



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

TÁLISSON CARVALHO BORGES

**AVALIAÇÃO DA DISSOLUÇÃO  
DE ROCHA CARBONÁTICA  
DEVIDO À INTERAÇÃO  
COM ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE  
PARA SISTEMAS ESTÁTICO E DINÂMICO  
EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO**

CAMPINAS

2018

TÁLISSON CARVALHO BORGES

**AVALIAÇÃO DA DISSOLUÇÃO  
DE ROCHA CARBONÁTICA  
DEVIDO À INTERAÇÃO  
COM ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE  
PARA SISTEMAS ESTÁTICO E DINÂMICO  
EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo, na área de Reservatórios e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

Coorientador: Dr. Nilo Ricardo Kim

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Tálisson Carvalho Borges e orientada pelo Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

---

Assinatura do Orientador

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-5649-2759>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

B644a Borges, Tálisson Carvalho, 1988-  
Avaliação da dissolução de rocha carbonática devido à interação com água de baixa salinidade para sistemas estático e dinâmico em condições de reservatório / Tálisson Carvalho Borges. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Osvaldo Vidal Trevisan.

Coorientador: Nilo Ricardo Kim.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Porosidade. 2. Permeabilidade. 3. Dissolução. 4. Tomografia computadorizada por raios X. 5. Reservatório de petróleo. I. Trevisan, Osvaldo Vidal, 1952-2018. II. Kim, Nilo Ricardo, 1962-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Evaluation of carbonatic rock dissolution due to interaction with low salinity water for static and dynamic systems in reservoir conditions

**Palavras-chave em inglês:**

Porosity

Permeability

Dissolution

Tomography, X-ray computed

Oil reservoir engineering

**Área de concentração:** Reservatórios e Gestão

**Titulação:** Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

**Banca examinadora:**

Nilo Ricardo Kim [Coorientador]

Antônio Carlos Bannwart

Ricardo Perobelli Borba

**Data de defesa:** 20-12-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Ciências e Engenharia de Petróleo

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**AVALIAÇÃO DA DISSOLUÇÃO  
DE ROCHA CARBONÁTICA  
DEVIDO À INTERAÇÃO  
COM ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE  
PARA SISTEMAS ESTÁTICO E DINÂMICO  
EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO**

Autor: Tálisson Carvalho Borges  
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan  
Coorientador: Dr. Nilo Ricardo Kim

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Dr. Nilo Ricardo Kim, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Antônio Carlos Bannwart  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba  
Universidade Estadual de Campinas

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 20 de dezembro de 2018.

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho à memória da minha mãe Tânari e da minha vó Zezé. As duas mulheres da minha vida doaram suas trajetórias para que eu pudesse estar aqui, sempre me apoiaram e me deram força para lutar, seja em vida ou em espírito de luz. Dedico também à memória do meu orientador Trevisan, um homem que é meu exemplo de profissional e de ser humano, um professor de vida.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan por todos os ensinamentos a mim passados, sempre muito gentil e dedicado. Tenho uma imensurável gratidão ao professor pela oportunidade que me foi dada de forma generosa e acreditando no meu potencial, uma mão estendida em um momento crucial da minha vida.

Gostaria de prestar agradecimento ao meu coorientador pela dedicação e paciência, Dr. Nilo Ricardo Kim, e pelos conselhos para alcançar um trabalho de qualidade.

Gostaria também de agradecer à Dra. Erika Koroishi e à Dra. Janeth Vidal Vargas pelas longas horas de atenção, dedicação, discussões de resultados, conversas de apoio, pela parceria, por comprar os desafios junto comigo. Sem a parceria de vocês meu trabalho não teria sido o mesmo. Sou muito grato por ter vocês na minha vida!

Ao corpo docente do Departamento de Engenharia do Petróleo pela excelência nos ensinamentos técnicos.

Aos funcionários da Unicamp, em especial aos do Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO). Agradeço à Alessandra, Eddy, Lamas, Henrique, Washington, Wellington, Marta e principalmente ao Prof. Bonet por toda a troca de experiências e ajuda ao longo do trabalho desenvolvido.

Todo o grupo do Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (LMMR) teve papel fundamental no sucesso do meu trabalho. A contribuição de cada um fez possível meu crescimento, amadurecimento e obtenção de êxito.

À Repsol Sinopec Brasil e à ANP, pelo apoio financeiro e por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A interação geoquímica entre os minerais presentes nas rochas e os fluidos em contato pode sofrer mudanças e assim promover a reação de dissolução ou precipitação dos minerais induzindo às mudanças no meio poroso. A ocorrência das mudanças no equilíbrio geoquímico pode estar relacionada à composição do fluido de injeção ou de saturação e também devido às mudanças nas condições operacionais. De acordo com Hiorth et al. (2010), a concentração e composição da salmoura destacam-se como algumas das condições determinantes para a dissolução da rocha e, portanto, para a recuperação do óleo. O objetivo principal deste trabalho é avaliar a interação da injeção de água de baixa salinidade com rochas carbonáticas de um reservatório brasileiro utilizando quatro diferentes concentrações de salinidade em testes estáticos e dinâmicos mantendo as condições do reservatório em todo o teste experimental.

A campanha experimental envolvendo os ensaios em regime estático contemplam o desenvolvimento de um aparato experimental e uma metodologia a fim de evitar problemas de precipitação de sais devido à despressurização e resfriamento do efluente durante sua drenagem, que foi concluída com sucesso. Foram investigadas quatro diferentes salinidades de água com o intuito de verificar o efeito da dissolução para o sistema rocha-fluido com ênfase na utilização de água de baixa salinidade. Os resultados relacionados ao comportamento de massa seca, porosidade e permeabilidade apontaram a ocorrência de ambos os fenômenos, precipitação e dissolução, para todas as concentrações de salmouras. Observou-se pouca alteração dos valores destes parâmetros, indicando que provavelmente não há prevalência do efeito gerado por um fenômeno sobre o outro. As análises de cromatografia iônica indicaram a dissolução do mineral calcita e precipitação da dolomita.

A mineralogia média das rochas mostrou proporções praticamente equivalentes de calcita e dolomita na composição mineralógica das amostras. Min et al. (2016) apontaram em seu estudo que a presença de minerais não dissolvidos promove um comportamento de dissolução heterogêneo naquele local. Esse comportamento não é observado quando a rocha é composta de minerais com mesma reatividade. Nesse contexto, pode-se concluir que a composição mineralógica das amostras influenciou nas baixas taxas de dissolução observadas. Ainda, a composição semelhante de calcita e dolomita pode promover uma competição entre os fenômenos de dissolução e precipitação no método de quantificação dos mesmos, o qual

foi observado por meio do comportamento das propriedades petrofísicas que apontaram uma variação não significativa para os valores encontrados nos diferentes ciclos.

Para a campanha experimental referente aos ensaios dinâmicos, as mesmas condições de reservatório foram utilizadas bem como as mesmas salmouras, totalizando quatro salinidades diferentes. Os ensaios dinâmicos envolveram experimentos de injeção de águas de diferentes salinidades e foi possível avaliar os efeitos da dissolução/precipitação das amostras a partir da injeção. Novamente, avaliaram-se as mudanças nas propriedades petrofísicas da rocha e a composição iônica dos efluentes. Ainda, os ensaios dinâmicos foram realizados investigando-se duas diferentes vazões de injeção: 1 ml/min e 0,1 ml/min. A partir destes ensaios, observou-se que existem, de forma geral, três comportamentos ao longo do comprimento da rocha quanto aos fenômenos de dissolução e precipitação: regiões inertes, regiões reativas previsíveis e regiões reativas imprevisíveis.

**Palavras Chave: Porosidade, permeabilidade, dissolução, rocha reservatório, tomografia computadorizada de raios-X, condições reservatório.**

## ABSTRACT

The geochemical interaction between minerals present in the rocks and fluids in contact may undergo changes and thus promote dissolution or precipitation reaction of the minerals inducing changes in porous medium. The occurrence of changes in geochemical equilibrium may be related to the composition of the injection or saturation fluid and also due to changes in operating conditions. According to Hiorth et al. (2010), concentration and composition of the brine stand out as some of the determinant conditions for dissolution of rock and, therefore, for oil recovery. The main objective of this work is to evaluate the interaction of low salinity water injection with carbonate rocks of a Brazilian reservoir using four different concentrations of salinity in static and dynamic tests, maintaining the reservoir conditions throughout the experimental test.

The experimental campaign involving static regime trials involves the development of an experimental apparatus and a methodology to avoid problems of salt precipitation due to depressurizing and cooling of effluent during its drainage, which was successfully completed. Four different water salinities were investigated in order to verify the dissolution effect for the rock-fluid system, with emphasis on the use of low salinity water. The results related to the dry mass behavior, porosity and permeability indicated occurrence of phenomena precipitation and dissolution, for all brines concentrations. There was little change in the values of these parameters; there is probably no prevalence of one phenomenon over the other. The analysis of ionic chromatography indicated dissolution of calcite mineral and precipitation of dolomite.

The average mineralogy of the rocks showed practically equivalent proportions of calcite and dolomite in the mineralogical composition of the samples. Min et al. (2016) pointed out in their study that the presence of undissolved minerals promotes heterogeneous dissolution behavior at that site. This behavior is not observed when rock is composed of minerals with the same reactivity. In this context, it can be concluded that mineralogical composition of the samples influenced low dissolution rates observed. Also, the similar composition of calcite and dolomite can promote a competition between dissolution and precipitation phenomena in the quantification method, which was observed by means of petrophysical properties behavior that pointed a nonsignificant variation to the values found in the different cycles.

For experimental campaign concerning the dynamic tests, same reservoir conditions were used and same four different salinities brine. The dynamic tests involved experiments of water injection of different salinities and it was possible to evaluate the effects of dissolution/precipitation samples from the injected fluid. Again, the changes in rock petrophysical properties, as well as the investigation of ionic composition of effluents, were evaluated. The dynamic assays were performed by investigating two different injection rates: 1 ml/min and 0.1 ml/min. From these tests, it was observed that there are, in general, three behaviors along the rock length about dissolution and precipitation phenomena: inert regions, predictable reactive regions, and unpredictable reactive regions.

**Key Word: Porosity, permeability, dissolution, reservoir rock, X-ray computed tomography, reservoir conditions.**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Gráfico de recuperação de óleo aprimorado. (Adaptado de Kim e Lee, 2017). .....	8
Figura 2-2: Mecanismos propostos para a alteração da molhabilidade nas rochas carbonáticas (Zhang et al., 2006 apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016).....	15
Figura 3-1: Rochas reservatório utilizadas nos ensaios em regime estático.....	21
Figura 3-2: Células de confinamento de aço, as quais possuem um orifício de entrada e um orifício de saída. ....	22
Figura 3-3: Garrafas de aço com pistão interno utilizadas para armazenamento e injeção das salmouras no experimento estático .....	23
Figura 3-4: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para os testes estáticos com temperatura e pressão constantes ao longo de todo o experimento. ....	24
Figura 3-5: Foto do aparato experimental para realização dos ensaios estáticos. ....	25
Figura 3-6: Porosímetro e permeabilímetro a gás montados para medição das propriedades em <i>core holders</i> . ....	26
Figura 3-7: Balança analítica. ....	27
Figura 3-8: Sais utilizados para simular a composição da água do mar, fabricante Synth. ....	27
Figura 3-9: Amostras CH1 e CH2 após recobrimento com resina epóxi. ....	28
Figura 3-10: Garrafas de aço utilizadas para armazenamento e injeção das salmouras.....	29
Figura 3-11: <i>Core holder</i> utilizado nos experimentos em regime dinâmico. ....	29
Figura 3-12: Aparato experimental utilizado nos experimentos em regime de dissolução dinâmico. (Adaptado de Castro et al., 2018). O quadro amarelo é a área sob radiação. ....	31
Figura 3-13: Foto do aparato experimental montado na mesa do tomógrafo – Experimentos em regime dinâmico.....	31
Figura 3-14: Tomógrafo Médico Siemens de 4 <sup>o</sup> geração. Utilizado nos experimentos em regime dinâmico.....	32
Figura 3-15: Amostra utilizada no teste de validação e comissionamento do aparato experimental para ensaio em regime estático. ....	33
Figura 3-16: Célula de confinamento da rocha e reação de dissolução utilizada no teste de validação e comissionamento do aparato experimental para ensaio em regime estático. ....	34
Figura 3-17: Esferas de vidro utilizadas nos experimentos em regime de dissolução estático.....	35
Figura 3-18: Esferas de vidro inseridas na célula de confinamento utilizadas no experimento em regime estático. ....	35
Figura 3-19: Montagem para injeção de água do mar para saturação da rocha. Sistema para o pré-teste em regime estático.....	36
Figura 3-20: Aparato experimental utilizado para o pré-teste em regime estático. Nos detalhes estão apresentados os materiais envolvidos. ....	37
Figura 3-21: Etapas no preparo da água do mar sintética.....	40
Figura 3-22: Diagrama esquemático do ciclo - Ensaio estático. ....	41
Figura 3-23: Sistema para realização do vácuo nas amostras alocadas nos porta-testemunhos para os experimentos em regime dinâmico. ....	43
Figura 3-24: Diagrama esquemático dos ciclos de injeção para os experimentos 1 e 2 em regime de dissolução dinâmico. ....	44
Figura 3-25: Tomógrafo médico Siemens (4 <sup>a</sup> geração).....	45

Figura 3-26: Dispositivo de alumínio, a imagem da tomografia (seção transversal) e o topograma do porta testemunho montado já com o alumínio e o fluido de interesse submetido a varredura no tomógrafo. ....	48
Figura 3-27: Cromatógrafo de Íons da <i>ThermoScientific</i> (ICS-5000+).....	49
Figura 3-28: Interface da janela de análise da cromatografia.....	51
Figura 4-1: Gráfico do comportamento da massa das amostras ao longo dos três primeiros ciclos. ....	53
Figura 4-2: Gráfico do comportamento da porosidade das amostras ao longo dos três primeiros ciclos. ....	53
Figura 4-3: Gráfico do comportamento da permeabilidade das amostras ao longo dos três primeiros ciclos. ....	54
Figura 4-4: Cromatografia de íons para o experimento em regime estático. a) Gráfico do comportamento do íon $Mg^{2+}$ em relação ao início e ao fim do ciclo 1. b) Gráfico do comportamento do íon $Mg^{2+}$ em relação ao início e ao fim do ciclo 2. c) Gráfico do comportamento do íon $Ca^{2+}$ em relação ao início e ao fim do ciclo 1. d) Gráfico do comportamento do íon $Ca^{2+}$ em relação ao início e ao fim do ciclo 2.....	55
Figura 4-5: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar (SW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar (SW).....	57
Figura 4-6: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar duas vezes diluída (2dSW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar duas vezes diluída (2dSW). ....	58
Figura 4-7: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar quatro vezes diluída (4dSW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar quatro vezes diluída (4dSW).....	59
Figura 4-8: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar dezesseis vezes diluída (16dSW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar dezesseis vezes diluída (16dSW). ....	60
Figura 4-9: Massa normalizada dos 4 ciclos do regime estático. ....	61
Figura 4-10: Porosidade normalizada dos 4 ciclos do regime estático.....	62
Figura 4-11: Permeabilidade normalizada dos 4 ciclos do regime estático. ....	62
Figura 4-12: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI), T4(8VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.....	65
Figura 4-13: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI), T5(10VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.....	67
Figura 4-14: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 1.....	68
Figura 4-15: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 1.....	69
Figura 4-16: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T2(4VPI), T5(10VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.....	70

Figura 4-17: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1. ....	71
Figura 4-18: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW). Ensaio 1. ....	73
Figura 4-19: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW). Ensaio 1. ....	73
Figura 4-20: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T3(6VPI), T8(25VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1. ....	75
Figura 4-21: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI), T4(8VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1. ....	75
Figura 4-22: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW). Ensaio 1. ....	77
Figura 4-23: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW). Ensaio 1. ....	77
Figura 4-24: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T12(60VPI). Ensaio 1. ....	79
Figura 4-25: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T11(50VPI). Ensaio 1. ....	79
Figura 4-26: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 1. ....	81
Figura 4-27: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 1. ....	81
Figura 4-28: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar (SW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1. ....	84
Figura 4-29: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 2 vezes (2dSW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1. ....	85
Figura 4-30: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 4 vezes (4dSW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1. ....	85
Figura 4-31: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 16 vezes (16dSW). A linha	

tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1.....	86
Figura 4-32: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial(0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2. ....	90
Figura 4-33: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2. ....	90
Figura 4-34: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2. ....	91
Figura 4-35: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2. ....	91
Figura 4-36: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2. ....	92
Figura 4-37: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2. ....	92
Figura 4-38: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI), T6(30VPI) e T7(60VPI). Ensaio 2. ....	93
Figura 4-39: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI), T6(30VPI) e T7(60VPI). Ensaio 2. ....	93
Figura 4-40: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 2. ....	95
Figura 4-41: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 2. ....	95
Figura 4-42: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW). Ensaio 2. ....	96
Figura 4-43: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW). Ensaio 2. ....	96
Figura 4-44: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW). Ensaio 2. ....	97
Figura 4-45: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW). Ensaio 2. ....	97
Figura 4-46: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 2. ....	98
Figura 4-47: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 2. ....	98

Figura 4-48: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar (SW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2.....	100
Figura 4-49: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 2 vezes (2dSW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2. ....	100
Figura 4-50: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 4 vezes (4dSW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2. ....	101
Figura 4-51: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 16 vezes (16dSW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2.....	101
Figura 4-52: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T11(50VPI). Ensaio 3.....	104
Figura 4-53: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T11(50VPI). Ensaio 3.....	104
Figura 4-54: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 1 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 3. ....	105
Figura 4-55: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o <i>core holder</i> 2 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 3. ....	106
Figura 4-56: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 16 vezes (16dSW). A linha tracejada corresponde à <i>base line</i> , sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 3.....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Reações de superfície e constantes de equilíbrio (Adaptado de Qiao et al., 2016).	6
Tabela 3-1: Composição mineralógica de uma amostra exemplo para o experimento em regime de dissolução estático .....	20
Tabela 3-2: Características básicas da rocha dolomita utilizada no teste de validação e comissionamento do aparato experimental para ensaio em regime estático .....	33
Tabela 3-3: Características de escoamento do gás de arraste .....	37
Tabela 3-4: Volumes relacionados aos efluentes do pré-teste em regime estático .....	37
Tabela 3-5: Resultados quanto à rocha no pré-teste em regime estático.....	38
Tabela 3-6: Dados comparativos das características da rocha antes e depois do tempo de reação para o pré-teste em regime estático .....	38
Tabela 3-7: Composição e concentração das salmouras utilizadas, onde SW representa a água do mar e as águas 2dSW, 4dSW e 16dSW representam as diluições da água do mar nas proporções de 2 vezes, 4 vezes e 16 vezes, respectivamente.....	39
Tabela 3-8: Sistema rocha-fluido utilizado nos 3 primeiros ciclos de reação. ....	42
Tabela 3-9: Análise de DRX das amostras utilizadas nos ensaios estáticos .....	42
Tabela 3-10: Coeficiente de atenuação dos fluidos utilizados durante o procedimento de tomografia. Valores determinados experimentalmente .....	48
Tabela 4-1: Dimensões de comprimento e diâmetro de cada amostra utilizada no experimento em regime estático .....	52
Tabela 4-2: Condições operacionais do experimento em regime de dissolução dinâmico 1 ...	63
Tabela 4-3: Propriedades petrofísicas iniciais das rochas utilizadas no experimento de regime de dissolução dinâmico 1.....	63
Tabela 4-4: Sequência das águas injetadas no experimento dinâmico 1 e seus respectivos valores de VPI total, VPI referente à realização de tomografia e coleta de efluente e volume de fluido injetado .....	64
Tabela 4-5: Propriedades petrofísicas iniciais das rochas utilizadas no experimento de regime de dissolução dinâmico 2.....	88
Tabela 4-6: Sequência das águas injetadas no experimento dinâmico 2 e seus respectivos valores de VPI total, VPI referente à realização de tomografia e coleta de efluente e volume de fluido injetado .....	89

Tabela 4-7: Condições operacionais do experimento em regime de dissolução dinâmico 3 .	103
Tabela 4-8: Sequência das águas injetadas no experimento dinâmico 3 e seus respectivos valores de VPI total, VPI referente à realização de tomografia e coleta de efluente e volume de fluido injetado .....	103



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>16</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 Introdução.....	21
1.2 Motivação.....	23
1.3 Objetivos .....	23
1.4 Estrutura da dissertação.....	23
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>25</b>
2.1 Rochas Carbonáticas .....	25
2.2 Recuperação melhorada de óleo (EOR).....	27
2.3 Injeção de água de baixa salinidade (LSWI) como EOR .....	29
2.4 Mecanismos que promovem o aumento de recuperação de óleo por injeção de água de baixa salinidade .....	32
<b>3. MATERIAIS E METODOLOGIAS</b> .....	<b>39</b>
3.1 Materiais.....	39
3.2 Metodologias.....	52
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>72</b>
4.1 Experimento em regime de dissolução estático .....	72
4.2 Experimento 1 em regime de dissolução dinâmico .....	82

4.3	Experimento 2 em regime de dissolução dinâmico .....	108
4.4	Experimento 3 em regime de dissolução dinâmico .....	123
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>129</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>132</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Introdução

Recentemente a injeção de água de baixa salinidade (LSWI) é uma das técnicas de recuperação melhorada de petróleo (EOR) mais estudada para reservatórios carbonáticos. Segundo Al-Shalabi e Sepehrnoori (2016) esta técnica tem sido adotada amplamente devido à sua alta eficiência no deslocamento de óleos com densidades de leve a média, à facilidade de injeção, a disponibilidade e acessibilidade da água, e o menor custo de capital operacional envolvido em comparação com outros métodos EOR.

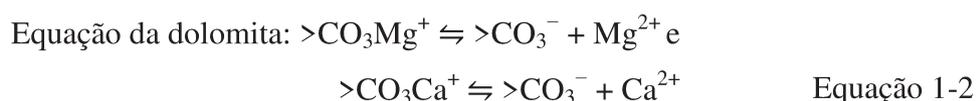
Estudos em escala de laboratório têm sido realizados utilizando injeções de água de baixa salinidade, com o objetivo de observar o incremento na recuperação de óleo. A maioria destes experimentos corrobora o incremento na taxa de recuperação pela LSWI nos modos secundário e terciário, como relatado por Al-Shalabi e Sepehrnoori (2016). A principal justificativa apontada na literatura para explicar a variação da taxa de recuperação é a alteração da molhabilidade. No entanto, existem outros mecanismos que complementam o entendimento deste fenômeno, como o processo de dissolução, migração de finos e interações químicas do sistema óleo-água-minerais da rocha. McMillan et al. (2016) afirmam que esses modelos não são completamente independentes, e alguns deles se sobrepõem.

De acordo com Hiorth et al. (2010), a composição mineralógica da rocha, assim como a composição e concentração da água injetada desempenham um papel importante na alteração da molhabilidade e na dissolução do meio poroso. Além das composições químicas citadas anteriormente, a pressão e a temperatura são de mesmo modo fatores que exercem função importante na dissolução do meio poroso.

Os efeitos da heterogeneidade da distribuição mineral e da taxa de reação no processo de dissolução da rocha foram investigados por Min et al. (2016) por meio de estudos envolvendo simulação numérica. Os efeitos das distribuições minerais e da heterogeneidade química sobre os comportamentos de dissolução e das evoluções das propriedades petrofísicas foram estudados sob diferentes condições de transporte reativo. As simulações apresentadas pelos autores indicam que o conjunto dos fenômenos advecção, difusão e reação, em adição à heterogeneidade mineralógica,

geram um transporte reativo de compreensão complexa e uma predição imprecisa da evolução das propriedades petrofísicas. Os autores afirmam ser desafiador estabelecer relações gerais para o comportamento da porosidade, permeabilidade e superfície reativa quando se estuda a dissolução de rochas com heterogeneidade mineralógica. Finalmente, Min et al. (2016) concluem que é extremamente difícil estabelecer uma relação generalizada para obter a área da superfície reativa e permeabilidade ao longo do processo de dissolução. Essa complexidade se deve às fortes interações entre as condições hidrodinâmicas, a estrutura heterogênea dos poros e a heterogeneidade mineralógica.

O entendimento químico da forma que os minerais se comportam é de importância fundamental para a análise da dissolução de rochas carbonáticas em contato com salmouras de diferentes concentrações iônicas. Hiorth et al. (2010) estudou as reações de dissolução de alguns minerais em interação com salmouras, incluindo os minerais calcita e dolomita. As reações de superfície da calcita e dolomita são apresentadas a seguir pelas Equações (1-1) e (1-2), respectivamente. As equações apresentadas pelos autores são reações de equilíbrio, sendo assim, a composição e a concentração do meio reacional exercem fundamental relevância no comportamento e sentido da reação.



Em seus estudos, Nuñez et al. (2017) realizaram ensaios experimentais em regime estático com rochas carbonáticas de afloramento (dolomita) a fim de observarem a dissolução através de saturação com água de diferentes salinidades. Os autores indicam que a dissolução observada com a saturação em água de menor salinidade pode ser decorrente da troca iônica entre superfície da rocha e a salmoura. Observou-se que, em alguns casos, há o incremento da massa, a causa da alteração do equilíbrio termodinâmico durante a depressurização e resfriamento do sistema. Nos resultados apresentados, a salmoura de menor salinidade gerou a maior dissolução, o que é atribuído a uma interação mais significativa entre os íons presentes na salmoura e na superfície porosa.

A interação entre rochas e fluidos pode induzir dissolução mineral se o equilíbrio geoquímico for alterado. A composição do fluido injetado associada às mudanças nas condições operacionais é crucial e pode influenciar para promover as mudanças no equilíbrio geoquímico. A abordagem deste trabalho de pesquisa é avaliar a dissolução das rochas reservatório a partir da interação da água de baixa salinidade com rochas carbonáticas do pré-sal brasileiro utilizando quatro salmouras de diferentes salinidades em regime estático e dinâmico, mantendo as condições do reservatório em todo o teste experimental.

## **1.2 Motivação**

Existem, na literatura, dados muito limitados a respeito do efeito da dissolução no aumento da recuperação de óleo ao se injetar água de baixa salinidade (Altahir et al, 2017). Quando se restringe a pesquisa bibliográfica às rochas reservatório, a quantidade de publicações na área é ainda menor. Este trabalho foi levado pela motivação em preencher essa lacuna do conhecimento. Além disso, se faz significativo o estudo da dissolução de rochas carbonáticas com água projetada, uma vez que os campos mundiais de petróleo são, em sua maioria, desta formação geológica. Este trabalho contou com experimentos com rochas reservatório de um campo do pré-sal brasileiro e em condições operacionais reais a do reservatório.

## **1.3 Objetivos**

O principal objetivo é avaliar a dissolução de rocha carbonática devido à interação com água de baixa salinidade para sistemas estático e dinâmico em condições de reservatório.

Um objetivo secundário é o aprimoramento do aparato experimental e uma metodologia para os ensaios em regime estático. Em adição, tem-se como objetivos secundários também, a seleção da melhor salmoura, a avaliação da dissolução com mudança de vazão e volume de injeção, para os ensaios em regime dinâmico.

## **1.4 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação está organizada em seis capítulos, conforme descrito no sumário. No capítulo 1 é apresentado o objetivo do trabalho de forma ampla e, em seguida, de forma específica. No mesmo capítulo, também é apresentada a motivação para a realização do trabalho e uma breve introdução ao tema em estudo.

No capítulo 2, é feita uma breve fundamentação teórica dos temas mais relevantes abordados neste estudo. Faz-se uma descrição do processo de injeção de água de baixa salinidade com objetivos de melhoria da recuperação de óleo e de observação de fenômenos como dissolução e precipitação.

No terceiro capítulo deste volume se faz presente os materiais utilizados ao longo da pesquisa e as metodologias que embasaram as rotinas experimentais. São apresentadas metodologias desenvolvidas pelo autor ao longo deste trabalho e metodologias utilizadas a partir de publicações da área. Cada metodologia desenvolvida por autores terceiros foi devidamente referenciada.

No capítulo 4 deste volume são apresentados os resultados experimentais e de simulação referentes a todos os ensaios desenvolvidos para este trabalho. Os subitens agrupam os resultados dos experimentos em regime estático e outro os resultados referentes aos ensaios em regime dinâmico.

No penúltimo capítulo, 5, são apresentadas as conclusões a cerca dos experimentos realizados em regime estático e dinâmico. Também pode-se encontrar as conclusões referentes aos aparatos experimentais e metodologias desenvolvidas pelo autor.

No sexto e último capítulo encontram-se as referências bibliográficas utilizadas para o embasamento e desenvolvimento deste trabalho.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados conceitos fundamentais que constituem a base da pesquisa desenvolvida. Inicialmente, fundamentos envolvendo rochas carbonáticas são descritos e em seguida a abordagem da recuperação melhorada de óleo é apresentada. Na sequência, encontra-se fundamentos referentes ao método de injeção de água de baixa salinidade (LSWI/EWI) como EOR. E por fim, são abordados os mecanismos que promovem o aumento de recuperação de óleo por injeção de água de baixa salinidade.

### 2.1 Rochas Carbonáticas

Em um processo de aplicação de um método de recuperação de óleo aprimorada (EOR) utilizando como ferramenta principal a injeção de água projetada (*Engineered Water Injection* - EWI) ou de água de baixa salinidade (*Low Salinity Water* - LSWI), o principal ponto a ser observado na rocha reservatório é sua composição, inclusive a nível mineralógico, e as características químicas da sua superfície exposta ao fluido. Características da superfície rochosa que se fazem importante é a composição a nível molecular e o caráter ácido ou básico de suas interações com a vizinhança. Qiao et al (2016) desenvolveram um modelo a fim de prever as interações químicas entre a superfície de rochas carbonáticas e o fluido de escoamento, no caso água do mar diluída. As caracterizações moleculares da superfície rochosa assim como as reações químicas entre rocha-salmoura-óleo observadas pelos autores e assumidas para a construção do seu modelo estão apresentadas a seguir e esquematizadas na Tabela 2-1. Foram consideradas, também, as referências propostas por Qiao et al. (2016).

Tabela 2-1: Reações de superfície e constantes de equilíbrio (Adaptado de Qiao et al., 2016).

Número	Reações	log $K_{eq}$
<b>Reações da interface óleo/água</b>		
01	$-COOH \leftrightarrow -COO^- + H^+$	-5.00
02	$-COOCa^+ \leftrightarrow -COO^- + Ca^{2+}$	-1.20
03	$-COOMg^+ \leftrightarrow -COO^- + Mg^{2+}$	-1.30
<b>Reações da interface sólido (calcita) / água</b>		
C1	$>CaOH + H^+ \leftrightarrow >CaOH_2^+$	11.80
C2	$>CaOH_2^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow >CaSO_4^- + H_2O$	-3.25
C3	$>CaOH_2^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow >CaCO_3^- + H_2O$	6.00
C4	$>CO_3H \leftrightarrow >CO_3^- + H^+$	-5.10
C5	$>CO_3Ca^+ \leftrightarrow >CO_3^- + Ca^{2+}$	-3.40
C6	$>CO_3Mg^+ \leftrightarrow >CO_3^- + Mg^{2+}$	-3.40
<b>Reações da interface calcita-água / óleo-água</b>		
C01	$>CaOH_2^+(-COO^-) \leftrightarrow >CaOH_2^+ + -COO^-$	-5.90
C02	$>CO_3Ca(-COO) \leftrightarrow >CO_3^- + Ca^+ + (-COO^-)$	-5.90
C03	$>CO_3Mg(-COO) \leftrightarrow >CO_3^- + Mg^+ + (-COO^-)$	-5.90
<b>Reações da fase aquosa</b>		
A1	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	12.24
A2	$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	10.27
A3	$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	-6.43
A4	$MgSO_4 \leftrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	-2.46
A5	$NaSO_4^- \leftrightarrow Na^+ + SO_4^{2-}$	-0.77
A6	$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	2.61
A7	$CaCl^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + Cl^-$	-0.54
A8	$MgCl^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + Cl^-$	-0.74
<b>Reações de dissolução/precipitação dos minerais</b>		
M1*	$CaCO_3(s) + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	0.58
M2*	$CaSO_4(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	-5.34

Os modelos de superfície de complexação (SCMs) descrevem as reações químicas da superfície e podem correlacionar as propriedades da superfície com as concentrações aquosas e as propriedades do óleo. As reações de superfície ocorrem rapidamente e geralmente são consideradas em equilíbrio. Os SCMs são ferramentas

sistemáticas para descrever as interações de superfície com diversos parâmetros (Qiao et al 2016).

As superfícies minerais de carbonatos têm dois sítios de superfície,  $>CO_3H$  e  $>MeOH$ , onde Me representa qualquer elemento de metal divalente. Em calcário, tem-se apenas  $>CaOH$  enquanto  $>CaOH$  e  $>MgOH$  coexistem em dolomitas. Qiao et al. (2016) consideraram apenas  $>CaOH$  e  $>CO_3H$ .  $>CaOH$  pode obter um íon de hidrogênio e se tornar carregado positivamente, assim se tornaria  $>CaOH_2^+$ , ou perder um íon de hidrogênio e se tornar carregado negativamente, sendo assim  $>CaO^-$ . Analogamente,  $>CO_3H$  pode perder um íon de hidrogênio e se tornar carregado negativamente, ou seja,  $>CO_3^-$ . As possíveis espécies de superfície incluem  $>CO_3H$ ,  $>CO_3^-$ ,  $>CO_3Me^+$ ,  $MeOH$ ,  $MeO^-$ ,  $MeOH_2^+$ ,  $MeCO_3^-$ ,  $MeSO_4^-$  (Pokrovsky et al., 2000, Pokrovsky e Schott 2002, Brady et al., 2012). As densidades totais do local de superfície para  $>CO_3H$  e  $CaOH$  são  $4,1 \mu\text{moles}/\text{m}^2$  (Pokrovsky e Schott 2002).

Os locais de superfície do óleo bruto incluem -N e -COOH (Brady et al., 2015). O número ácido e o número básico do óleo bruto determinam a densidade do local da superfície. O grupo carboxílico (-COOH) pode perder um íon de hidrogênio e se tornar carregado negativamente ( $-COO^-$ ); o grupo de base de nitrogênio (-N) pode obter um íon de hidrogênio e se tornar carregado positivamente ( $-NH^+$ ). Quando o pH é superior a 5,7,  $-COO^-$  domina a superfície do óleo bruto. A água de formação em carbonatos geralmente tem altos valores de pH. Portanto, Qiao et al. (2016) consideraram apenas os locais de superfície formados pelo grupo carboxílico. As possíveis espécies de superfície são -COOH,  $-COO^-$  e  $-COOMe^+$ . A densidade do local de superfície para óleo bruto foi fixada em  $6 \mu\text{moles}/\text{m}^2$  (Brady e Krumhansl, 2012).

## 2.2 Recuperação melhorada de óleo (EOR)

Devido à diminuição periódica do preço global do petróleo, são necessárias várias alternativas para produzir petróleo comercialmente. Portanto, as técnicas de Aumento da Recuperação de Óleo / Recuperação Melhorada de Óleo (IOR / EOR), como mostrado na Figura 2-1, foram estudadas para melhorar/aumentar a recuperação do óleo. Como uma das técnicas de recuperação de óleo, a injeção de água geralmente foi conduzida como uma técnica de recuperação secundária para manter a pressão do reservatório, injetando a água recuperada na recuperação primária. Para uma alternativa

à recuperação secundária, as injeções de água de baixa salinidade, que podem ser operadas comercialmente em comparação com outros métodos EOR, foram conduzidas e estudadas de forma contínua (Kim e Lee, 2017).

