusões relevantes são postuladas pelos resultados obtidos nesta pesquisa. A primeira delas é que as amostras de coquinas estudadas apresentaram molhabilidade fracionaria com tendência a serem preferencialmente molhadas pelo óleo. A segunda é que não foi possível determinar uma relação definida entre a molhabilidade e a concentração de NaCl na solução

aquosa com o objetivo de determinar a influencia da salinidade na molhabilidade. Isto resultou principalmente pelo fato das amostras apresentarem molhabilidade fracionaria e, portanto tornar difícil o entendimento das interações óleo/água/rocha. Recomendam-se estudos complementares para determinar este tipo de interações nas coquinas utilizadas nesta investigação.

5.3. Curvas de Permeabilidade Relativa

Nesta seção são apresentadas as curvas de permeabilidade relativa. O objetivo é correlacionar o comportamento das mesmas com os índices de molhabilidade. As curvas de permeabilidade relativa foram calculadas fazendo uso dos dados de produção de água, produção de óleo e injeção de água, usando a metodologia proposta por Johnson, et. al. (1959). Estes dados foram coletados durante a embebição forçada da água no teste usado para determinar o índice de molhabilidade. As curvas de permeabilidade relativa para seis amostras são apresentadas na Figura 5.14. As curvas determinadas para todas as amostras são apresentadas no Apêndice A.

Para correlacionar as curvas com a molhabilidade das amostras, usam-se as regras de Craig (1971). Observa-se que a saturação de água inicial é baixa, sendo inferior a 10% do volume poroso em algumas amostras, valores de saturação típicos de reservatórios preferencialmente molhados por óleo. Vale observar que a saturação de água inicial reportada é igual à saturação de água após a embebição espontânea da água. Outra regra de Craig refere-se ao valor da saturação de água em que se dá o cruzamento entre as curvas de permeabilidade relativa ao óleo (kr_o) e à água (kr_w), que é inferior a 50% em reservatórios preferencialmente molhados por óleo. A S_{or} é alta, indicando também que as amostras apresentam preferência pelo óleo. Por último, a curva de permeabilidade relativa à água (kr_w) na maioria dos testes aumenta pouco, com valores máximos de 0.1, comportamento apresentado em reservatórios preferencialmente molhados por água. No entanto, observa-se que a curva de kr_w em algumas amostras aumenta até um valor máximo, diminuindo posteriormente. Este comportamento anômalo pode ser resposta à presença de dano na formação. Para determinar a existência de dano, compararam-se as curvas de produção de óleo e de injeção de água (Figura 5.15).

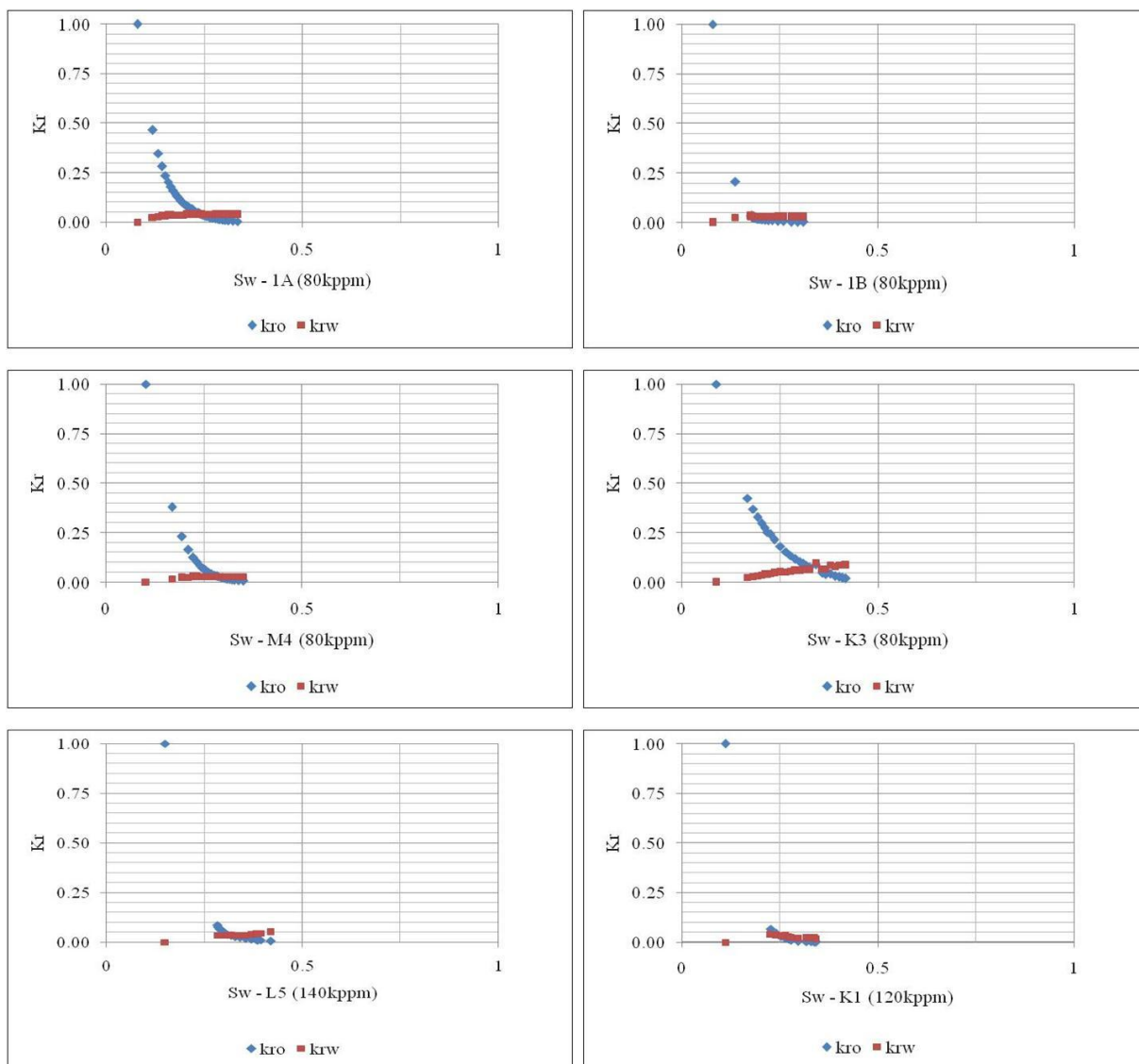


Figura 5.14 – Curvas de permeabilidade relativa

Observa-se que nas amostras M4 e K1, a curva de injeção de água apresenta um ponto de inflexão, ou seja, uma queda na vazão de injeção da água. Essa queda de vazão pode estar associada a tamponamento dos poros por migração de finos, ou reações químicas da rocha com o fluido de injeção. Para corroborar esse dano, mediu-se a porosidade e a permeabilidade de todas as amostras após limpeza com tolueno. Os resultados são mostrados na Tabela 5.7. Calculou-se a diferença entre as medidas feitas antes dos testes e as medidas após a limpeza. Considera-se que uma diferença menor a 0.1 (10%) deve-se às condições de medição e calibração do equipamento, mas não a existência de dano. Diferenças acima deste valor representam a presença de dano

durante o teste de injeção. Observa-se que existem amostras com uma diminuição de até 30 % na permeabilidade absoluta medida com gás.

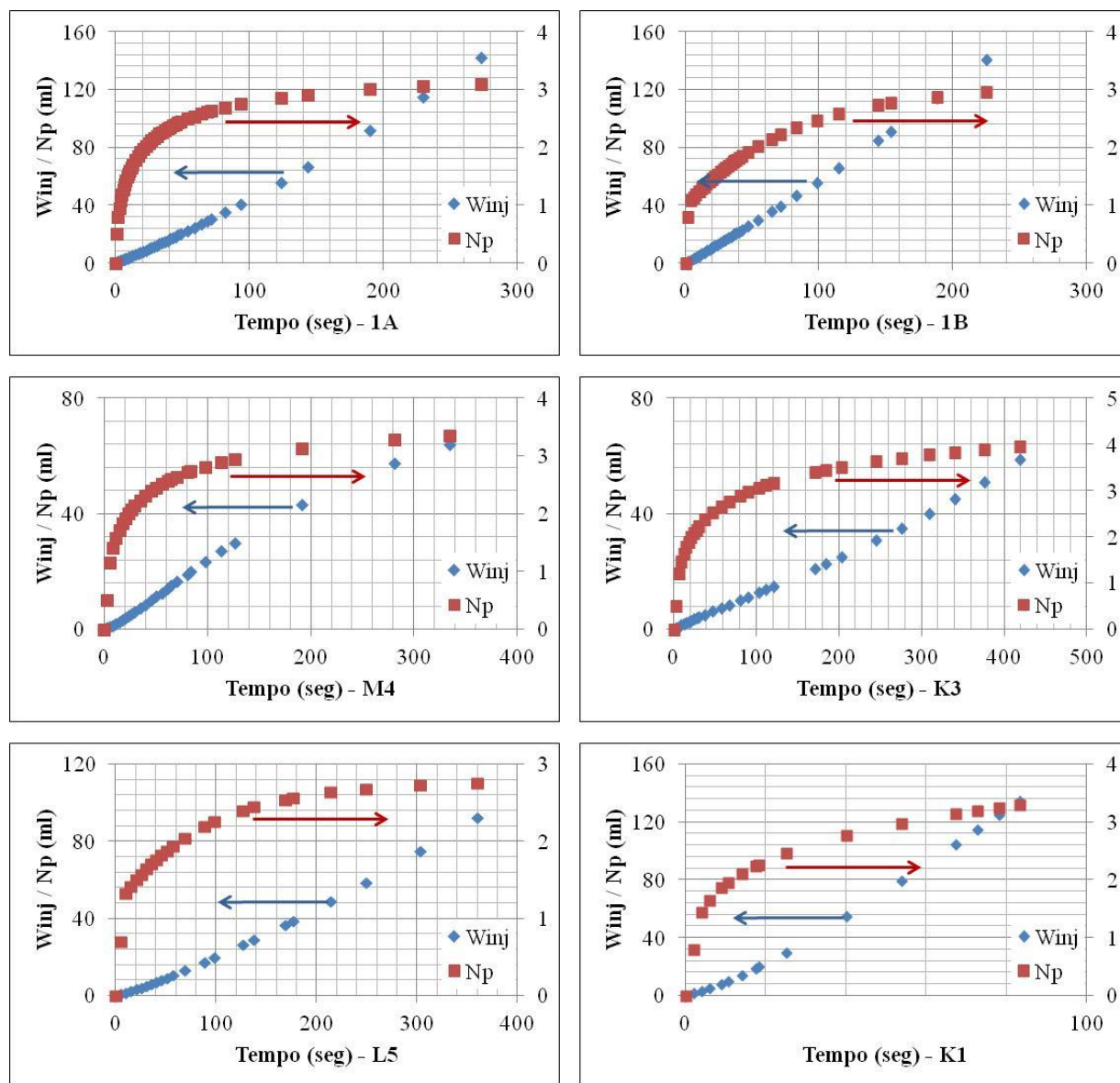


Figura 5.15 – Curvas de produção de óleo e injeção de água

Por outro lado, a saturação de água inicial representa uma quantidade de água que possivelmente seja móvel. Sendo ela embebida espontaneamente, é difícil garantir que com a injeção de água e a movimentação do óleo no meio poroso, esta não seja deslocada para fora da amostra. Isto explica porque existe produção de água desde o início da injeção. Outro fenômeno que pode ter ocorrido durante a injeção da água, é que devido à alta heterogeneidade da amostra, presença de porosidade secundária e variação significativa das propriedades petrofísicas ao longo

da amostra, a água injetada tenha-se movimentado mais rápido pelos poros grandes e mais devagar pelos poros pequenos, gerando duas frentes de avanço e, portanto uma produção de óleo significativa após a chegada da primeira frente.

Tabela 5.7 – Porosidade e permeabilidade medidas após limpeza com tolueno

Amostra	Antes do teste		Após o teste			
	ϕ	$k_{gás} (mD)$	ϕ	Diferença Relativa	$k_{gás} (mD)$	Diferença Relativa
1A	0.147	78.5	0.131	0.110	55.0	0.3
3A	0.132	24.3	0.123	0.072	21.8	0.10
5A	0.180	32.6	0.157	0.126	28.2	0.13
1B	0.135	156.3	0.157	-0.165	129.9	0.16
2B	0.127	22.0	0.120	0.058	21.0	0.04
1C	0.149	449.4	0.144	0.030	429.1	0.04
2C	0.145	178.3	0.118	0.182	174.3	0.02
3C	0.121	106.9	0.109	0.099	98.9	0.07
4C	0.125	293.2	0.083	0.336	280.8	0.04
M1	0.159	214.3	0.159	0.000	189.7	0.11
M2	0.137	207.0	0.130	0.056	178.0	0.14
M3	0.161	177.5	0.153	0.047	161.3	0.09
M4	0.158	125.0	0.143	0.093	108.7	0.13
M5	0.140	83.9	0.125	0.108	75.8	0.10
H1	0.149	292.8	0.127	0.150	259.7	0.11
H4	0.151	343.2	0.143	0.051	313.6	0.09
H5	0.178	511.3	0.164	0.080		
K1	0.165	409.5	0.168	-0.017	381.2	0.07
K2	0.148	257.5	0.129	0.128	237.4	0.08
K3	0.161	146.2	0.142	0.118	136.7	0.07
K4	0.152	28.1	0.126	0.171	30.4	-0.08
K5	0.223	289.8	0.14	0.372	250.2	0.14
L1	0.157	277.0	0.167	-0.063	384.5	-0.39
L2	0.165	317.2	0.146	0.116	287.7	0.09
L3	0.190	299.3	0.156	0.176	254.2	0.15
L4	0.152	67.4	0.111	0.271	56.9	0.16
L5	0.130	33.5	0.103	0.203	24.9	0.26

É possível ainda que o comportamento das curvas de kr_w deva-se a uma simplificação adotada no procedimento aplicado para sua determinação. A injetividade (λ_i), calculada como a

relação entre a vazão de injeção de água instantânea a qualquer tempo e a vazão de injeção de água inicial num teste de pressão constante, diminuiu até um valor mínimo e posteriormente aumentou na maioria dos testes. No entanto, se não há dano na formação, a injetividade deve diminuir com o tempo. Como a vazão de injeção não é um dado medido por um equipamento, senão calculado com os dados de volumes produzidos por unidade de tempo, para determinar a influência deste parâmetro nas curvas de permeabilidade relativa realizou-se outro teste, neste caso, à vazão constante, monitorando-se a pressão de injeção. As propriedades da amostra são mostradas na Tabela 5.8. As curvas de permeabilidade relativa e o fluxo fracionário são mostradas nas Figura 5.16 e Figura 5.17, respectivamente. Observa-se que a curva de kr_w não apresenta o comportamento observado na Figura 5.14. O valor da injetividade diminuiu levemente com o tempo até atingir um equilíbrio e permaneceu constante. Portanto, conclui-se que para determinar curvas de permeabilidade relativa, é melhor realizar testes à vazão constante, já que tanto a vazão de injeção como a pressão são dados medidos e não calculados a partir de dados de produção, evitando incluir erros no resultado final.