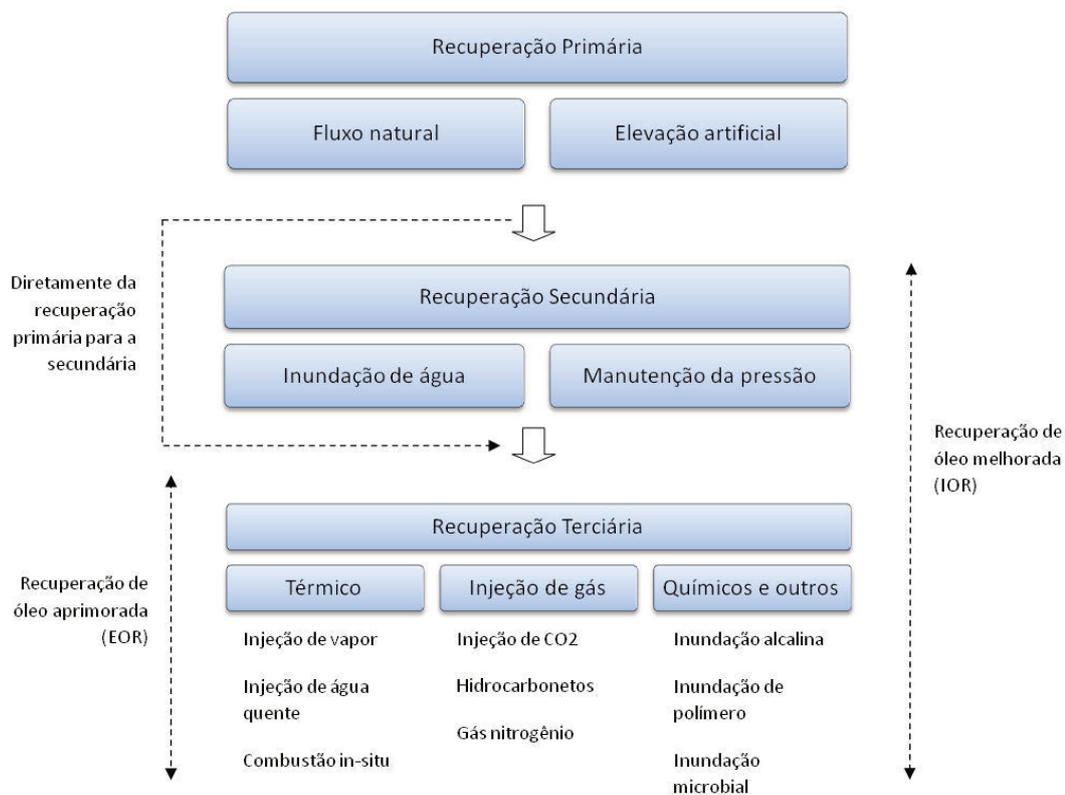


Figura 2-1: Gráfico de recuperação de óleo aprimorado. (Adaptado de Kim e Lee, 2017).

Jadhunandan (1990) e Jadhunandan e Morrow (1995) relataram melhora da recuperação do petróleo por água de baixa salinidade, quando um reservatório contém alta salinidade na água de formação e minerais de argila. Yildiz e Morrow (1996) observaram a melhoria da recuperação devido às influências de interações químicas nos experimentos de saturação de água de baixa salinidade em testemunhos de arenito saturados com água de formação de alta salinidade. Yang et al. (2015) relataram o impacto da composição de salmoura e da salinidade na molhabilidade do arenito, pelo que a molhabilidade pode ser alterada mudando a composição da salmoura e a salinidade. Acredita-se que a presença de argila é importante no efeito de baixa salinidade.

No caso de a rocha não possuir argila, as inundações de baixa salinidade não tiveram efeito sobre a recuperação do petróleo. Em arenito argiloso, o ácido carboxílico contido no óleo liga-se ao Ca<sup>2+</sup> que está ligado na superfície da argila. Isso torna a

mudança de molhabilidade para molhável ao óleo. Ao realizar a saturação de água de baixa salinidade, a reação química causa a mudança de molhável ao óleo para molhável à água. À medida que a molhabilidade é alterada para molhável à água, ela afeta a mudança de ângulo de contato, pressão capilar, permeabilidade relativa e saturação residual. Devido a esta reação, a permeabilidade relativa da água é menor e a permeabilidade relativa do óleo é maior em comparação com o reservatório molhável ao óleo em uma determinada saturação de água (Lashgari et al., 2016).

A chave por trás do aumento da recuperação de óleo em reservatório carbonáticos com injeção de águas de composição projetada está relacionada aos íons da água do mar cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) que têm a capacidade de mudar a carga da superfície da rocha, liberando material carboxílico adsorvido da superfície da rocha, alterando a molhabilidade da rocha e, eventualmente, melhorando a recuperação do petróleo. O efeito mais pronunciado da melhora da recuperação do óleo se obteve usando alta concentração de íons de água do mar, alta temperatura ( $>90^\circ\text{C}$ ) e água de formação sem sulfato (Yousef et al., 2011). Além disso, a diluição da água injetada foi relatada como causa de alteração da molhabilidade. Yousef et al. (2011) confirmaram que a recuperação incremental do óleo, devido à injeção de água de baixa salinidade, deve-se à alteração da molhabilidade, e não à redução da tensão interfacial (IFT).

### **2.3 Injeção de água de baixa salinidade (LSWI) como EOR**

Tem sido provado por meio de inúmeros estudos que a injeção de água de baixa salinidade tem o potencial de aumentar a recuperação de óleo. No entanto, o mecanismo é ainda desconhecido, ou não existem explicações unânimes para descrever exatamente como o processo funciona. Isto é, é incerto o mecanismo que promove o aumento na recuperação de óleo, o efeito da composição do óleo cru e da argila, o efeito da composição da água injetada e de formação (McMillan et al, 2016). Várias hipóteses têm sido postuladas para explicar o efeito da injeção de água de baixa salinidade, no entanto, nenhuma delas foi totalmente aceita ou explicou todas as observações experimentais e resultados laboratoriais.

Nos itens de *a* à *c* subsequentes, apresentam-se alguns dos mecanismos de saturação por água de baixa salinidade propostos na literatura e que foram revisados por

McMillan et al (2016). Esses modelos não são completamente independentes, e alguns deles se sobrepõem. Os estudos de contra evidência relatados também são apresentados para cada modelo.

a) Saturação alcalina (McGuire et al., 2005)

A dissolução do carbonato e a troca de cátions durante a saturação de água de baixa salinidade causam um aumento no pH da fase aquosa. Isso ativará uma reação de saponificação de componentes ácidos de óleo bruto e geração *in situ* de surfactante, diminuindo a tensão interfacial entre água e óleo e reduzindo ainda mais a saturação residual de óleo (de forma semelhante à inundação alcalina).

Contraprova: Um aumento de pH não é relatado em todas as experiências, e geralmente não é tão alto como inundações alcalinas. Os resultados experimentais de Lager et al (2007) não apresentaram correlação direta entre o pH da salmoura e a recuperação adicional de óleo.

b) Dissolução mineral (Pu et al, 2010)

A água de baixa salinidade injetada dissolve parcialmente a anidrita, o que provoca um aumento no teor de íons sulfato da fase líquida. Os íons sulfato criam um pH ácido, o qual, por sua vez, altera as propriedades molhantes da rocha, de uma fraca a uma forte superfície molhável a água.

Contraprova: Este mecanismo só foi estudado em rochas de carbonato e não foi testado em núcleos de arenito. Com base neste mecanismo, a presença de argila não é um componente necessário para o efeito de baixa salinidade, o que contradiz numerosos estudos.

c) Migração de finos (Tang et al, 1998 e 1997)

As partículas de argila se separam da superfície dos grãos quando expostas a água com baixa salinidade. O desprendimento dessas partículas mobiliza as gotículas de óleo da superfície da argila e resulta no aprimoramento da recuperação do óleo.

Contraprova: Uma série de estudos experimentais (Zhang et al, 2007 e Nasralla et al, 2011) relatou recuperação incremental do óleo sem produção de partículas finas. Zhang et al (2007) e Nasralla et al (2011) não observaram produção de finos em todos os experimentos de injeção LSW. Lager et al (2007) argumentaram que a produção de

argila fina, mais provavelmente, foi induzida pelo efeito da LSW, e não a causa do escoamento.

Em injeções de água de baixa salinidade (*Low Salinity Water* – LSW) nos reservatórios carbonáticos tem-se adotado como principal mecanismo controlando o aumento da recuperação de óleo a alteração da molhabilidade da rocha. A rocha exposta à água de baixa salinidade passa de molhável ao óleo para molhável a água.

O efeito de injeções de água de baixa salinidade na recuperação de óleo em rochas de carbonato foi investigado em escala de laboratório usando estudos de embebição espontânea e estudos de escoamento em testemunhos, e em extensão limitada em escala de campo. Os estudos a partir dos dois métodos experimentais anteriores foram realizados por diversos autores e serão apresentados a seguir, conforme citações de Al-Shalabi e Sepehrnoori (2016).

a) Testes de embebição espontânea

Para estudos de embebição espontânea, Hognesen et al (2005) concluíram a partir de suas experiências em testemunhos de carbonato, água do mar e água de formação que o aumento da concentração de íons de sulfato a altas temperaturas leva a uma crescente recuperação de óleo devido ao papel do íon sulfato como um agente modificador da molhabilidade para rochas carbonáticas. A alteração gerada pelo íon sulfato se faz de molhabilidade mista para molhável a água. Webb et al (2005) investigaram o efeito do sulfato na recuperação de óleo de amostras de carbonato do Mar do Norte através de experiências de embebição espontânea. Eles descobriram que a água do mar tem a capacidade de alterar a molhabilidade do sistema para um estado mais molhável a água em comparação com a água livre de sulfato.

Zhang et al. (2007) estudaram a alteração da molhabilidade dos reservatórios de calcário do Mar do Norte no campo Ekofisk. O estudo foi realizado utilizando salmoura de NaCl com diferentes concentrações de sulfato. O efeito da adição de íons de cálcio ou magnésio foi investigado em várias temperaturas. Eles concluíram que ocorre alteração de molhabilidade se na água de imersão contiver  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

O estudo de Strand et al. (2008) mostrou um aumento de 15% na recuperação de óleo em amostras de carbonato quando a água do mar foi injetada em comparação com a água do mar sem sulfato. Os resultados de Fjelde (2008) mostraram recuperação de óleo similar por embebição espontânea de água de baixa salinidade em comparação com experiências de água do mar.

#### b) Testes de fluxo de escoamento

Para experimentos de fluxo contínuo, Bagci et al. (2001) relataram alta recuperação de óleo de 35,5% de incremento usando 2% em massa de KCl em amostras de carbonato e salmoura de efluente de alto pH devido às reações de troca de íons com a argila presente na rocha. Eles consideraram a alteração da molhabilidade como o motivo por trás da recuperação de mais óleo sem mais explicações.

Yousef et al. (2011) investigaram a aplicabilidade da injeção de água de baixa salinidade em rochas carbonáticas para melhorar a recuperação de óleo usando água do mar e diferentes diluições de água do mar. Os resultados das experiências de fluxo de escoamento em testemunhos mostraram aumento da recuperação de óleo com diluição gradual da água do mar até uma recuperação incremental de óleo de 18%. Este resultado foi alcançado devido à injeção de água em regime de recuperação terciária.

### **2.4 Mecanismos que promovem o aumento de recuperação de óleo por injeção de água de baixa salinidade**

Os mecanismos que governam o aumento da recuperação de óleo pela injeção de água de baixa salinidade ainda são discutidos na literatura quando a formação geológica das rochas é carbonática. Os mecanismos mais aceitos são apresentados nos subitens a seguir.

### 2.4.1 Efeitos na molhabilidade da rocha

Inicialmente no reservatório, o equilíbrio termodinâmico foi estabelecido há muito tempo entre os sistemas salmoura/óleo/formação. No entanto, esse equilíbrio não é favorável em certos casos quanto ao fenômeno da molhabilidade, especialmente nas rochas carbonáticas. O fenômeno de alteração da molhabilidade pode ocorrer devido à mudança na carga superficial da rocha ou dissolução (Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016).

O sucesso da injeção de água de baixa salinidade se deve fortemente na habilidade da salmoura injetada de alterar quimicamente a superfície interfacial rocha-salmoura-óleo do reservatório. Em reservatórios carbonáticos esse método de injeção é especialmente desafiador por causa da alta salinidade da água do mar e, mais importante, devido à alta reatividade dos minerais da rocha (Yutkin et al, 2016).

McMillan et al. (2016) confirmaram em seus estudos que a alteração da molhabilidade durante a injeção de água de baixa salinidade é sensível às frações pesadas do óleo cru. Óleos crus com baixa concentração de frações pesadas são menos responsivos a LSWI. Adicionalmente, os autores verificaram que a desorção de componentes polares é um processo dependente do tempo e é necessária uma exposição de tempo suficiente entre LSW injetada e rocha-salmoura-óleo *in situ* para garantir a completa transição entre um estado de molhabilidade ao outro. As alterações do estado de molhabilidade em experimentos laboratoriais podem ser obtidas por mudanças na composição do óleo cru ou aumento da temperatura durante a fase de reação entre rocha-óleo (chamado por alguns autores como “envelhecimento”). Em adição, a composição da água injetada pode impactar a molhabilidade. Alteração da molhabilidade durante a injeção de LSW é uma explicação amplamente aceita para o aumento da recuperação de óleo.

Para o caso de alteração da carga superficial da rocha, vários pesquisadores relataram a alteração da molhabilidade por água de baixa salinidade para adsorção de sulfato na superfície da rocha. Strand et al. (2003) investigaram a concentração de sulfato como efeito na alteração da molhabilidade com e sem solução de surfactante catiônico usando amostras de calcita e amostras de dolomita (e diferentes cristais de rocha) para embebição espontânea. Eles descobriram que o efeito do sulfato, como catalisador para a taxa de embebição na presença de surfactantes, é mais pronunciado a alta temperatura e abaixo da concentração de 1,0g/L. O papel do sulfato como

catalisador para melhorar a taxa de embebição vem da aderência na superfície da rocha. Isso faz com que esta localidade seja parcialmente carregada negativamente devido à presença de outros íons metálicos carregados positivamente. Eles também concluíram que os sulfatos de cátions afetam a alteração da molhabilidade, transformando as rochas de carbonato mais molháveis a água em diferentes graus de acordo com o tipo de carbonato de rocha e os cristais presentes (Calcita, Dolomita e Magnesita).

A injeção de água de baixa salinidade perturba o equilíbrio termodinâmico inicialmente estabelecido entre a rocha/óleo/salmoura de formação, o que leva a um novo equilíbrio entre as diferentes fases, resultando em alteração de molhabilidade favorável a água e aumento da recuperação do óleo durante o período de produção. Neste processo de alteração da molhabilidade, a energia de ativação é importante, pois controla as taxas de reações químicas entre a superfície mineral e a água injetada. Se a taxa de reação for muito lenta, não haverá melhora na molhabilidade e recuperação de óleo durante o período de injeção de água. A temperatura do reservatório desempenha um papel catalítico no aumento da taxa de reações químicas, uma vez que existe uma forte relação entre a energia de ativação e a temperatura, como foi relatado por Puntervold et al. (2007) (apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016).

Zahid et al. (2012) (apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016) realizaram experimentos em ambos os testemunhos de carbonato originários de reservatório e afloramento para investigar o efeito do LSWI através da injeção de água do mar seguida de diferentes diluições sucessivas. Os resultados mostraram que não houve recuperação adicional das amostras de carbonato de afloramento em altas e baixas temperaturas. No entanto, uma recuperação adicional foi obtida a partir de testemunhos de carbonato de reservatório apenas a altas temperaturas combinadas com um aumento na queda de pressão, o que é sinal de dissolução ou migração de finos.

O aumento da afinidade do sulfato com a superfície do carbonato, com o aumento da temperatura, foi verificado como o motivo desse comportamento catalítico de sulfato a temperaturas mais elevadas. O aumento na afinidade do sulfato altera a carga da rocha localmente de positivo para negativo e provoca repulsão com o grupo carboxílico, tornando o sistema molhável a água. Portanto, o aumento da temperatura do sistema não só decompõe o grupo carboxílico, mas também aumenta a adsorção de sulfatos na superfície da rocha, o que promove a manutenção do efeito de molhabilidade à água (Strand et al. 2003)

A alteração da molhabilidade em rochas de carbonato usando LSWI pode ser conseguida através da injeção de água contendo  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  ou ambas na presença de alta temperatura ( $>90^\circ\text{C}$ ) (Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016). Foi proposto que, com o aumento da temperatura, a afinidade do sulfato com a superfície da rocha de carbonato aumenta e a adsorção de sulfato ocorre. Ao mesmo tempo, a adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta, bem como a carga positiva inicial da rocha diminui. Assim, mais íons excedentes de  $\text{Ca}^{2+}$  estão presentes perto da superfície, que reage com o material carboxílico e libera alguns deles. Além disso, com o aumento da temperatura,  $\text{Mg}^{2+}$  se torna mais ativo, ocorre a substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  e o sulfato torna-se menos ativo à medida que reage com  $\text{Mg}^{2+}$ . Caso contrário, ocorre uma precipitação de  $\text{CaSO}_4$  e causa problemas de injeção. Isto é mostrado na Figura 2-2 para o caso (B), enquanto o caso (A) na Figura 2-2 mostra o efeito de baixa temperatura (menos de  $100^\circ\text{C}$ ), onde  $\text{Mg}^{2+}$  fica menos ativo e tanto  $\text{Ca}^{2+}$  quanto  $\text{SO}_4^{2-}$  se tornam mais ativos e  $\text{CaSO}_4$  pode ocorrer (Zhang et al., 2006).

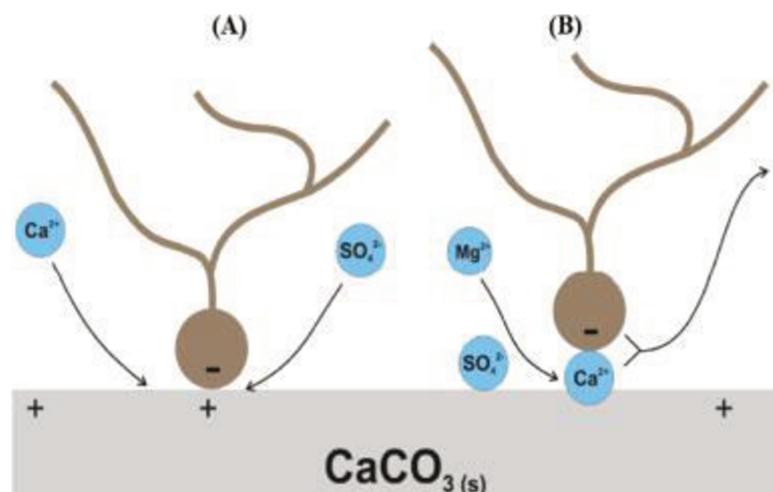


Figura 2-2: Mecanismos propostos para a alteração da molhabilidade nas rochas carbonáticas (Zhang et al., 2006 apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016)

#### 2.4.2 Efeitos de dissolução da rocha

No caso da dissolução da rocha, o colapso de alguns dos espaços dos poros ocorre e, portanto, o óleo é expulso. A pressão, a temperatura, a composição química da

água, do meio poroso e do óleo desempenham um papel na alteração da molhabilidade e na recuperação do óleo pela dissolução da rocha (Hiorth et al., 2010).

Altahir et al (2017), ao verificar o efeito de dissolução nos seus estudos com amostras de carbonato, observou a migração de partículas finas originárias da dissolução. O efeito da dissolução rompe a ligação entre o grão e a superfície da rocha o que leva os grãos finos a se moverem e, ocasionalmente, bloquearem poros menores. Os autores não observaram mudanças significativas na permeabilidade, isso se deve, provavelmente, a coexistência da dissolução e da migração. A migração de finos e o subsequente bloqueio reduzem a permeabilidade, mas a dissolução causa aumento desta propriedade.

### 2.4.3 Influência da composição e concentração da salmoura

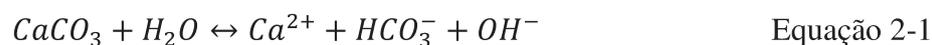
Um dos principais mecanismos propostos para a alteração da molhabilidade está relacionado à presença de íons-chave ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) na água injetada, que entra na matriz de rocha por difusão molecular. Em seguida, é criado um estado de equilíbrio não termodinâmico que resulta em interações químicas nas fases aquosas, bem como interações entre água e rocha em termos de precipitação / dissolução de minerais de rocha e / ou alteração da carga da superfície da rocha (Evje e Hiorth, 2009 apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016).

No caso de injetar água contendo  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , o íon  $\text{Mg}^{2+}$  tem a capacidade de substituir os íons  $\text{Ca}^{2+}$  da rede superficial do carbonato. A presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  desempenha um papel catalisador para o processo de substituição (Zhang et al., 2007).

A substituição foi observada por Strand et al. (2008) e citada por Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016); ao injetar a água do mar em uma amostra testemunho de carbonato a 130°C, os autores observaram que a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  aumentou, que a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  diminuiu e a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  não foi muito afetada, já que a precipitação de  $\text{CaSO}_4$  foi pequena.

No estudo de Altahir et al (2017), os autores injetaram quatro soluções de diluições diferentes em amostras de rochas carbonáticas, 96,6% calcário e 3,4% dolomita. As soluções foram: água do mar, água do mar 3 vezes diluída, água do mar 6 vezes diluída e água deionizada. Os resultados quanto aos valores de permeabilidade mostram que apenas durante a injeção de água deionizada houve variação significativa apresentando um aumento no seu valor. Esse fenômeno pode ser explicado pelo

aumento dos poros gerados pela dissolução, a qual também é confirmada pela análise de íons na injeção e efluente. A esse respeito, também se apresenta alterações na composição de entrada e saída do fluido apenas para a injeção de água deionizada. Nesta injeção é produzido 20mg/L de íons totais, dos quais a maior parcela corresponde ao cátion  $Ca^{2+}$ . A produção de íons cálcio sugere a dissolução do calcário. Pela Equação 2-1, pode-se observar que a reação de dissolução do calcário acarreta em aumento do pH, fato observado pelos autores que relatam um valor de pH no efluente de 9,5 para o mesmo fluido de injeção, água deionizada.



Altos valores de pH podem causar efeitos de alcalinização do meio, o qual aumenta a recuperação de óleo por gerar duas fases de deslocamento (Altahir et al, 2017).

Gupta et al (2011) (apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016) realizaram experiências de escoamento em ambos os testemunhos de dolomita do Texas Oeste e testemunhos de calcita do Oriente Médio. As experiências apresentaram recuperação incremental de 5-9% de OOIP tanto de dolomita quanto de calcita como resultado da adição de íons sulfato.

Outra descoberta interessante de Gupta et al. (2011) é de 15% e 20% de incremento na recuperação de óleo usando borato ( $BO_3^{3-}$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) como íons modificados, respectivamente. O estudo foi realizado no modo terciário após injetar a água de formação como salmoura base. Eles concluíram que a redução da dureza da salmoura injetada (redução de íons dissolvidos, geralmente cálcio e magnésio) contribui para a dissolução e o aumento dos íons dissolvidos, além de contribuir para a mudança da carga da superfície do meio poroso, ambas necessárias para o mecanismo de alteração da molhabilidade nas rochas carbonáticas. Além disso, observou-se um aumento de pH através de injeções de água modificada com sais  $PO_4^{3-}$ ,  $BO_3^{3-}$  e NaOH em carbonatos.

Chandrasekhar e Mohanty (2013) (apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016) investigaram as salmouras que melhoram a recuperação de óleo e os resultados mostraram que a água do mar modificada, que contém  $Mg^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ , e água do mar diluída alteram a molhabilidade da rocha para um estado mais molhável a água. No entanto, a água do mar com apenas  $Ca^{2+}$  não conseguiu mudar o estado de

molhabilidade. Além disso, a troca multiônica e a dissolução mineral são responsáveis pela dessorção de grupos de ácidos orgânicos e, portanto, pela alteração da molhabilidade.

Awolayo et al. (2014) (apud Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016) investigaram o impacto do íon sulfato na recuperação incremental do óleo por meio da injeção de água projetada em carbonatos. Eles concluíram de seus experimentos de escoamento, com medições do ângulo de contato, testes de potencial zeta e análise iônica que a maior concentração de íons sulfato leva a uma maior recuperação de óleo até certo limite. Eles sugeriram que a água projetada com quatro vezes a concentração de sulfato da água do mar pode ser a concentração ótima de sulfato.

Segundo as análises de Al-Shalabi e Sepehrnoori (2016), os autores Ayirala e Yousef (2014) sublinharam a necessidade de reduzir as concentrações de sais não ativos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ), pois impedem a acessibilidade de íons potencialmente determinantes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) à superfície da rocha. Além disso, os autores sugeriram para o aumento da recuperação de óleo em rochas de arenito usar a salinidade da água a menos de 5000 ppm com uma força iônica baixa e pequenas quantidades para cátions divalentes (<500 ppm) para evitar o inchaço da argila. Por outro lado, recomendou-se água do mar diluída com salinidade baixa a moderada (2-10 vezes a diluição / 28000-6000 ppm) ou água do mar modificada com redução de íons monovalentes e enriquecida em íons divalentes potencialmente determinantes para uma melhor recuperação de óleo por baixa salinidade em carbonatos.

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIAS

O estudo da dissolução foi realizado em dois regimes: estático e dinâmico. Para o estudo da dissolução em regime estático em amostras de rocha reservatório decorrente da imersão em água de baixa salinidade foi desenvolvido (montagem e comissionamento) e utilizado um aparato experimental que mantivesse temperatura e pressão constantes e coerentes às condições de reservatório. Para alcançar este objetivo, o aparato foi montado dentro de uma estufa a 65°C e o sistema pressurizado com auxílio de uma bomba de deslocamento positivo. A coleta do efluente foi realizada à 8100 psi e 65°C. A manutenção da pressão foi possível pela presença de uma válvula de contra-pressão (*back pressure*) na saída do sistema.

O estudo da dissolução em regime dinâmico foi realizado em um aparato experimental montado sobre a mesa do tomógrafo, o que permitiu a realização de tomografia computadorizada de raios-X, a fim de monitorar o perfil de porosidade ao longo do tempo. Além disso, foi possível obter o comportamento da permeabilidade das amostras durante o ensaio experimental através da aferição de queda de pressão entre entrada e saída dos *core holders*.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Experimento em regime de dissolução estático

As amostras de rocha reservatório utilizadas são cilíndricas com 1,5 polegadas (3,81cm) de diâmetro e comprimento variado (4,49 à 6,82 cm). Essas amostras são originárias de um reservatório do pré-sal brasileiro e foram extraídas de poços de injeção do campo estudado. A composição mineralógica de uma das rochas foi obtida por meio da análise de difração de raios-X (DRX). A análise inicial foi realizada em uma amostra que não fosse utilizada nos experimentos com o intuito de manter a integridade das amostras que já estavam pré-selecionadas para os ensaios estáticos. A análise de DRX foi realizada pelo Instituto de Geociências- Laboratório de Quantificação Mineral / UNICAMP, e forneceu a seguinte composição mineralógica apresentada na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Composição mineralógica de uma amostra exemplo para o experimento em regime de dissolução estático

<b>Mineral</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Calcita	49,6
Dolomita	45,6
Quartzo	4,8

As quatro rochas reservatório utilizadas neste experimento foram nomeadas como E1, E2, E3 e E4, conforme mostrado na Figura 3-1.

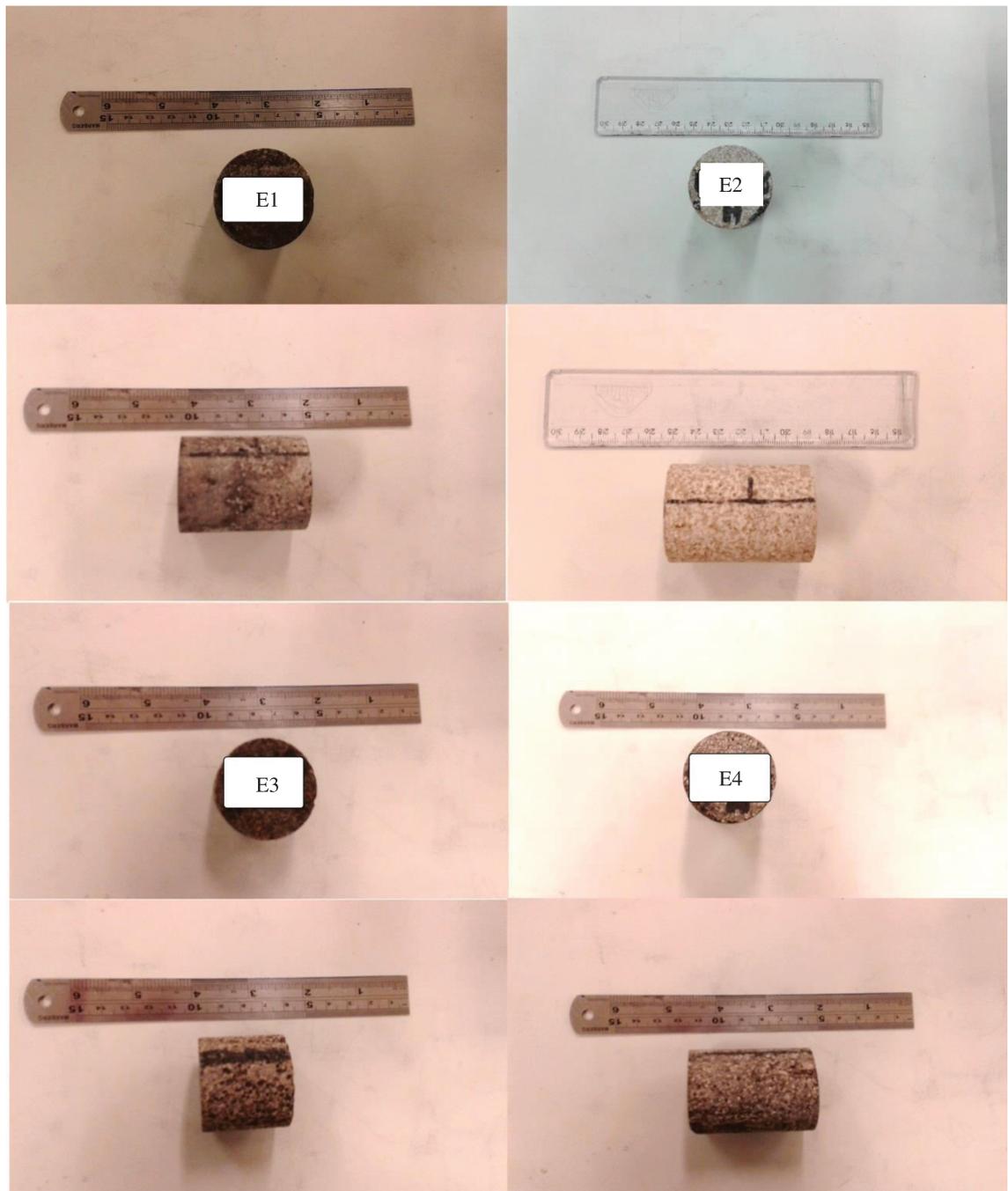


Figura 3-1: Rochas reservatório utilizadas nos ensaios em regime estático.

Para o estudo da dissolução em regime estático, as amostras de rochas reservatório foram armazenadas em células de confinamento de aço, as quais possuem um orifício de entrada e um orifício de saída, conforme Figura 3-2.



Figura 3-2: Células de confinamento de aço, as quais possuem um orifício de entrada e um orifício de saída.

As salmouras de injeção foram armazenadas separadamente em garrafas de aço com pistão interno (Figura 3-3), o que possibilitou a injeção do fluido nas células de confinamento através de uma bomba de deslocamento positivo.



Figura 3-3: Garrafas de aço com pistão interno utilizadas para armazenamento e injeção das salmouras no experimento estático

O nitrogênio foi armazenado em recipiente análogo aos das salmouras. Todo o sistema estava conectado através de linhas de aço resistentes à pressão de teste e possuía válvulas entre as entradas e saídas a fim de se ter um controle de vazão ou isolamento de parte do sistema. O sistema experimental está representado esquematicamente no diagrama da Figura 3-4. A foto do aparato experimental contendo parte dos acessórios e dispositivos utilizados é apresentada na Figura 3-5.

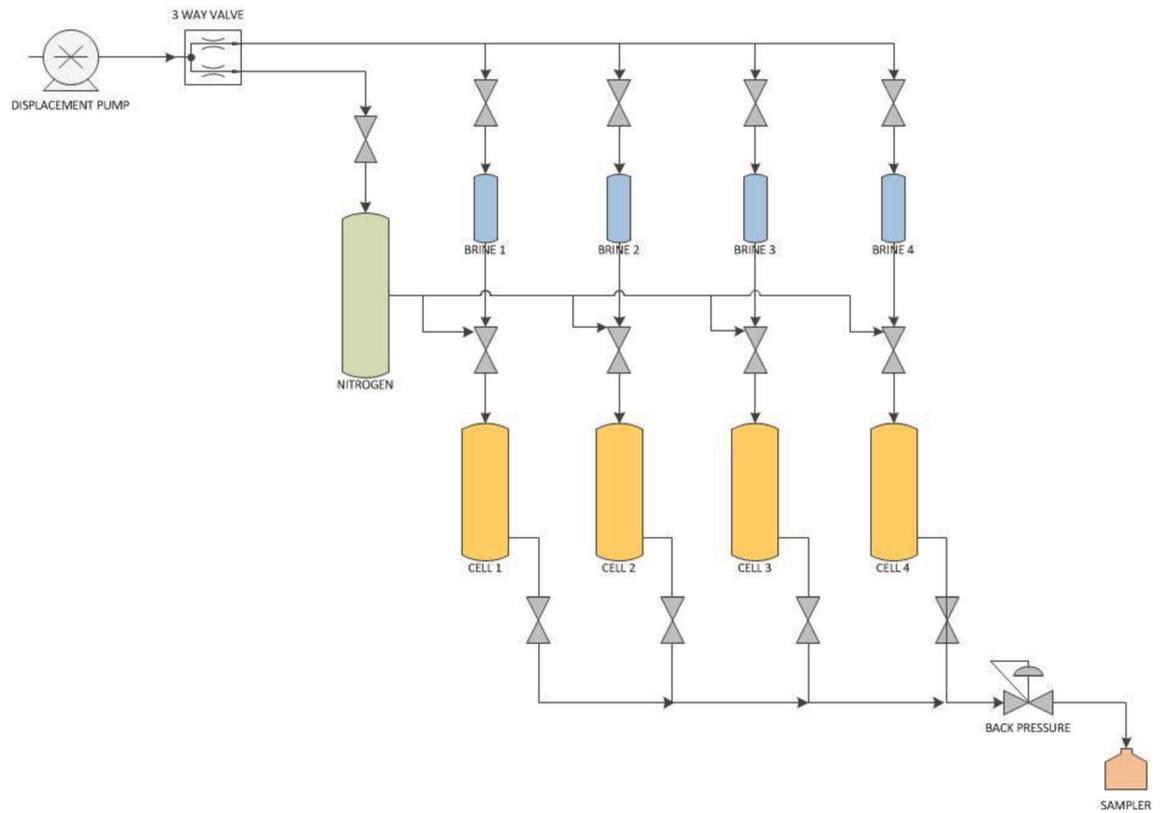


Figura 3-4: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para os testes estáticos com temperatura e pressão constantes ao longo de todo o experimento.



a) Células de confinamento das amostras

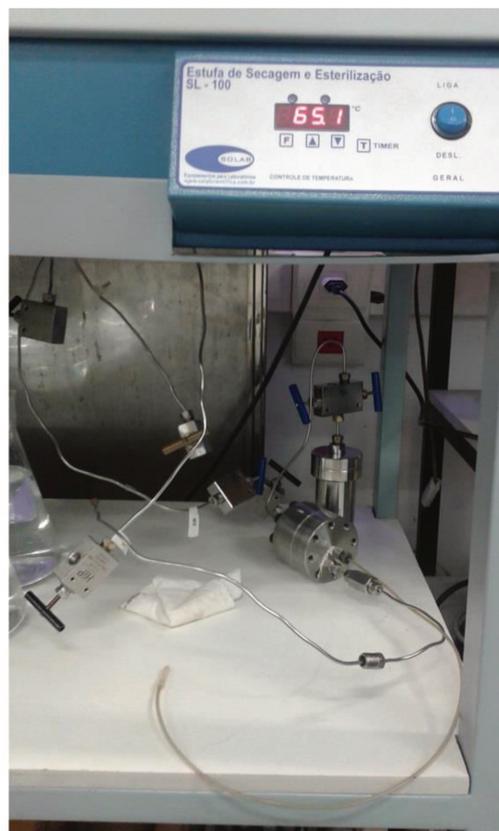
b) *Back pressure* na saída do sistema

Figura 3-5: Foto do aparato experimental para realização dos ensaios estáticos.

Para realização das medidas iniciais estabelecidas como parâmetros de avaliação deste estudo foram utilizados os seguintes equipamentos: balança de precisão analítica para mensurar a massa da amostra, porosímetro e permeabilímetro (Figura 3-6) a gás para mensurar as propriedades petrofísicas absolutas e ainda, cromatógrafo de íons a fim de quantificar os íons presentes na salmoura de injeção e no efluente coletado.

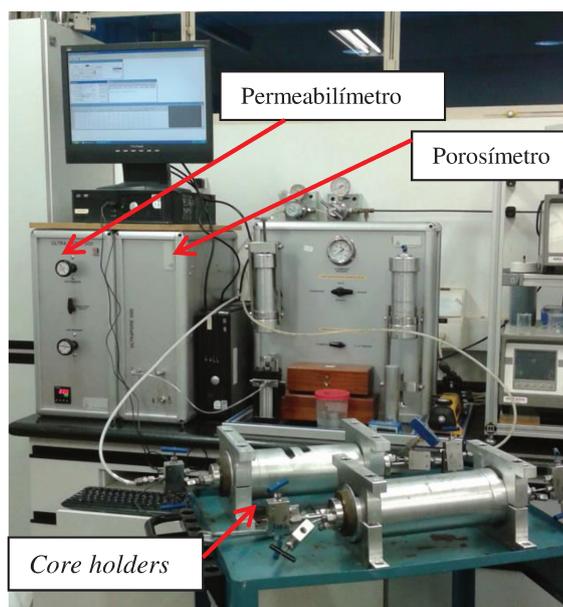


Figura 3-6: Porosímetro e permeabilímetro a gás montados para medição das propriedades em *core holders*.

Para obtenção das salmouras de injeção foi utilizado uma balança de precisão na pesagem dos sais (Figura 3-7) e os sais utilizados para simular a composição da água do mar (Figura 3-8). O nitrogênio utilizado no deslocamento das salmouras após o tempo de reação nas condições de teste foi obtido através de um cilindro de nitrogênio comercial com pureza de 98%. A pressão de 8.100 psi foi alcançada através da pressurização do gás em uma garrafa de aço com o auxílio de uma bomba de deslocamento positivo.



Figura 3-7: Balança analítica.



Figura 3-8: Sais utilizados para simular a composição da água do mar, fabricante Synth.

### 3.1.2 Experimentos em regime de dissolução dinâmico

As amostras utilizadas nos ensaios de dissolução dinâmica possuem as seguintes identificações: CH1 e CH2. A caracterização inicial da rocha consistiu na determinação da massa, dimensões das amostras e petrofísica básica (porosidade e permeabilidade a gás). Após as amostras foram submetidas ao recobrimento com resina epóxi. Uma vez finalizado o recobrimento, as amostras são lixadas, a fim de se reduzir a alteração do

diâmetro das mesmas à mínima necessária. As amostras recobertas são apresentadas na Figura 3-9.

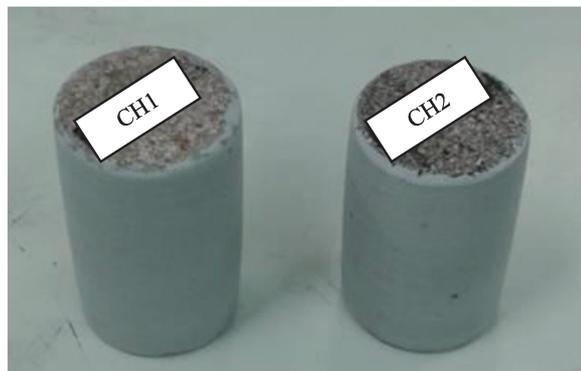


Figura 3-9: Amostras CH1 e CH2 após recobrimento com resina epóxi.

A função do recobrimento com resina epóxi é a redução da interação da rocha com a borracha que isola a amostra do *overburden*, o impedimento do fluxo pela lateral da amostra, a diminuição das irregularidades na face lateral e *vugs* impedindo a possível formação de caminhos preferenciais.

As salmouras utilizadas nos ensaios dinâmicos possuem as concentrações de água do mar (SW), água do mar nas diluições de 2 vezes (2dSW), 4 vezes (4dSW) e 16 vezes (16dSW). Para obtenção das salmouras de injeção foi utilizado uma balança de precisão na pesagem dos sais (Figura 3-7) e os sais utilizados para simular a composição da água do mar (Figura 3-8), como já descrito anteriormente.

O armazenamento das salmouras foi feito em garrafas de aço envolvidas em resistências elétricas para aquecimento à 65°C. A pressão de 8100 psi foi alcançada com o auxílio de uma bomba de deslocamento positivo. As garrafas de aço são de volumes de 2,5L para o armazenamento da água SW e de 600mL para o armazenamento das demais águas, como mostrado na Figura 3-10.



a) Garrafas de 600mL



b) Garrafa de 2,5L

Figura 3-10: Garrafas de aço utilizadas para armazenamento e injeção das salmouras.

Os *core holders* utilizados são fabricados de alumínio, uma vez que se precisa de compatibilidade com a exposição e análise à raios-X emitidos pelo tomógrafo. Da mesma forma que as garrafas, os *core holders* são envolvidos em resistências elétricas, a fim de se obter a temperatura de teste. A Figura 3-11 apresenta os *core holders* utilizados.

a) *Core holder* utilizadob) *Core holder* envolvido na resistência elétrica

Figura 3-11: *Core holder* utilizado nos experimentos em regime dinâmico.

A representação do aparato experimental é apresentada na Figura 3-12 e a foto do mesmo já montado na mesa do tomógrafo é apresentada na Figura 3-13. O aparato experimental utilizado nos ensaios dinâmicos de dissolução contempla os seguintes equipamentos e acessórios:

- Porta-testemunhos (*core-holders – CH*)
- Transdutores de pressão da marca ABB
- Transdutor de pressão nVision– Crystal da marca Ametek para medir e registrar a pressão absoluta da válvula de contra pressão (*backpressure*)
- Manômetros Analógicos da Instrucamp (15000 psi)
- Garrafas de aço inoxidável ( $V_{\text{máx}} = 600 \text{ ml}$  e  $2500 \text{ ml}$ ,  $P_{\text{máx}} = 15000 \text{ psi}$  e  $T_{\text{máx}} = 200^{\circ}\text{C}$ )
- Bomba de deslocamento positivo Quizix, modelo Q5000 da marca Chandler Engineering
- Linhas de aço para alta pressão
- Válvulas da marca Autoclave Engineers
- Válvula micrométrica da marca Autoclave Engineers (11000 psi)
- Válvula de contrapressão (*back-pressure valve*), modelo BPR-100 da marca Tenco
- Controladores de temperatura
- Manta térmica
- Sistema *by-pass*
- Tomógrafo Médico Siemens de 4<sup>o</sup> geração (Figura 3-14)

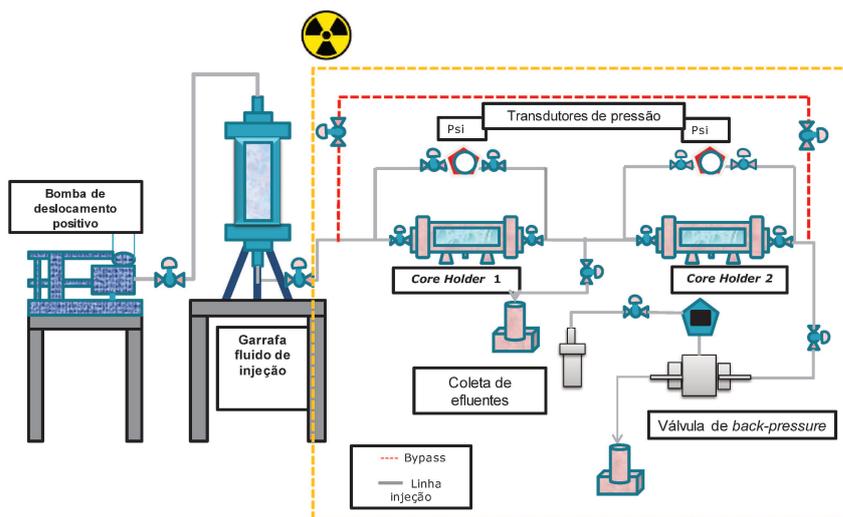


Figura 3-12: Aparato experimental utilizado nos experimentos em regime de dissolução dinâmico. (Adaptado de Castro et al., 2018). O quadro amarelo é a área sob radiação.



Figura 3-13: Foto do aparato experimental montado na mesa do tomógrafo – Experimentos em regime dinâmico.



Figura 3-14: Tomógrafo Médico Siemens de 4º geração. Utilizado nos experimentos em regime dinâmico.

## 3.2 Metodologias

### 3.2.1 Validação e comissionamento para o ensaio em regime estático

Em estudos anteriores observou-se que, após a redução de temperatura e pressão consequentes do fim do experimento com o fluido reagente ainda no interior da rocha, há a precipitação de alguns sais. O método experimental tradicional empregado para rocha de afloramento consiste em saturar a amostra de rocha com a água calibrada, ajustar condições de temperatura e pressão de interesse, aguardar o tempo de reação, ajustar as condições de temperatura e pressão para às condições ambiente novamente, drenar o efluente, retirar a rocha e secá-la.

A inovação no método experimental está na forma de drenagem do efluente. O aparato proposto possui uma linha com nitrogênio (às mesmas condições de reação) conectada à célula de armazenamento da rocha. Após passar o período correspondente ao tempo de reação, o nitrogênio é injetado arrastando o efluente para fora do sistema.

Desta forma, todo o conjunto não sofrerá alteração de temperatura e pressão até a retirada da massa aquosa contendo os sais da dissolução da rocha e presente na própria salmoura.

### 3.2.1.1 Aparato e Metodologia Experimental

A rocha utilizada foi uma dolomita (Figura 3-15) com características básicas descritas na Tabela 3-2.



Figura 3-15: Amostra utilizada no teste de validação e comissionamento do aparato experimental para ensaio em regime estático.

Tabela 3-2: Características básicas da rocha dolomita utilizada no teste de validação e comissionamento do aparato experimental para ensaio em regime estático

Peso seco (g)	160,38
Comprimento (cm)	5,87
Diâmetro (cm)	3,81
Porosidade (%)	14,92
Permeabilidade (mD)	108
Volume poroso (ml)	9,97

A célula de confinamento da rocha e reação de dissolução possui um canal de entrada e um canal de saída (Figura 3-16). Na parte interna também há um êmbolo vedado lateralmente e com intuito de garantir um escoamento apenas pelo orifício

localizado centralmente no fundo da célula, uma vez que o orifício de saída se faz na parede lateral.



Figura 3-16: Célula de confinamento da rocha e reação de dissolução utilizada no teste de validação e comissionamento do aparato experimental para ensaio em regime estático.

Após se alocar a rocha no interior da célula, observou-se que havia um grande volume de *headspace*, o que geraria um elevado volume morto e, conseqüentemente, uma alta quantidade de volume de água calibrada a ser injetada para a saturação e de nitrogênio para o arraste. O artifício utilizado consiste em preencher este espaço vazio com esferas de vidro de aproximadamente 4 mm de diâmetro (Figura 3-17). Tal estratégia também favorece a compressão da rocha sobre o fundo da célula, visto que as esferas de vidro ocuparam o espaço superior vazio sem se deixar folga com a tampa. A Figura 3-18 apresenta as esferas de vidro inseridas na célula.



Figura 3-17: Esferas de vidro utilizadas nos experimentos em regime de dissolução estático.



Figura 3-18: Esferas de vidro inseridas na célula de confinamento utilizadas no experimente em regime estático.

O sistema estando vedado fez-se vácuo na célula e posteriormente injetou-se a água do mar para saturação da rocha, Figura 3-19. A água de injeção encontra-se em uma garrafa de aço previamente aquecida e constituída com um êmbolo interno móvel. Uma vez que o sistema (célula-rocha-saturada) encontra-se estável, a temperatura e a pressão alcançaram os *set points* desejados ( $T=65^{\circ}\text{C}$  e  $P=8100$  psi), através de resistências elétricas e uma bomba de deslocamento positivo, respectivamente. Ao se atingir pressão e temperatura desejadas, o tempo de reação começa e termina após 7 dias de interação rocha-fluido.



Figura 3-19: Montagem para injeção de água do mar para saturação da rocha. Sistema para o pré-teste em regime estático.

Da mesma forma, uma segunda garrafa apenas com nitrogênio atingiu os *set points* desejados ( $T=65^{\circ}\text{C}$  e  $P=8100$  psi), através do uso dos mesmos equipamentos. Após estabilização dos parâmetros de temperatura e pressão, o sistema foi reservado durante 7 dias a fim de se obter o tempo de reação. No oitavo dia, inicia-se a injeção de nitrogênio para o arraste do efluente. Uma válvula de contrapressão (*backpressure*) é conectada à saída da célula que armazena a rocha, a fim de se manter a pressão constante durante a coleta do efluente. No canal de entrada da garrafa de nitrogênio é conectada uma bomba de deslocamento positivo, com o objetivo de se forçar o escoamento do gás e, assim, arrastar o efluente. As linhas de comunicação entre as garrafas estão termicamente isoladas. O sistema completo para drenagem do efluente é apresentado na Figura 3-20.

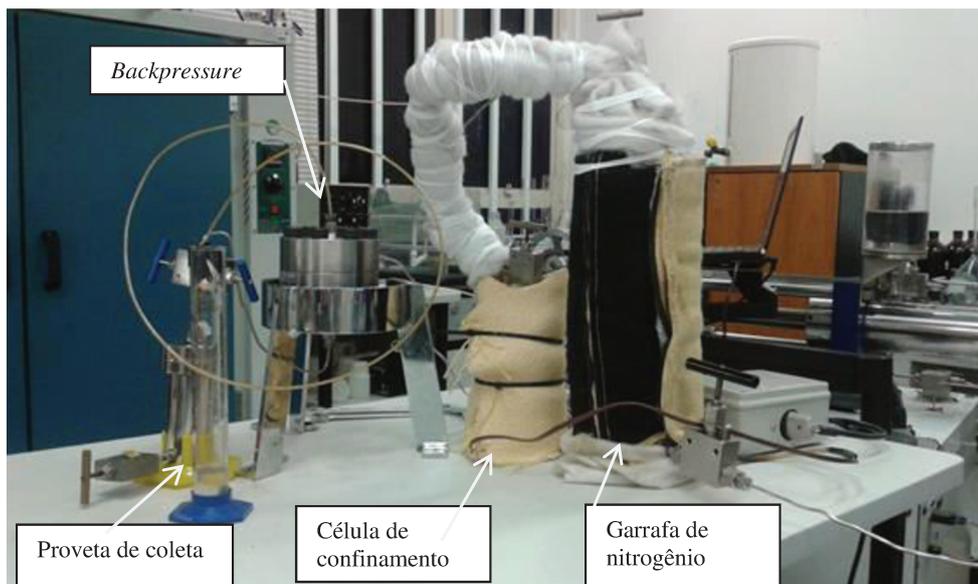


Figura 3-20: Aparato experimental utilizado para o pré-teste em regime estático. Nos detalhes estão apresentados os materiais envolvidos.

As características de escoamento do gás de arraste (nitrogênio) são apresentadas na Tabela 3-3.

Tabela 3-3: Características de escoamento do gás de arraste

Vazão de injeção de nitrogênio (cc/min)	0,2
Volume total injetado (cc)	340,88

Após a injeção do nitrogênio para a drenagem do efluente, os resultados quanto ao efluente coletado estão apresentados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Volumes relacionados aos efluentes do pré-teste em regime estático

Volume total de efluente coletado (cc)	19
Vol. Tot. de efluente atingido após (cc de N <sub>2</sub> injetado)	35

Após a passagem de todo o volume de gás nitrogênio, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 3-5 quanto às características da rocha.

Tabela 3-5: Resultados quanto à rocha no pré-teste em regime estático

Peso total (g)	163,0077
Peso seco (g) *	160,4784
Swi (%)	26,36

\*após 1,5h na estufa a 125°C

O valor definido como Swi corresponde ao volume total de salmoura que ficou no meio poroso após a passagem do gás, sendo considerado, portanto, como o volume irreduzível para este método.

São apresentados na Tabela 3-6 a comparação das características de dimensão e petrofísicas da rocha antes e depois do tempo de reação estudado. Uma vez que o intuito neste momento não é estudar efeitos de dissolução, faz-se relevante ressaltar que esses dados foram mensurados a fim de verificar que não haveria mudanças significativas nestas propriedades e, assim, corroborar na validação do aparato e da metodologia.

Tabela 3-6: Dados comparativos das características da rocha antes e depois do tempo de reação para o pré-teste em regime estático

	Antes	Depois
Peso seco (g)	160,3798	160,4784
Comprimento (cm)	5,87	5,87
Diâmetro (cm)	3,81	3,81
Porosidade (%)	14,92	14,49
Permeabilidade (mD)	108	112

A partir da análise dos resultados, observa-se que o procedimento experimental proposto resulta em um arraste efetivo do efluente da dissolução praticamente total, uma vez que a água residual está próxima de 26%. Este valor de água irreduzível é esperado para dolomitas. Como aparato para drenagem do efluente sem alterações consideráveis no sistema, o modelo proposto alcança satisfatoriamente o objetivo.

### 3.2.2 Preparação das salmouras

A obtenção das salmouras consiste na pesagem de cada sal e sua quantidade correspondente e posterior homogeneização em água deionizada. Há uma atenção especial aos sais que possuem os íons sulfato e carbonato em sua composição. Após a pesagem e dissolução de todos os sais, esses são adicionados a um balão volumétrico e aferido o volume desejado. As salmouras utilizadas possuem as concentrações de água do mar (SW), água do mar nas diluições de 2 vezes (2dSW), 4 vezes (4dSW) e 16 vezes (16dSW). A composição de cada salmoura é apresentada na Tabela 3-7. As salmouras cujas concentrações são inferiores à água do mar foram obtidas através de diluições da salmoura mais concentrada (SW). Após a obtenção dos volumes desejados de cada salmoura, as mesmas são filtradas a vácuo, com a utilização de um filtro com microporosidade de 0,22µm e uma bomba de vácuo. A salmoura é transferida para o frasco Kitassato e realiza-se a desaeração da salmoura conectando-se uma bomba de vácuo ao Kitassato. A Figura 3-21 mostra as etapas descritas no preparo da água do mar sintética.

Tabela 3-7: Composição e concentração das salmouras utilizadas, onde SW representa a água do mar e as águas 2dSW, 4dSW e 16dSW representam as diluições da água do mar nas proporções de 2 vezes, 4 vezes e 16 vezes, respectivamente.

	<b>Concentração (g/L)</b>			
	<b>SW</b>	<b>2dSW</b>	<b>4dSW</b>	<b>16dSW</b>
<b>KCl</b>	0,9533	0,4767	0,2383	0,0596
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,0591	0,0296	0,0148	0,0037
<b>MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	14,2197	7,1099	3,5549	0,8887
<b>SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	0,0273	0,0137	0,0068	0,0017
<b>CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	1,8341	0,9171	0,4585	0,1146
<b>NaCl</b>	24,8002	12,4001	6,2001	1,5500
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	0,1390	0,0695	0,0348	0,0087
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,0547	0,0274	0,0137	0,0034
<b>Total</b>	42,0878	21,0439	10,5220	2,6305



a) Homogeneização da água do mar.



b) Filtração da água do mar.

Figura 3-21: Etapas no preparo da água do mar sintética.

### 3.2.3 Experimento em regime de dissolução estático

O teste estático consiste em ciclos repetidos de exposição da rocha a salmoura, durante um tempo de reação de sete dias. O ciclo é constituído pelas etapas: medir propriedades petrofísicas da amostra de rocha no tempo inicial, saturar a amostra utilizando a salmoura correspondente, permitir o tempo de reação, fluir nitrogênio a fim de drenar a salmoura após a reação, medir novamente as propriedades petrofísicas. O diagrama esquemático de um ciclo é apresentado na Figura 3-22.

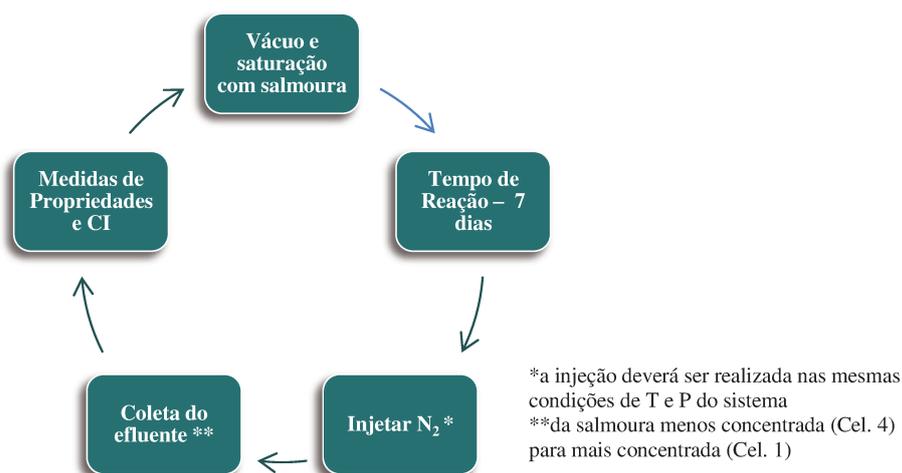


Figura 3-22: Diagrama esquemático do ciclo - Ensaio estático.

A característica importante dos ciclos é a retirada da salmoura após o tempo de reação mantendo as condições de reservatório (65°C e 8100 psi) a fim de evitar a precipitação de sais e minerais durante a despressurização e o resfriamento. A manutenção da pressão ao longo deste processo foi garantida pela presença de uma válvula de contra-pressão (*backpressure*) na saída das células de confinamento das rochas. E a manutenção da temperatura é garantida pelo confinamento de todo o aparato na estufa a uma temperatura controlada. Outra garantia de manutenção da temperatura foi a instalação das válvulas de controle de fluxo e vazão externamente à estufa. O nitrogênio, aquecido e pressurizado nas condições de reservatório, foi injetado sob duas vazões diferentes. Os primeiros 80 mL à 1 mL/min e os demais 120 mL à 0,5 mL/min, totalizando 200mL de gás injetado para cada amostra. A primeira vazão (de magnitude intermediária) foi escolhida a fim de evitar as reações que poderiam ser causadas pelo transporte, ou seja, reações devidas ao movimento do fluido reativo pelo meio poroso. A segunda e posterior vazão (de menor magnitude) foi ajustada para um valor mais baixo a fim de se atingir e varrer o efluente presente nos poros de menor diâmetro de entrada. O ciclo completo foi repetido 3 vezes para cada amostra de rocha e sua respectiva salmoura de reação. Ou seja, a mesma amostra de rocha foi exposta à mesma salmoura durante três ciclos completos. A Tabela 3-8 apresenta a combinação para os 3 primeiros ciclos para cada sistema rocha-fluido.

Tabela 3-8: Sistema rocha-fluido utilizado nos 3 primeiros ciclos de reação.

<b>Salmoura</b>	<b>Amostra</b>
SW	E1
2d SW	E2
4d SW	E3
16d SW	E4

Para o último ciclo de reação que se refere ao ciclo 4, foi realizado uma nova combinação do sistema rocha-fluido com o intuito de validar o modelo de simulação no PHREEQC por meio da simulação da área reativa do mineral já que deveria permanecer inalterada uma vez que é uma propriedade da rocha. Também foi possível verificar a influência da mineralogia da rocha em relação à salmoura em contato com a amostra. E por fim, constatar a ocorrência ou não da dissolução. Para o último ciclo, as amostras foram submetidas à análise de DRX individualmente e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3-9.

Tabela 3-9: Análise de DRX das amostras utilizadas nos ensaios estáticos

<b>Composição rochas reservatório</b>				
<b>Salmoura</b>	SW	2dSW	4dSW	16dSW
<b>Amostra</b>	E1	E2	E3	E4
<b>Calcita</b>	59,1	62,8	48,1	59,6
<b>Dolomita</b>	32,7	31,0	47,6	33,9
<b>Quartzo</b>	8,9	6,2	4,3	6,5

O processo de limpeza foi aplicado às amostras entre cada ciclo e as medidas das propriedades petrofísicas realizadas antes e depois deste processo. A limpeza das amostras de rocha consiste na imersão das mesmas em acetona à temperatura de ebulição deste solvente. O sistema utilizado para esse procedimento é um o sistema de extração Soxhlet. O processo de limpeza foi utilizado a fim de garantir a retirada de possíveis cristais de sais precipitados no interior no meio poroso.

### 3.2.4 Experimentos em regime de dissolução dinâmico

Inicialmente, cada amostra é montada em cada um dos porta-testemunhos e em seguida é realizada a etapa de vácuo no sistema (Figura 3-23). Após, as amostras são saturadas com nitrogênio e então se realiza a tomografia para obtenção do coeficiente de atenuação da amostra seca. Uma vez finalizada essa etapa, realiza-se novamente o vácuo e então a amostra é saturada com a água do mar. Novamente, a tomografia é realizada na amostra agora saturada com água do mar.

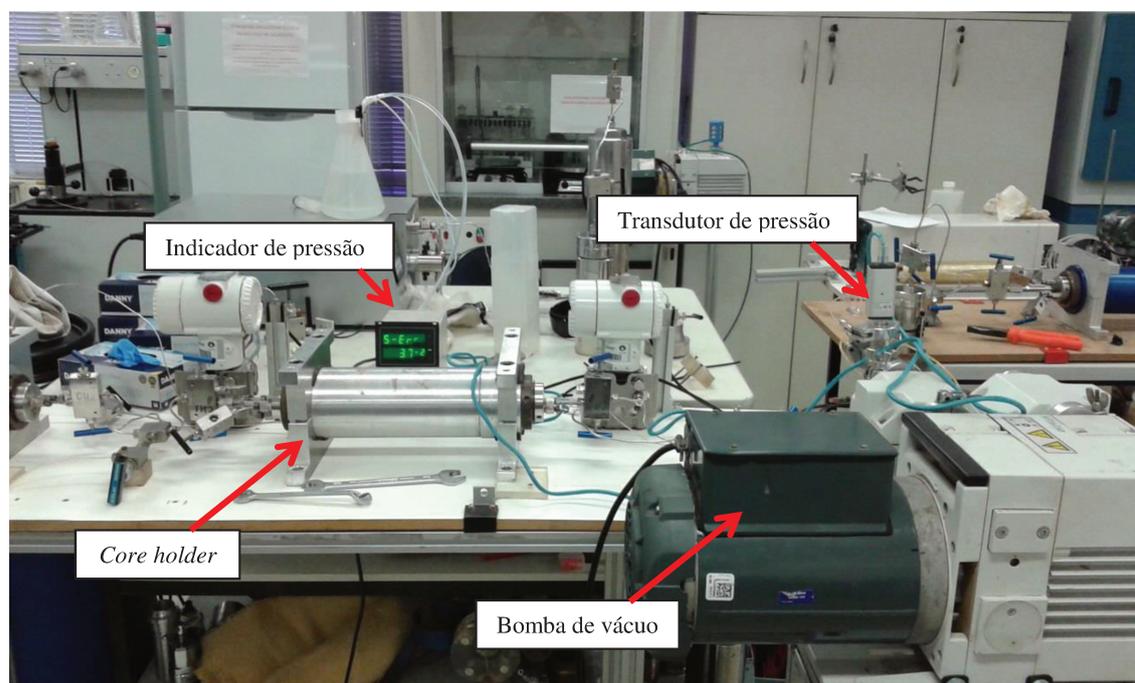


Figura 3-23: Sistema para realização do vácuo nas amostras alocadas nos porta-testemunhos para os experimentos em regime dinâmico.

Finalizado os estágios descritos, inicia-se a injeção de água do mar no sistema de *by-pass* com o intuito de atingir o regime permanente. Por fim, inicia-se o ensaio fechando a válvula que conecta o sistema de injeção com o *by-pass* e abre-se a válvula que permite a passagem do fluido de injeção para a amostra. O marco inicial do ensaio experimental de injeção inicia-se a partir desse momento. E de acordo com o volume poroso da primeira amostra, estabelece-se assim a quantidade de fluido a ser injetado em termos de volumes porosos para cada ciclo de injeção.

O ensaio de dissolução dinâmica consiste em ciclos de injeção de água de diferentes salinidades intercalados com a injeção de água do mar. Esta última tem o intuito de restabelecer o equilíbrio do sistema salmoura-rocha para cada diferente ciclo de injeção. Cada ciclo de injeção da água alvo de estudo (SW, 2dSW, 8dSW e 16dSW) é constituído pelas etapas: inicia-se a injeção com a água alvo do estudo, após dois volumes porosos injetados realiza-se a primeira tomografia computadorizada de raios-X para investigação das mudanças promovidas no meio poroso e assim o ensaio dinâmico procede com a água alvo de estudo até completar o ciclo que refere-se a injeção completa da 30 volumes porosos injetados (VPI). O acompanhamento do perfil de porosidade é suportado por tomografias realizadas a cada período de tempo pré-estabelecido. Cada ciclo intermediário de injeção de água do mar contempla as mesmas etapas mencionadas para a injeção da água alvo do estudo. Porém neste caso, injetou-se 15 VPI e foram realizadas tomografias do meio poroso. O diagrama esquemático dos ciclos de injeção que contemplam o ensaio total é apresentado na Figura 3-24.

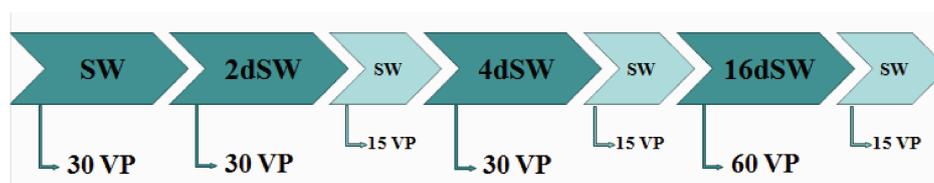


Figura 3-24: Diagrama esquemático dos ciclos de injeção para os experimentos 1 e 2 em regime de dissolução dinâmica.

Os ensaios dinâmicos, conforme procedimento descrito anteriormente, foram realizados utilizando-se as mesmas amostras (após processo de limpeza e caracterização). O experimento 2 é uma duplicata do experimento 1, ambos seguem exatamente a mesma sequência de injeção descrita na Figura 3-24. Para o experimento 2, o número total de tomografias foi reduzido para metade do procedimento adotado para o experimento 1, uma vez que após análise realizada a partir dos resultados obtidos no primeiro ensaio, percebeu-se que na maioria das vezes somente algumas das tomografias mostraram perfis diferentes de porosidade.

Com o intuito de investigar a influência da vazão no efeito da dissolução em regime dinâmico, realizou-se também um terceiro ensaio se utilizando água do mar

como fluido de saturação das amostras. Investigou-se a salmoura de menor salinidade como fluido de injeção para avaliar a influência da vazão de 0,1 ml/min (experimento 3). A sequência de injeção, neste caso, se resume apenas a água 16dSW entre dois bancos de injeção de água SW.

### 3.2.5 Análise de Tomografia Computadorizada (TC) de Raios-X

O perfil da porosidade ao longo do comprimento da amostra, bem como o acompanhamento da porosidade, antes e ao longo da duração dos experimentos foi determinado por meio da técnica de Tomografia Computadorizada de Raios-X. O equipamento utilizado para esse fim foi um tomógrafo médico Siemens de 4<sup>o</sup> geração e software Syngo (Figura 3-25).



Figura 3-25: Tomógrafo médico Siemens (4<sup>a</sup> geração).

O equipamento gera uma série de imagens que mostram seções transversais da rocha ao longo de todo o seu comprimento. Para a pesquisa realizada, o protocolo utilizado gerou uma imagem para cada milímetro da amostra. O cálculo da porosidade é realizado com base nos valores dos coeficientes de atenuação (CT) dos fluidos e da rocha que aparecem nas imagens. O valor do coeficiente de atenuação reflete o quanto de radiação é absorvido por cada material. Com o auxílio da metodologia computacional e rotinas desenvolvidas para o software MATLAB<sup>®</sup> por Vidal Vargas

(2015), foi realizado o tratamento das imagens geradas e foi estimado o coeficiente de atenuação médio de cada imagem, permitindo a obtenção dos coeficientes de atenuação da rocha e dos fluidos utilizados nos ensaios experimentais.

O procedimento para o cálculo da porosidade de uma amostra seguiu os seguintes passos (Vidal Vargas, 2015):

1. O nitrogênio, a salmoura sintética (água do mar, SW) e a salmoura sintética diluída (2dSW, 4dSW e 16dSW) são tomografados e seus coeficientes de atenuação são calculados e denominados  $CT_{N_2}$ ,  $CT_{sw}$ , e  $CT_{swd}$ , respectivamente.

2. A amostra de rocha é saturada com nitrogênio e, então, tomografada. É obtido um valor de coeficiente de atenuação para cada imagem  $i$  gerada, denominado  $CT_{Seco,i}$ .

3. A amostra é saturada com salmoura sintética e escaneada com TC. Da mesma forma, é estimado um valor de coeficiente de atenuação para cada imagem  $i$ ,  $CT_{Sat-sw,i}$ .

4. A rocha é, então, saturada com salmoura sintética diluída e tomografada. É definido, para cada imagem  $i$ , um valor de coeficiente de atenuação  $CT_{Sat-Swd,i}$ .

Um valor de porosidade inicial ( $\phi_{inicial,i}$ ) é calculado para cada imagem  $i$ , ou seja, para cada milímetro da rocha, segundo as Equações 3-1, 3-2 e 3-3.

$$CT_{Seco,i} = CT_{Rocha,i} (1 - \phi_{inicial,i}) + CT_{N_2} * \phi_{inicial,i} \quad \text{Equação 3-1}$$

$$CT_{Sat-sw,i} = CT_{Rocha,i} (1 - \phi_{inicial,i}) + CT_{sw} * \phi_{inicial,i} \quad \text{Equação 3-2}$$

$$\phi_{inicial,i} = \frac{CT_{Seco,i} - CT_{Sat-sw,i}}{CT_{N_2} - CT_{sw}} \quad \text{Equação 3-3}$$

O CT da rocha ( $CT_{Rocha,i}$ ) é obtido para cada seção  $i$  da amostra conforme a Equação 3-4.

$$CT_{Rocha,i} = \frac{CT_{Seco,i} - CT_{N_2} * \phi_{inicial,i}}{(1 - \phi_{inicial,i})} \quad \text{Equação 3-4}$$

Então, é possível calcular um valor de porosidade para cada posição  $i$  no tempo  $t$ , a partir da Equação 3-6 que foi obtida combinando as Equações 3-2 e 3-5.

$$CT_{Sat-swd,i}(t) = CT_{Rocha,i} (1 - \Phi_i(t)) + CT_{cw} * \Phi_i(t) \quad \text{Equação 3-5}$$

$$\Phi_i(t) = \frac{CT_{Sat-swd,i}(t) - CT_{Sat-sw,i} - \Phi_{inicial,i} * (CT_{Rocha,i} - CT_{sw})}{CT_{sw} - CT_{Rocha,i}} \quad \text{Equação 3-6}$$

É importante notar que as tomografias citadas nos passos acima foram realizadas com os fluidos e as rochas sob condições de temperatura e pressão efetivas idênticas às condições dos experimentos. A metodologia para determinação do CTs dos fluidos: água do mar, 2dSW, 4dSW e 16dSW foi desenvolvida nos trabalhos do grupo de pesquisa do LMMR: Vidal Vargas (2015) e Núñez (2017).

Todos os fluidos empregados (nitrogênio, SW, 2dSW, 4dSW e 16dSW) nos experimentos foram submetidos a tomografia para determinação do coeficiente de atenuação (CT). O nitrogênio foi inserido no dispositivo de alumínio para realização da tomografia. O mesmo dispositivo foi empregado para utilização da medida do coeficiente de atenuação dos demais fluidos nas condições de pressão e temperatura do ensaio. Para todos os fluidos utilizados, foi possível injetar o fluido no orifício do alumínio e o porta testemunho foi submetido às condições de temperatura e pressão de trabalho. A Figura 3-26 mostra o dispositivo de alumínio, a imagem da tomografia de uma das seções e o topograma do porta testemunho montado já com o alumínio e o fluido de interesse nas condições de trabalho. O porta testemunho foi preparado com os fluidos nas condições de ensaio e foi possível então realizar as tomografias para obtenção dos coeficientes de atenuação.