Tabela 5.8 – Propriedades da amostra 12E8

Porosidade (Fração)	0.182
Permeabilidade absoluta ao gás (mD)	261.9
Permeabilidade absoluta à água (mD)	141.4
Saturação de água inicial (Fração)	0.336
Permeabilidade efetiva ao óleo na S_{wi} (mD)	139.4
Saturação de óleo residual (Fração)	0.455
Permeabilidade efetiva à água na S_{or} (mD)	5.2

Conseqüentemente, as 29 curvas de k_r apresentadas no apêndice A representam o escoamento do óleo EMCA e das soluções aquosas no meio poroso sob as condições em que foram realizados cada um dos testes e só são válidas para as ditas condições, mas não representam o escoamento de fluidos através do reservatório.

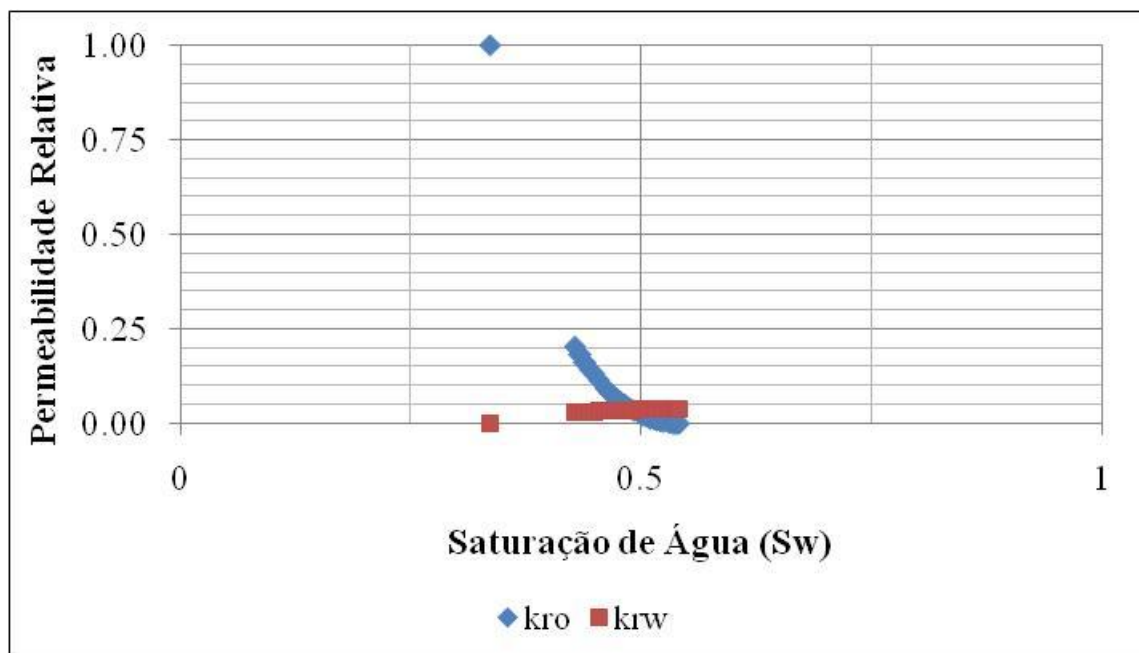


Figura 5.16 – Curvas de permeabilidade relativa da Amostra 12E8.

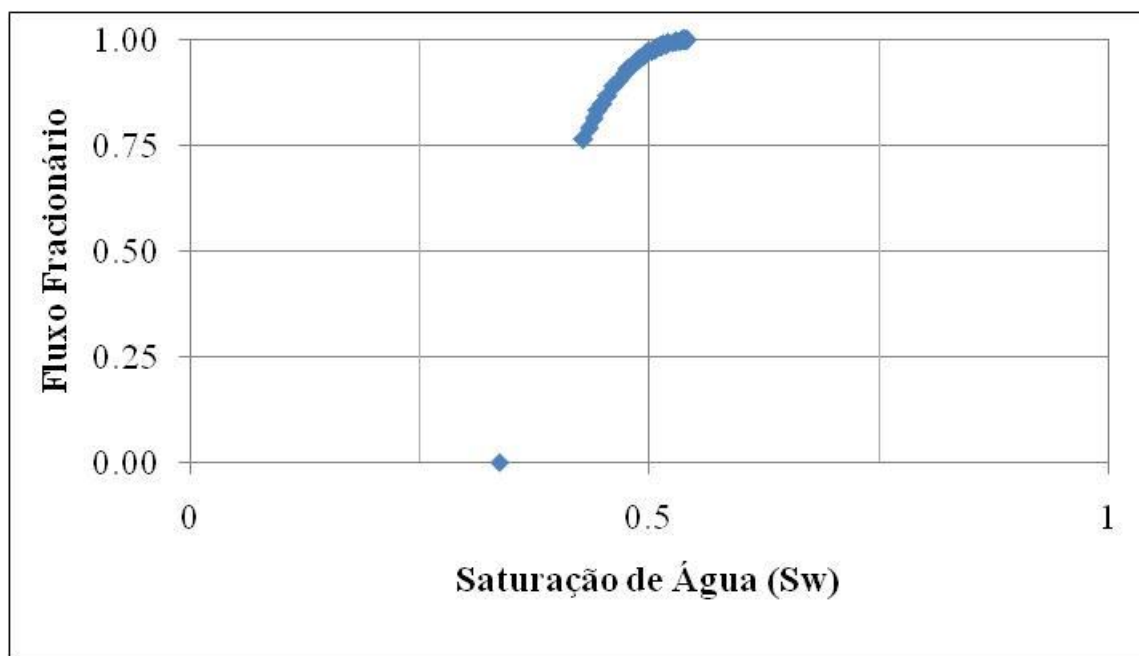


Figura 5.17 – Curva de fluxo fracionário da Amostra 12E8.

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que as amostras de coquina da formação Coqueiro Seco, Bacia Sergipe-Alagoas são de molhabilidade fracionaria com alguma preferência pelo óleo, apresentando índices de molhabilidade que variam entre -0.1 e -0.57, com uma média de -0.28 e um desvio padrão de 0.07; embebendo espontaneamente tanto água quanto óleo no meio poroso.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a salinidade e o índice de molhabilidade para o bloco que coquinas testado, principalmente pelo fato das amostras apresentarem molhabilidade fracionária, tornando difícil o entendimento das interações rocha-fluido que ocorreram no meio poroso sem o uso de estudos especializados para identificá-las.

Foi observado um leve aumento do volume de óleo produzido com o aumento da concentração de sal na água de injeção, porém não foi possível concluir que a saturação de óleo residual diminui com a salinidade, uma vez que os dados não representaram uma linha reta num gráfico de fator de recuperação e salinidade. A maior recuperação foi de 38% do óleo original obtida com uma salinidade de 80000 ppm enquanto a menor foi de 17% obtida com uma salinidade de 60000 ppm.

A produção de óleo não cessou após a irrupção de água, passando de uma recuperação média de 10% na irrupção para mais 30% após a injeção de até de 16 volumes porosos de água, permitindo concluir que a permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de óleo remanescente não é zero e que possivelmente existem duas frentes de avanço, uma viajando pelos poros grandes e outra viajando devagar pelos poros pequenos e que contribui com a produção de óleo após a irrupção.

Não existe relação entre a permeabilidade absoluta e a porosidade das amostras de coquina como acontece com rochas siliciclásticas. Usando a distribuição de tamanho de poros definida por Lucia, pressupoe-se que 28 das 29 amostras apresentam tamanhos de poro entre 100 e 500 micrômetros, e uma apresenta tamanho de poro maior a 500 micrômetros, com permeabilidade variando entre 20 e 500 mD e porosidade variando entre 10 e 18%, permitindo inferir que o bloco de coquina apresenta alta heterogeneidade.

Foi observada certa tendência entre a porosidade e a saturação de óleo residual agrupando-se os resultados dos testes em três faixas de salinidade. No entanto, devido ao número limitado de testes para cada faixa de salinidade não é possível concluir que exista uma relação entre estas duas variáveis.

As 29 curvas de permeabilidade relativa determinadas nesta pesquisa representam o escoamento dos fluidos testados através das coquinas sob as condições específicas em que foram feitos os testes de deslocamento, mas não representam o escoamento de fluidos através do reservatório, como realmente acontece de acordo com as curvas calculadas para a amostra 12E8, cujo teste de deslocamento foi realizado à vazão constante em amostra saturada com óleo e água conata.

Conclui-se que o procedimento adequado para determinar a permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água inicial deve garantir condições de regime permanente. Igualmente, para determinar as curvas de permeabilidade relativa em regime transiente, é melhor realizar testes a vazão constante, já que tanto a vazão quanto a pressão de injeção são dados medidos e não calculados a partir de dados de produção, evitando assim incluir erros no resultado final.

6.1. Recomendações

Recomenda-se realizar os mesmos testes com soluções aquosas contendo íons de potencial determinante como Cálcio, Magnésio e Sulfatos, e soluções com surfactantes para determinar a influência deles na alteração da molhabilidade.

Recomenda-se limpar as amostras com tolueno e etanol antes de realizar os testes para retirar qualquer tipo de matéria orgânica, sais e material indesejável presente no meio poroso.

Recomenda-se determinar as curvas de permeabilidade relativa para as 29 amostras testadas neste trabalho, usando deslocamento em regime transiente à vazão constante, método proposto por Johnson, et al. (1959), para correlacionar o comportamento das curvas com os índices de molhabilidade obtidos nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, Arthur W.; GAST, Alice G. **Physical Chemistry of Surface**. New York City: John Wiley & Sons, 1997.

AHR, Wayne M. **Geology of Carbonate Reservoirs**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

AL SAYARI SAIF, S. **The Influence of Wettability and Carbon Dioxide Injection on Hydrocarbon Recovery**. 2009. PhD Thesis – Imperial College London.

ALOTAIBI, M. B.; NASR-EL DIN, H. A.; Chemistry of Injection Water and its Impact on Oil Recovery in Carbonate and Clastic Formations. **Society of Petroleum Engineers**. 2009.

AMOTT, Earl. Observations Relating to the Wettability of Porous Rock. **Petroleum Transactions, AIME**, p 156-162, 1959.

AMYX, James W.; BASS, Daniel M.; WHITING, Robert L. **Petroleum Reservoir Engineering: physical properties**. Mc Graw-Hill, p 36-210, 1960.

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

ANDERSON, William G. Wettability Literature Survey – Part 2: Wettability Measurement. **Journal of Petroleum Technology**, p 1246-1262, 1986.

ANDERSON, William G. Wettability Literature Survey – Part 3: Effects of Wettability on the Electrical Properties of Porous Média. **Journal of Petroleum Technology**, p 1371-1378, 1986.

ANDERSON, William G. Wettability Literature Survey – Part 4: Effects of Wettability on Capillary Pressure. **Journal of Petroleum Technology**, p 1283-1300, 1987.

ANDERSON, William G. Wettability Literature Survey – Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability. **Journal of Petroleum Technology**, p 1453-1468, 1987.

ARAÚJO, I. G. **Caracterização Petrográfica das Sequências Carbonáticas da Sub-Bacia de Una-Utinga e Correlações com a Sub-Bacia de Irecê**. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Bahia, 2012.

ARCHIE, Gustave E. Classification of Carbonate Reservoir Rocks and Petrophysical Considerations. **AAPG Bulletin**, p 278-289, 1952.

AUSTAD, T.; STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; KORNES, K. Seawater in Chalk: An EOR and Compaction Fluid. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, p 648-654, 2008.

BENNER, F. C.; BARTEL, F. E. The Effects of Polar Impurities upon Capillary and Surface Phenomena in Petroleum Production. **American Petroleum Institute**. 1941.

BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H.; Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. **CPRM**, Brasília, 2003.

BOBEK, J. E.; MATTAX, C. C.; DENEKAS, M. O. Reservoir Rock Wettability – Its Significance and Evaluation. **Petroleum Transactions, AIME**, 1956.

BROWN, Robert J.; FATT, Irving. Measurements of Fractional Wettability of Oil Field Rocks by the Nuclear Magnetic Relaxation Method. **Society of Petroleum Engineers**. 1956.

BUCKLEY, J. S. **Mechanisms and Consequences of Wettability Alteration by Crude Oils**. 1996. PhD Thesis – Heriot-Watt University.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y. Some Mechanisms of Crude Oil//Brine/Solid Interactions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p 155-160, 1998.