Para determinar o coeficiente de atenuação dos fluidos, deve-se proceder da mesma forma que a tomografia de uma amostra saturada, ou seja, todos os passos devem ser seguidos, desde o vácuo, injeção do fluido a ser analisado (no orifício do teflon ou alumínio), aquecimento, pressurização de confinamento e pressão de poro nas condições de trabalho para cada fluido. A montagem do porta testemunho exige uma demanda de tempo como a montagem de uma rocha e suas subsequentes preparações: vácuo, saturação e tomografia.

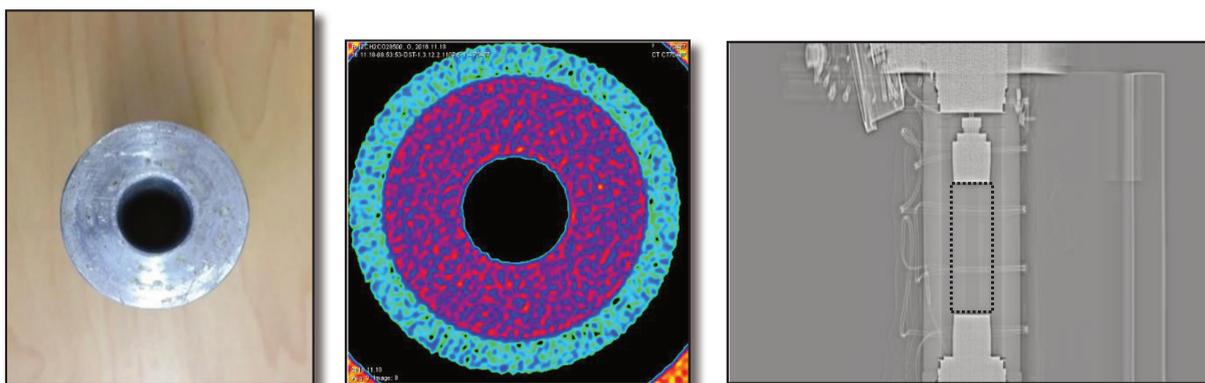


Figura 3-26: Dispositivo de alumínio, a imagem da tomografia (seção transversal) e o topograma do porta testemunho montado já com o alumínio e o fluido de interesse submetido a varredura no tomógrafo.

É importante notar que as tomografias citadas nos passos acima foram realizadas com os fluidos sob condições de temperatura e pressão idênticas às condições dos experimentos, exceto a tomografia do fluido nitrogênio. Nesse último caso, a pressão do nitrogênio (pressão de poro) e de confinamento das rochas foram de, respectivamente, 500 e 1500 psi; e a temperatura foi de 65 °C.

Os valores dos CTs dos fluidos determinados experimentalmente encontram-se na Tabela 3-10.

Tabela 3-10: Coeficiente de atenuação dos fluidos utilizados durante o procedimento de tomografia. Valores determinados experimentalmente

<b>Fluido</b>	<b>Pressão (psi)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Coeficiente de Atenuação (HU)</b>
<b>Nitrogênio</b>	500	65	-7,28E+02
<b>SW</b>	8100	65	1,95E+02
<b>2dSW</b>	8100	65	1,83E+02
<b>4dSW</b>	8100	65	1,60E+02
<b>16dSW</b>	8100	65	1,68E+02

### 3.2.6 Análise cromatográfica de íons

A análise qualitativa e quantitativa dos íons é uma importante ferramenta no estudo da dissolução de rochas carbonáticas, uma vez que é através desse estudo que se pode compreender o balanço da concentração de íons em cada efluente no início e no fim dos Ensaios. Para esta pesquisa foram estudadas amostras de efluentes na saída de cada *coreholder* através da cromatografia iônica. Essas análises foram submetidas a estudo pelo Cromatógrafo de Íons da *ThermoScientific* (ICS-5000+), pelo sistema de ultrapurificação de água da marca *Millipore* (Direct Q 3UV) e pelas colunas para análise de cátions (IonPacCS12A – Efluente ácido meta sulfônico MAS) e de ânions (IonPacAS18 – Efluente hidróxido de potássio KOH) mostrados na Figura 3-27 e localizados no Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (LMMR) do Centro de Estudos de Petróleo (CEPETRO), da Universidade Estadual de Campinas.



Figura 3-27: Cromatógrafo de Íons da *ThermoScientific* (ICS-5000+)

Os íons analisados foram o Potássio ( $K^+$ ), Magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e Cálcio ( $Ca^{2+}$ ) para uma diluição em água do tipo 1 desmineralizada de 100 vezes e o Sódio ( $Na^+$ ) e Cloreto ( $Cl^-$ ) para uma diluição de 10.000 vezes. Os íons  $SO_4^{2-}$  e  $Br^-$  não foram

identificados devido a suas concentrações serem menores que o limite inferior da curva de calibração. Foi utilizado o padrão multiânions com sete componentes da Dionex – ThermoScientific nas seguintes concentrações:

Fluoreto - 20 mg/L  
Cloreto - 30 mg/L  
Brometo - 100 mg/L  
Nitrito - 100 mg/L  
Nitrato - 100 mg/L  
Fosfato - 150 mg/L  
Sulfato - 150 mg/L

E o padrão multicátions com seis componentes também da Dionex-ThermoScientific, nas seguintes concentrações:

Lítio - 49,7 mg/L  
Sódio - 199 mg/L  
Amônio - 248 mg/L  
Potássio - 499 mg/L  
Magnésio - 249 mg/L  
Cálcio - 498 mg/L

A curva de calibração foi preparada com cinco pontos nas concentrações de 10x, 50x, 100x, 500x e 1000x. Após calcular o volume a ser utilizado, a solução padrão é transferida para um balão volumétrico com o auxílio de uma micropipeta e completado com água Milli-Q. A solução resultante é agitada por 30 segundos e 10mL dela é transferida para uma seringa descartável utilizando um filtro de 0,22 $\mu$ m; após filtragem a solução é colocada em um *vial* e levada para análise.

Como já mencionado, para as amostras desta pesquisa foram aplicadas as diluições de 100x e 10.000x. O procedimento operacional para a cromatografia iônica consiste inicialmente no cálculo do volume para cada diluição e, com o auxílio de uma micropipeta, a amostra é transferida para um balão volumétrico completado também com água Milli-Q. Novamente ela é agitada, filtrada e levada para análise.

A Figura 3-28 indica o gráfico cromatográfico com a quantidade de cada íon identificado no efluente analisado (à esquerda) e a respectiva curva de calibração (à direita). O íon selecionado na imagem é o de Magnésio e é possível quantificar sua concentração, em mg/L, e observar sua posição dentro da curva de calibração.

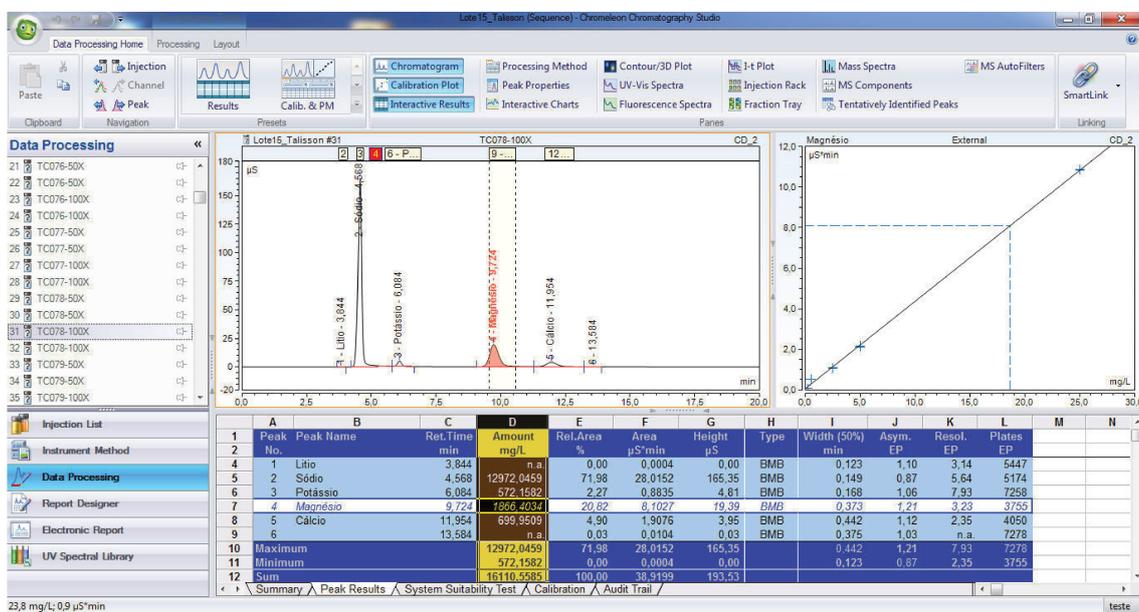


Figura 3-28: Interface da janela de análise da cromatografia.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados e discussões tanto para os ensaios em regime estático como para os ensaios em regime dinâmico.

### 4.1 Experimento em regime de dissolução estático

#### Três primeiros ciclos em regime estático

As dimensões específicas de cada amostra são mostradas na Tabela 4-1. A identificação das amostras foi feita relativamente à concentração da salmoura testada em cada uma para os 3 primeiros ciclos, a saber: SW (rocha testada com a salmoura de concentração equivalente a água do mar), 2dSW (salmoura de concentração relativa a água do mar duas vezes diluída), 4dSW (analogamente, quatro vezes diluída) e 16dSW (analogamente, diluição de 16 vezes).

Tabela 4-1: Dimensões de comprimento e diâmetro de cada amostra utilizada no experimento em regime estático

Nome	Amostra	Comprimento	Diâmetro
E1	SW	4,492	3,83
E2	2dSW	5,864	3,831
E3	4dSW	6,815	3,828
E4	16dSW	6,667	3,833

Os comportamentos das propriedades petrofísicas são apresentados nos gráficos a seguir. Estabeleceu-se como parâmetros importantes de análise para a rocha a massa da amostra, porosidade e permeabilidade. Nos gráficos apresentados nas Figura 4-1 à Figura 4-3 têm-se os valores normalizados com referência no valor inicial. Os valores iniciais normalizados destas propriedades são indicados como ciclo zero. Os valores ao final de cada ciclo, após o processo de limpeza com acetona e normalizados são indicados com o número do respectivo ciclo. Cada linha representa uma amostra sujeita

a interação com uma salmoura de salinidade específica. No início de cada ciclo esta salmoura é renovada e, assim, obtendo novamente suas concentrações iniciais.

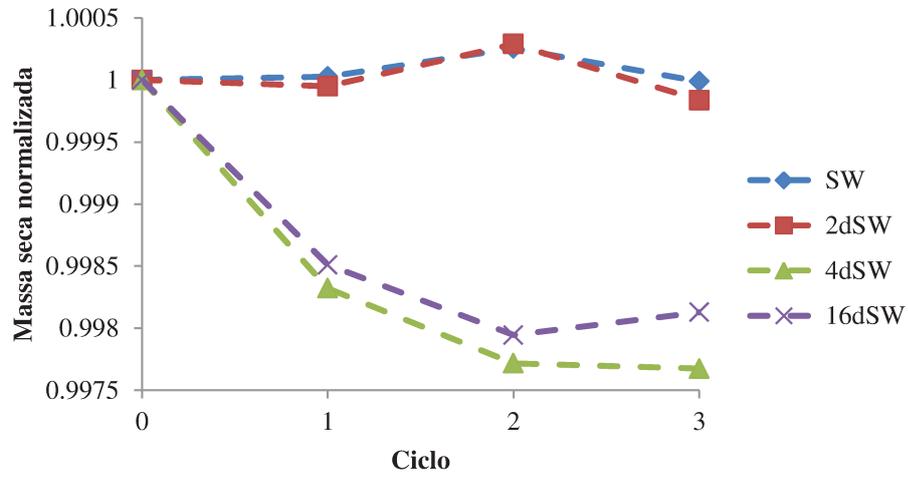


Figura 4-1: Gráfico do comportamento da massa das amostras ao longo dos três primeiros ciclos.

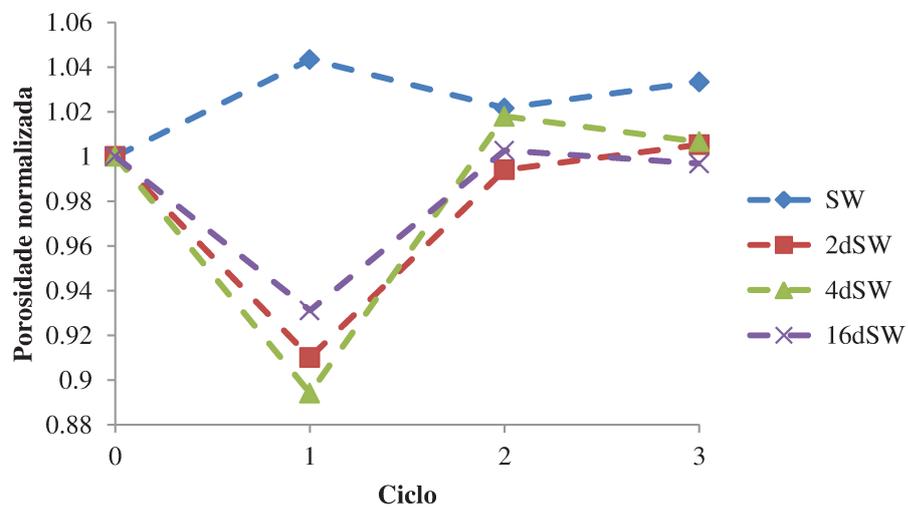


Figura 4-2: Gráfico do comportamento da porosidade das amostras ao longo dos três primeiros ciclos.

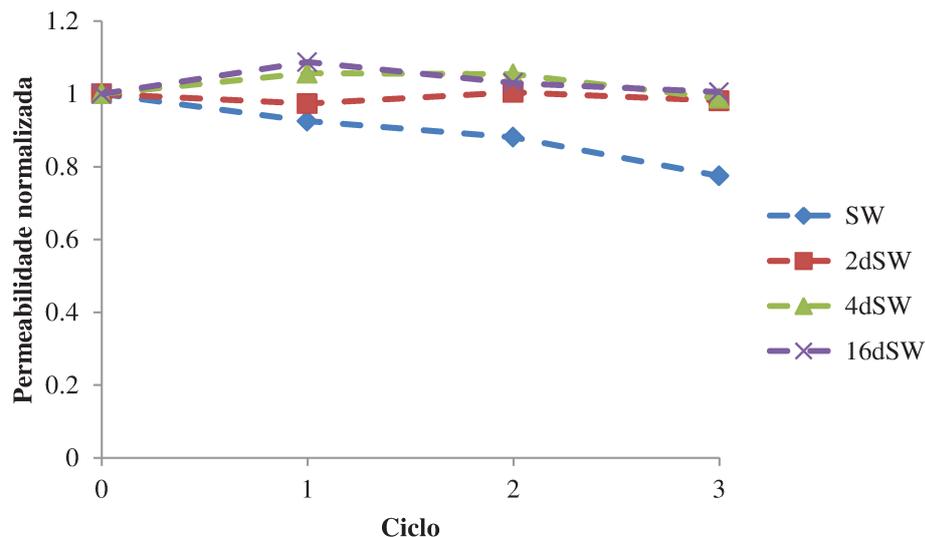


Figura 4-3: Gráfico do comportamento da permeabilidade das amostras ao longo dos três primeiros ciclos.

As massas das amostras foram obtidas após a limpeza de cada amostra ao final do ciclo correspondente e sua secagem em estufa. A princípio, apenas pela análise do gráfico referente às massas, é possível observar que, tanto inicialmente quanto após os ciclos 1, 2 e 3, os valores encontrados são praticamente constantes. Isso indicaria que não houve reações entre a salmoura e o meio poroso ou que as reações de dissolução e precipitação aconteceram em proporções semelhantes.

Adicionalmente, podem-se analisar os gráficos de porosidade e permeabilidade ao longo dos ciclos. Os dois últimos gráficos apresentam pequenas oscilações nos valores destas grandezas. Os valores de porosidade e permeabilidade aumentam em alguns ciclos, mas diminuem em outros, porém em ambos os casos a diferença é pequena. A hipótese de não haver reações de dissolução e precipitação não se sustenta a partir destes dados petrofísicos. Se não houvesse reações, o esperado seria a constância dos valores de porosidade e permeabilidade, e o comportamento destas grandezas seria semelhante, assim, ao comportamento dos valores de massa das amostras. No entanto, como há oscilações no comportamento ao longo dos ciclos, pode-se afirmar que não há predomínio de um dos fenômenos, dissolução ou precipitação.

Os gráficos apresentados na Figura 4-4 correspondem às análises cromatográficas das salmouras de injeção (indicado como tempo zero) e os efluentes

coletados em cada ciclo para cada amostra. Nestes gráficos pode-se observar o comportamento de alguns íons presentes no fluido de reação. As curvas indicam aumento ou redução das concentrações dos íons indicados e a relação é feita entre a salmoura injetada e a salmoura retirada sob pressão e temperatura de reservatório após os sete dias de reação.

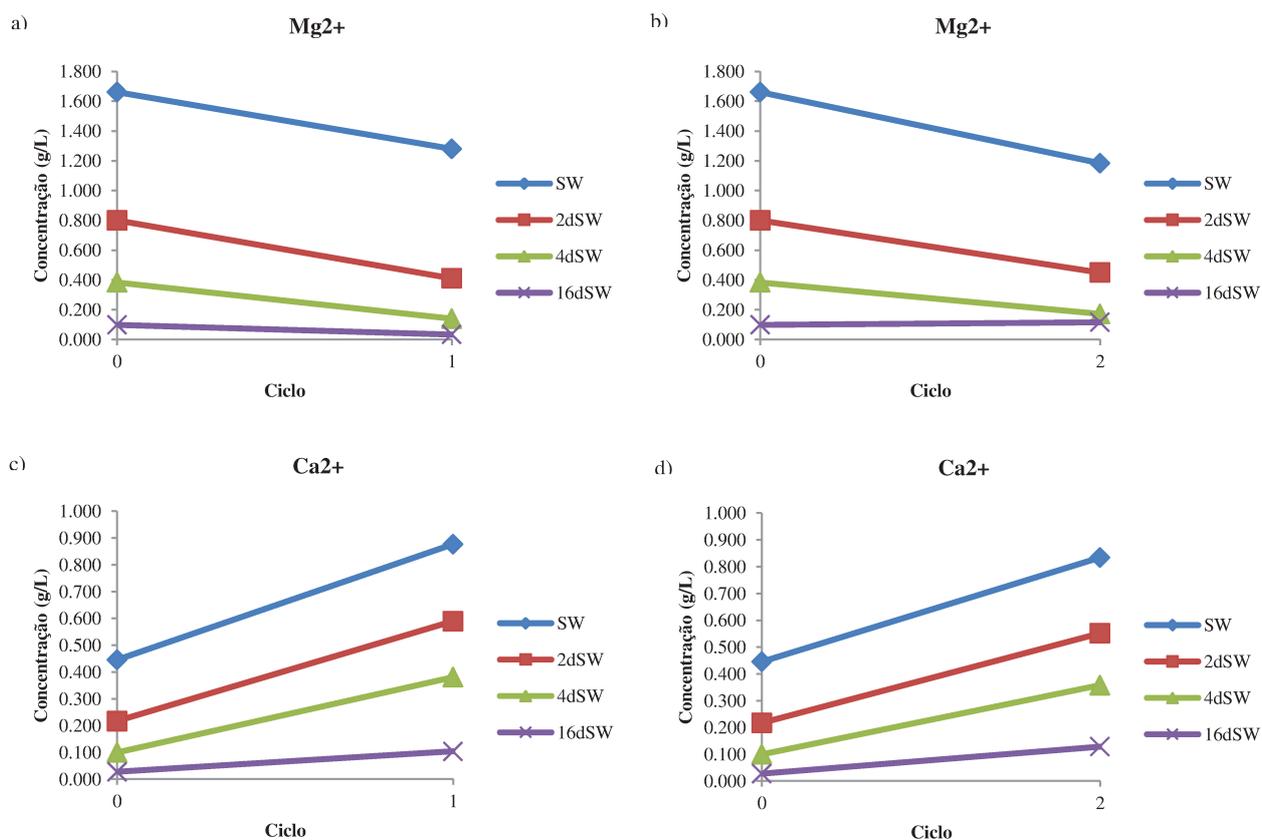


Figura 4-4: Cromatografia de íons para o experimento em regime estático. a) Gráfico do comportamento do íon  $Mg^{2+}$  em relação ao início e ao fim do ciclo 1. b) Gráfico do comportamento do íon  $Mg^{2+}$  em relação ao início e ao fim do ciclo 2. c) Gráfico do comportamento do íon  $Ca^{2+}$  em relação ao início e ao fim do ciclo 1. d) Gráfico do comportamento do íon  $Ca^{2+}$  em relação ao início e ao fim do ciclo 2.

Pelos gráficos apresentados anteriormente, pode-se estender as discussões a respeito dos fenômenos de dissolução e precipitação que foram observados durante o período de reação do experimento. Duas observações são fundamentais para a análise

dos fenômenos: a queda da concentração do íon magnésio em ambos os ciclos apresentados e, analogamente, o aumento da concentração do íon cálcio. O comportamento desses íons especificamente indica a possível dissolução de calcita e a precipitação de dolomita. Essa afirmação se faz coerente uma vez que o mineral dolomita é composto de magnésio e, com arranjo cristalino análogo, o mineral calcita é composto por cálcio. As reações químicas que representam a interação destes minerais com a salmoura são apresentadas nas Equações (1-1) e (1-2). Através da análise destas equações, pode-se afirmar que o comportamento das concentrações destes íons ao longo dos ciclos condiz com a hipótese de dissolução da calcita e precipitação da dolomita. De acordo com as equações de reação química, íons cálcio são produzidos quando a reação da calcita é deslocada no sentido de sua dissolução e formação de íons. De modo análogo, porém em sentido oposto, pode-se afirmar que a diminuição da concentração de íons magnésio indica um deslocamento da reação da dolomita no sentido da formação do mineral, o qual se torna insolúvel e precipita. Os demais íons presentes nas salmouras apresentaram variações não significativas.

Este comportamento é atribuído à mineralogia complexa das rochas reservatório quando comparada a composição singular da rocha de afloramento mostrada em Núñez et al. (2017). A presença de mais de um mineral faz com que as interações químicas entre rocha e água sejam mais complexas. Neste sentido, possivelmente existem mais fenômenos coexistindo, como por exemplo, a dissolução da calcita e precipitação da dolomita. A ocorrência simultânea destes dois fenômenos citados causaria a subestimação da presença da dissolução. Em adição, foi observado por Núñez et al. (2017) que a salmoura de menor salinidade apresentou maior dissolução quando comparado às outras salmouras testadas. Em contrapartida, neste trabalho observou-se que a maior dissolução é obtida com o uso da salmoura de maior salinidade.

A retirada do efluente da reação rocha-salmoura utilizando nitrogênio às condições de reservatório mostrou-se eficiente uma vez que não foi observado o fenômeno de precipitação de íons já dissolvidos após o tempo de reação, o que poderia acontecer com o mineral calcita, por exemplo.

## **Simulações**

É possível observar na Figura 4-1 e na Figura 4-2 que não houve mudança significativa na porosidade e permeabilidade das amostras. No entanto, os resultados de cromatografia apresentados na Figura 4-4 apontaram alteração significativa. De acordo com a teoria de água de baixa salinidade, esperavam-se alterações significativas em relação à dissolução de minerais presentes na rocha com a água de menor salinidade. Como isso não foi observado a partir dos resultados, decidiu-se realizar uma investigação por meio da simulação geoquímica utilizando o simulador PHREEQC. Para minimizar a imprecisão nos *inputs* da simulação e também minimizar os erros nos resultados apresentados por ela, uma amostra de espessura de 1 cm foi retirada de cada uma das rochas e foram submetidas à análise de DRX para uma avaliação quantitativa dos minerais presentes em cada plugue. Na Tabela 3-9 encontram-se os resultados detalhados fornecidos pelo Instituto de Geociências- Laboratório de Quantificação Mineral / UNICAMP. Assim, para cada amostra, utilizou-se na simulação a mineralogia fornecida nos ensaios de DRX e a respectiva salmoura investigada. As Figura 4-5 à Figura 4-8 apresentam os resultados a partir da simulação geoquímica de um ciclo de reação em regime estático para os 4 casos de salmouras utilizadas.

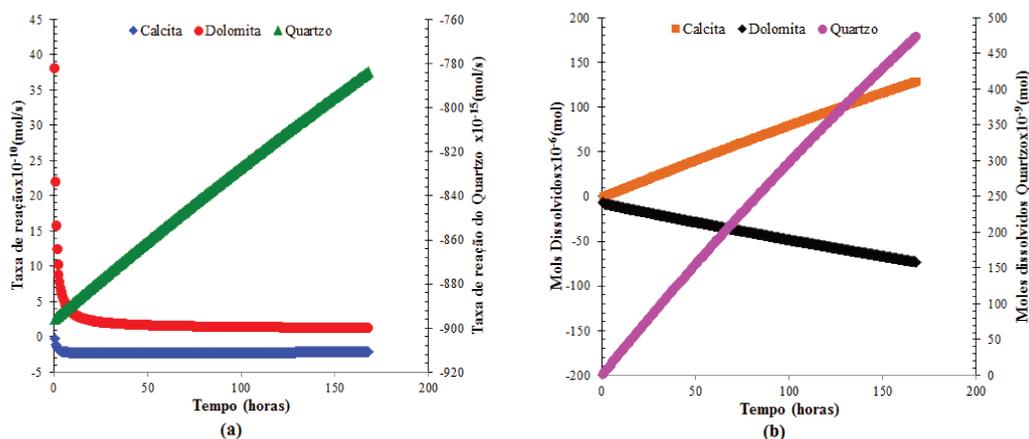


Figura 4-5: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar (SW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar (SW).

A Figura 4-5 (a) apresenta a taxa de reação da calcita, dolomita e quartzo que são os minerais que compõem a amostra em contato com a água do mar (SW). A taxa de reação positiva indica dissolução e a negativa precipitação. A calcita apresenta uma taxa de dissolução de aproximadamente  $-2 \times 10^{-10}$  mol/s e observa-se que o equilíbrio da taxa (valor da taxa constante) é atingido rapidamente nos primeiros minutos de reação. No entanto, a taxa de reação da dolomita mostra um valor positivo (precipitação) e atinge o equilíbrio em aproximadamente 40 h com um valor médio de 1,68 mols/s. Finalmente, o quartzo mostra uma taxa de dissolução linear crescente da ordem de  $-900$  à  $-780 \times 10^{-15}$  mol/s.

A Figura 4-5 (b) apresenta os mols dissolvidos de calcita, dolomita e quartzo resultantes da reação da rocha com SW. Os valores positivos indicam mols dissolvidos e os negativos mols precipitados. Observa-se que a quantidade de mols dissolvidos de calcita representa aproximadamente o dobro de mols precipitados de dolomita.

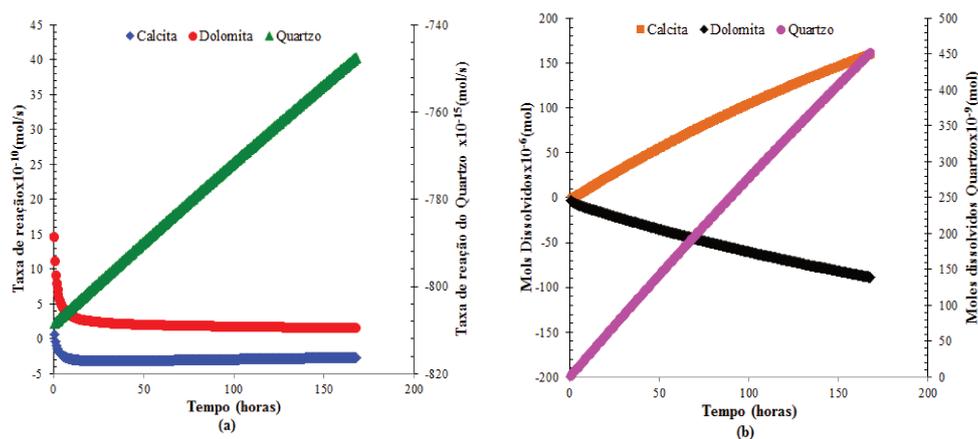


Figura 4-6: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar duas vezes diluída (2dSW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar duas vezes diluída (2dSW).

A Figura 4-6 apresenta as taxas de reação e os mols dissolvidos da rocha em contato com a salmoura 2dSW. A Figura 4-6 (a) apresenta as taxas de reação da calcita, dolomita e quartzo. O equilíbrio da taxa de dissolução da calcita é alcançado após 10 horas de reação, que é maior do que o valor da taxa observado com a SW, e apresenta

um valor médio de  $-2.95 \times 10^{-10}$  mol/s aproximadamente. A taxa de dissolução média da dolomita é  $1.60 \times 10^{-10}$  mol/s e o equilíbrio foi atingido após 65 horas de reação aproximadamente. Finalmente, o quartzo mostra uma taxa de dissolução linear crescente menor à observada no sistema rocha-SW.

A Figura 4-6 (b) apresenta os mols dissolvidos de calcita, dolomita e quartzo resultantes da reação da rocha com 2dSW. Observa-se que a quantidade de mols dissolvidos de calcita é aproximadamente  $160,87 \times 10^{-6}$  mols e foram precipitados  $-88,66 \times 10^{-6}$  mols de dolomita, que representa aproximadamente um 24% de incremento de dissolução de calcita e um 21% de incremento dos mols precipitados de dolomita em relação ao que foi observado no sistema rocha-SW.

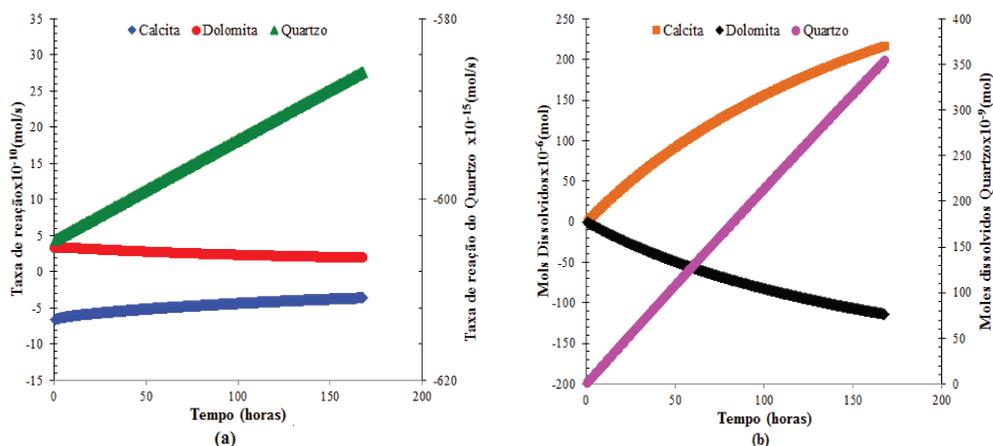


Figura 4-7: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar quatro vezes diluída (4dSW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar quatro vezes diluída (4dSW).

O comportamento da taxa de reação e os mols dissolvidos dos três minerais que compõem a rocha em contato com a salmoura 4dSW são apresentados na Figura 4-7 (a) e (b). A diferença em relação ao que foi observado nos anteriores casos refere-se às taxas de dissolução (calcita) e precipitação (dolomita) não atingirem o equilíbrio após o ciclo de reação e apresentarem valores finais de  $-3,60 \times 10^{-10}$  mol/s e  $1,89 \times 10^{-10}$  mol/s, respectivamente. No entanto, a Figura 4-7 (b) apresenta os mols dissolvidos de calcita, dolomita e quartzo resultantes da reação da rocha com 4dSW. Observa-se que a

quantidade de mols dissolvidos de calcita é aproximadamente  $217,80 \times 10^{-6}$  mols e foram precipitados  $-114,03 \times 10^{-6}$  mols de dolomita, que representa aproximadamente um incremento de 68% de dissolução de calcita e um incremento de 56% de mols precipitados de dolomita em relação ao que foi observado no sistema rocha-SW.

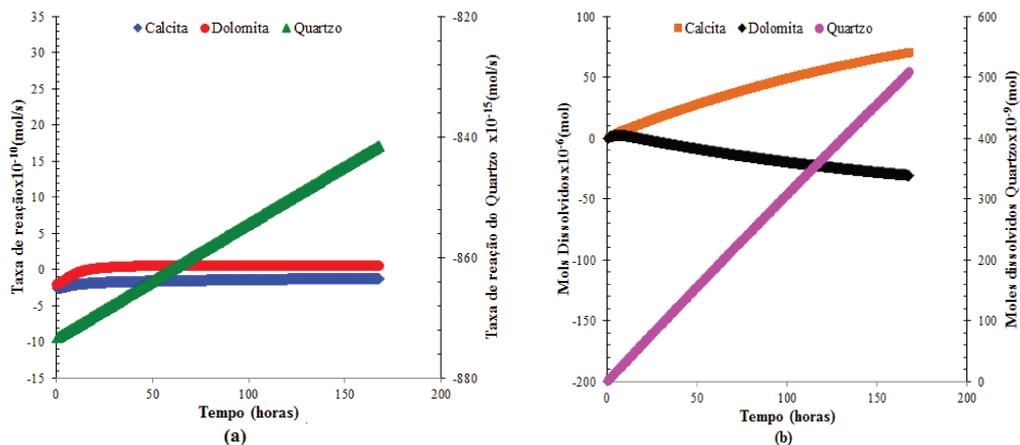


Figura 4-8: Resultados da simulação. (a) Gráfico da taxa de dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar dezesseis vezes diluída (16dSW) (b) Gráfico dissolução de cada mineral ao longo do tempo para o sistema rocha-água do mar dezesseis vezes diluída (16dSW).

Como pode ser observado na Figura 4-8 (a) para o caso do sistema rocha-16dSW, observa-se durante as dez primeiras horas um processo de dissolução de dolomita. Após esse tempo, a dolomita começa a precipitar até um regime de taxa constante (equilíbrio) e a taxa de precipitação de  $0.50 \times 10^{-10}$  mol/s é alcançada aproximadamente após 60 horas de reação. No entanto, a taxa de dissolução da calcita atinge o equilíbrio aproximadamente após 50 horas de reação com um valor médio de  $-1.36 \times 10^{-10}$  mol/s, aproximadamente. Finalmente, o quartzo apresenta uma taxa de dissolução linear crescente da ordem de  $-870 \times 10^{-15}$  à  $-840 \times 10^{-15}$  mol/s.

Como pode ser observado na Figura 4-8 (b), ao contrário do que foi observado nos anteriores casos, o sistema rocha-16dSW apresenta uma diminuição dos mols dissolvidos de calcita de 45% e 59% de mols precipitados de dolomita em relação ao que foi observado com a salmoura SW.

### Quarto ciclo em regime estático

Com o objetivo de validar o modelo de simulação e observar as possíveis mudanças do fenômeno de dissolução devido à composição da rocha e à composição do fluido, decidiu-se realizar um quarto ciclo de reação em regime estático alterando os sistemas rocha-fluido estabelecidos na Tabela 3-8. Portanto, para o quarto ciclo, realizou-se uma combinação diferente do sistema rocha-fluido utilizada nos primeiros três ciclos.

Deu-se continuidade aos ensaios em regime estático referente ao ciclo 4 e obtiveram-se os resultados apresentados nos conjunto de gráficos da Figura 4-9 à Figura 4-11. Observa-se a partir destas figuras, que a região correspondente que vai do ciclo 3 para o ciclo 4, não apresentou variações significativas para a massa, porosidade e permeabilidade. Assim, após os 3 ciclos testados e ainda finalizado com o último ciclo 4, no qual houve a mudança para o sistema rocha-fluido, não houve considerável mudança nas propriedades das rochas. Concluiu-se então, que para todos os sistemas estudados em regime estático, não se observou mudança significativa nas propriedades das rochas, indicando que os efeitos de dissolução para o regime estático não foram significativos. Ainda, para corroborar essa conclusão, pode-se dizer que as composições das rochas são muito próximas umas das outras e se observa que os fenômenos de dissolução e precipitação estão presentes durante todo o tempo de reação.

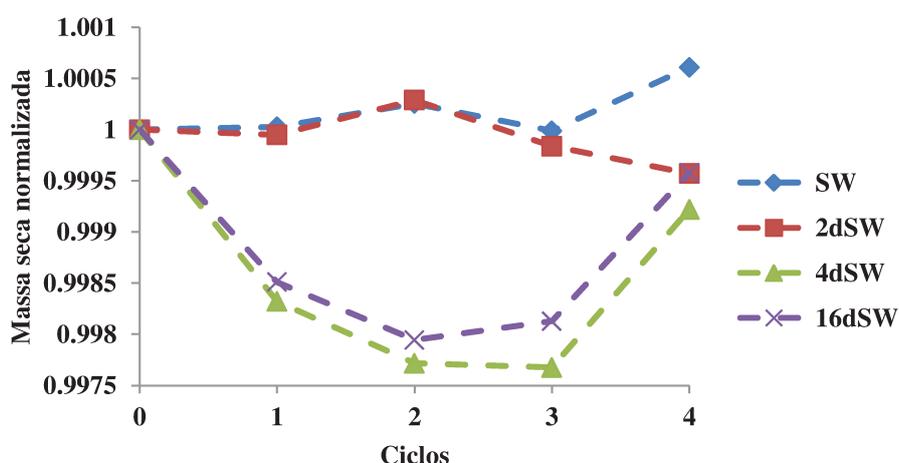


Figura 4-9: Massa normalizada dos 4 ciclos do regime estático.

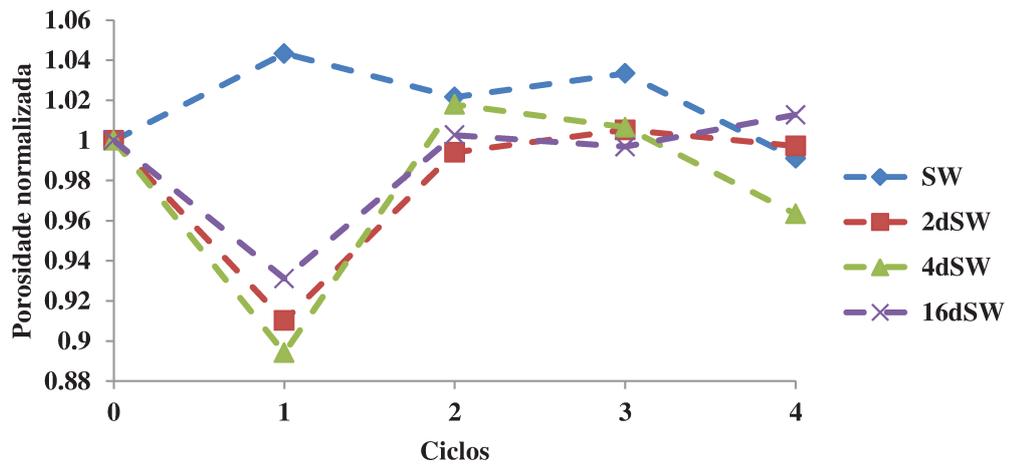


Figura 4-10: Porosidade normalizada dos 4 ciclos do regime estático.

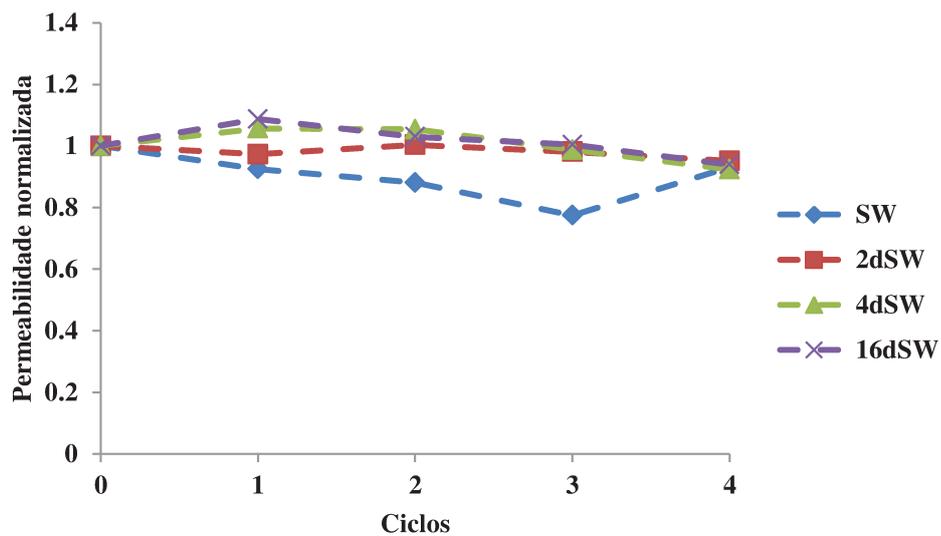


Figura 4-11: Permeabilidade normalizada dos 4 ciclos do regime estático.

## 4.2 Experimento 1 em regime de dissolução dinâmico

O primeiro experimento em regime de dissolução dinâmico consistiu na injeção sucessiva de quatro águas com diferentes salinidades. As injeções foram contínuas e

sem interrupção de fluxo ao longo das trocas de salinidades. O tempo total das injeções somaram 138,5 horas. As condições operacionais do teste estão indicadas na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Condições operacionais do experimento em regime de dissolução dinâmico 1

Pressão de <i>overburden</i>	9200 psi
Pressão de injeção	8200 psi
Pressão efetiva	1000 psi
Temperatura	65 °C
Vazão de injeção	1 cc/min

As propriedades iniciais das rochas utilizadas são apresentadas na Tabela 4-3. Os valores de porosidade foram obtidos por meio do porosímetro à gás, cujo fluido de saturação é o nitrogênio (N<sub>2</sub>). Os valores de permeabilidade foram obtidos através de um permeabilímetro a gás, sendo este gás N<sub>2</sub>. Ambas as medidas foram aferidas antes das rochas serem recobertas com resina epóxi. Os dados de propriedades petrofísicas iniciais são coletados a fim de se conhecer a faixa de valores esperados experimentalmente, uma vez que estes valores iniciais são utilizados apenas para o cálculo de volume poroso e não são utilizados em cálculos de propriedades petrofísicas posteriormente.

Tabela 4-3: Propriedades petrofísicas iniciais das rochas utilizadas no experimento de regime de dissolução dinâmico 1

Amostra	Porosidade (%)	Permeabilidade (mD)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)	Peso (g)	Volume Poroso (VP) (mL)
CH1	18,539	88,9	6,379	3,83	163,94	13,58
CH2	20,5725	94,2	6,991	3,83	176,53	

Para a água do mar (SW) foram injetados 30 volumes porosos, para a água do mar 2 vezes diluída (2dSW) foram injetados também 30 volumes porosos assim como

para a água do mar 4 vezes diluída (4dSW). Para a água do mar com diluição de 16 vezes foram injetados 60 volumes porosos. Entre a injeção de cada água especificada anteriormente, fez-se o fluxo de 15 volumes porosos de água do mar a fim de restaurar a reatividade da rocha, obter um valor de porosidade inicial (calculado pela tomografia da rocha saturada com água do mar) e garantir que toda a salmoura anterior fosse retirada evitando que os resultados se sobrepusessem.

As tomografias foram feitas em tempos pré-determinados, os quais são indicados por meio de volumes porosos injetados (VPI). O total destas medidas e seus respectivos volumes porosos de coleta estão apresentados para cada água utilizada no teste na Tabela 4-4. Através das imagens de tomografia obtiveram-se os perfis de porosidade ao longo do comprimento da rocha para os referidos tempos (cálculos conforme apresentado na metodologia). Os gráficos que apresentam os perfis de porosidade para ambas as amostras 1 e 2 e para todas as águas injetadas são mostrados nas figuras: Figura 4-12, Figura 4-13, Figura 4-16, Figura 4-17, Figura 4-20, Figura 4-21, Figura 4-24, Figura 4-25.

Tabela 4-4: Sequência das águas injetadas no experimento dinâmico 1 e seus respectivos valores de VPI total, VPI referente à realização de tomografia e coleta de efluente e volume de fluido injetado

<b>Sequência de injeção</b>	<b>VP total injetado</b>	<b>VPs no qual se fez análises de tomografia e cromatografia</b>	<b>Volume de salmoura injetado (mL)</b>
SW	30	2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30	407,4
2dSW	30	2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30	407,4
SW	15	2, 4, 15	203,7
4dSW	30	2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30	407,4
SW	15	2, 4, 15	203,7
16dSW	60	2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60	814,8
SW	4	2, 4	54,32

Outra propriedade analisada neste experimento é a permeabilidade absoluta da rocha ao longo do tempo. Este dado é obtido através dos diferenciais de pressão entre a entrada e saída de cada porta testemunho. Os transdutores de pressão conectados a cada *core holder* registra os valores de queda de pressão a cada 30 segundos e,

posteriormente, aplica-se a Lei de Darcy a fim de se obter os respectivos valores de permeabilidade. Os gráficos que apresentam os perfis de permeabilidade ao longo do tempo para ambas as amostras 1 e 2 e para cada injeção de água estão mostrados nas figuras: Figura 4-14, Figura 4-15, Figura 4-18, Figura 4-19, Figura 4-22, Figura 4-23, Figura 4-26, Figura 4-27.

A análise de cromatografia de íons foi feita com os efluentes coletados nos mesmos intervalos de tempo das medidas de tomografia, ou seja, a coleta de efluente segue a Tabela 4-4. Os gráficos apresentando as análises iônicas são mostrados nas figuras: Figura 4-28, Figura 4-29, Figura 4-30, Figura 4-31.

Para a primeira água injetada, SW, o gráfico que mostra o comportamento da porosidade para a rocha do *core holder* 1 (amostra CH1) é apresentado na Figura 4-12. O gráfico retrata o perfil da porosidade (ordenada) ao longo do comprimento da rocha (abscissa). O tempo T0 indica o valor inicial de porosidade, obtido pela tomografia da rocha saturada inicialmente com SW sem fluxo, e está marcado com a linha tracejada. Os demais tempos correspondem a posteriores volumes porosos injetados, T1 corresponde a 2 VPs injetados; T4 à 8 VPs injetados; T9 à 30 VPs injetados, e estão marcados com linhas sólidas no gráfico.

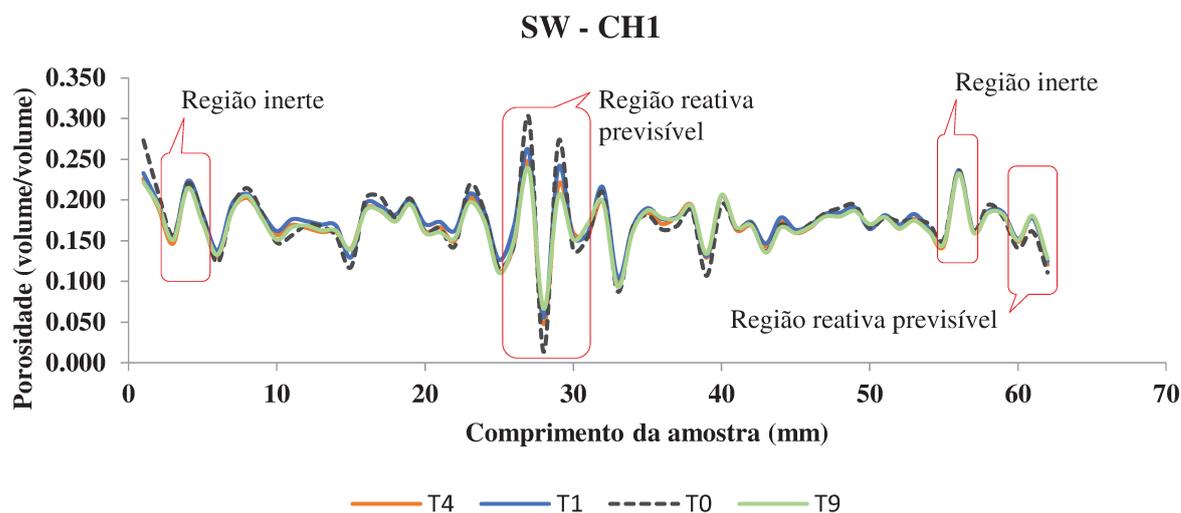


Figura 4-12: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção de água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI), T4(8VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.

Através da análise do perfil de porosidade da amostra CH1 para a injeção da água SW, mostrado acima, pode-se observar o comportamento desta propriedade. Na face de injeção da rocha, ou seja, nos primeiros milímetros da amostra, é possível identificar a linha de porosidade inicial, tracejada, acima das linhas de porosidade em tempos posteriores de injeção. Essa distância nas linhas indica uma alta precipitação na face de injeção, a porosidade inicial se mantém maior que os valores em tempos seguintes.

Ao longo do comprimento da amostra observam-se dois padrões de comportamento da propriedade em análise: uma região inerte e uma região reativa previsível. Na região inerte o valor de porosidade inicial se mantém ao longo do tempo de injeção, o que indica que tal região não sofre reações de dissolução e nem reações de precipitação quando em contato com água do mar (SW) em fluxo por sua superfície. A segunda região, reativa previsível, apresenta uma tendência de comportamento da porosidade ao longo do tempo. Nesta região, quando a porosidade inicial é relativamente muito baixa (vê-se um vale no gráfico), a tendência sugere que as porosidades em tempos subsequentes sejam maiores indicando dissolução. Analogamente, para valores relativamente altos de porosidade (vê-se picos nos gráficos), as porosidades em tempos posteriores diminuem, indicando a ocorrência do fenômeno de precipitação. Ainda analisando a região reativa, nos pontos em que a porosidade inicial está mais próxima da média (vê-se vales e picos mais atenuados nos gráficos), a variação da porosidade ao longo do tempo de injeção não foi significativa. Além disso, pode-se observar, nestes pontos, dissolução ou precipitação independente da concavidade da curva, porém com um comportamento previsível. Ou seja, independente da concavidade inicial da curva, em pontos de dissolução, o fenômeno se mantém ao longo de todo o tempo de injeção sem haver a observação de fenômenos de precipitação. Da mesma forma, os pontos de precipitação mantêm a ocorrência deste fenômeno ao longo de todo o ensaio.

A Figura 4-13 apresenta o perfil de porosidade (ordenada) ao longo do comprimento da rocha (abscissa) para a amostra presente no *core holder* 2. A água de injeção ainda é água do mar (SW) e os tempos analisados são T1 correspondente à 2 VPs injetados; T5 à 10 VPs injetados; T9 à 30 VPs injetados. O valor de porosidade inicial é apresentado por T0 na linha tracejada.

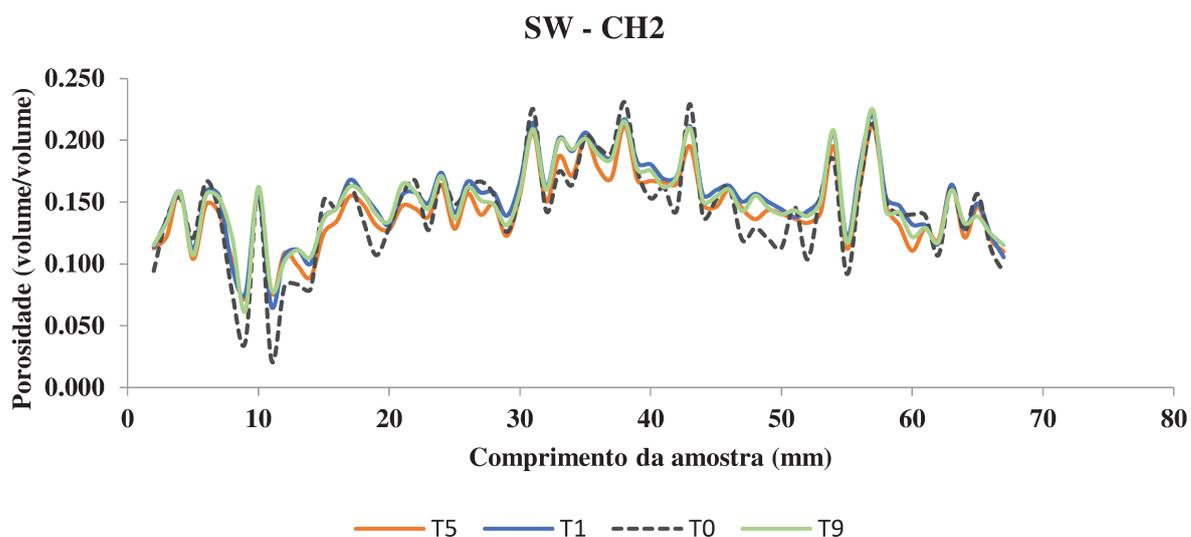


Figura 4-13: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI), T5(10VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.

Através da análise do gráfico acima se pode observar o comportamento do perfil de porosidade para a amostra CH2 ao longo do tempo de injeção. A reatividade deste sistema rocha-fluido é visivelmente maior que a reatividade apresentada pelo sistema rocha-fluido do CH1. As linhas correspondentes a tempos de injeção posteriores estão mais afastadas da linha de porosidade inicial, o que indica que os fenômenos de dissolução e precipitação nesta rocha se mostraram mais acentuados se comparados a primeira rocha (CH1). Veremos a seguir que esta alta reatividade da rocha 2, quando comparada a rocha 1, foi observada apenas na injeção da água do mar (SW). O comportamento descrito nos permite sugerir a hipótese de a rocha 2 ser mais reativa à salinidade mais elevada, uma vez que a água por ela percolada já teria absorvido íons ao deslocar pela CH1, onde houve reações e transferência de massa.

Em adição, nesta amostra também se observa a presença das duas regiões anteriormente descritas: uma região inerte e uma região reativa previsível. Feito uma análise semelhante, a região inerte mantém o valor inicial de porosidade ao longo do tempo e as regiões reativas são previsíveis. As regiões de picos e vales nos valores de porosidade inicial apresentam fenômenos mais acentuados, enquanto as regiões com

valores de porosidade iniciais de menor heterogeneidade mostram uma variação mais suave desta propriedade.

O comportamento da permeabilidade para a amostra CH1 é apresentado na Figura 4-14 abaixo. O gráfico aponta os valores de permeabilidade (ordenada) ao longo do tempo, indicado pelo volume poroso injetado, (abscissa). Da mesma forma, o comportamento da permeabilidade para a amostra CH2 é apresentado na Figura 4-15.

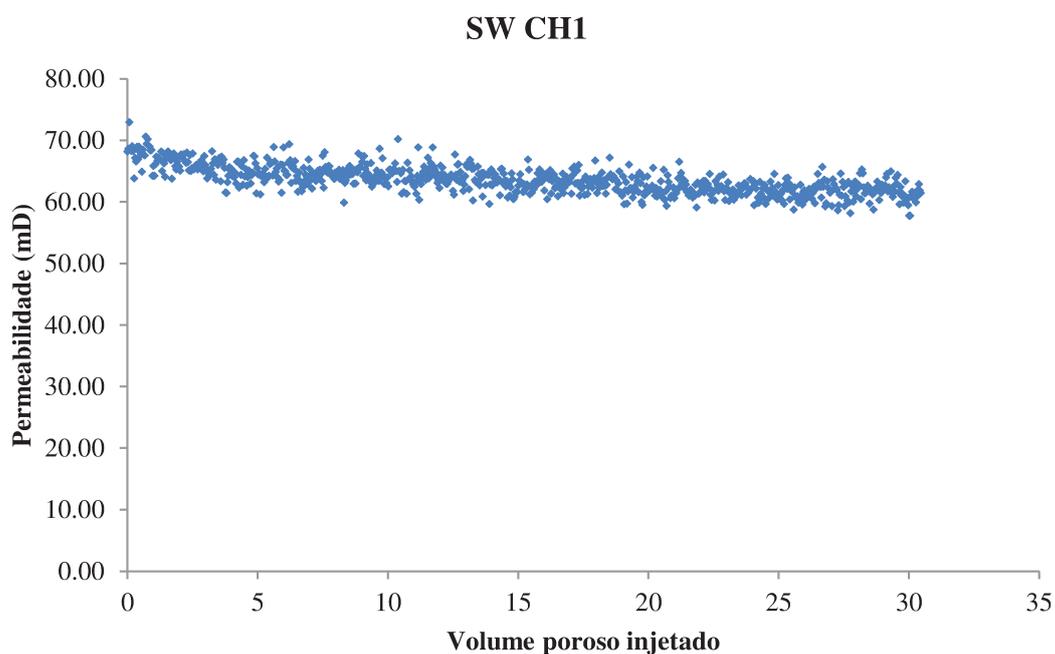


Figura 4-14: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 1.

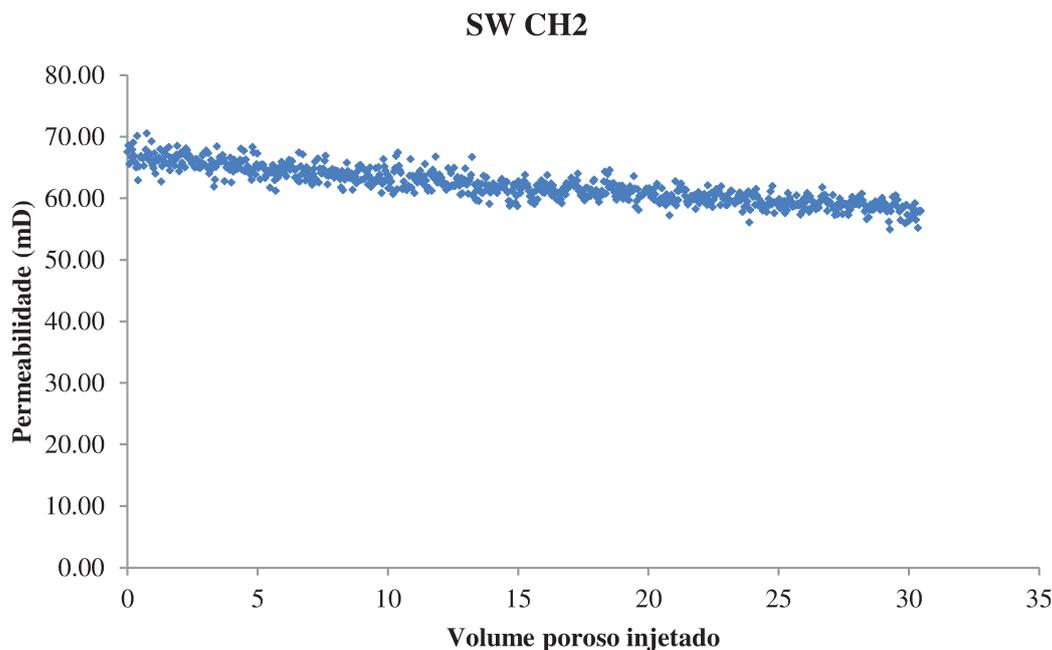


Figura 4-15: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 1.

Pela análise dos dois gráficos acima, pode-se indicar que houve uma pequena diminuição nos valores de permeabilidade para ambas as amostras ao longo do tempo de injeção. Nas duas rochas e para a água do mar (SW) houve uma queda nos valores de permeabilidade ao longo dos volumes porosos injetados, o que indica uma perda de mobilidade do fluido com o tempo e um aumento da resistência do meio poroso ao escoamento. No entanto, a variação é maior para a amostra CH2. Ambas as amostras começam o teste de injeção com um valor de permeabilidade próximo a 70 mD e terminam com valores de 60 mD para a amostra 1 e 55 mD para a amostra 2. A maior variação na permeabilidade da amostra CH2, na comparação com a amostra CH1, corrobora a maior reatividade da segunda rocha comparada à primeira, como visto nos gráficos do perfil de porosidade. A diminuição dos valores de permeabilidade pode ser um indicativo de prevalência do fenômeno de precipitação, ou a presença do arraste de finos, ou o entupimento de canais de fluxo por partículas da rocha, precipitados ou sais da água de injeção.

A segunda água na sequência de injeção é a água do mar 2 vezes diluída (2dSW), cujos gráficos de perfil de porosidade são apresentados a seguir pelas figuras: Figura 4-16 e Figura 4-17.

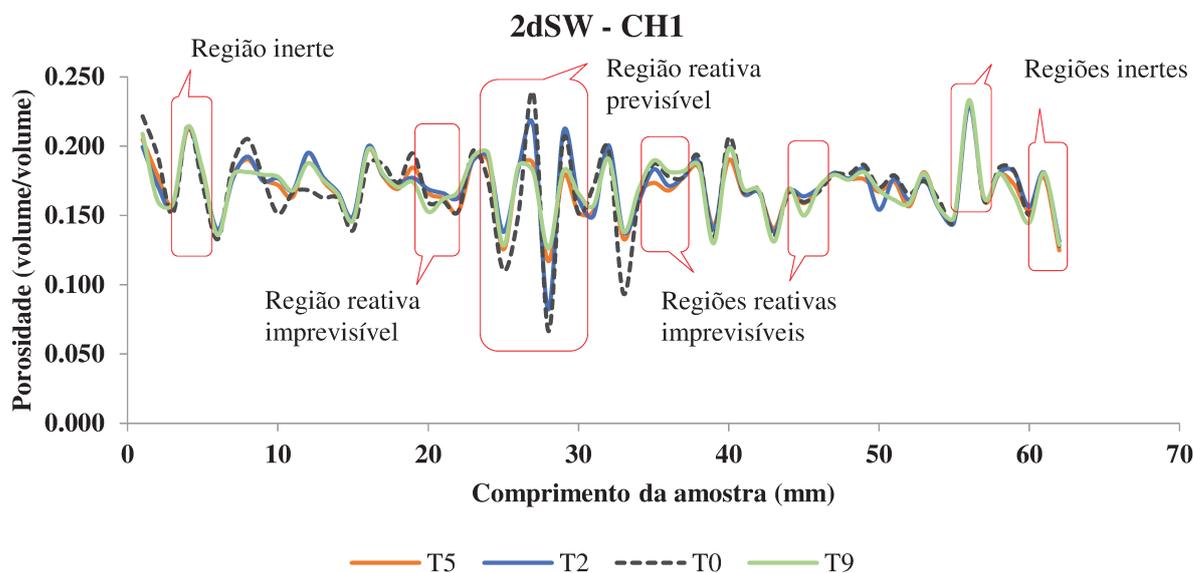


Figura 4-16: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T2(4VPI), T5(10VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.

Analisando o perfil de porosidade da amostra CH1 para a água de injeção 2dSW, observa-se que para esta água a rocha se mostra mais reativa quando comparada a água anteriormente injetada (SW). As curvas de porosidades para tempos posteriores se distanciam da curva de porosidade inicial mais acentuadamente se comparada às curvas para a água SW anteriormente discutidas.

Há a presença de alta precipitação na face de injeção da rocha, assim como foi observado na água anterior, uma vez que a curva de porosidade inicial (tracejada) se encontra acima das demais curvas. As regiões de reatividade previsível e inerte também são observadas neste gráfico. No entanto, pode-se identificar um terceiro padrão de comportamento: regiões reativas imprevisíveis. Analogamente às análises anteriores, a região inerte apresenta uma constância nos valores de porosidade ao longo do tempo, não se diferenciando dos valores de porosidade inicial. As regiões reativas previsíveis se comportam também analogamente à análise anterior, em que picos e vales apresentam

precipitação e dissolução significativas, respectivamente. E ainda, regiões com valores de porosidade próximos aos valores médios apresentam fenômenos de dissolução ou precipitação menos acentuados, porém sob o efeito de um dos fenômenos apenas.

A terceira região que surge a partir da injeção desta água (2dSW) apresenta o padrão de reatividade imprevisível. Nestas regiões, as curvas de porosidade relativas a tempos de injeção posteriores ao início apresentam aumento e diminuição de porosidade para tempos diferentes. A curva referente à porosidade inicial (tracejada) se encontra entre as curvas de porosidade referentes aos tempos seguintes. Para o mesmo comprimento da amostra, um determinado volume poroso injetado apresenta a curva de porosidade deste tempo acima da curva de porosidade inicial, indicando que houve dissolução. No entanto, para outro volume poroso injetado, a curva de porosidade referente a este outro tempo se encontra abaixo da curva de porosidade inicial, indicando que houve o fenômeno de precipitação. No mesmo centímetro da amostra, ambos os fenômenos são observados, porém em tempos de injeção diferentes.

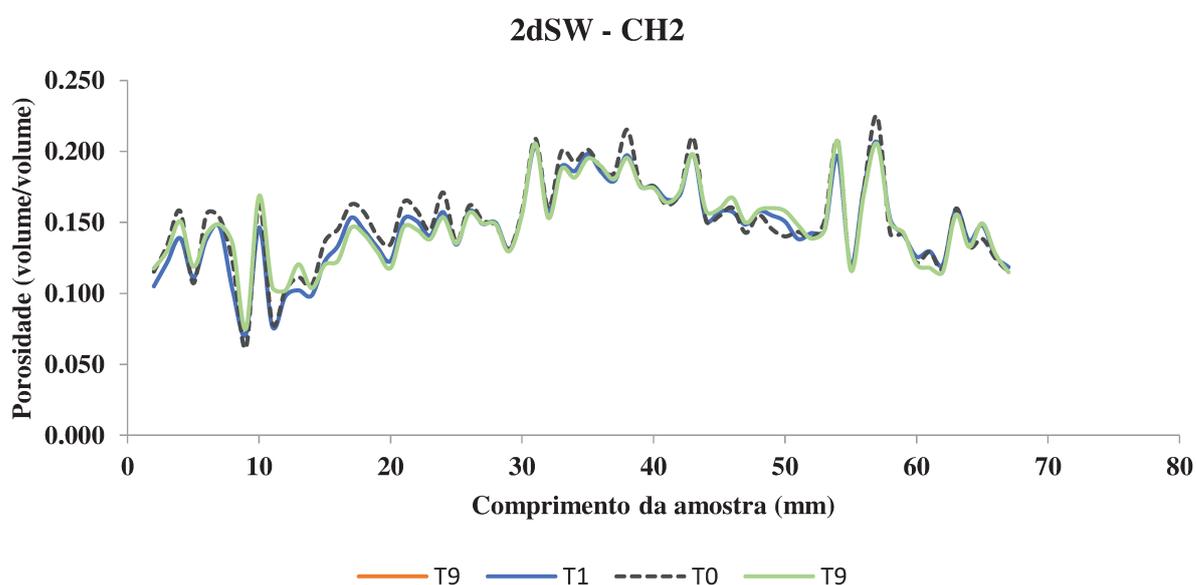


Figura 4-17: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.

Analisando o perfil de porosidade da amostra CH2 para a água de injeção 2dSW, observa-se que para esta água a rocha se mostra menos reativa quando comparada a água anteriormente injetada (SW). As curvas de porosidades para tempos posteriores se distanciam da curva de porosidade inicial mais suavemente se comparada às curvas para a água SW anteriormente discutidas.

De forma contrária às curvas para a injeção de água SW, a variação no perfil de porosidade observado para a amostra CH2 sob o efeito da água 2dSW é significativamente menos acentuado e, portanto, o sistema rocha-fluido é menos reativo se comparado à amostra CH1 sob o efeito da mesma água (2dSW). As três regiões observadas para a amostra CH1 também se fazem presentes na CH2. Sob a mesma análise, ao longo do comprimento da rocha e dos volumes porosos injetados definem-se três padrões de comportamento do perfil de porosidade: regiões inertes, regiões reativas previsíveis e regiões reativas imprevisíveis.

A Figura 4-18 e a Figura 4-19 apresentam os perfis de permeabilidade (ordenada) ao longo do tempo de injeção, indicado pelos volumes porosos injetados, (abscissa) para as amostras CH1 e CH2, respectivamente, sob o efeito da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW).

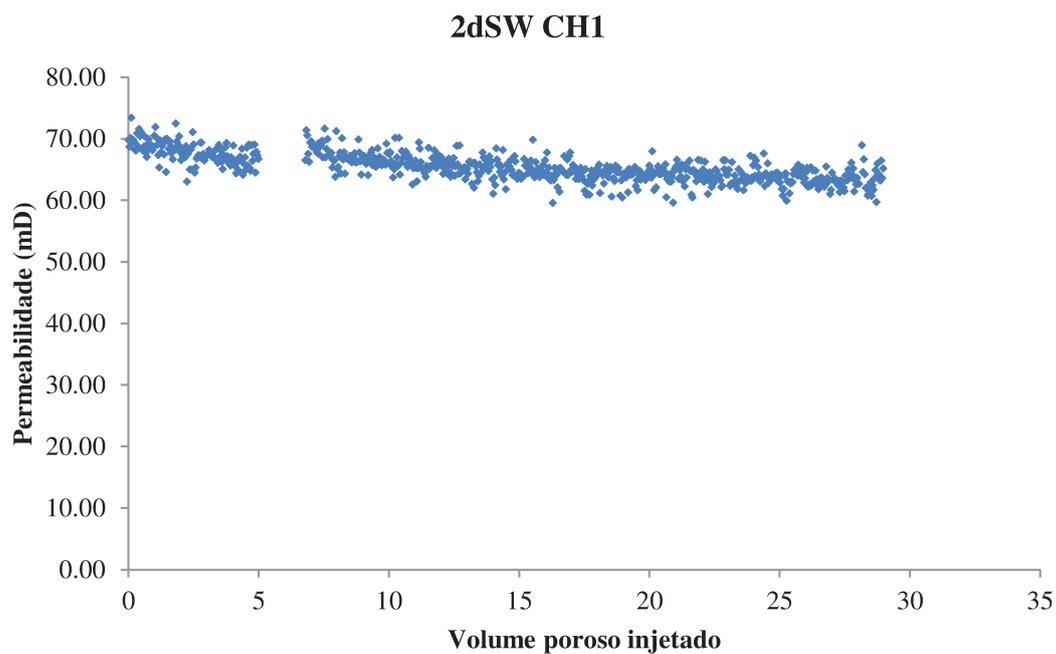


Figura 4-18: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW). Ensaio 1.

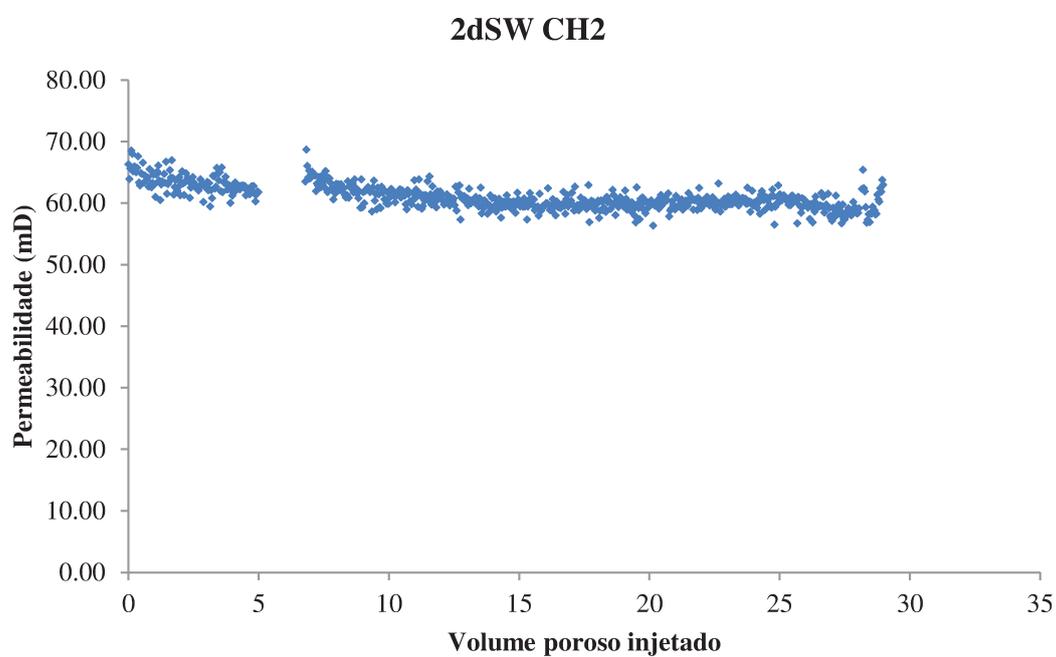


Figura 4-19: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW). Ensaio 1.

Analisando o comportamento da permeabilidade ao longo do tempo para ambas as amostras, pode-se observar-se que sob o efeito da água 2dSW esta propriedade da rocha apresenta um comportamento análogo com os perfis para a injeção da água SW. Ambas as amostras apresentam uma queda atenuada nos valores de permeabilidade. A amostra CH1 varia de 70 mD para 60 mD, aproximadamente. Enquanto, para a amostra CH2, a queda se dá de 70 mD para 55 mD. De forma semelhante, estes comportamentos podem ser indícios de prevalência do fenômeno de precipitação, ou a presença do arraste de finos, ou o entupimento de canais de fluxo por partículas da rocha, precipitados ou sais da água de injeção.