CHILINGAR, G. V.; YEN, T. F. Some Notes on Wettability and Relative Permeability of Carbonate Reservoir Rocks, II. **Energy Sources**, p 67-75, 1983.

CHILINGAR, G. V.; MAZZULLO, S. J.; RIEKE, H. H. **Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, Part I**. New York: Elsevier Science, 1992.

CHOQUETTE, P. W.; PRAY, L. C. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. **AAPG Bulletin**, p 207-250, 1970.

COSTA, A. M.; POIATE, J. E. **Rocha Salina na Indústria do Petróleo: Aspectos Relacionados à Reologia e à Perfuração de Rochas Salinas**. In: WEBSTER, M.; SZATMARI, P.; COUTO, S. M. Sal: Geologia e Tectônica. Exemplos nas Bacias Brasileiras. São Paulo: Beca Edições Ltda, 2008.

CRAIG, Forrest F. **The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding**. New York: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1971.

CUIEC, L. Rock/Crude/Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand their Interrelation. **Society of Petroleum Engineers**, 1984.

DENEKAS, M. O.; MATTAX, C. C.; DAVIS, G. T. Effects of Crude Oil Components on Rock Wettability. **Petroleum Transactions**, AIME, 1959.

DONALDSON, E. C.; THOMAS, R. D.; LORENZ, P. B. Wettability Determination and Its Effects on Recovery Efficiency. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p 13-20, 1969.

DUNHAM, R. J. **Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Textures**. In: HAM, W. E. Classification of Carbonate Rocks. Tulsa-Oklahoma: AAPG, 1962.

DUNNING, H. N.; JOHANSEN, R. T. Capillarimetric Method for Measurement of Crude Oil Tendency. **Pet. Eng.** 1958.

HOEILAND, S.; BARTH, T.; BLOKHUS, A. M.; SKAUGE, A. The Effect of Crude Oil Acid Fractions on Wettability as Studied by Interfacial Tension and Contact Angle. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p 91-103, 2001.

HONARPOUR, M. KOEDERITZ, L.; HARVEY, A. H. **Relative Permeability of Petroleum Reservoirs**. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc. 1986.

JOHNSON, E. F.; BOSSLEP, D.; NAUMAN, V. O. Calculation of Relative Permeability from Displacement Experiments. **Journal of Petroleum Technology**, 1959.

LEACH, R.O.; WAGNER, O. R.; WOOD, D. H.; HARPKE, C. F. A Laboratory and Field Study of Wettability Adjustment in Waterflooding. **Journal of Petroleum Technology**, p 206-212, 1962.

LOPES, J. N. **Faciologia e Gênese dos Carbonatos do Grupo Bambuí na Região de Arcos, Estado de Minas Gerais**. 1995. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.

LUCIA, F. J. **Carbonate Reservoir Characterization. An Integrated Approach**. Berling Heidelberg: Springer, 1999.

MA, S. M.; MORROW, N. R.; ZHANG, X.; ZHOU, X. Characterization of Wettability From Spontaneous Imbibition Measurements. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, 1999.

MORGAN, W. B.; PIRSON, S. J. The Effect of Fractional Wettability on the Archie Saturation Exponent. **Society of Petrophysicists & Well Log Analysts**, 1964.

MORROW, Norman R. Capillary Pressure Correlations for Uniformly Wetted Porous Média. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, 1976.

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

MORROW, N; TANG, G.; VALAT, M.; XIE, X. Prospects of Improved Oil Recovery Related to Wettability and Brine Composition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. P 267-276, 1998.

MUNGAN, N.; MOORE, E. J. Certain Wettability Effects on Electrical Resistivity in Porous Media. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, p 20-25. 1968.

NOGUEIRA, M.; LEMOS, V.; TERRA, G. As Coquinas do Membro Morro do Chaves, Cretáceo Inferior da Bacia Alagoas, e seu Potencial para Reservatórios de Petróleo. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2003. Rio de Janeiro.

OKASHA, T. M.; AL-SHIWAISH, A. Effect of Brine Salinity on Interfacial Tension in Arab-D Carbonate Reservoir, Saudi Arabia. **Society of Petroleum Engineering**. 2009.

OKASHA, T. M.; FUNK, J. J. AL-RASHIDI, H. N. Fifty Years of Wettability Measurements in the Arab-D Carbonate Reservoir. **Society of Petroleum Engineering**. 2007.

OWENS, W. W.; ARCHER, D. L. The Effect of Rock Wettability on Oil-Water Relative Permeability Relationship. **Journal of Petroleum Technology**, p 873-878, 1971.

PETERS, E. J. **Advanced Petrophysics – Lecture Notes**. Austin –TX: The University of Texas. 2006.

PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T. Injection of Seawater and Mixtures with Produced Water into North Sea Chalk Formations: Impact of Fluid-Rock Interactions on Wettability and Scale Formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p 23-33, 2008.

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**, p 4479-4485, 2009.

SALATHIEL, R. A. Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks. **Journal of Petroleum Technology**, p 1216-1224, 1973.

SHABANI, A. M.; CRESCENTE, C.; ALIPOUR, S.; TORSÆTER, O. The Effect of Bacterial Solution on the Wettability Index and Residual oil Saturation in Sandstone. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p 255, 2009.

SLOBOD, R. L.; BLUM, H. A. Method for Determining Wettability of Reservoir Rocks. **Journal of Petroleum Technology**, p 1-4, 1952.

STRAND, Skule; AUSTAD, Tor; PUNTERVOLD, Tina; HØGNESEN, Eli J.; OLSEN, Martin; BARSTAD, Sven Michael F. “Smart Water” for Oil Recovery from Fractured Limestone: A Preliminary Study. **Energy and Fuels**, p 3126-3133, 2008.

STRAND, Skule, HØGNESEN, Eli J.; AUSTAD, Tor. Wettability alteration of carbonates—Effects of potential determining ions (Ca, Mg SO) and Temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, p 1-10, 2005.

STRASSNER, J. E. Effect of pH on Interfacial Films and Stability of Crude Oil-Water Emulsions. **Journal of Petroleum Technology**, p 303-312, 1968.

TAIOLI, Fabio; MOTTA DE TOLEDO, M Cristina;; FAIRCHILD, Thomas R.; TEIXEIRA, W. **Decifrando a Terra 2ª Ed.** São Paulo: Companhia Editora Nacional. 2009.

TIAB, D.; DONALDSON, E. **Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties.** Burlington, MA: Elsevier, 2004.

TORSAETER, O. An Experimental Study of Water Imbibition in Chalk From the Ekofisk Field. **Society of Petroleum Engineering**. 1984

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

TREIBER, L. E.; ARCHER, D. L.; OWENS, W. W. A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs. **SPE Journal**, p 531-540, 1972.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da Teoria de Erros.** Editora Edgard Blucher LTDA. 1996.

WEBB, K. J.; BLACK, C. J.; TJETLAND, G. A Laboratory Study Investigating Methods for Improving Oil Recovery in Carbonates. **International Petroleum Technology Conference**. 2005.

YOUSEF, Ali A.; AL-SALEH, Salah.; AL-JAWFI, Mohammed. Smart WaterFlooding for Carbonate Reservoirs: Salinity and Role of Ions. **Society of Petroleum Engineers**, 2011.

ZHANG, P.; AUSTAD, T. Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, p 179-187, 2006.

ZHANG, P.; TWEHEYO, M. T.; AUSTAD, T. Wettability Alteration and Improved Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Seawater into Chalk: Impact of the Potential Determining Ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} . **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, p 199-208, 2006.

APÊNDICE A – CURVAS DE PERMEABILIDADE RELATIVA

Neste apêndice são apresentadas as curvas de permeabilidade relativa das 29 amostras de coquinas usadas para a caracterização da molhabilidade das rochas carbonáticas da formação Coqueiro Seco.