Os gráficos apresentam um trecho sem indicação dos valores de permeabilidade logo após 5 volumes porosos injetados. Neste intervalo houve um vazamento na garrafa de onde estava se injetando a água do mar diluída, e, desta forma, os transdutores de pressão registraram valores não representativos durante este intervalo.

A terceira água na sequência de injeção é a água do mar 4 vezes diluída (4dSW), cujos gráficos de perfil de porosidade são apresentados a seguir pelas figuras: Figura 4-20 e Figura 4-21.

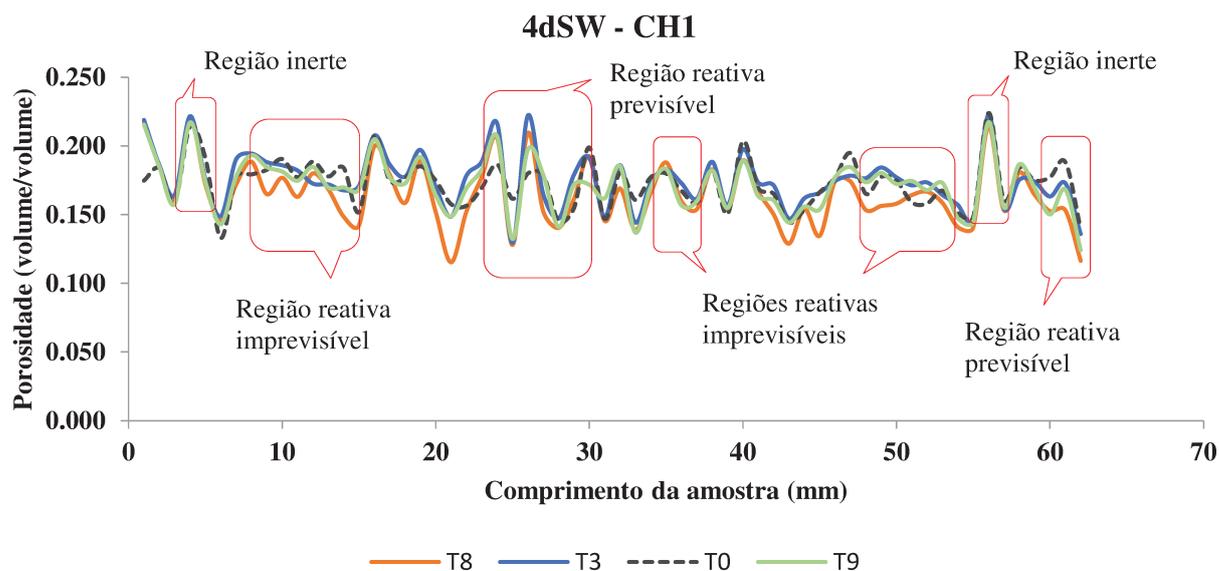


Figura 4-20: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T3(6VPI), T8(25VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.

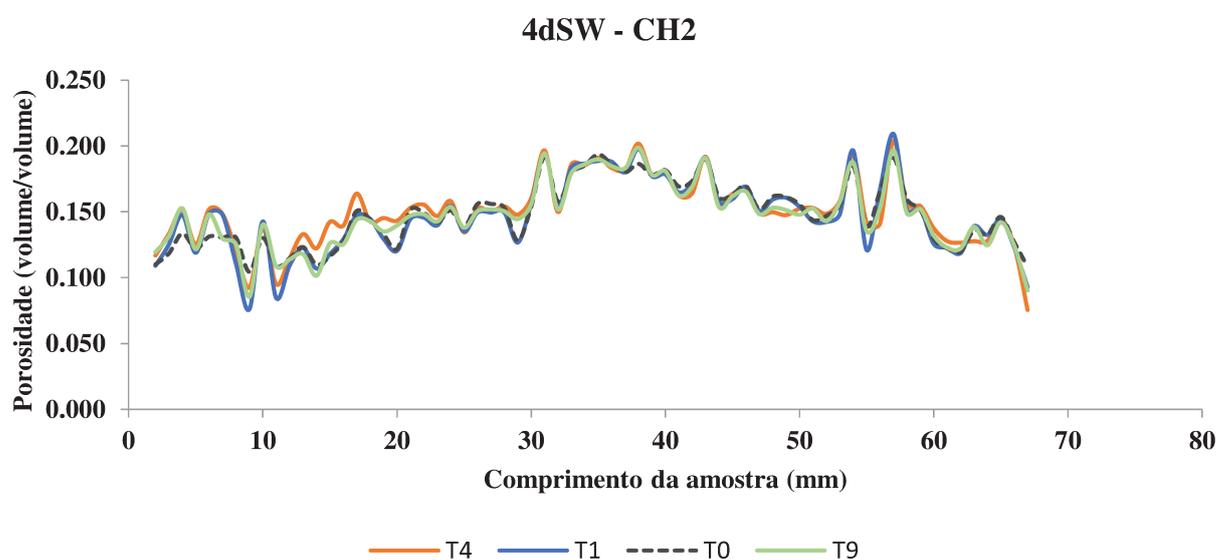


Figura 4-21: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T1(2VPI), T4(8VPI) e T9(30VPI). Ensaio 1.

Analisando os perfis de porosidade de ambas as amostras, vê-se que a tendência da amostra CH1 ser mais reativa que a segunda se mantém para esta água também.

Além disso, para ambas as amostras se faz presente os três padrões de comportamento anteriormente citados e analisados: regiões inertes e regiões reativas previsíveis e imprevisíveis.

No entanto, os resultados para a água em questão (4dSW) apresentam alguns comportamentos diferentes dos vistos até então. Para a amostra CH1, na face de injeção da rocha, é observada uma alta variação na porosidade. A curva de porosidade inicial (tracejada) se encontra significativamente abaixo das demais curvas para tempos posteriores de injeção, indicando, assim, um aumento acentuado de porosidade. A partir deste comportamento nos primeiros milímetros da rocha, faz-se possível afirmar que o sistema rocha-fluido pode ser mais reativo para águas decomposição com menor concentração de íons. Esta hipótese é corroborada pelo comportamento desta mesma amostra nos milímetros seguintes até seu comprimento final, o qual apresenta efeitos mais atenuados de aumento e redução de porosidade. Pode-se inferir que a água do sistema rocha-fluido se torna mais saturada ao reagir nos primeiros milímetros da rocha e, assim, se torna menos reativa ao longo dos milímetros subsequentes.

Outra diferença apresentada nos resultados da injeção da água 4dSW em relação as águas anteriores é a reatividade dos milímetros finais da rocha no *core holder* 1, os quais eram vistos como inertes até então. Após o milímetro 60, o pico de porosidade apresentado pelo perfil nos gráficos anteriores se mantinha não reativo ao longo das injeções, os valores de porosidade nesta região não eram alterados. No entanto, para a água 4dSW, observa-se um afastamento das curvas referentes a tempos posteriores em relação a curva de porosidade inicial (tracejada). Nota-se que as curvas estão abaixo da curva de valores iniciais, o que indica uma redução da porosidade local, possivelmente ocasionada por uma precipitação nesta região. Uma hipótese que pode ser levantada quanto a este comportamento se faz através da saturação anterior da água do sistema rocha-fluido. Ou seja, a água injetada pode ter reagido ao longo do comprimento da amostra e, por isso, se tornado mais saturada, o que levaria a uma supersaturação e consequente precipitação de sais nos milímetros finais da amostra.

Os perfis de permeabilidade das duas amostras para a água 4dSW são apresentados a seguir pelas figuras: Figura 4-22 e Figura 4-23.

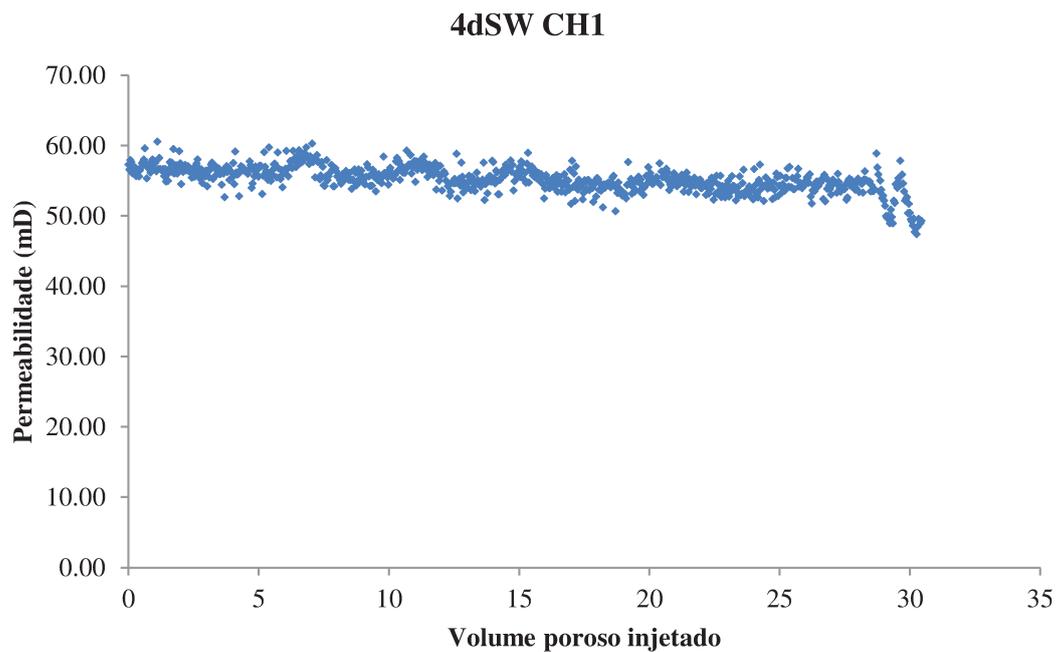


Figura 4-22: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW). Ensaio 1.

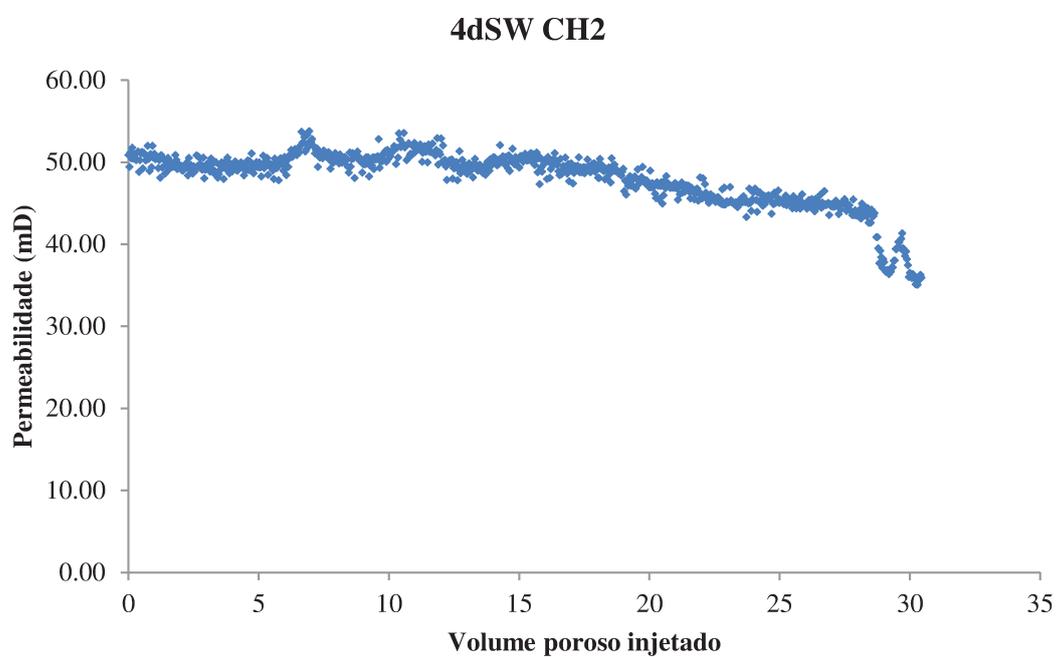


Figura 4-23: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW). Ensaio 1.

Pelos gráficos do perfil de permeabilidade, pode-se afirmar que para a amostra CH1, os valores se mantiveram em torno de 55 mD e apresentaram pequenas variações para mais de 55 mD no início do teste e variações para menos de 55 mD nos volumes porosos finais. No entanto, tais variações não superam 5 mD, o que pode ser visto como pouco significativo às oscilações de permeabilidade ao longo do experimento.

No entanto, a análise do perfil de permeabilidade para a amostra CH2 faz-se concluir que esta propriedade se manteve constante em 50 mD para os 20 primeiros volumes porosos injetados, aproximadamente. Para os volumes porosos injetados em seguida, o comportamento dos valores de permeabilidade é decrescente e atingem grandezas abaixo de 45 mD. Em torno do volume poroso injetado 27, os valores de permeabilidade alcançam 35 mD, no entanto, o comportamento oscilatório nos faz avaliar esses valores finais como duvidosos, por uma possível interferência experimental na medida ou ruídos na aquisição de dados do equipamento.

A quarta e última água injetada é uma diluição de 16 vezes da água do mar (16dSW) e para esta água foram injetados 60 volumes porosos. Os gráficos que apresentam os perfis de porosidade desta etapa do teste para as amostras CH1 e CH2 estão mostrados na Figura 4-24 e Figura 4-25, respectivamente.

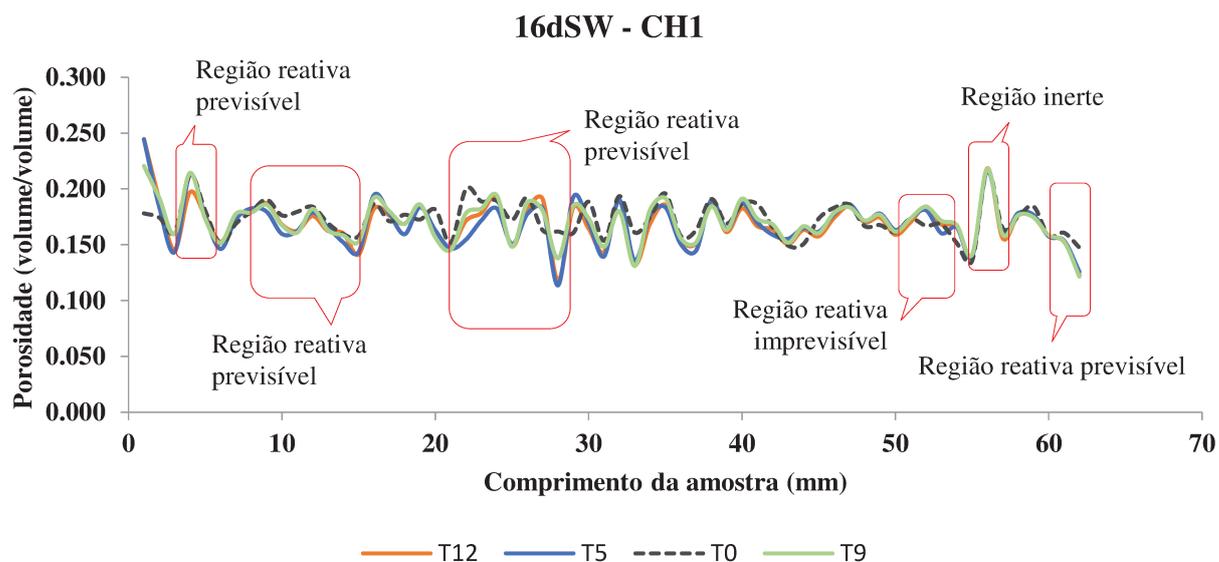


Figura 4-24: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T12(60VPI). Ensaio 1.

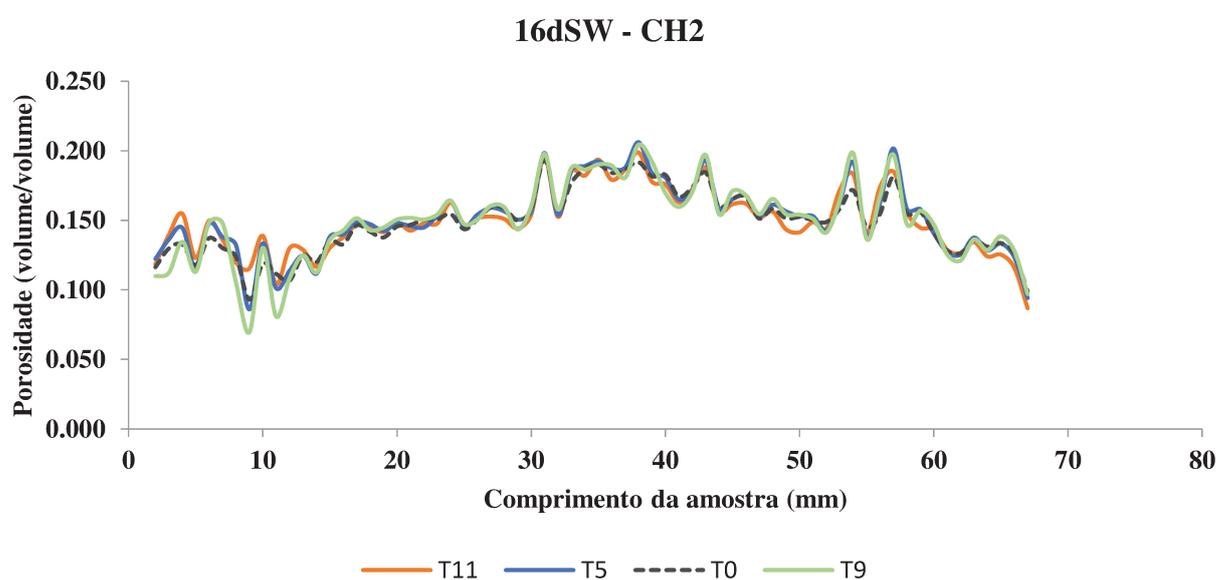


Figura 4-25: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T11(50VPI). Ensaio 1.

Através da análise dos perfis de porosidade das amostras CH1 e CH2, é possível observar a presença dos três padrões de reação anteriormente citados para as demais

águas injetadas. Existem regiões em que a porosidade se mantém igual do início ao fim da injeção, as regiões inertes. E existem também regiões reativas, das quais algumas se observam que o comportamento do perfil de porosidade segue uma tendência ao longo do tempo de injeção. Nestas há a prevalência de um único fenômeno, dissolução ou precipitação, sendo a curva de porosidade inicial sempre abaixo ou sempre acima dos demais tempos, respectivamente. Além disso, existem outras regiões reativas, nas quais não se consegue prever o comportamento do perfil de porosidade, o qual apresenta aumento de porosidade para determinados volumes porosos injetados e redução de porosidade para outros.

Para a amostra CH1, observa-se que existe um aumento acentuado da porosidade nos primeiros milímetros da rocha. Assim como analisado para a água anterior, a reatividade entre a face de injeção da rocha e o fluido se mostra maior quando comparado ao restante do comprimento da amostra. Mais uma vez, faz-se possível levantar a hipótese de que águas com baixa salinidade possuem maior reatividade no sistema rocha-fluido, e, dessa forma, conforme o fluido percola a rocha, reage e se torna mais saturado em íons, o mesmo apresenta perda de reatividade neste processo. Desta forma, observa-se a face de injeção da rocha mais reativa que os demais milímetros da amostra. Ainda neste sentido, observa-se que para a face de injeção da rocha no *core holder 2*, este mesmo fenômeno não se faz presente, uma vez que o fluido já percorreu todo o comprimento da primeira rocha e se tornou menos reativo após as reações sofridas no sistema rocha-fluido do *core holder 1*.

Apresenta-se a seguir os perfis de permeabilidade ao longo do tempo para as amostras CH1 e CH2 sob efeito da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW). A Figura 4-26 corresponde ao *core holder 1* e a Figura 4-27 ao *core holder 2*.

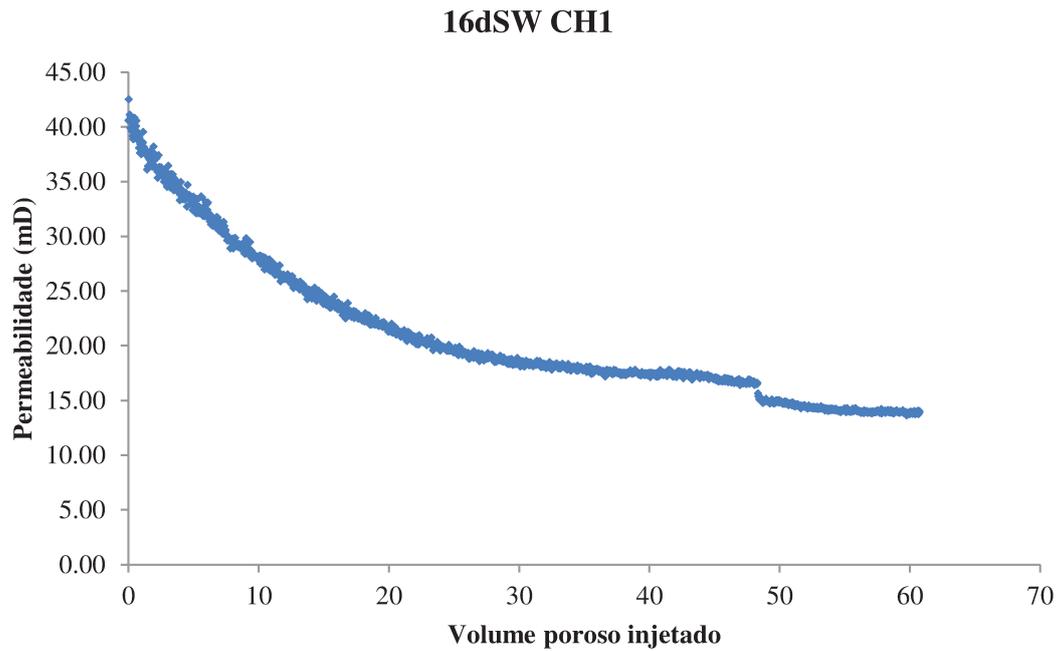


Figura 4-26: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 1.

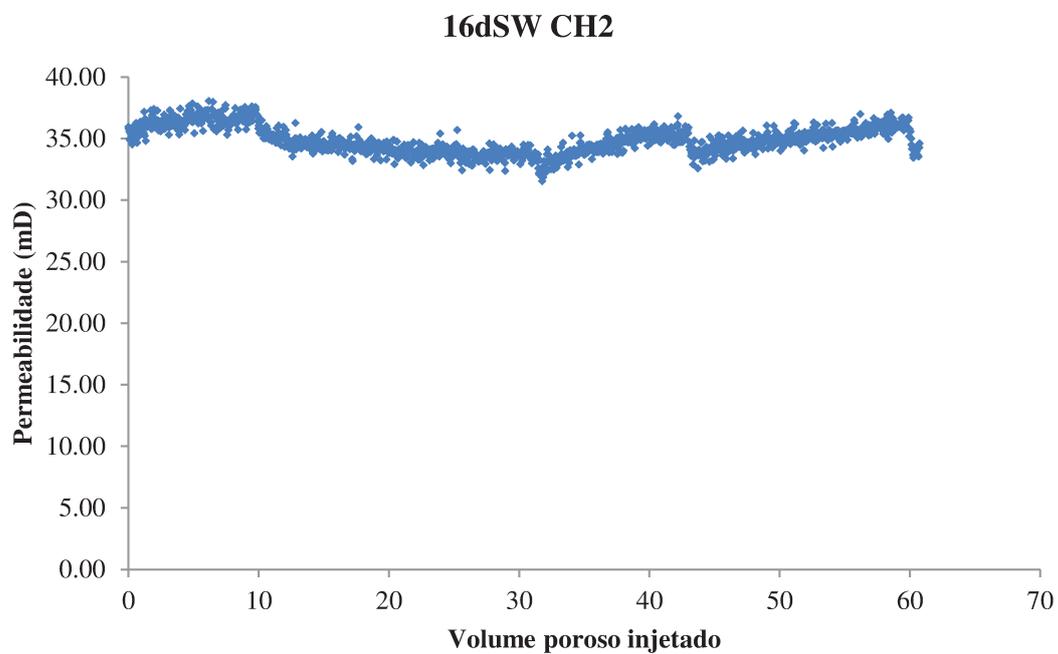


Figura 4-27: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 1.

Analisando o perfil de permeabilidade para a amostra CH1, observa-se que este apresentou um comportamento significativamente diferente para a água em estudo quando comparada com os comportamentos para as águas anteriores. O valor de permeabilidade inicial corresponde a pouco mais de 40 mD e decai exponencialmente com o tempo, indicado pelos volumes porosos injetados. Na posição temporal de 30 volumes porosos injetados, o valor de permeabilidade se apresenta em torno de 18 mD, indicando uma redução pela metade do valor inicial. O decréscimo de 50% do valor de permeabilidade visto neste caso, não foi observado previamente nas análises anteriores, nas quais as reduções se deram na ordem de 20 a 25% do valor inicial. Ao final da injeção da água 16dSW, no tempo de 60 VP injetado, a redução ainda se mostra maior, alcançando o valor de 14 mD.

Em contrapartida, o perfil de permeabilidade para a amostra CH2 apresenta uma oscilação pouco significativa em torno do valor de 35 mD. Do início da injeção até o volume poroso injetado 10, o valor de permeabilidade se mantém constante em 37 mD. De 10 a 30 VP, observa-se uma pequena redução alcançando um valor de 34 mD. Essa tendência de queda atenuada também foi observada para as outras águas injetadas. No entanto, após os 30 VP injetados, o valor de permeabilidade para a amostra CH2 volta a aumentar voltando ao patamar inicial de 37 mD.

De forma semelhante às análises anteriores, estes comportamentos podem ser indícios de prevalência do fenômeno de precipitação, ou a presença do arraste de finos, ou o entupimento de canais de fluxo por partículas da rocha, precipitados ou sais da água de injeção. O comportamento observado para a amostra CH1 com injeção de água 16dSW é o que apresenta uma variação mais acentuada dentre todos os comportamentos de permeabilidade para todas as amostras e águas estudadas. No entanto, as análises feitas anteriormente se fazem pertinentes neste caso também. A singularidade deste caso se dá pela intensidade dos possíveis fenômenos apresentados, como por exemplo uma reatividade relativamente alta do sistema rocha-fluido para a reação de precipitação.

Após a análise de todos os perfis de porosidade para todas as injeções estudadas podem-se fazer algumas discussões gerais e comparativas entre águas injetadas. Em todos os casos, exceto para a água SW, a amostra CH1 se mostrou mais reativa que a amostra CH2. Esse comportamento não ter sido observado para a água mais

concentrada que foi estudada permite-nos sugerir a hipótese que a rocha utilizada no *core holder* 2 talvez tenha uma afinidade química com águas de alta salinidade. Essa hipótese é corroborada uma vez que a água deslocada através da amostra 2 possui a maior concentração inicial em adição com os íons possivelmente absorvidos pela passagem pelo meio poroso da amostra 1.

As faces de injeção possuem alta reatividade para águas mais diluídas, uma vez que se observou um aumento significativo de porosidade nesta região para as águas injetadas 4dSW e 16dSW. Nestas águas, a reatividade possivelmente foi se reduzindo conforme percorria o comprimento da amostra, reações do sistema rocha-fluido aconteciam e a água injetada se tornava mais saturada de íons.

Analisando os perfis dos quatro gráficos de porosidade, pode-se observar que as variações de valores de porosidade se tornam mais acentuadas conforme se injeta águas diluídas. As diferenças entre a curva de porosidade inicial e as demais curvas em tempos posteriores são pequenas para a água do mar se comparado às demais.

Na primeira água de injeção, SW, a heterogeneidade na distribuição de porosidade ao longo do comprimento da amostra é acentuada, visto que os vales e picos atingem valores mais extremos de porosidade mínima e máxima, respectivamente. Nas águas subsequentes, a distribuição de porosidade ao longo do comprimento da amostra se mostra suavizada. Conforme as salinidades vão sendo trocadas e as águas deslocadas através do meio poroso, a distribuição de porosidade é ainda mais atenuada, se aproximando de um valor médio por todo o comprimento da amostra. Esse comportamento pode ser uma possível consequência das interações do sistema rocha-fluido, no qual a rocha tem sua superfície do meio poroso dissolvido e sais precipitados. Assim, o meio poroso das amostras se torna mais homogêneo em distribuição de grandezas de porosidade.

A fim de comparação, os valores finais de porosidade e permeabilidade de uma água alvo e os valores iniciais da água alvo seguinte não são os mesmos uma vez que houve a injeção da água SW entre as águas alvo. A água SW tem por objetivo estabelecer as condições de referência para a água seguinte a ser injetada e, assim, se obter uma condição assumida como inicial. Porém, se observou que a água SW é reativa e causa pequenas alterações nas propriedades das rochas.

Os quatro gráficos a seguir apresentam os resultados das análises de cromatografia iônica dos efluentes coletados ao longo das injeções das quatro águas. São mostrados para cada água a concentração inicial dos íons (linha base, tracejada) e as concentrações dos íons nos efluentes coletados pontualmente em cada tempo de injeção (pontos dispersos para cada íon em cada tempo). Os íons apresentados nos gráficos são íon cálcio e íon magnésio. A Figura 4-28 corresponde às análises cromatográficas para a água injetada SW, enquanto a Figura 4-29 corresponde a água injetada 2dSW, e a Figura 4-30 para a água 4dSW e, por fim, a Figura 4-31 corresponde a injeção de água 16dSW. Uma vez que os dois *core holder* são posicionados em série, a coleta de efluente é única para ambos e feita na saída do segundo *core holder*. Este efluente, portanto, percorreu ambas as amostras antes de ser coletado.

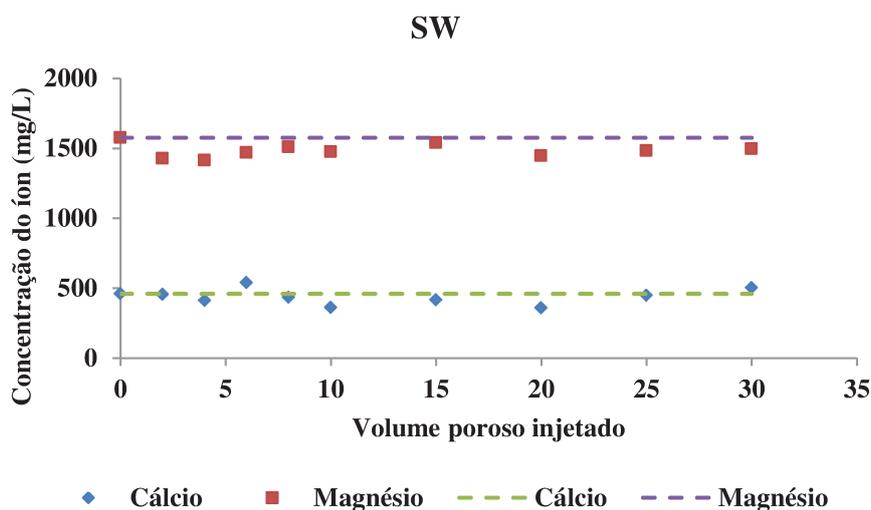


Figura 4-28: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar (SW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1.

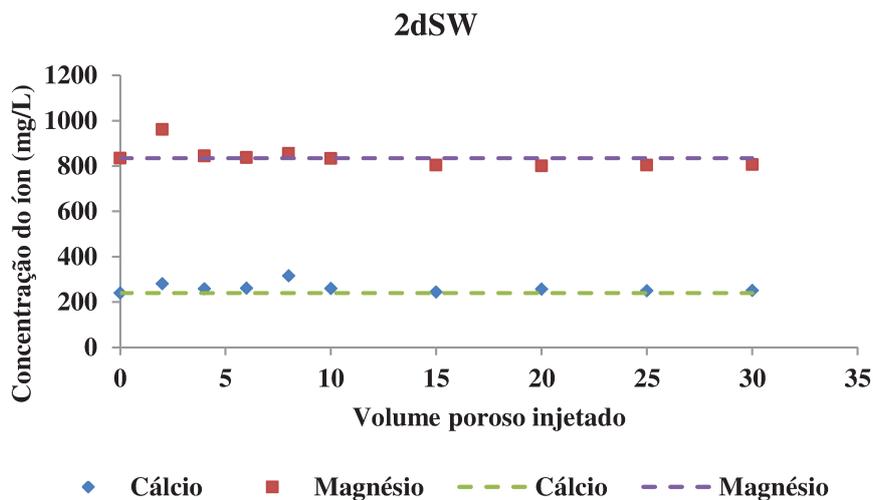


Figura 4-29: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 2 vezes (2dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1.

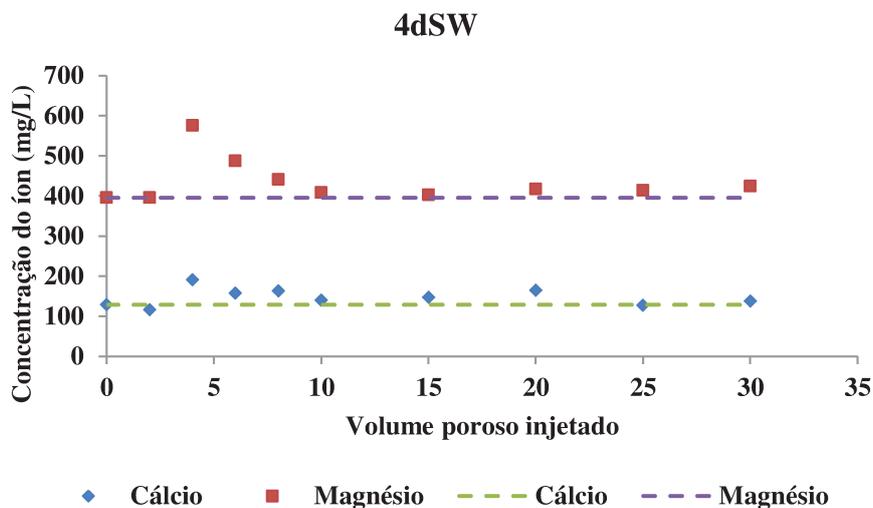


Figura 4-30: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 4 vezes (4dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1.

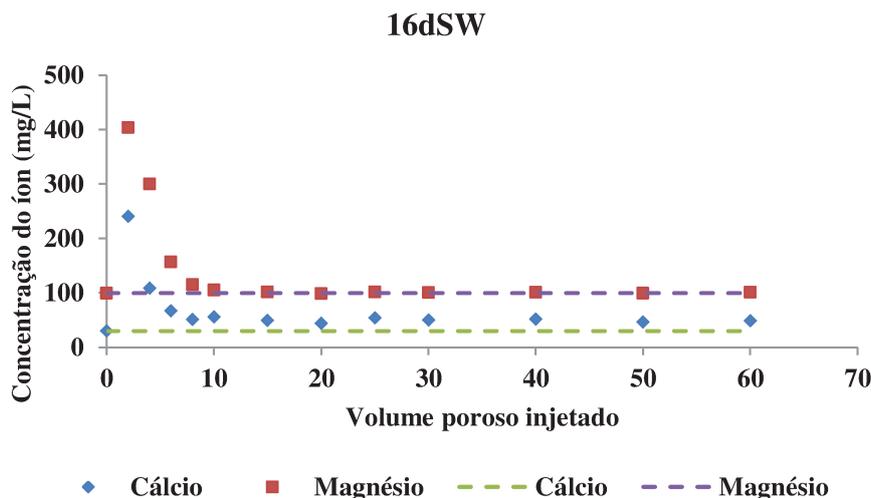


Figura 4-31: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 16 vezes (16dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 1.

O gráfico da Figura 4-28 apresenta as concentrações dos íons de interesse cálcio e magnésio para os efluentes coletados durante a injeção da água SW. É possível observar que os valores se mostram praticamente constantes e iguais à linha base. Este comportamento nos permite afirmar que não houve alteração iônica se compararmos a água injetada e a água obtida na saída dos *core holders*. Esta análise, porém, não é capaz de afirmar se houve alterações nas concentrações iônicas da água ao longo do percurso do sistema. Ou seja, pode ter havido aumentos e/ou diminuições nas concentrações iônicas da água em determinados milímetros da rocha, devido a reações de dissolução e precipitação. Mas, ao final, essas reações têm seus efeitos na salinidade do fluido anulados, em grande medida pelo fato destes fenômenos acontecerem simultaneamente em diferentes regiões da amostra. Em termos práticos, uma região regida pela dissolução aumentaria a concentração do íon cálcio, por exemplo, mas a região subsequente pode ser regida pela precipitação e faria o efeito contrário, diminuindo a concentração do íon cálcio.

Os gráficos que representam a variação de concentração iônica para as demais águas injetadas são apresentados nas figuras: Figura 4-29, Figura 4-30 e Figura 4-31. Os comportamentos observados para estas águas são semelhantes, porém em intensidades diferentes. As concentrações dos íons de interesse seguem a tendência de se

aproximarem dos valores iniciais (*base line*) após algum tempo de injeção. Para a água injetada 2dSW, os valores das concentrações iônicas voltam ao valor inicial já com 4 volumes porosos injetados, enquanto para a água 4dSW esse valor é alcançado aos 8 VP injetados. Para a última água, 16dSW, as concentrações atingem seu valor constante após 8 VP injetados. Além do tempo para atingir um valor constante, os comportamentos também se distinguem pelo valor máximo de concentração obtido no primeiro volume poroso injetado. Por exemplo, ao se observar o íon magnésio, para a água 2dSW o valor máximo alcança 1000mg/L e o valor de estabilização é 800mg/L. No entanto, visto o mesmo íon, para a água 4dSW o *range* se torna de 580 para 400 mg/L e, ainda, para a água 16dSW o *range* se dilata entre 400mg/L e 100mg/L. A partir de todas as análises feitas, pode-se afirmar que possivelmente as primeiras coletas de efluentes sofreram influência da composição da água do mar SW injetada entre duas águas do mar diluídas. A saturação inicial com SW proposta ao se injetar a água do mar antes de cada injeção de água diluída pode estar influenciando estes dados, uma vez que esta água de saturação requer alguns volumes porosos para ser totalmente removida do meio poroso da rocha. Em adição, quanto mais diluída é a água injetada, maior é a sensibilidade nas análises cromatográficas e maior é o tempo para equilíbrio da água de saturação e a água de injeção. Desta forma, se faz coerente a água injetada 16dSW apresentar maior tempo, em VP injetados, para total eliminação da água de saturação SW e maior *range* entre a concentração do primeiro efluente coletado e a linha base,

Nos perfis de concentração iônica dos efluentes são mostrados apenas os íons cálcio e magnésio. Os demais íons presentes nas águas injetadas não foram apresentados por duas razões. Sabe-se, pela análise de difração de Raios-X, que as amostras são compostas essencialmente de calcita e dolomita, então se espera que as reações presentes neste experimento sejam a dissolução e/ou precipitação da calcita e/ou dolomita. Desta forma, os íons possíveis de terem suas concentrações alteradas seriam os componentes destes minerais, sendo cálcio e magnésio relacionados à calcita e dolomita, respectivamente. A segunda razão se baseia nos resultados do experimento em regime estático apresentado anteriormente neste mesmo trabalho. Observou-se tanto nos resultados experimentais quanto nos resultados de simulação que possivelmente há apenas dois fenômenos durante a interação deste sistema rocha-fluido: dissolução da calcita e precipitação da dolomita. O primeiro gera aumento de íons cálcio no efluente quando comparado à água inicial e o segundo gera redução do magnésio na mesma comparação. Em adição, as concentrações dos demais íons não sofreram alterações

entre água inicial e efluente nos mesmos experimentos de regime de dissolução estático para todas as águas testadas.

### 4.3 Experimento 2 em regime de dissolução dinâmico

O segundo experimento em regime de dissolução dinâmico é uma replicata do experimento 1 de mesmo regime de dissolução e utilizando o mesmo par de amostras CH1 e CH2. O experimento consistiu na injeção sucessiva de quatro águas com diferentes salinidades. As injeções foram contínuas e sem interrupção de fluxo ao longo das trocas de salinidades. O tempo total das injeções somaram 30 horas. As condições operacionais do teste estão indicadas na Tabela 4-2, conforme já mencionadas para o experimento de número 1.

As propriedades iniciais das rochas utilizadas são apresentadas na Tabela 4-5. Os valores de porosidade foram obtidos por meio do porosímetro à gás, cujo fluido de saturação é o nitrogênio ( $N_2$ ). Os valores de permeabilidade foram obtidos através de um permeabilímetro a gás, sendo este gás  $N_2$ . Ambas as medidas foram aferidas depois das rochas serem recobertas com resina epóxi, desta vez com as amostras alocadas em seus respectivos *core holders*. Os valores destas grandezas petrofísicas se diferem dos mesmos medidos ao final do experimento 1 devido ao processo de limpeza ao qual as rochas são submetidas ao final de cada experimento. Os dados de propriedades petrofísicas iniciais são coletados a fim de se conhecer a faixa de valores esperados experimentalmente, uma vez que estes valores iniciais são utilizados apenas para o cálculo de volume poroso e não são utilizados em cálculos de propriedades petrofísicas posteriormente.

Tabela 4-5: Propriedades petrofísicas iniciais das rochas utilizadas no experimento de regime de dissolução dinâmico 2

Amostra	Porosidade (%)	Permeabilidade (mD)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)	Peso (g)	Volume Poroso (VP) (mL)
CH1	9,919	33,5	6,379	3,83	182,61	6,75
CH2	21,988	45,8	6,991	3,83	196,27	

A sequência de injeção foi exatamente a mesma, assim como a quantidade de volumes porosos injetados. As tomografias foram feitas em tempos pré-determinados, os quais são indicados por meio de volumes porosos injetados (VPI). O total destas medidas e seus respectivos volumes porosos de coleta estão apresentados para cada água utilizada no teste na Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Sequência das águas injetadas no experimento dinâmico 2 e seus respectivos valores de VPI total, VPI referente à realização de tomografia e coleta de efluente e volume de fluido injetado

<b>Sequência de injeção</b>	<b>VP total injetado</b>	<b>VPs no qual se fez análises de tomografia e cromatografia</b>	<b>Volume de salmoura injetado (mL)</b>
SW	30	2, 4, 6, 10, 20, 30	202,5
2dSW	30	2, 4, 6, 10, 20, 30	202,5
SW	15	2, 15	101,3
4dSW	30	2, 4, 6, 10, 20, 30	202,5
SW	15	2, 15	101,3
16dSW	60	2, 4, 6, 10, 20, 30, 60	405,0
SW	4	2, 4	27,0

As mesmas análises petrofísicas foram feitas, ou seja, porosidade através das imagens de tomografia computadorizada e permeabilidade como resultado da queda de pressão aferida pelos transdutores. A análise de cromatografia de íons foi feita com os efluentes coletados nos mesmos intervalos de tempo das medidas de tomografia.

Através das imagens de tomografia obtiveram-se os perfis de porosidade ao longo do comprimento da rocha para os referidos tempos (cálculos conforme apresentados na metodologia). Os gráficos que apresentam os perfis de porosidade para ambas as amostras 1 e 2 e para todas as águas injetadas são mostrados nas figuras: de Figura 4-32 à Figura 4-39. O gráfico retrata o perfil da porosidade (ordenada) ao longo do comprimento da rocha (abscissa). O tempo T0 indica o valor inicial de porosidade, obtido pela tomografia da rocha saturada inicialmente com SW sem fluxo, e está marcado com a linha tracejada. Os demais tempos correspondem a posteriores volumes porosos injetados.

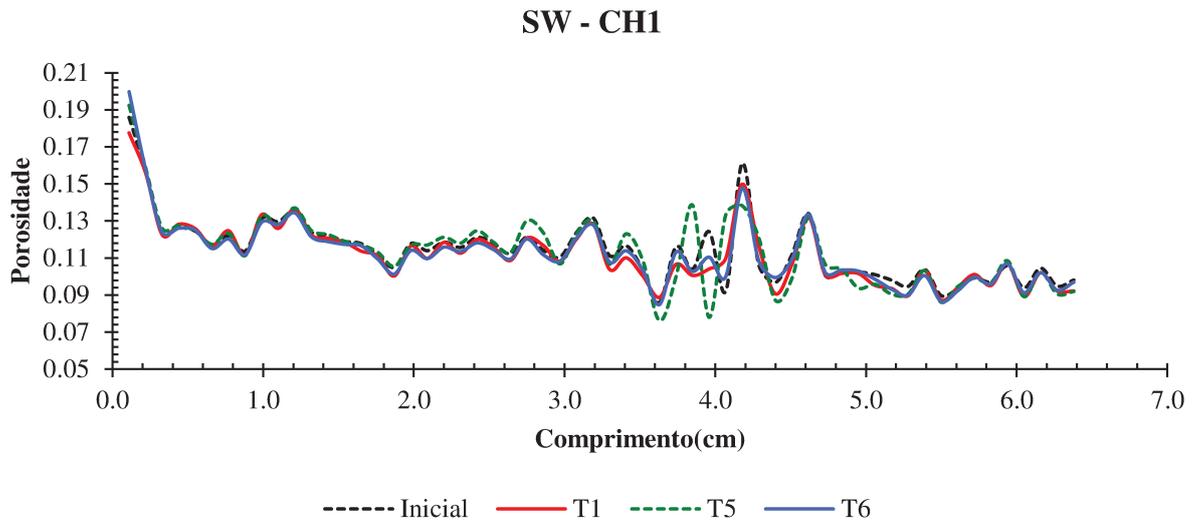


Figura 4-32: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial(0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2.

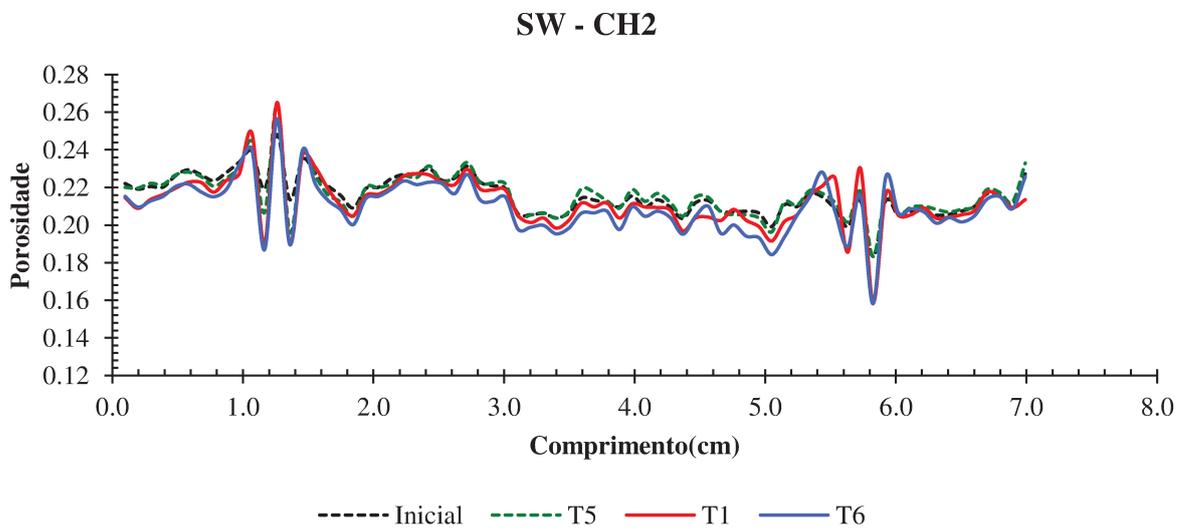


Figura 4-33: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar (SW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2.

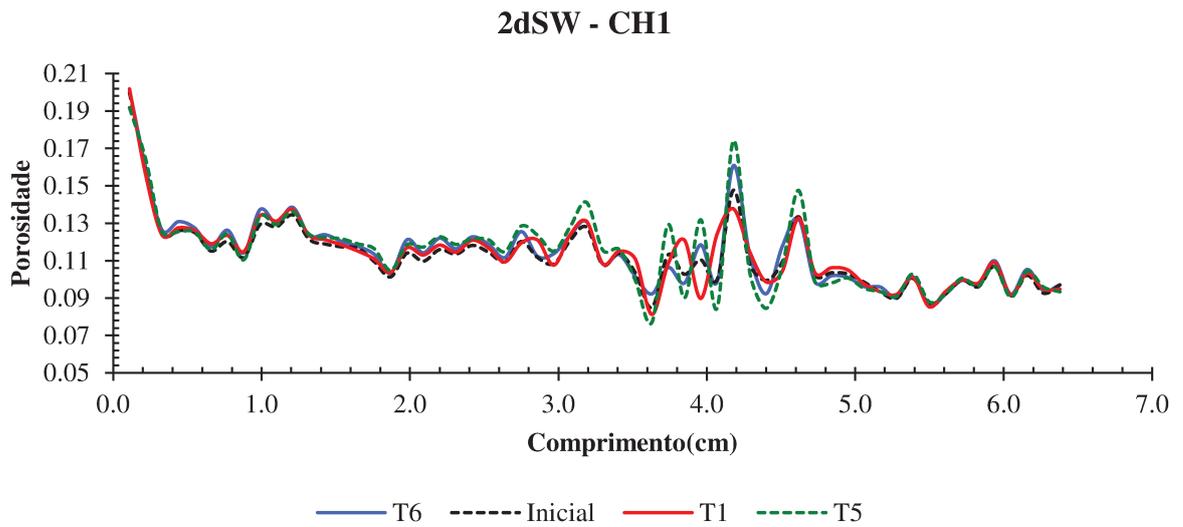


Figura 4-34: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2.

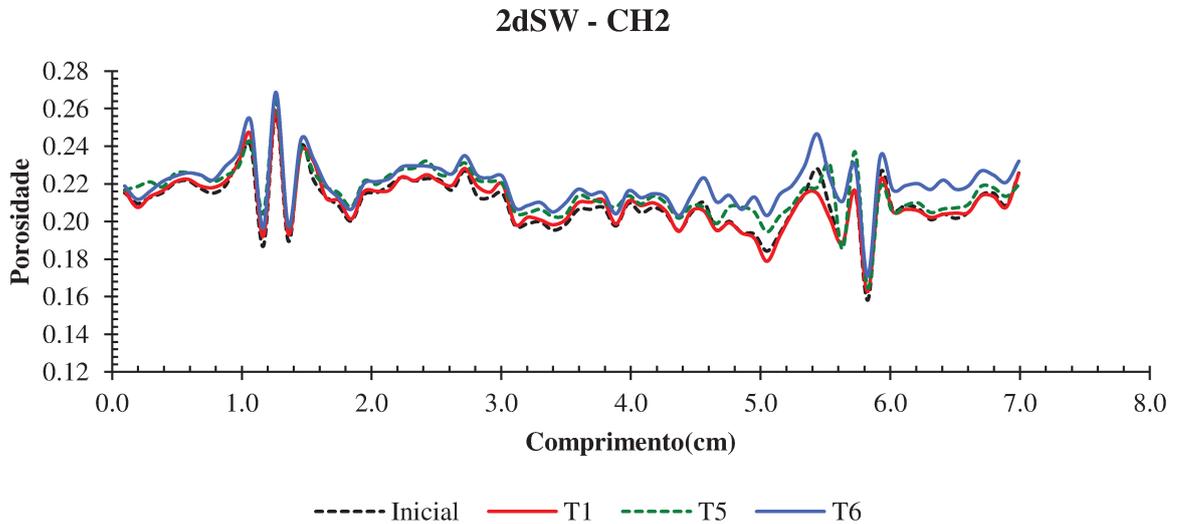


Figura 4-35: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 2 vezes diluída (2dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T5(20VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2.

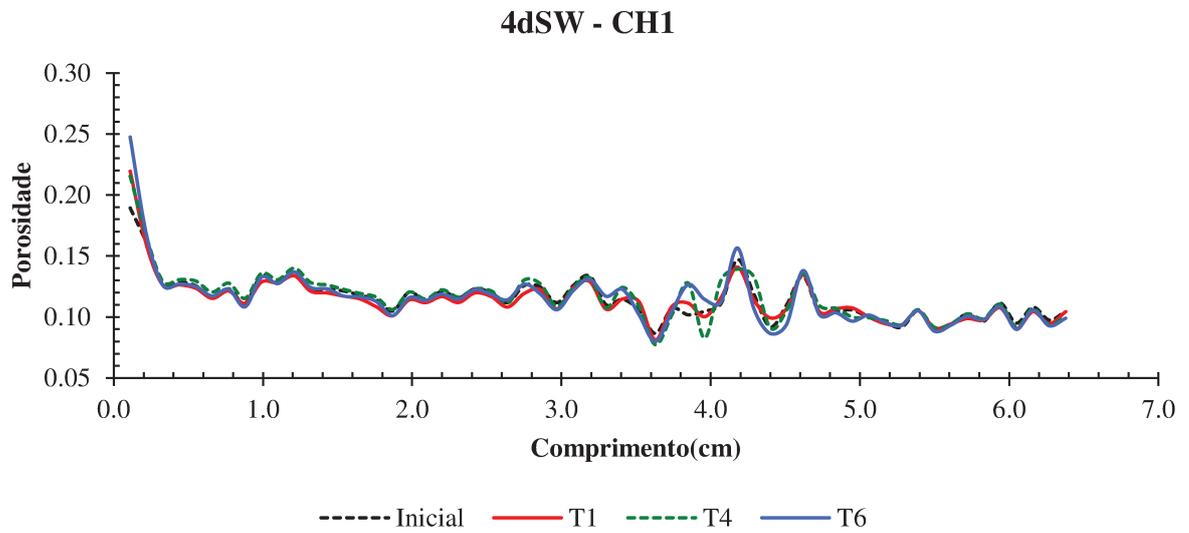


Figura 4-36: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2.

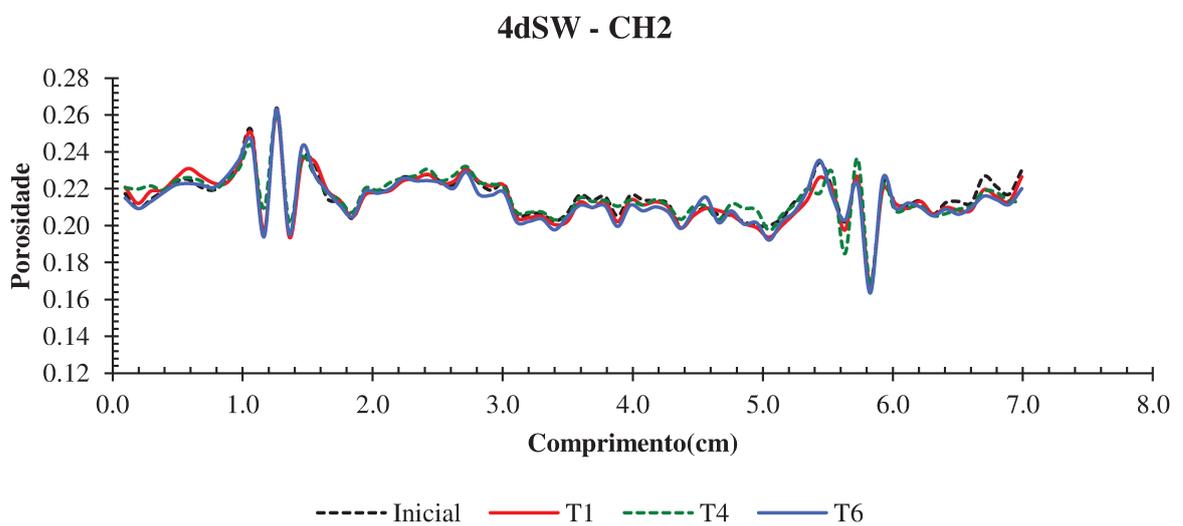


Figura 4-37: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 4 vezes diluída (4dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI) e T6(30VPI). Ensaio 2.

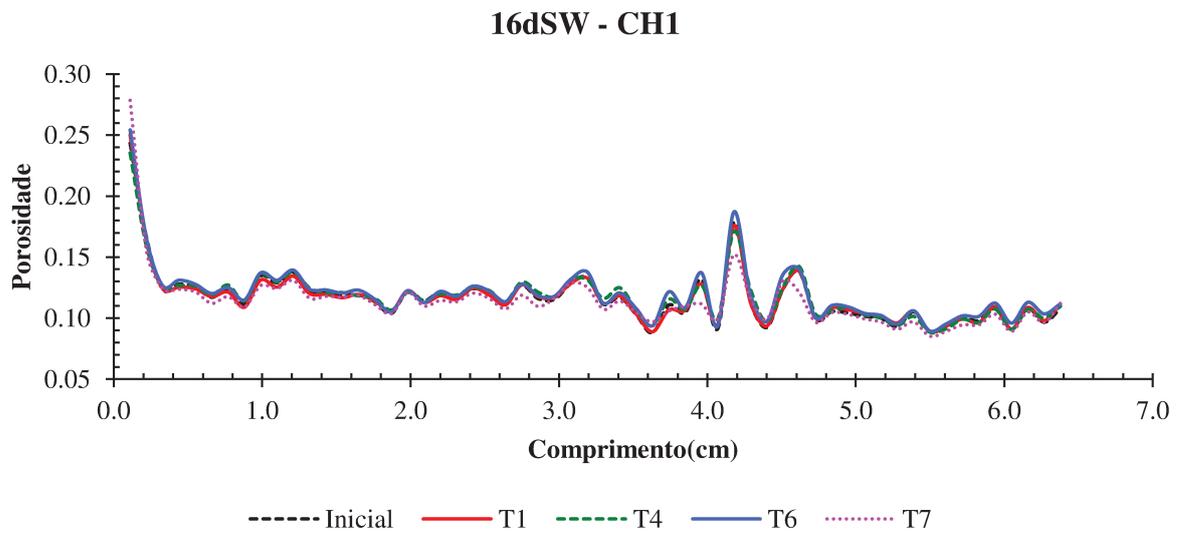


Figura 4-38: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI), T6(30VPI) e T7(60VPI). Ensaio 2.

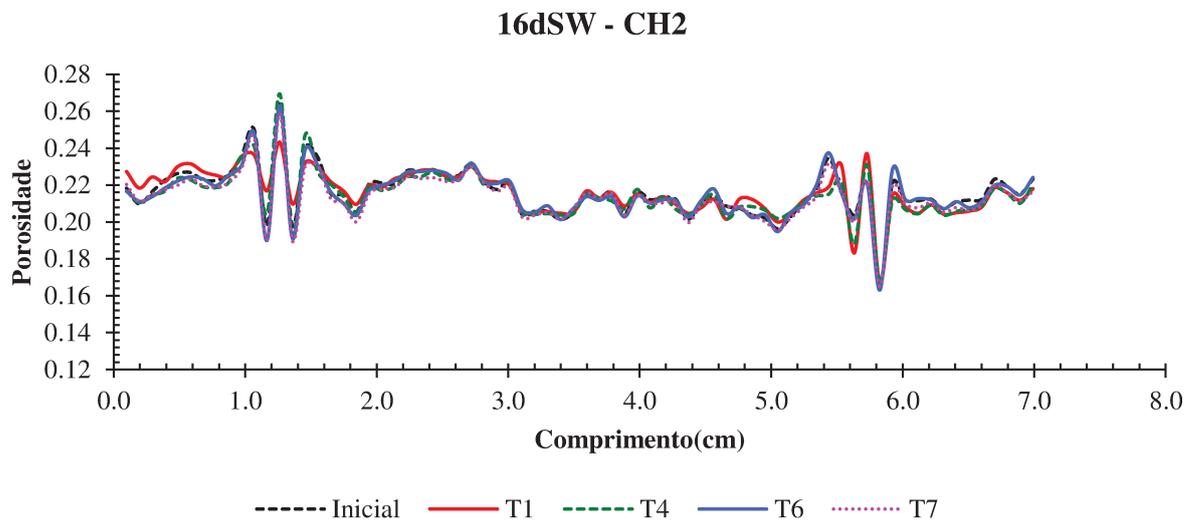


Figura 4-39: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde Inicial (0VPI), T1(2VPI), T4(10VPI), T6(30VPI) e T7(60VPI). Ensaio 2.

Ao analisar a amostra do CH1, é possível dizer que para a água SW, nota-se que para a faixa de comprimento da amostra referente à 3,6 – 4,2 cm aproximadamente, a região mencionada não apresentou uma tendência no comportamento. Provavelmente isso ocorreu pois nessa região, a rocha apresenta heterogeneidade mineralógica e uma distribuição elevada de heterogeneidade de porosidade. Esse comportamento foi ainda mais abrangente para a água 2dSW, o que indica que essa água é capaz de promover um maior efeito nas reações de dissolução e precipitação. Observa-se que o desvio de comportamento de tendência foi maior ao se injetar a água 2dSW. A interação rocha-água 4dSW apresentou pouca alteração na tendência do comportamento dos perfis de porosidade. E por fim, observa-se que a interação rocha-água 16dSW indicou praticamente a mesma tendência no perfil de porosidade, os perfis de porosidade apresentaram tendências muito próximas ao longo de todo ensaio experimental.

Para a segunda amostra (CH2) primeiramente é possível observar que a mesma apresenta uma maior reatividade ao se comparar com a primeira. Isso é válido para todas as águas injetadas. Nota-se que a partir dos perfis de porosidade obtidos para a segunda amostra, é interessante notar o comportamento obtido com a água 2dSW, uma vez que promoveu a maior evidência da reação de dissolução ao se comparar com as outras águas e além disso, a reação de dissolução pode ser observada ao longo de toda a amostra durante todo o ensaio. A interação da rocha-água SW apresenta indícios de reação de precipitação ao longo da amostra. Já as águas 4dSW e 16dSW apresentam pouca variação no perfil de porosidade ao longo de toda a amostra. É importante salientar que para essas duas águas, os efeitos são mais pronunciados do que aqueles observados na amostra do CH1.

Os gráficos que apresentam os perfis de permeabilidade ao longo do tempo para ambas as amostras 1 e 2 e para cada injeção de água estão mostrados nas figuras: de Figura 4-40 à Figura 4-47. O gráfico aponta os valores de permeabilidade ao longo do tempo, indicado pelo volume poroso injetado.

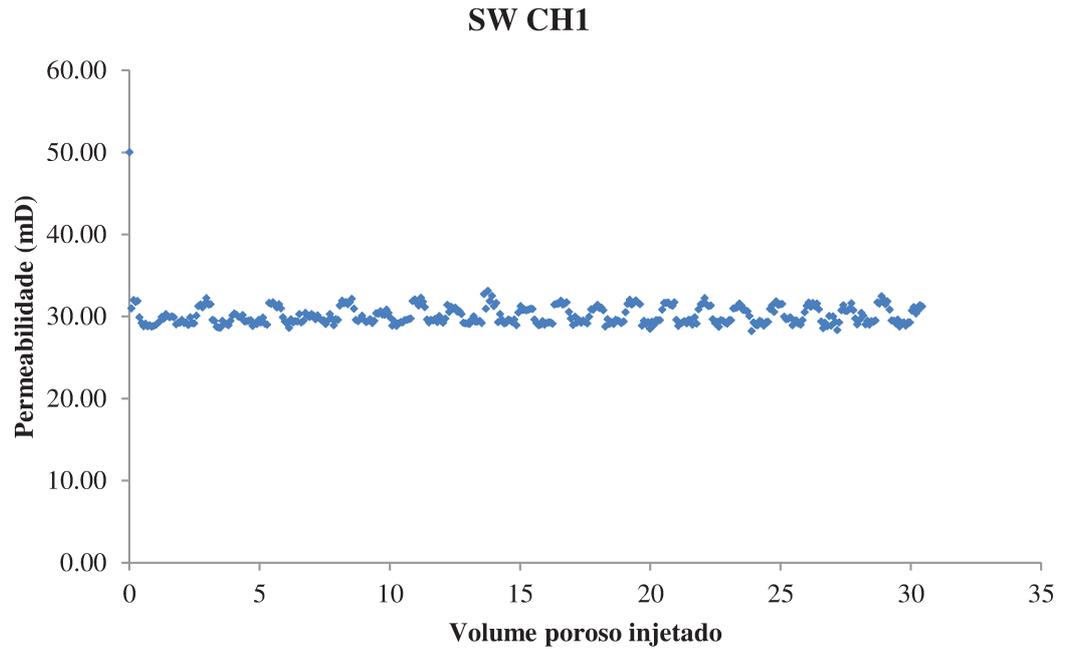


Figura 4-40: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 2.

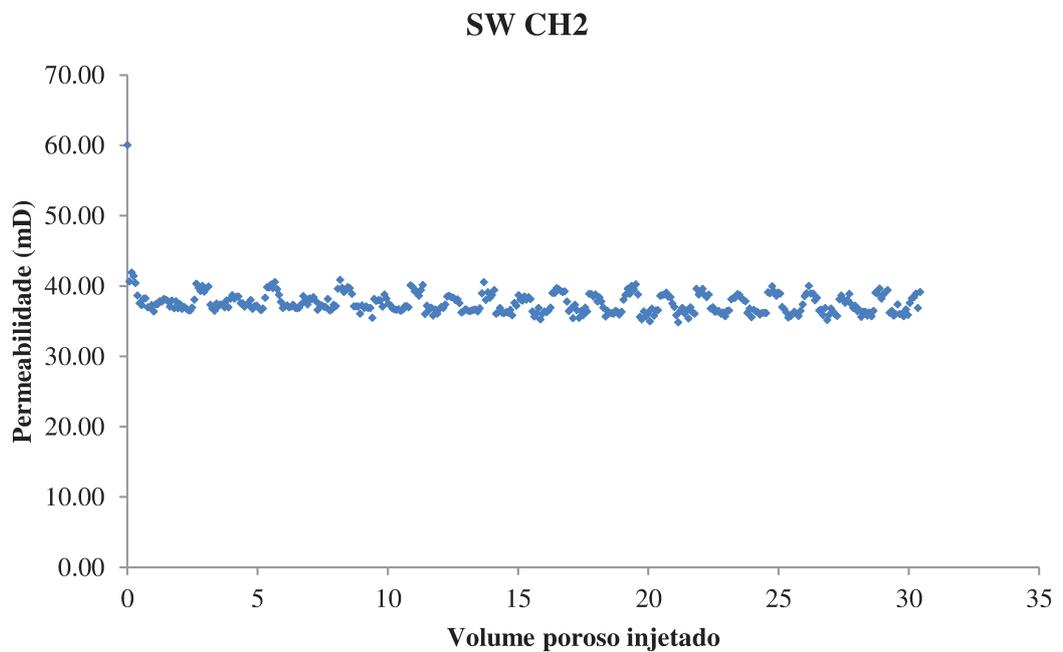


Figura 4-41: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar (SW). Ensaio 2.

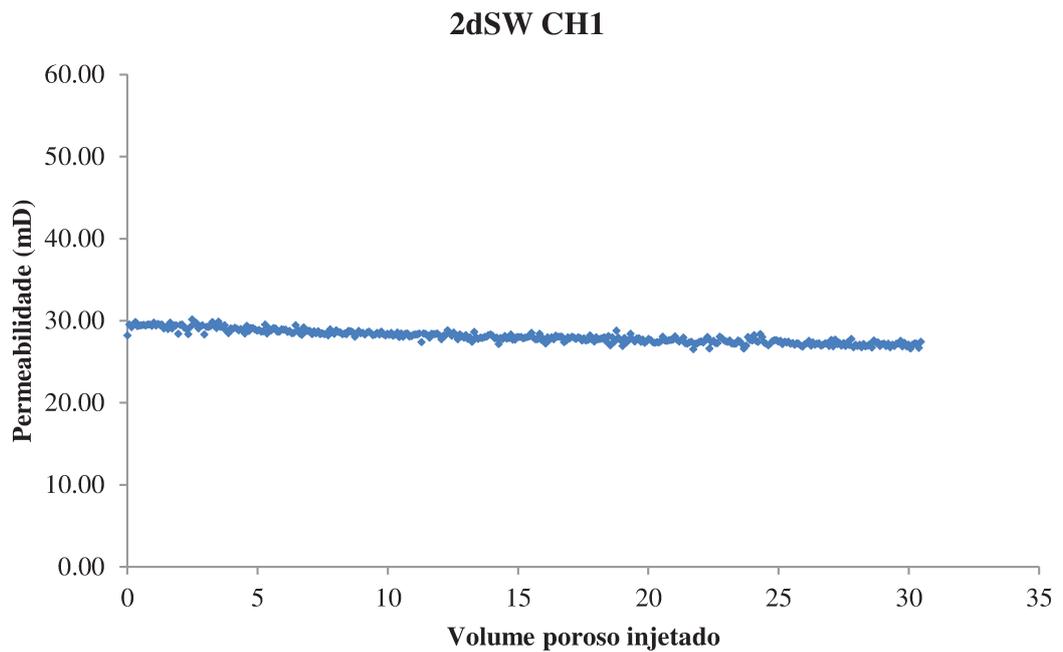


Figura 4-42: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW).

Ensaio 2.

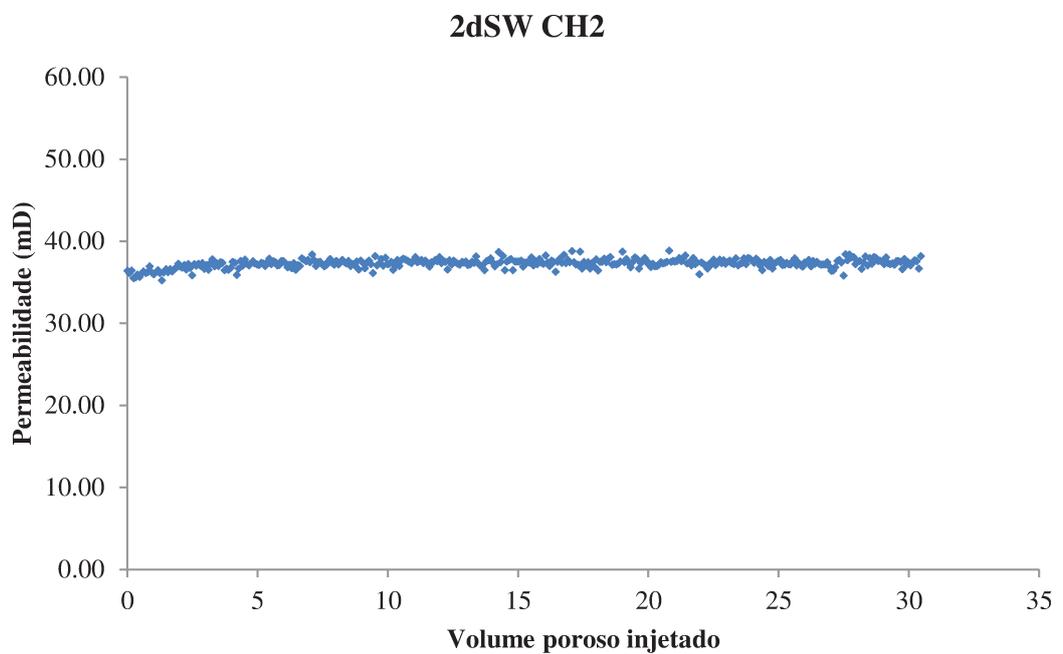


Figura 4-43: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 2 vezes (2dSW).

Ensaio 2.

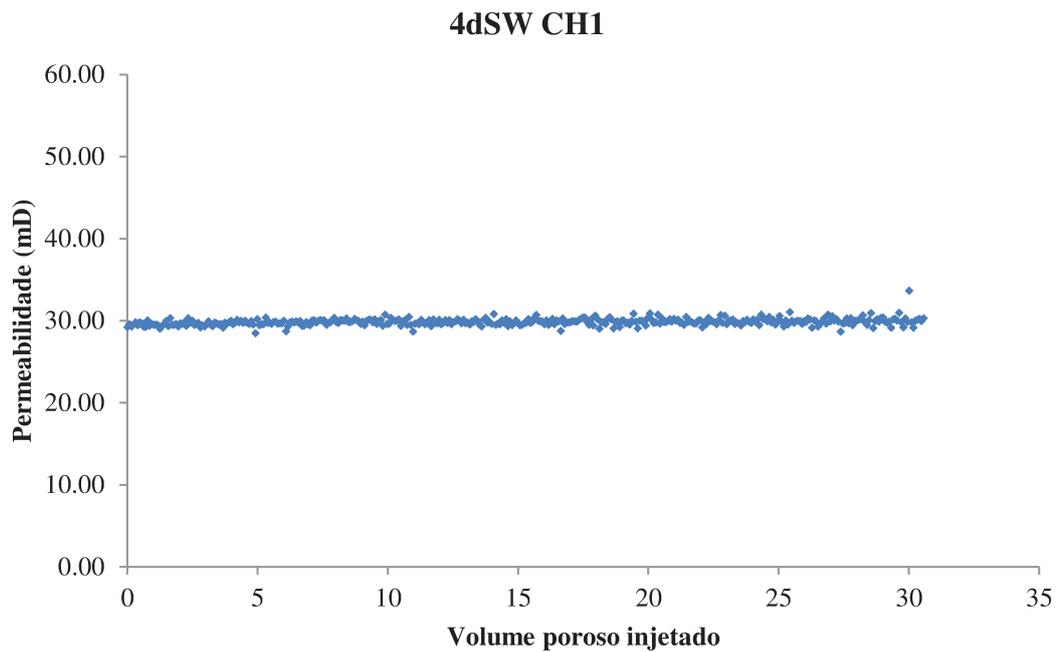


Figura 4-44: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW).