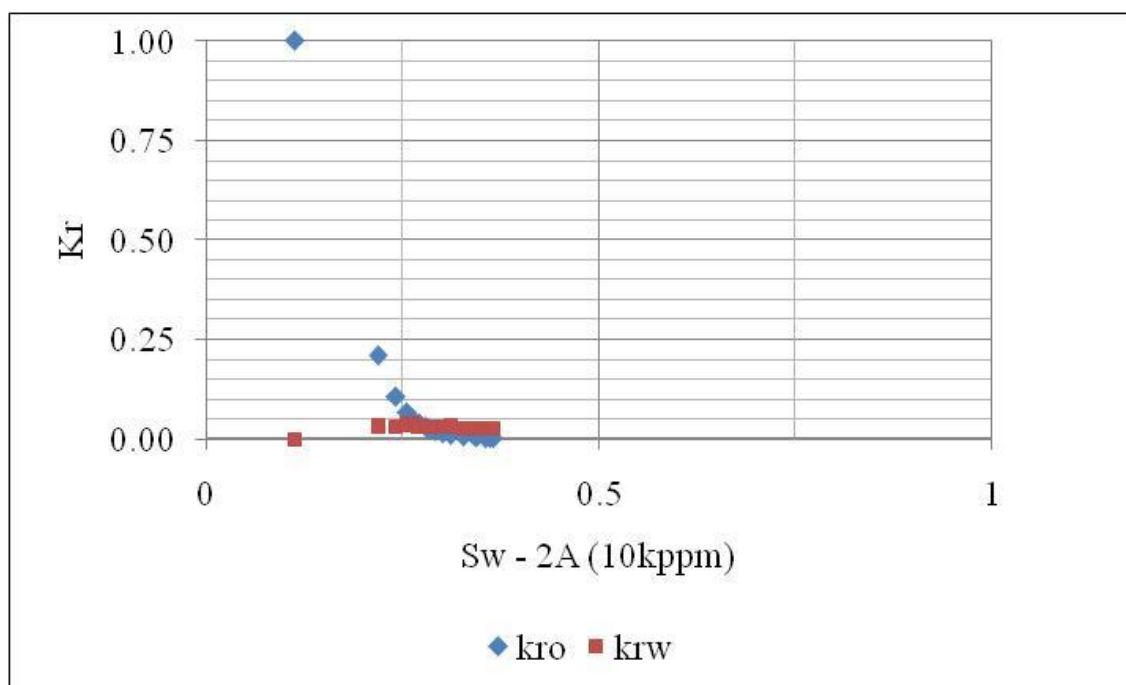


Figura A. 1 Curva de permeabilidade relativa Amostra 2A

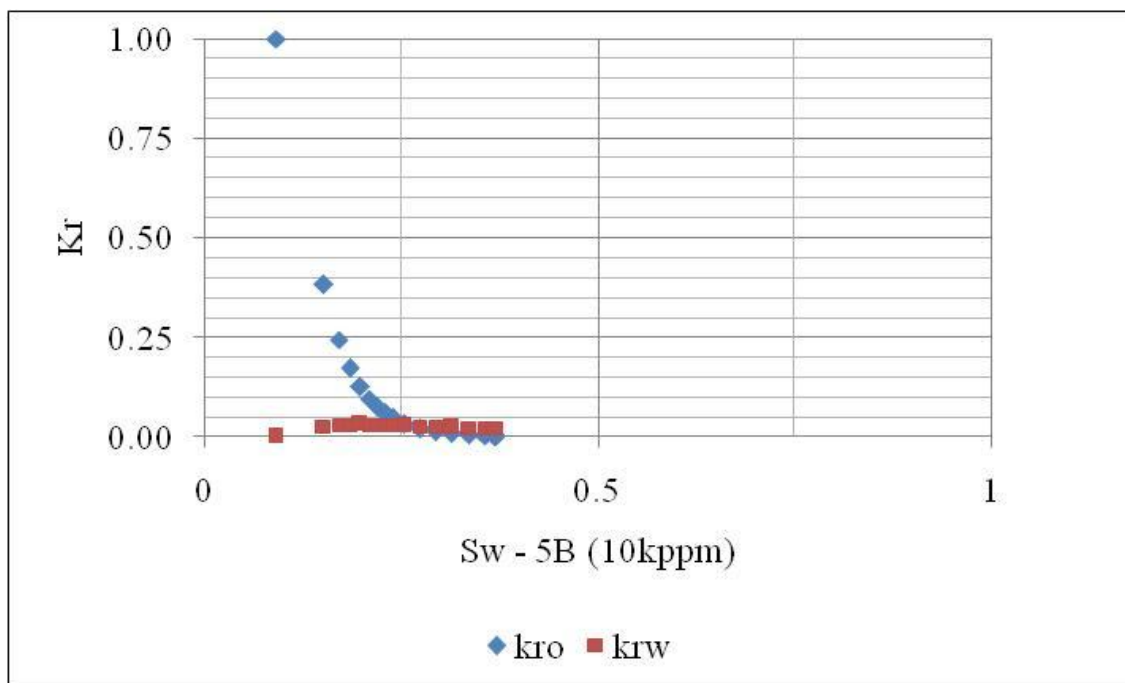


Figura A. 2 Curva de permeabilidade relativa Amostra 5B

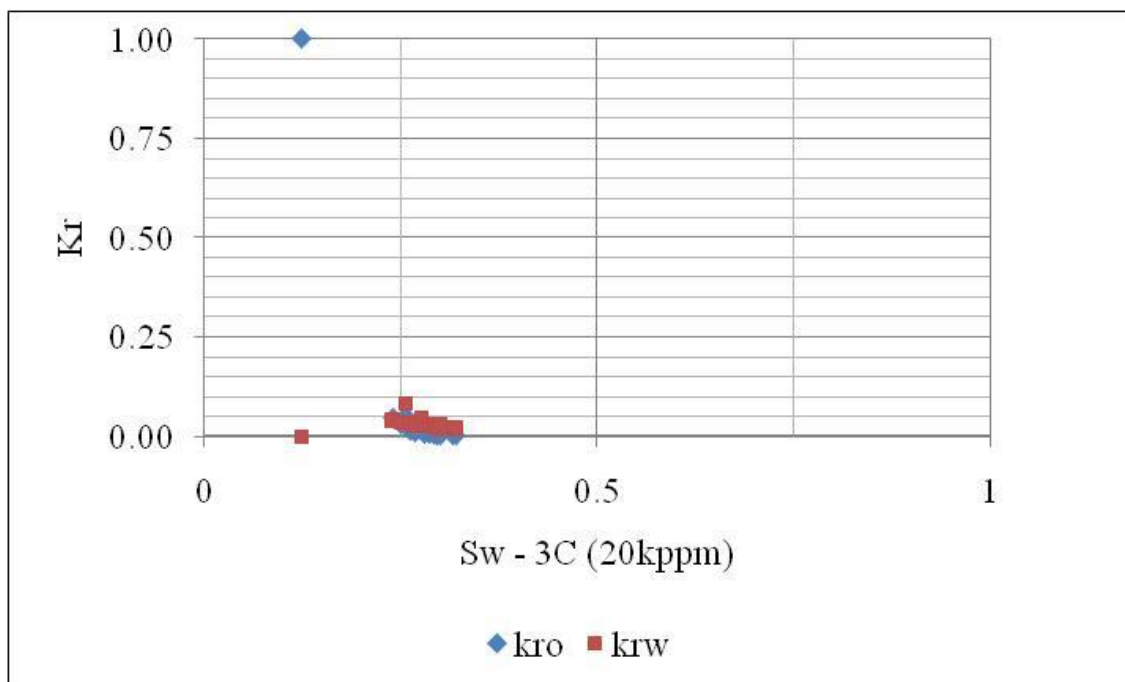


Figura A. 3 Curva de permeabilidade relativa Amostra 3C

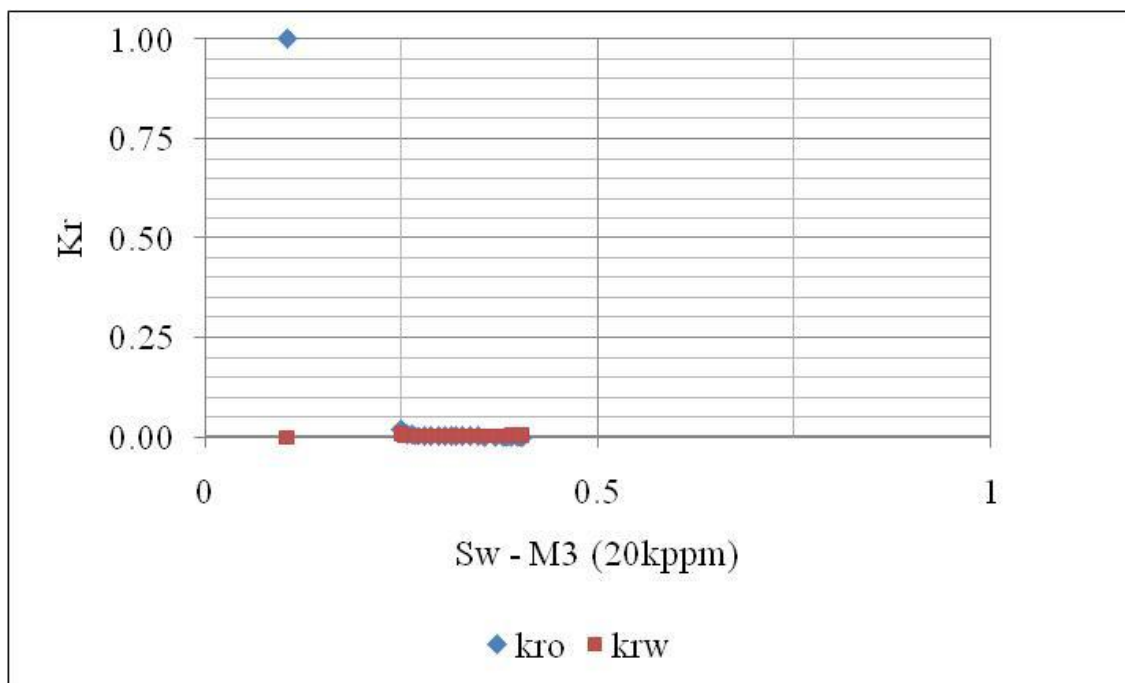


Figura A. 4 Curva de permeabilidade relativa Amostra M3

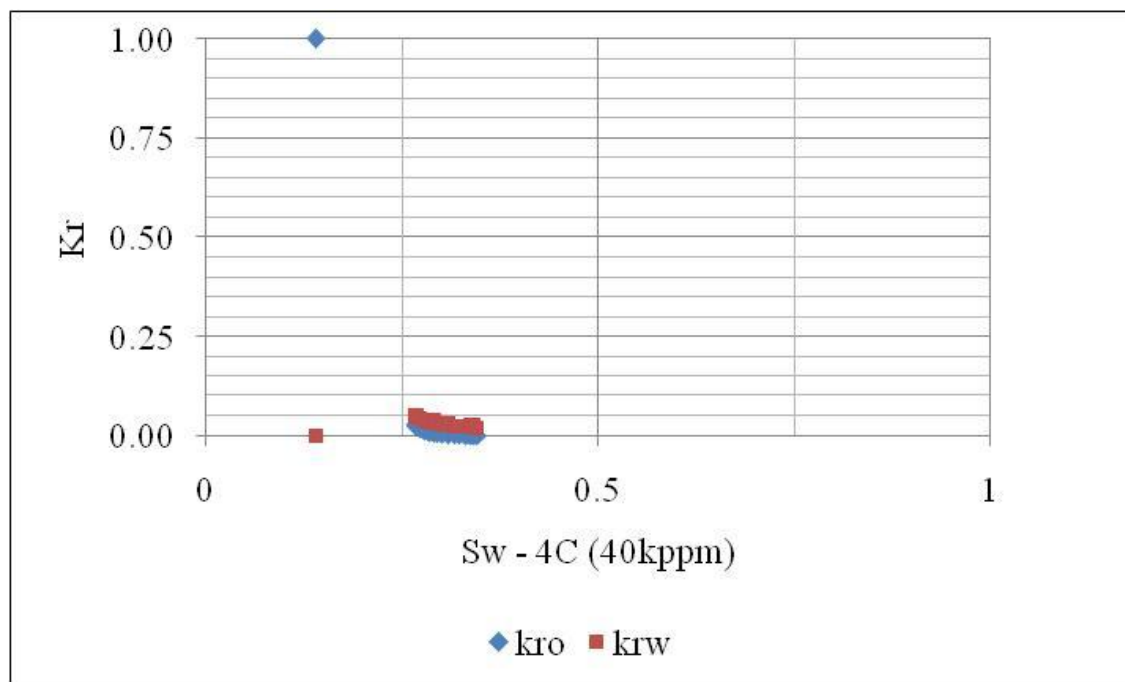


Figura A. 5 Curva de permeabilidade relativa Amostra 4C

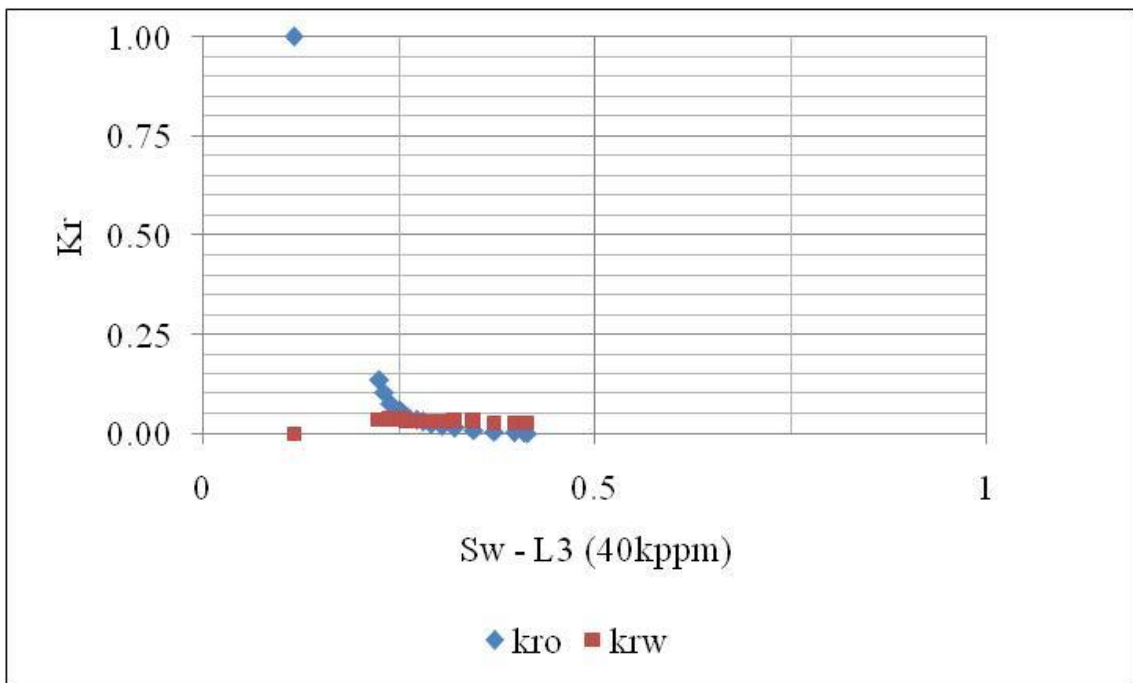


Figura A. 6 Curva de permeabilidade relativa Amostra L3

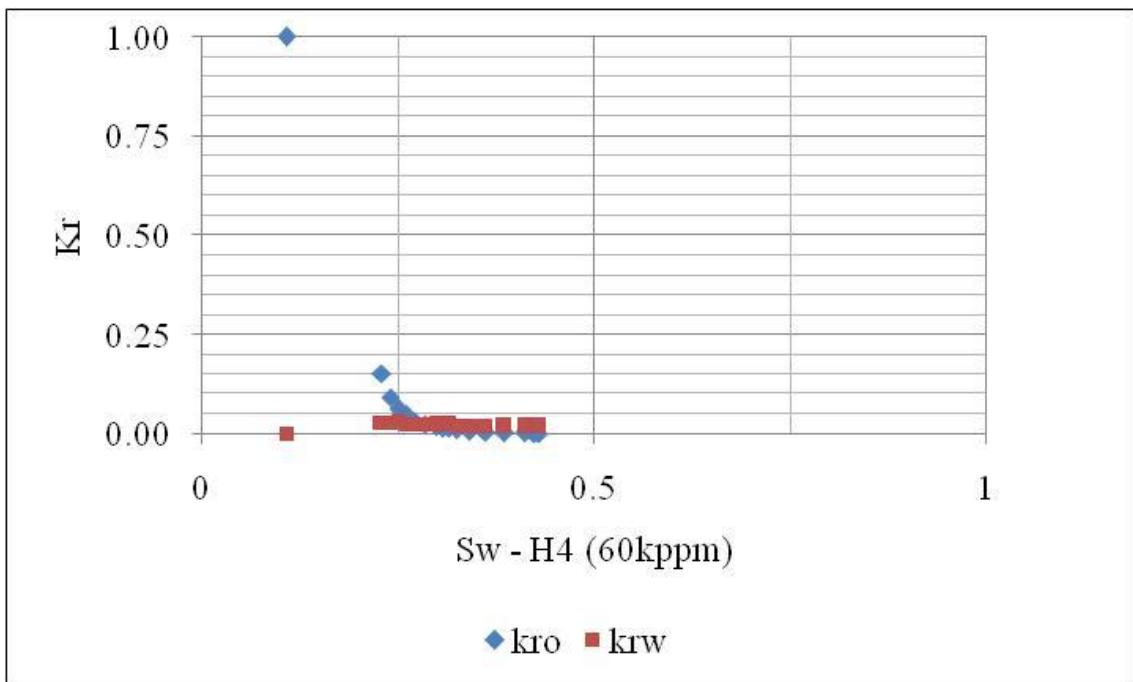


Figura A. 7 Curva de permeabilidade relativa Amostra H4

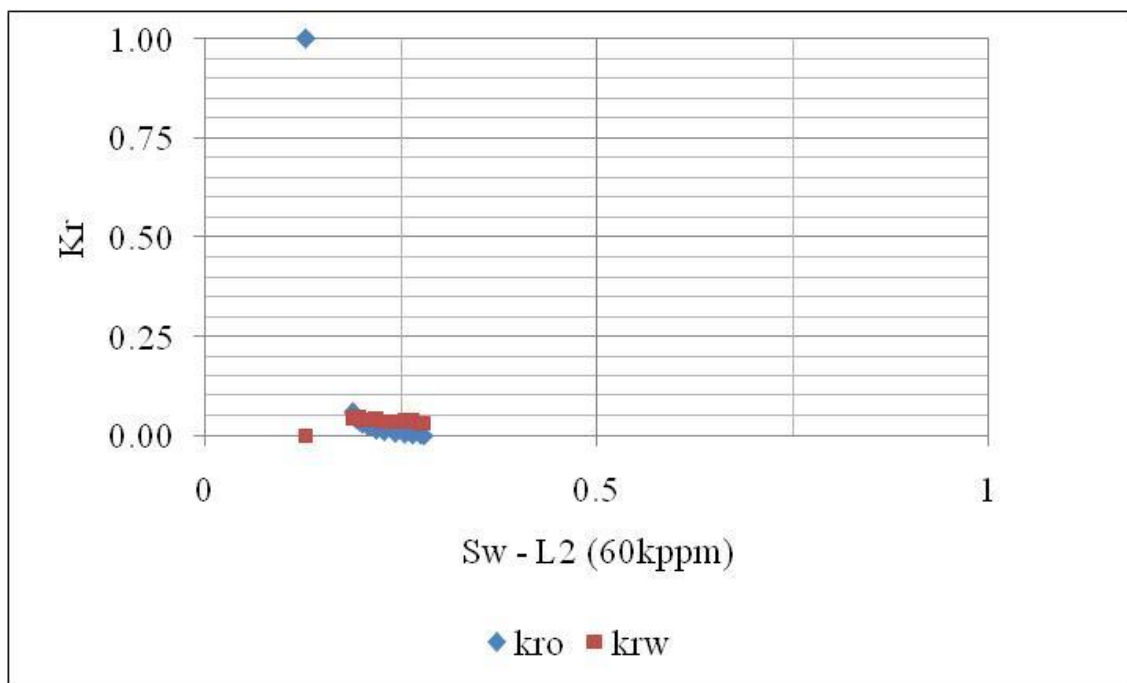


Figura A. 8 Curva de permeabilidade relativa Amostra L2

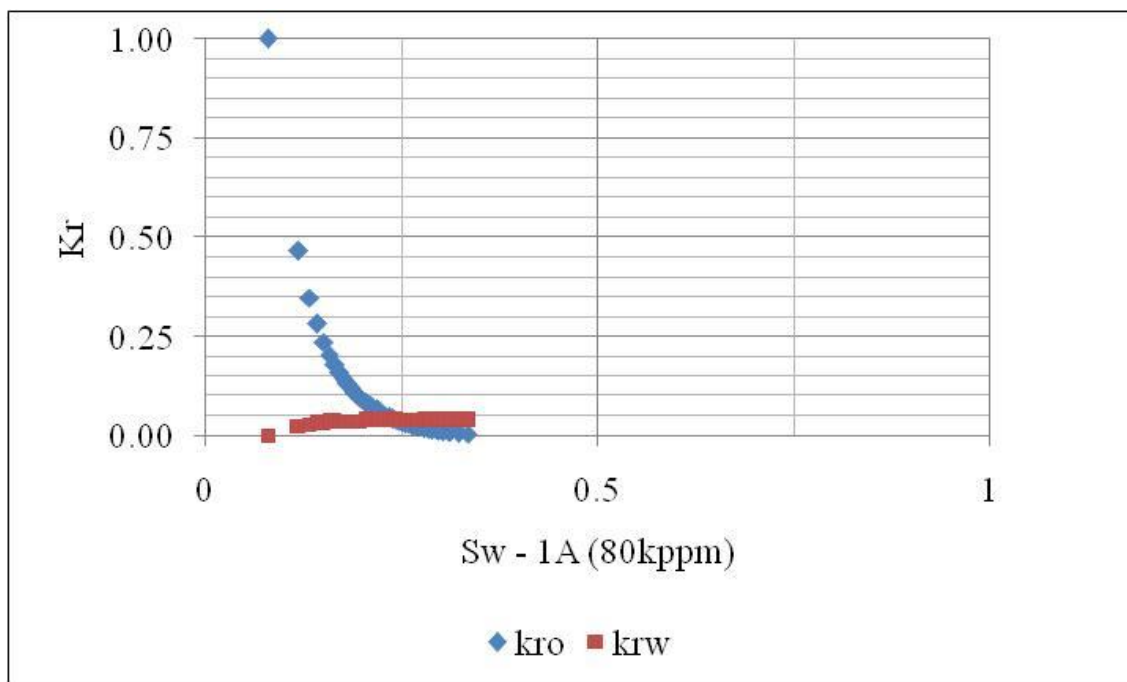


Figura A. 9 Curva de permeabilidade relativa Amostra 1A

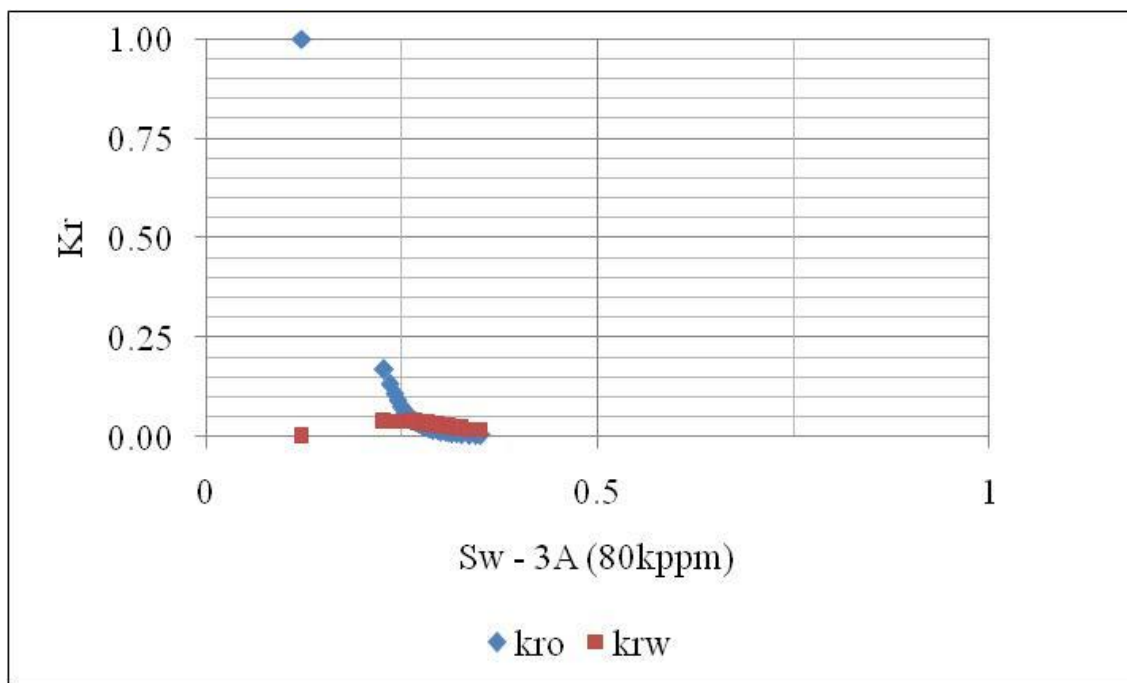


Figura A. 10 Curva de permeabilidade relativa Amostra 3A

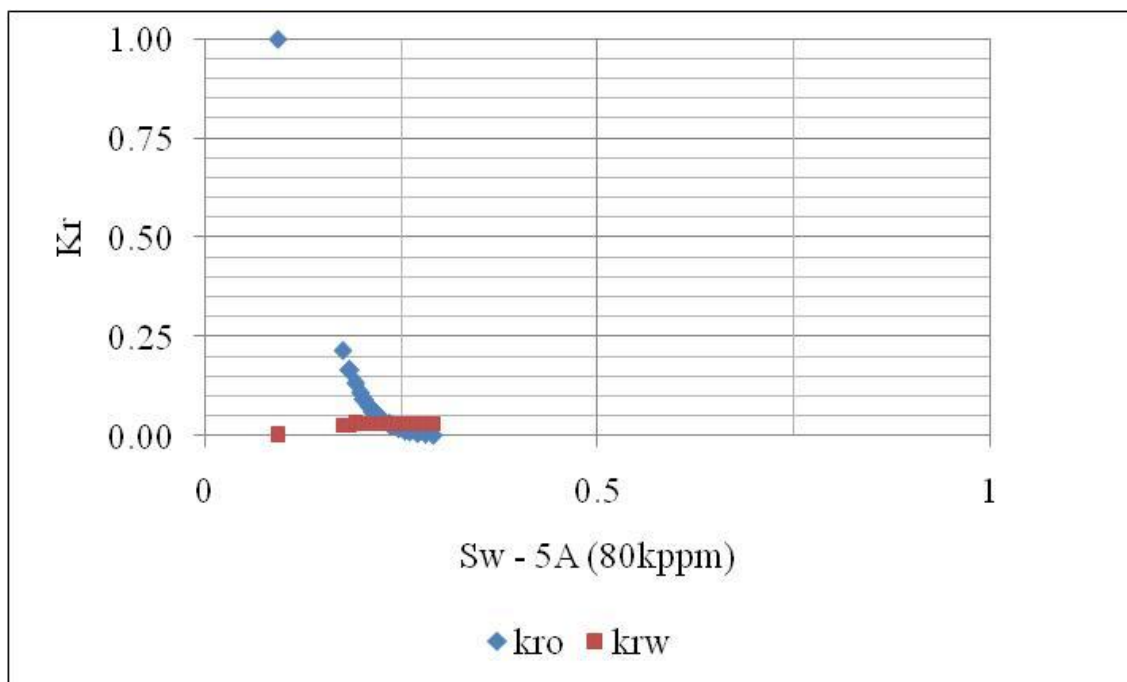


Figura A. 11 Curva de permeabilidade relativa Amostra 5A

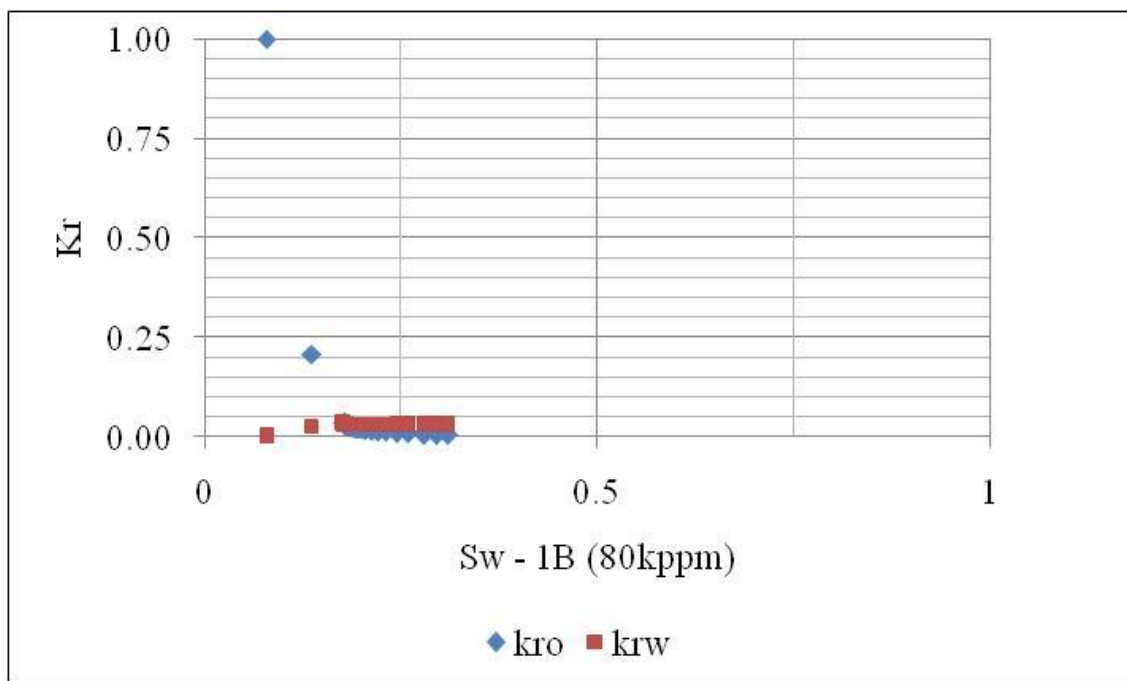


Figura A. 12 Curva de permeabilidade relativa Amostra 1B

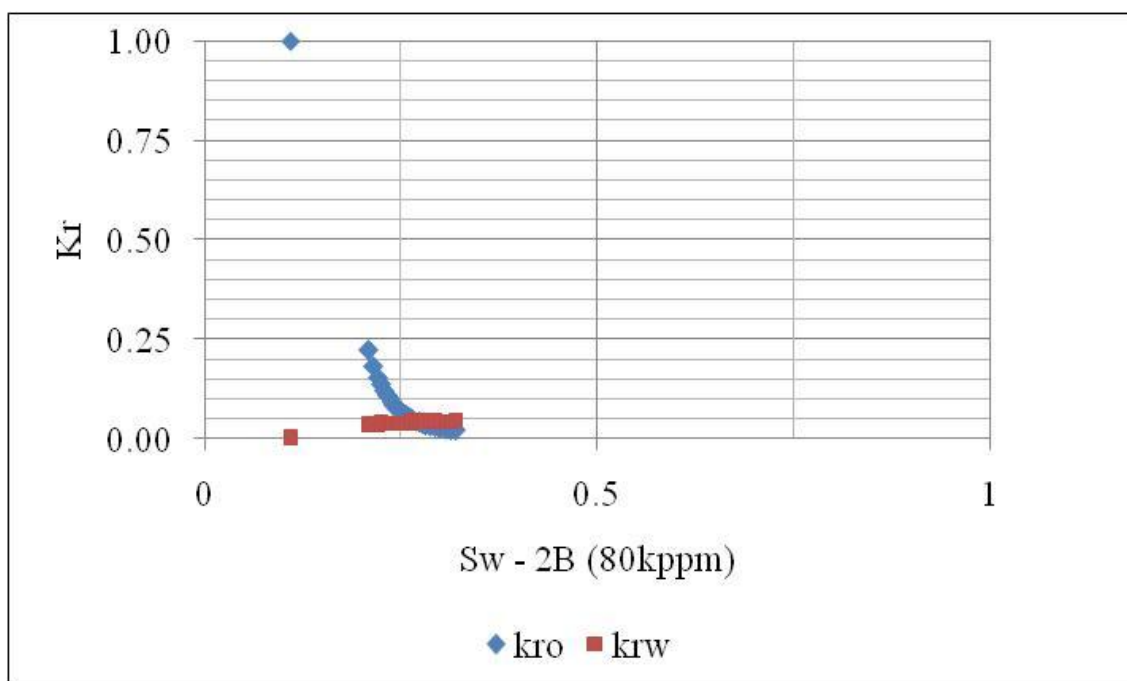


Figura A. 13 Curva de permeabilidade relativa Amostra 2B

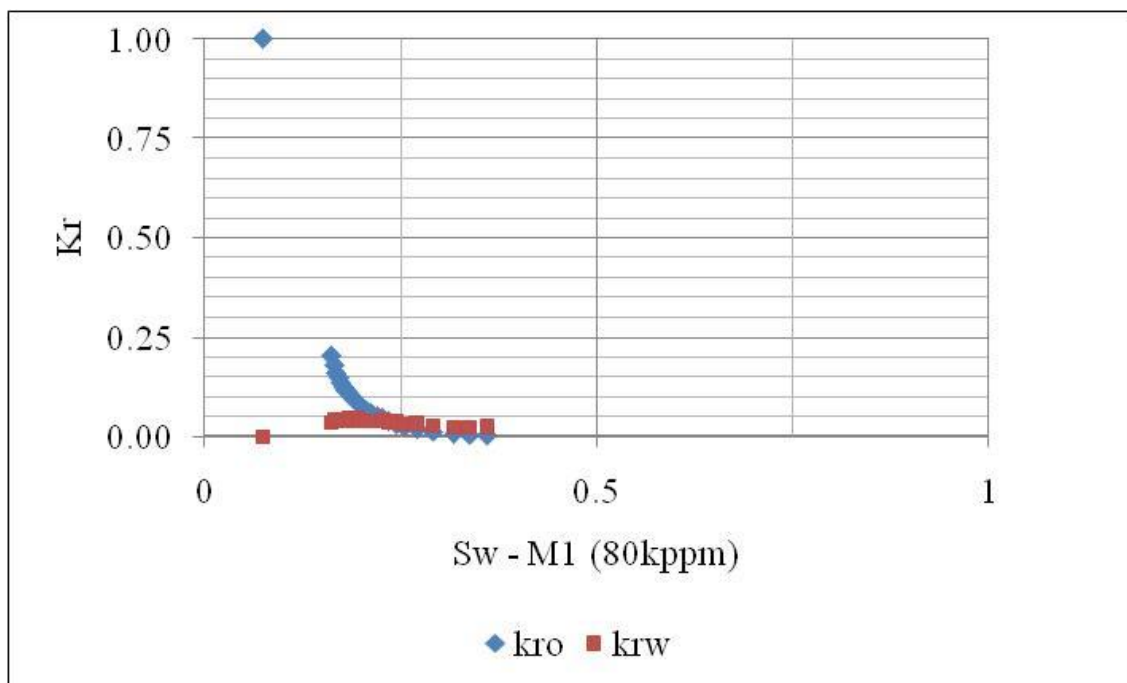


Figura A. 14 Curva de permeabilidade relativa Amostra M1

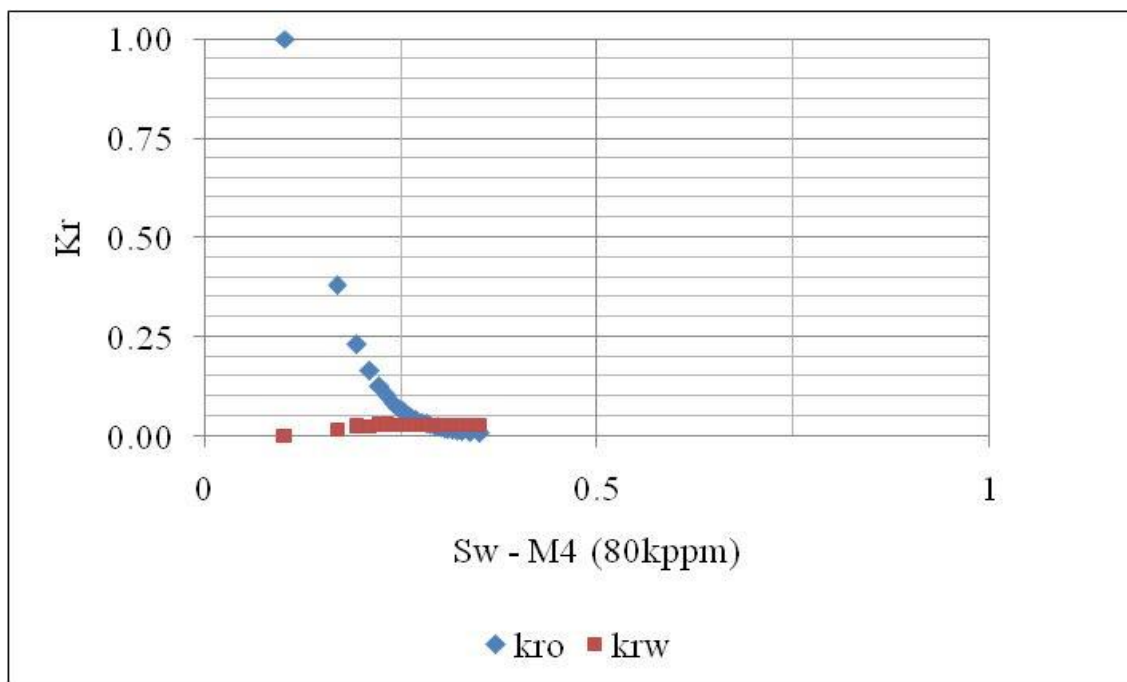


Figura A. 15 Curva de permeabilidade relativa Amostra M4

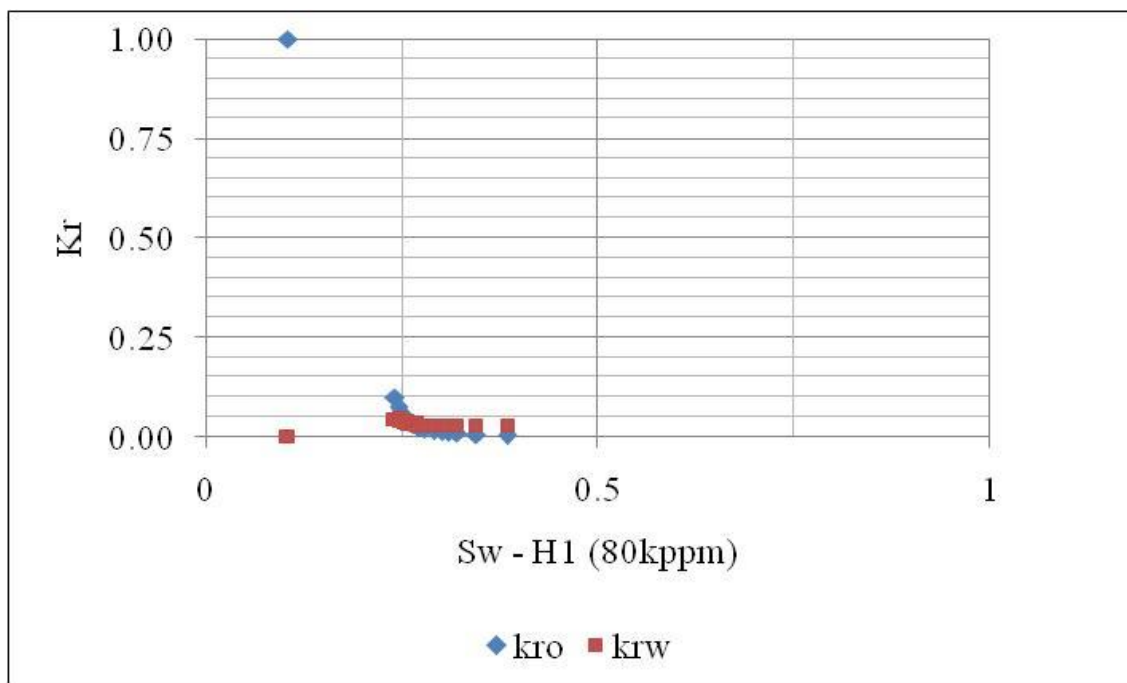


Figura A. 16 Curva de permeabilidade relativa Amostra H1

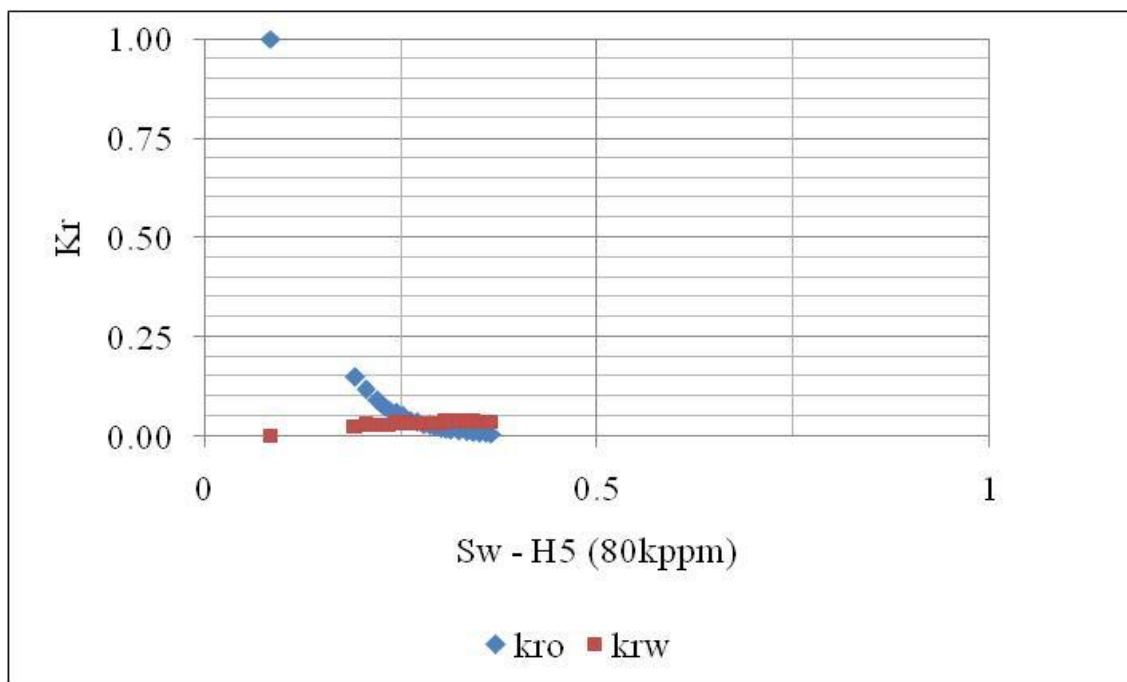


Figura A. 17 Curva de permeabilidade relativa Amostra H5

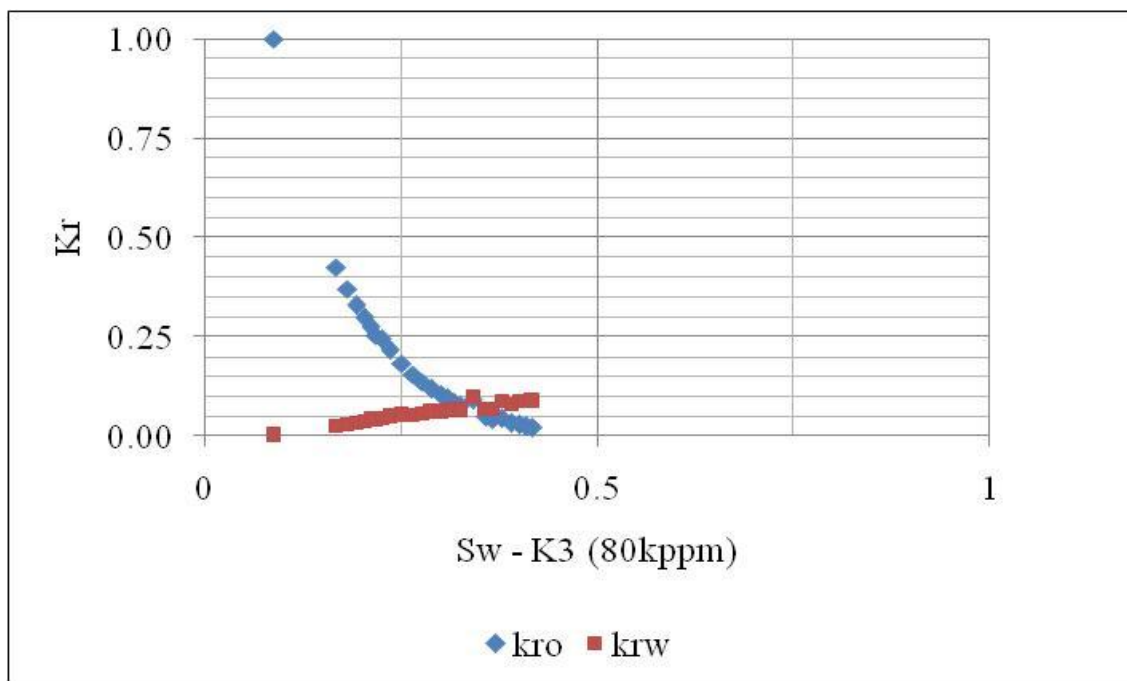


Figura A. 18 Curva de permeabilidade relativa Amostra K3

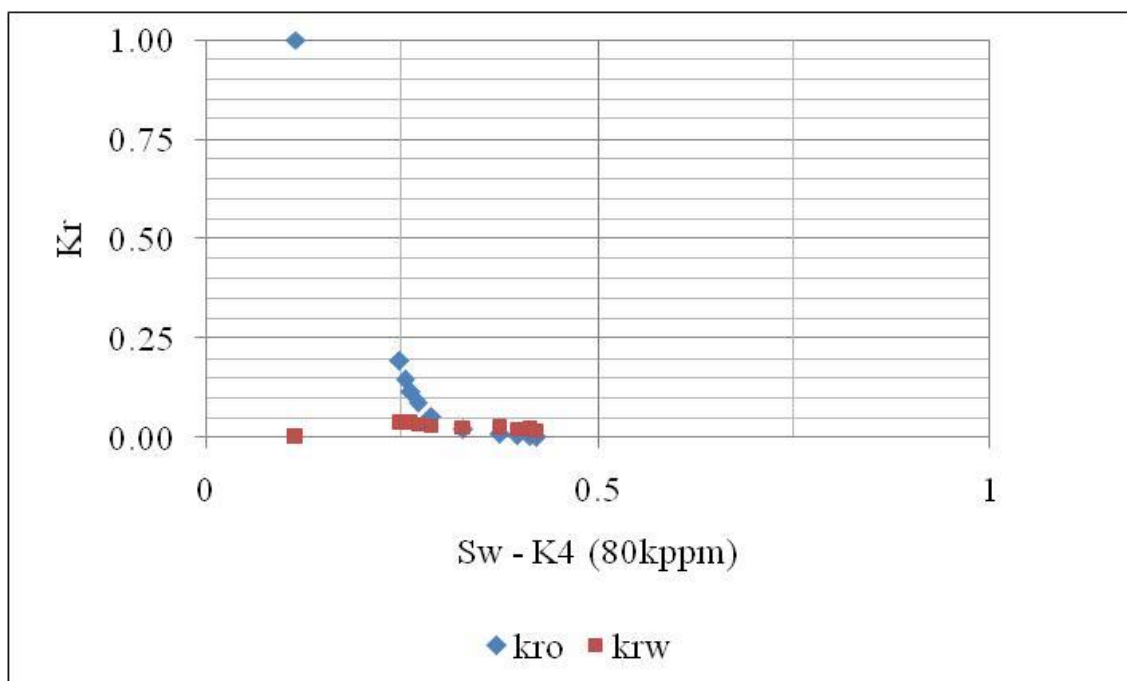


Figura A. 19 Curva de permeabilidade relativa Amostra K4

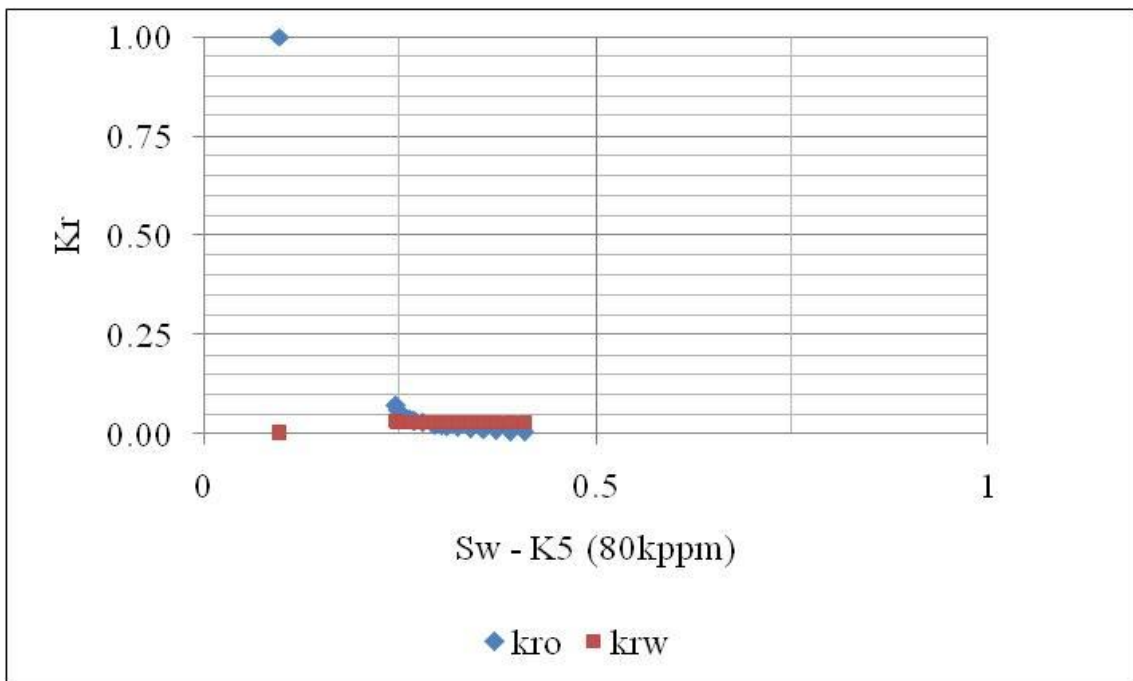


Figura A. 20 Curva de permeabilidade relativa Amostra K5

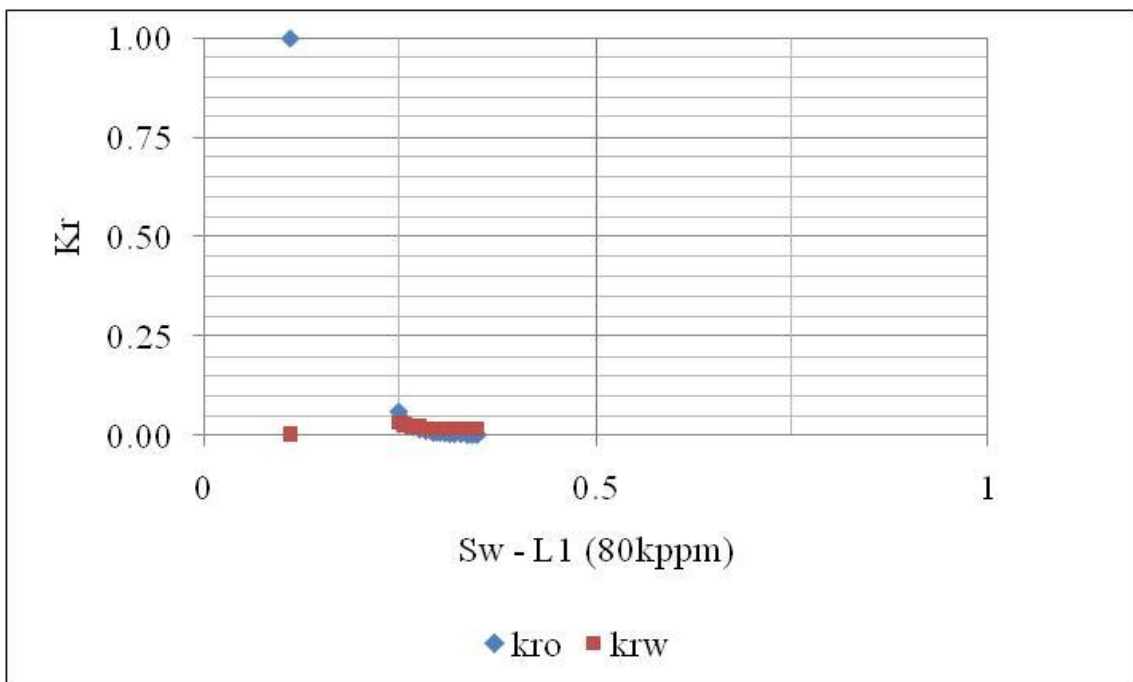


Figura A. 21 Curva de permeabilidade relativa Amostra L1

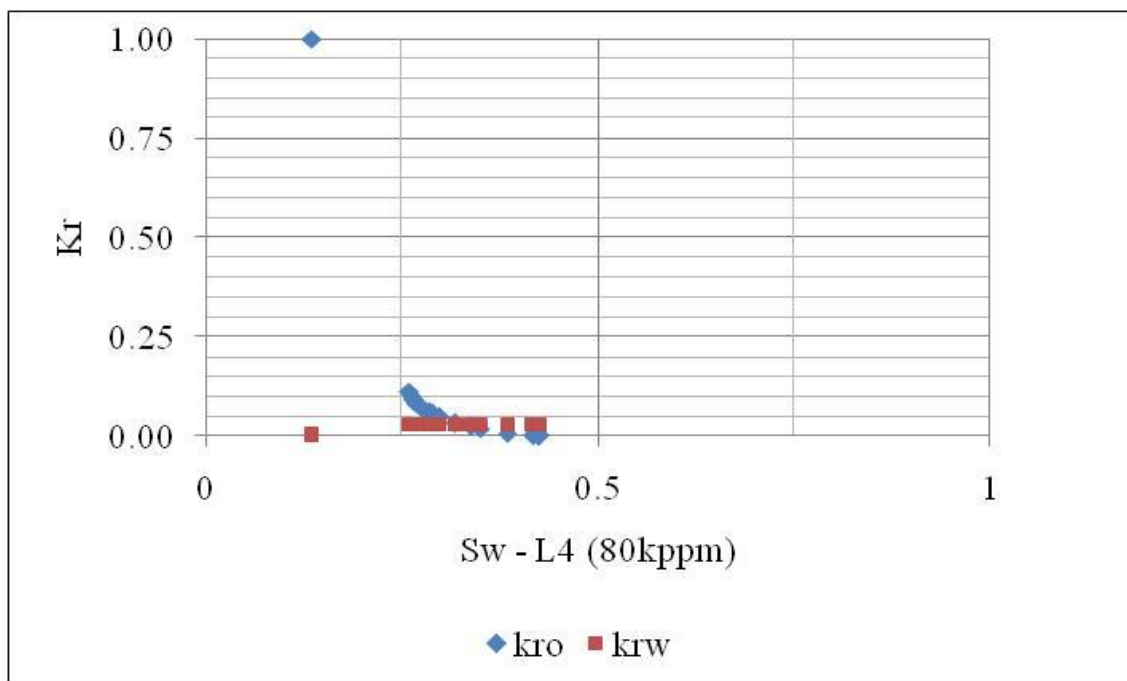


Figura A. 22 Curva de permeabilidade relativa Amostra L4

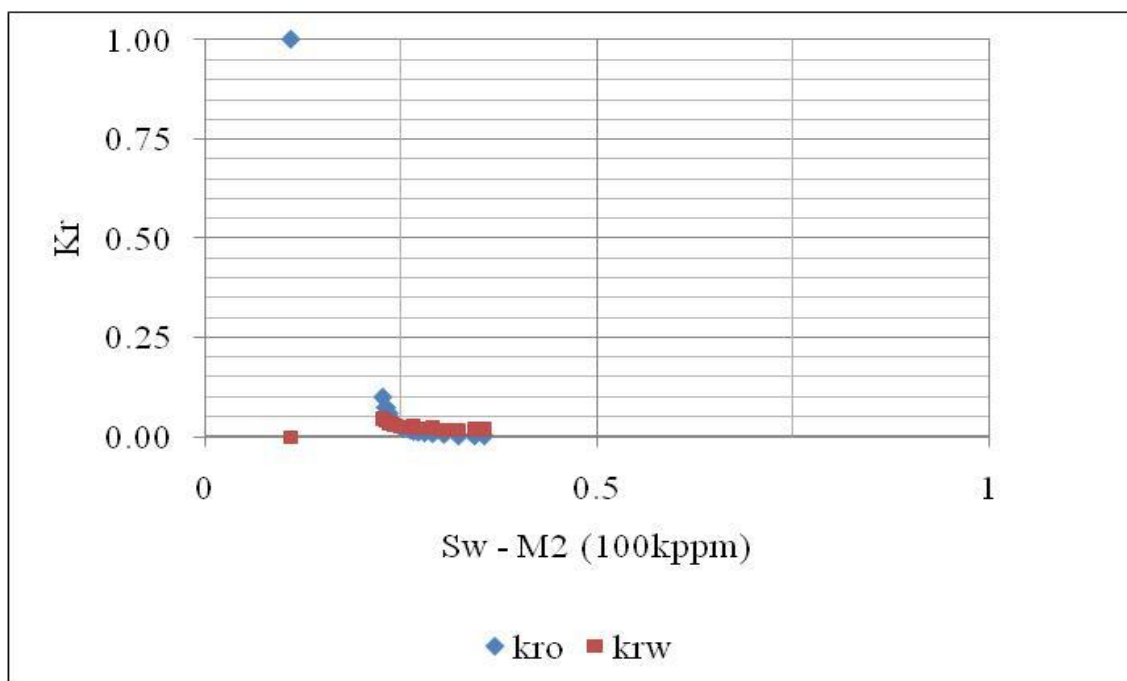


Figura A. 23 Curva de permeabilidade relativa Amostra M2

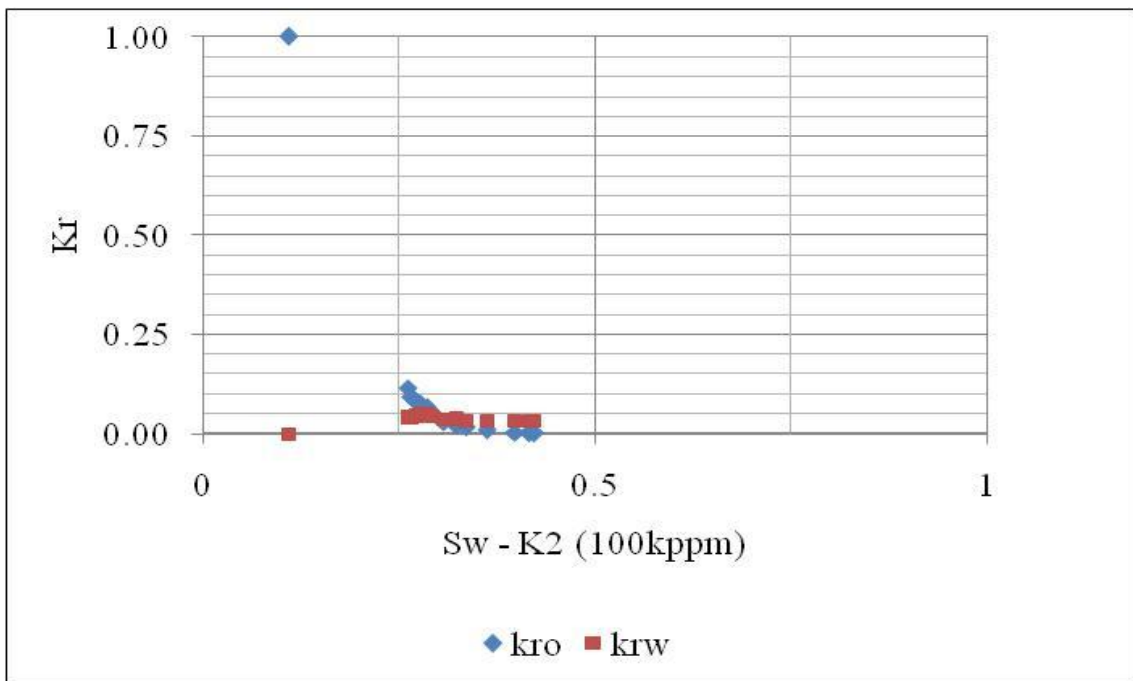


Figura A. 24 Curva de permeabilidade relativa Amostra K2

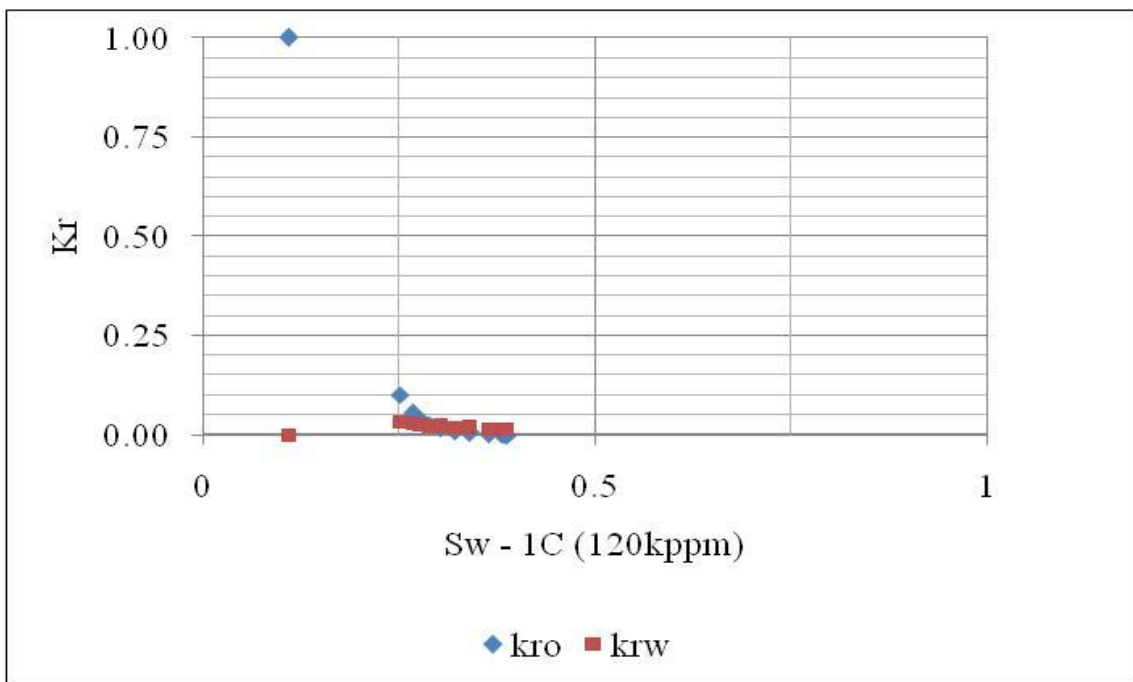


Figura A. 25 Curva de permeabilidade relativa Amostra 1C

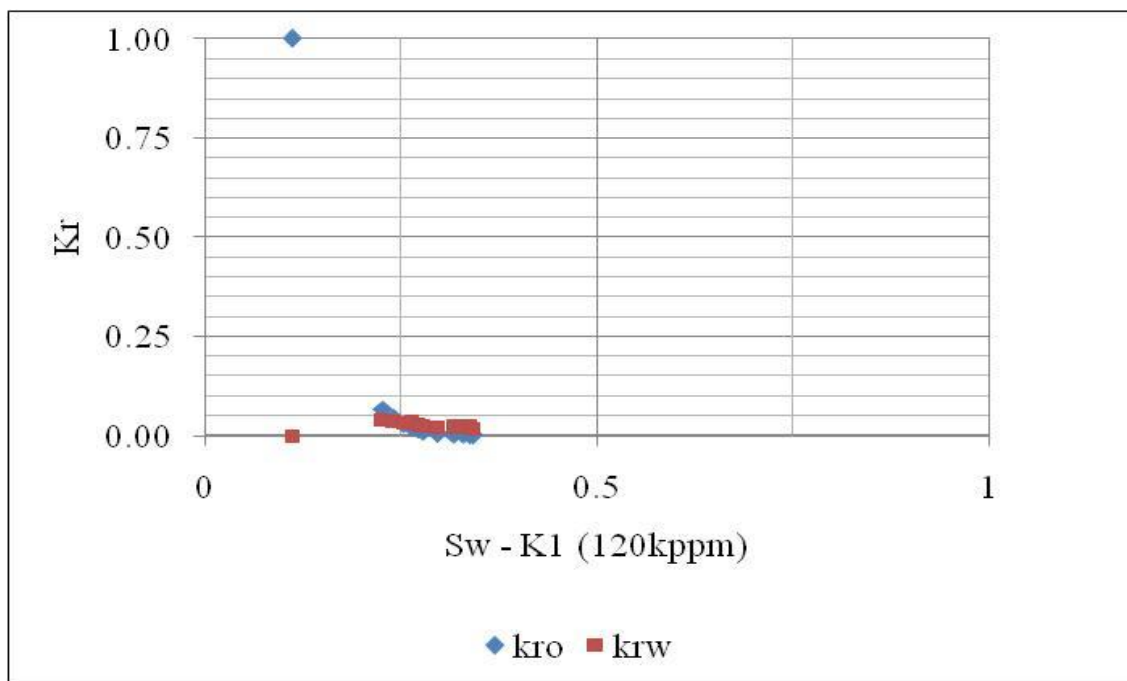


Figura A. 26 Curva de permeabilidade relativa Amostra K1

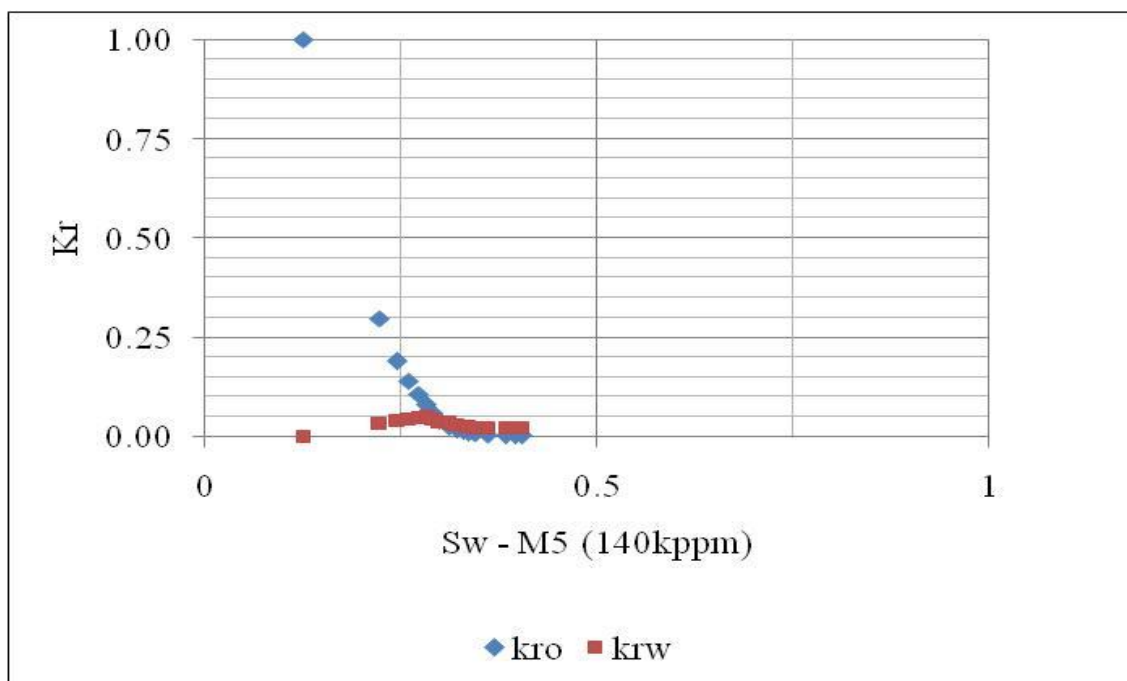


Figura A. 27 Curva de permeabilidade relativa Amostra M5

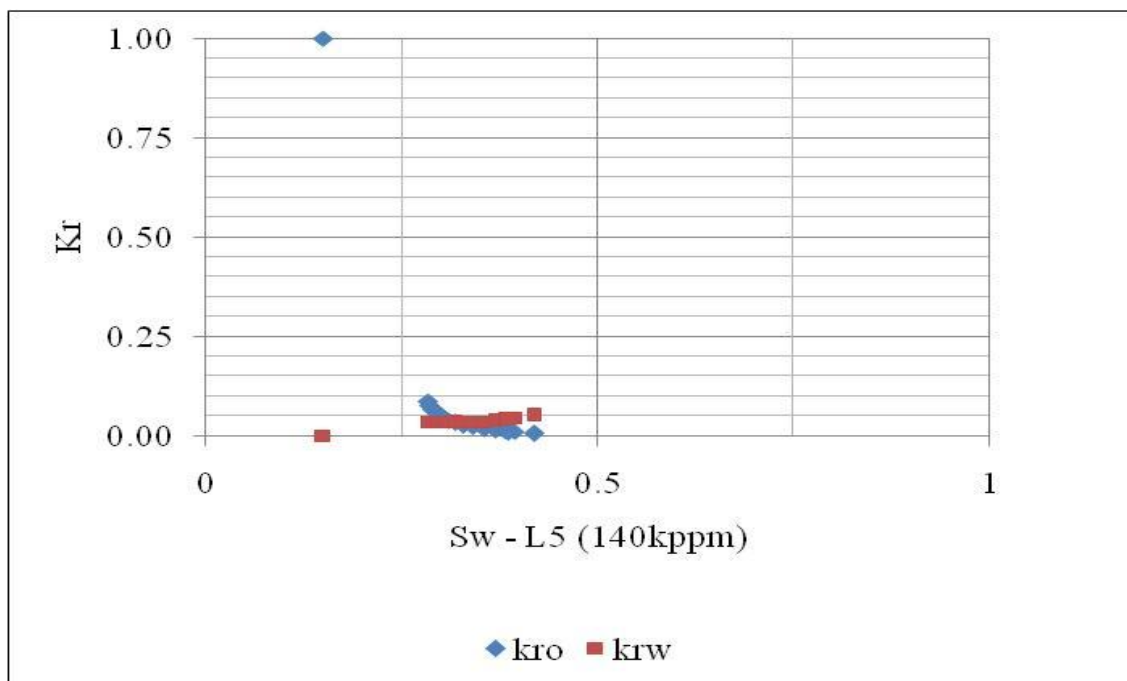


Figura A. 28 Curva de permeabilidade relativa Amostra 2A

APÊNDICE B – PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

Neste apêndice é apresentado o desenvolvimento das expressões que relacionam as incertezas das variáveis monitoradas àsquelas determinadas através do procedimento de cálculo associado.

Os erros de aquisição são determinados a partir da resolução dos equipamentos utilizados para registrar a variável básica, enquanto que a propagação de incertezas nos resultados finais é determinada a partir da ferramenta descrita anteriormente.

A propagação de incerteza foi calculada para os valores de porosidade medidos usando balanço de massa e um porosímetro a gás, e para os valores de índice de molhabilidade das coquinas.

AREA:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \qquad \frac{\omega_A}{A} = 2 \frac{\omega_D}{D} \qquad (B.1)$$

VOLUME:

$$V = A * L \qquad \frac{\omega_V}{V} = \left[\left(\frac{\omega_A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\omega_L}{L} \right)^2 \right]^{1/2} \qquad (B.2)$$

VOLUME DE ROCHA POR DENSIDADE DE GRÃO:

$$V_R = \frac{m_{seca}}{\rho_G} \qquad \frac{\omega_{V_R}}{V_R} = \left[\left(\frac{\omega_{m_{seca}}}{m_{seca}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{\rho_G}}{\rho_G} \right)^2 \right]^{1/2} \qquad (B.3)$$

VOLUME POROSO POR POROSÍMETRO A GÁS:

$$V_p = V \left(1 - \frac{V_R}{V} \right) \qquad \frac{\omega_{V_p}}{V_p} = \left[\left(\frac{\omega_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{V_c}}{V_c} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{p_1}}{p_1} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{p_2}}{p_2} \right)^2 \right]^{1/2} \qquad (B.4)$$

VOLUME POROSO POR GAVIMETRIA:

$$V_p = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{\rho_{\acute{o}leo}} \quad \frac{\omega_{V_p}}{V_p} = \left[\left(\frac{\omega_{m_{sat}}}{m_{sat}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{m_{seca}}}{m_{seca}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{\rho_{\acute{o}leo}}}{\rho_{\acute{o}leo}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{B.5})$$

ÍNDICE DE MOLHABILIDADE:

$$WI = \frac{V_{o1}}{V_{o1} + V_{o2}} - \frac{V_{w1}}{V_{w1} + V_{w2}} \quad \frac{\omega_{WI}}{WI} = \left[\left(\frac{\omega_{V_{o1}}}{V_{o1}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{V_{o2}}}{V_{o2}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{V_{w1}}}{V_{w1}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{V_{w2}}}{V_{w2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{B.6})$$