Ensaio 2.

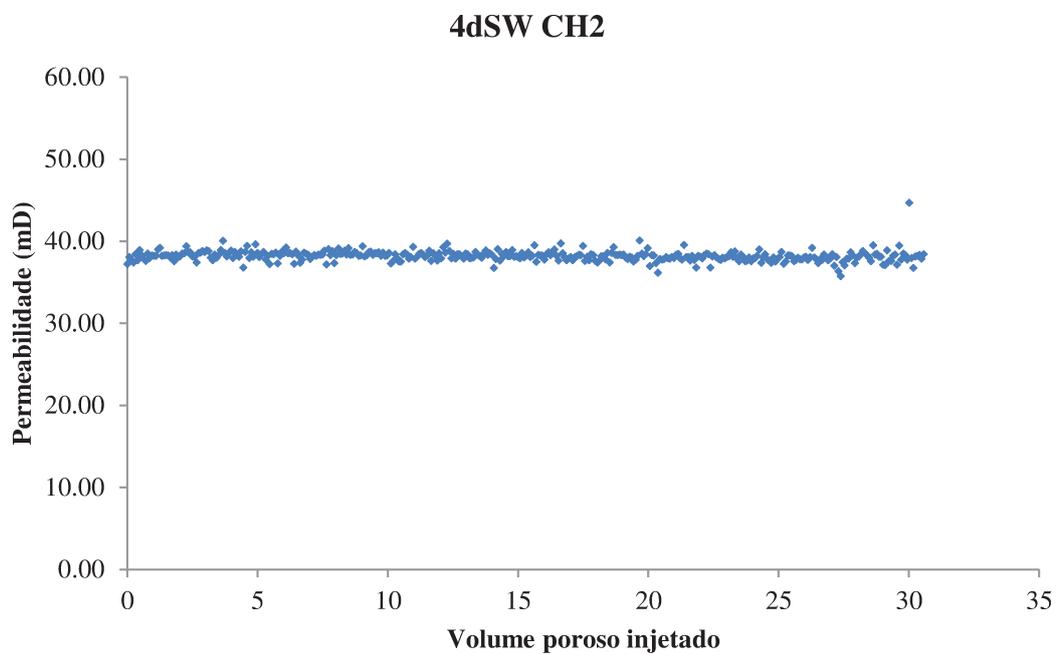


Figura 4-45: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 4 vezes (4dSW).

Ensaio 2.

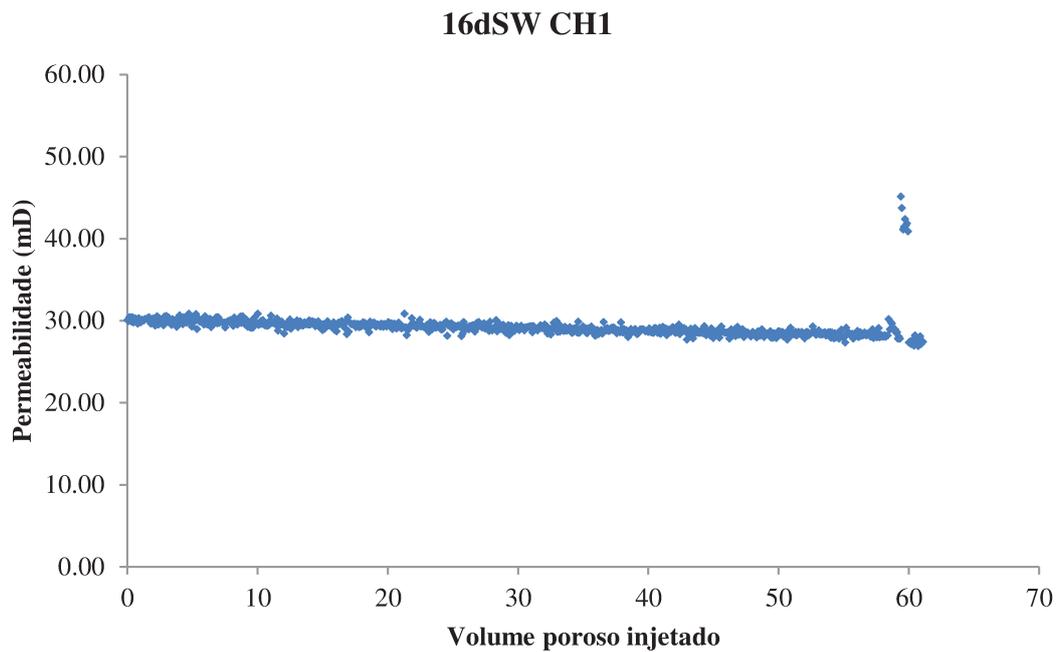


Figura 4-46: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 2.

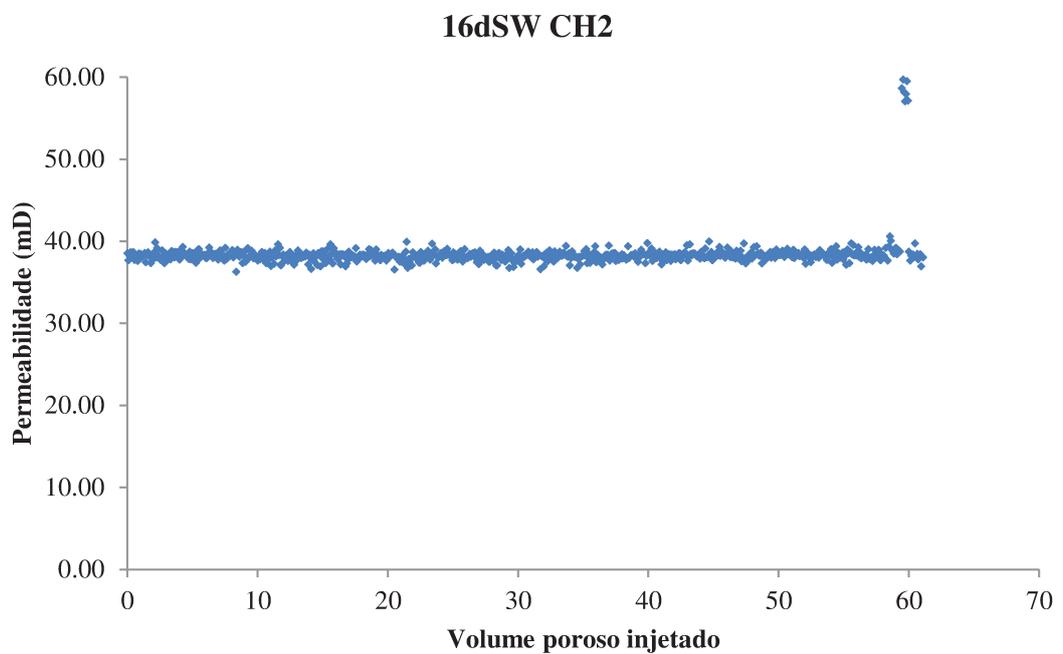


Figura 4-47: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 2.

Analisando o comportamento da permeabilidade ao longo do tempo para a primeira amostra, pode-se observar-se que sob o efeito da água 16dSW esta propriedade da rocha apresenta uma queda muito sutil nos valores de permeabilidade. Tais variações não superaram aproximadamente 3 mD, o que pode ser visto como uma sutil tendência decrescente de permeabilidade ao longo do experimento. Pode ter ocorrido o fenômeno de precipitação de minerais, como já explicado no Ensaio 1. Já para a amostra do *core holder* 2, os valores se mantiveram em torno de 37 mD, aproximadamente constante ao longo do teste.

A análise de cromatografia de íons foi feita com os efluentes coletados nos mesmos intervalos de tempo das medidas de tomografia, ou seja, a coleta de efluente segue a Tabela 4-6. Os gráficos apresentando as análises iônicas são mostrados nas figuras: de Figura 4-48 à Figura 4-51. As figuras mencionadas apresentam os resultados das análises de cromatografia iônica dos efluentes coletados ao longo das injeções das quatro águas. São mostrados para cada água a concentração inicial dos íons (linha base, tracejada) e as concentrações dos íons nos efluentes coletados pontualmente em cada tempo de injeção (pontos dispersos para cada íon em cada tempo). Os íons apresentados nos gráficos são íon cálcio e íon magnésio. Uma vez que os dois *core holders* são posicionados em série, a coleta de efluente é única para ambos e feita na saída do segundo *core holder*. Este efluente, portanto, percorreu ambas as amostras antes de ser coletado.

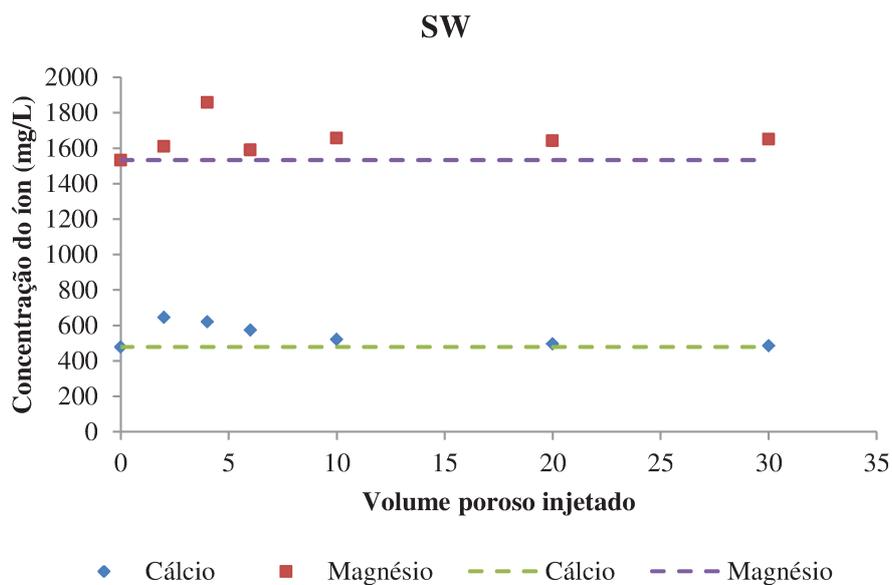


Figura 4-48: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar (SW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2.

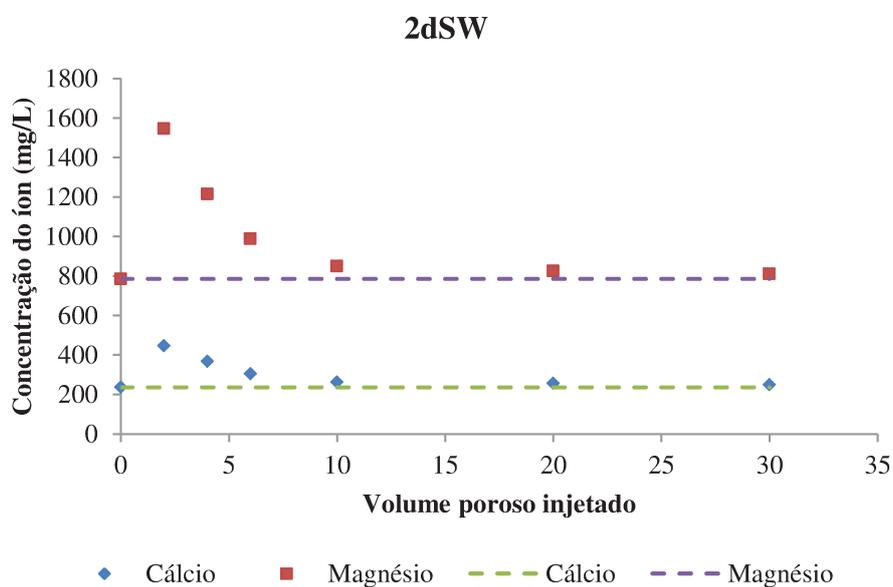


Figura 4-49: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 2 vezes (2dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2.

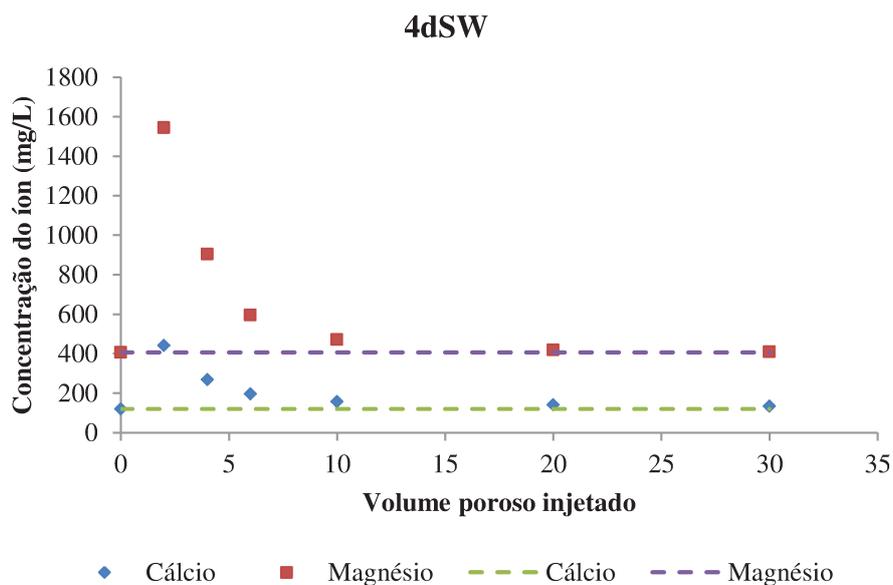


Figura 4-50: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 4 vezes (4dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2.

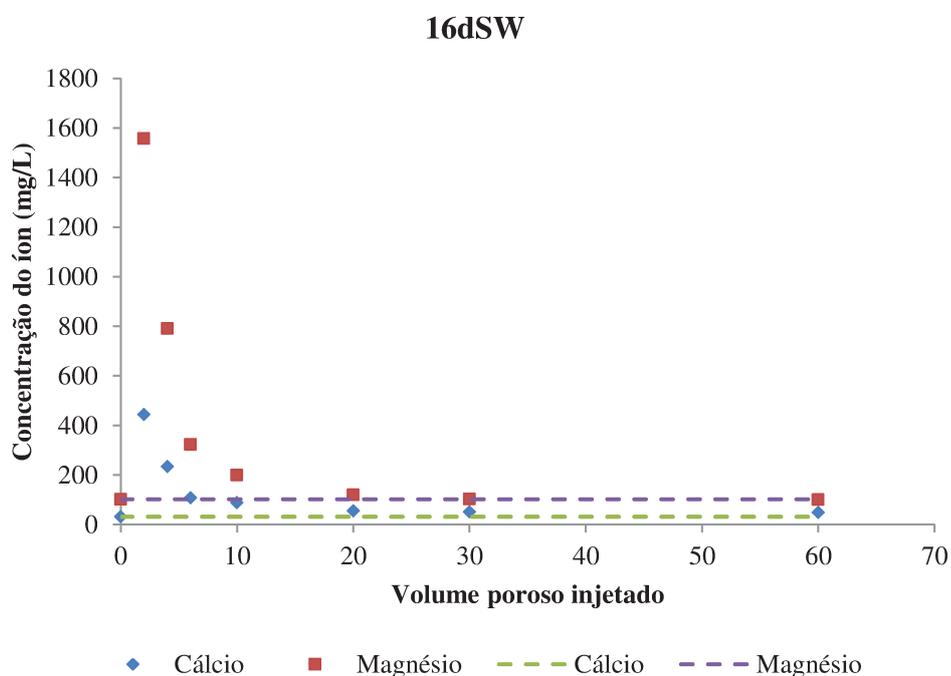


Figura 4-51: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 16 vezes (16dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 2.

O comportamento apresentado para a água SW nos permite dizer que provavelmente não houve alteração iônica se compararmos a água injetada e a água obtida na saída dos *core holders*. No entanto, não é possível afirmar se houve alterações nas concentrações iônicas da água ao longo do percurso do sistema. Ou seja, pode ter havido aumentos e/ou diminuições nas concentrações iônicas da água em determinados milímetros da rocha, devido a reações de dissolução e precipitação. Mas, ao final, essas reações têm seus efeitos na salinidade do fluido anulados, em grande medida pelo fato destes fenômenos acontecerem simultaneamente em diferentes regiões da amostra. Em termos práticos, uma região regida pela dissolução aumentaria a concentração do íon cálcio, por exemplo, mas a região subsequente pode ser regida pela precipitação e faria o efeito contrário, diminuindo a concentração do íon cálcio.

Os comportamentos observados para as águas 2dSW, 4dSW e 16dSW são semelhantes, porém em intensidades diferentes. As concentrações dos íons de interesse seguem a tendência de se aproximarem dos valores iniciais (*base line*) após algum tempo de injeção. Para as águas 2dSW e 4dSW esse valor é alcançado após aproximadamente 10 VP injetados. Já para a 16dSW, o valor é alcançado após aproximadamente 20 VP injetados. A partir de todas as análises feitas, pode-se afirmar que possivelmente as primeiras coletas de efluentes sofreram influência da composição da água do mar SW injetada entre duas águas do mar diluídas. A saturação inicial com SW proposta ao se injetar a água do mar antes de cada injeção de água diluída pode estar influenciando estes dados, uma vez que esta água de saturação requer alguns volumes porosos para ser totalmente removida do meio poroso da rocha. Em adição, quanto mais diluída é a água injetada, maior é a sensibilidade nas análises cromatográficas e maior é o tempo para equilíbrio da água de saturação e a água de injeção. Desta forma, se faz coerente a água injetada 16dSW apresentar maior tempo, em VP injetados, para total eliminação da água de saturação SW e maior *range* entre a concentração do primeiro efluente coletado e a linha base.

O comportamento obtido para a análise da concentração dos íons magnésio e cálcio foram semelhantes ao discutido para os gráficos obtidos no Ensaio 1. Esperava-se um comportamento similar uma vez que o Ensaio 2 foi realizado com o intuito de confirmar as análises constatadas no Ensaio 1.

#### 4.4 Experimento 3 em regime de dissolução dinâmico

O terceiro experimento em regime de dissolução dinâmico consistiu na injeção de água do mar 16 vezes diluída (16dSW) e utilizando o mesmo par de amostras CH1 e CH2. Esta injeção foi realizada após a última injeção de água do mar (SW) do experimento 2 e, apenas esta etapa, totalizou 89 horas. As condições operacionais do teste estão indicadas na Tabela 4-7.

Tabela 4-7: Condições operacionais do experimento em regime de dissolução dinâmico 3

Pressão de <i>overburden</i>	9200 psi
Pressão de injeção	8200 psi
Pressão efetiva	1000 psi
Temperatura	65 °C
Vazão de injeção	0,1 cc/min

As tomografias foram feitas em tempos pré-determinados, os quais são indicados por meio de volumes porosos injetados (VPI). O total destas medidas e seus respectivos volumes porosos de coleta estão apresentados na Tabela 4-8.

Tabela 4-8: Sequência das águas injetadas no experimento dinâmico 3 e seus respectivos valores de VPI total, VPI referente à realização de tomografia e coleta de efluente e volume de fluido injetado

Sequência de injeção	VP total injetado	VPs no qual se fez análises de tomografia e cromatografia	Volume de salmoura injetado (mL)
SW	15	2, 15	101,3
16dSW	60	2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 50, 60	405,0
SW	4	2, 4	27,0

As mesmas análises petrofísicas foram feitas, ou seja, porosidade através das imagens de tomografia computadorizada e permeabilidade como resultado da queda de pressão aferida pelos transdutores. A análise de cromatografia de íons foi feita com os efluentes coletados nos mesmos intervalos de tempo das medidas de tomografia.

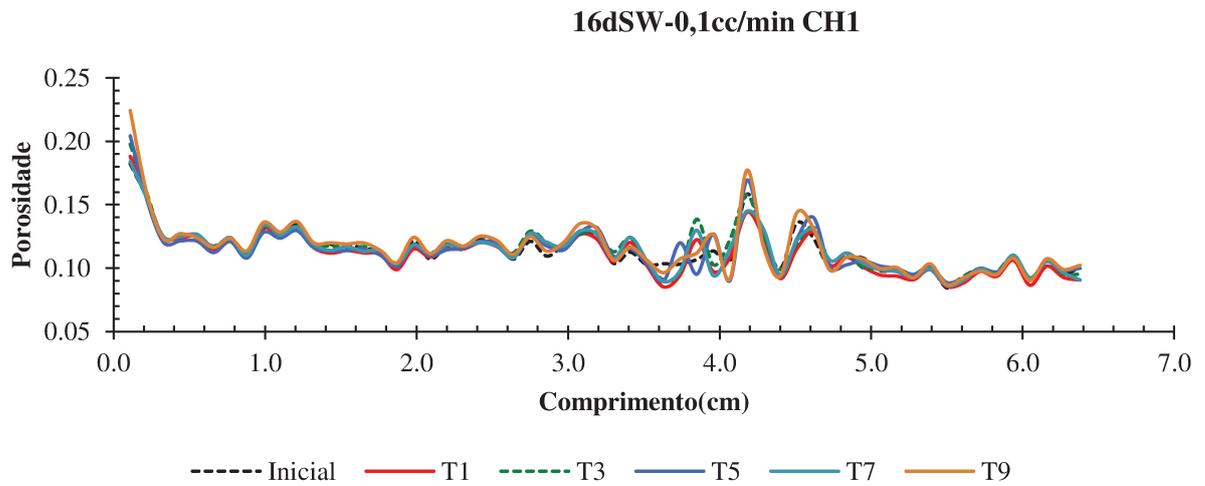


Figura 4-52: Perfil de porosidade da amostra CH1 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T11(50VPI). Ensaio 3

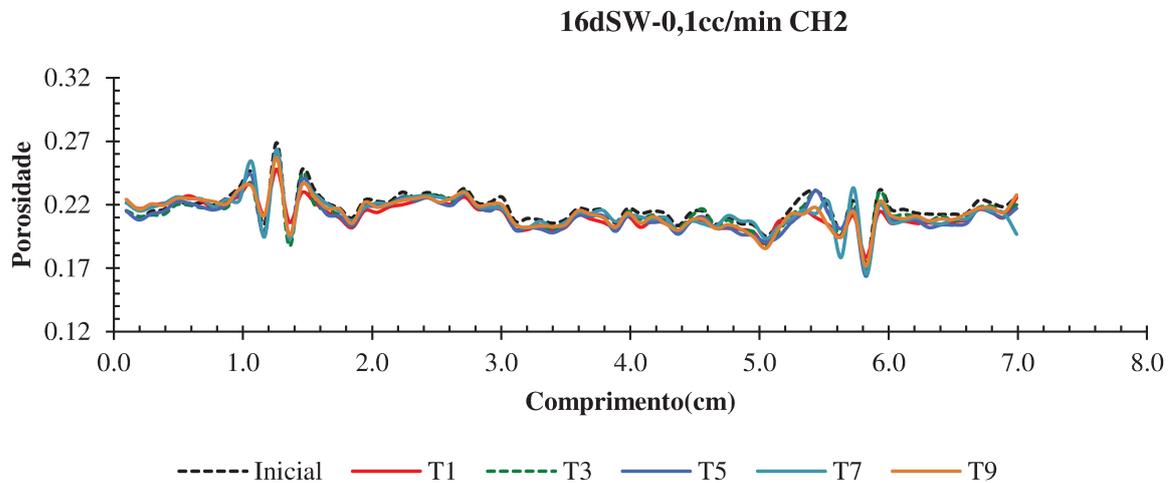


Figura 4-53: Perfil de porosidade da amostra CH2 sob a influência da injeção da água do mar 16 vezes diluída (16dSW) para diferentes volumes porosos injetados (VPI), onde T0(0VPI), T5(10VPI), T9(30VPI) e T11(50VPI). Ensaio 3

Para a amostra do CH1 nota-se que nos primeiros milímetros da amostra, ocorreu um aumento na porosidade que foi de 18% à aproximadamente 23% ao final do

ensaio. Ainda, é possível observar a presença de heterogeneidade mineralógica e heterogeneidade da porosidade, uma vez que o perfil de porosidade em diferentes tempos avaliados não apresentou uma mesma tendência. Para a segunda amostra (CH2) observa-se nos primeiros milímetros iniciais do comprimento da rocha a presença das reações de dissolução e a partir de aproximadamente 0,8 cm até o final da amostra, nota-se a presença das reações de precipitação dominante. Ainda, o mesmo comportamento observado para a primeira amostra foi observado para a segunda também, não houve uma mesma tendência de comportamento principalmente nos últimos centímetros da amostra.

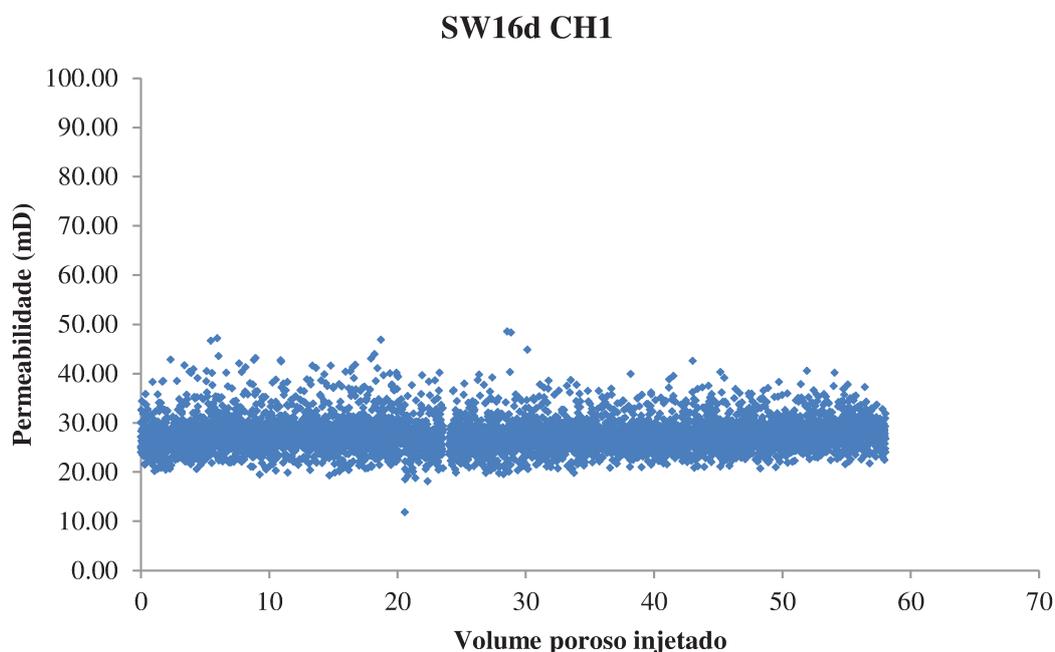


Figura 4-54: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 1 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 3.

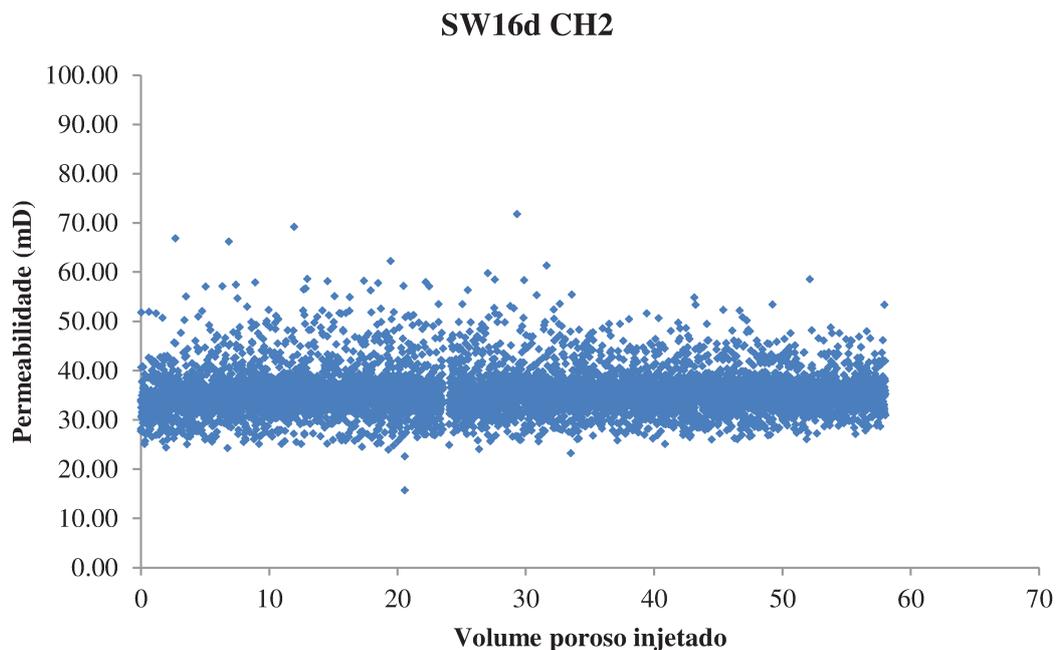


Figura 4-55: Perfil de permeabilidade da amostra (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o *core holder* 2 sob a injeção da água do mar diluída 16 vezes (16dSW). Ensaio 3.

A partir dos perfis de permeabilidade acima, é possível notar que não houve variação significativa em relação aos valores de permeabilidade ao longo do teste utilizando-se a vazão de 0,1 cc/min. A primeira amostra (*core holder* 1) e a segunda amostra apresentaram um valor aproximado de 25 mD e 37 mD, respectivamente ao longo de todo o ensaio experimental.

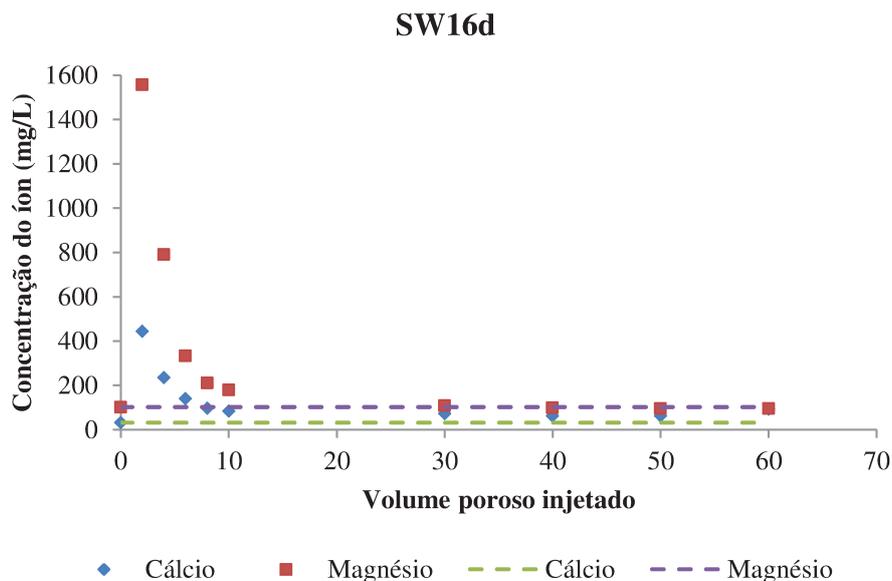


Figura 4-56: Resultado de cromatografia iônica dos efluentes coletados: concentração do íon (ordenada) ao longo do tempo, em volumes porosos injetados, (abscissa) para o experimento com injeção de água do mar diluída 16 vezes (16dSW). A linha tracejada corresponde à *base line*, sendo esta o valor de referência da água injetada. Ensaio 3.

A partir da análise da concentração do efluente considerando uma vazão baixa de injeção de 0,1 ml/min, é possível verificar que a concentração dos íons magnésio apresentou um valor constante após a injeção de aproximadamente 20 VPI e se manteve até a injeção de 60 VPI chegando ao valor da concentração inicial de íons magnésio da água de injeção. Assim, é possível observar que possivelmente não houve variação significativa na concentração dos íons magnésio ao longo do percurso da água SW16d em todo o ensaio experimental, levando em conta que o efluente coletado até 10 VPI ainda é rico na concentração de íons magnésio presente na água do mar (água de saturação da amostra). Por sua vez, a concentração dos íons cálcio em aproximadamente 20 VPI apresenta um valor ao redor de 70 mg/l e a partir de 30 VPI até 50VPI, nota-se que houve uma estabilização no valor da concentração ao redor de 60 mg/l. Ao se comparar com o valor da concentração inicial do íon cálcio que era de aproximadamente 30 mg/l, percebe-se que houve uma produção de aproximadamente o dobro do valor da concentração inicial deste íon. Ainda, nota-se que para 60 VPI o valor se elevou ainda mais, chegando a atingir um valor de aproximadamente 90 mg/l de concentração de íon cálcio. Provavelmente, isso é um indicativo de que houve

dissolução do mineral calcita presente na rocha e o aumento da concentração do íon cálcio do efluente pode ser atribuído ao fenômeno de dissolução nas condições operacionais utilizadas neste ensaio. Assim, a uma vazão baixa de 0,1 ml/min foi possível notar a predominância da dissolução para o caso estudado (condições de reservatório e água de injeção de 16dSW).

## 5. CONCLUSÕES

Para os ensaios em regime estático, a proposta de desenvolvimento de um aparato experimental e uma metodologia a fim de evitar a despressurização e resfriamento do efluente durante sua drenagem foi alcançada com sucesso. A manutenção de temperatura e pressão foi completamente satisfatória durante todo o processo de reação e retirada do efluente. A retirada do efluente da reação rocha-salmoura utilizando nitrogênio às condições de reservatório mostrou-se eficiente uma vez que não foi observado o fenômeno de precipitação de íons já dissolvidos após o tempo de reação, já que não houve incremento na massa das rochas. As análises de cromatografia iônica nos permitem concluir que provavelmente houve dissolução do mineral calcita e precipitação da dolomita. Os gráficos de comportamento de massa seca, porosidade e permeabilidade permitem concluir que há ocorrência de ambos os fenômenos, precipitação e dissolução, para todas as concentrações de salmouras. Em adição, as oscilações dos valores destes parâmetros, pequenos aumentos e pequenas reduções, indicam que não há prevalência do efeito gerado por um fenômeno sobre o efeito gerado pelo outro. A mineralogia média das rochas aponta proporções praticamente equivalentes de calcita e dolomita na composição mineralógica das amostras. Como revisado anteriormente, Min et al. (2016) encontraram em seu estudo que a presença de minerais não dissolvidos promove um comportamento de dissolução heterogêneo naquele local. Esse comportamento não é observado quando a rocha é composta de minerais com mesma reatividade, segundo estudos de autores precedentes. Tendo isso em vista, pode-se concluir que a composição mineralógica das amostras influenciou nas baixas taxas de dissolução observadas. Em adição, a composição quase semelhante de calcita e dolomita também provocou uma competição entre os fenômenos de dissolução e precipitação no método de quantificação dos mesmos, o qual foi observado através do comportamento das propriedades petrofísicas que apontaram uma variação não significativa para os valores encontrados nos diferentes ciclos.

Nos ensaios 1 e 2 (regime dinâmico) conclui-se que a partir dos perfis de porosidade observados nas amostras do CH1 e CH2, há um indicativo de que as águas que promoveram maior efeito de dissolução foram as águas SW e 2dSW levando em conta a mineralogia presente nas amostras avaliadas. É importante ressaltar que a água mais reativa foi a 2dSW. A análise do comportamento da permeabilidade das amostras

(CH1 e CH2) ao longo do tempo (ou de volume porosos injetados) indicaram comportamento aproximadamente semelhante com uma tendência decrescente. Somente para o comportamento da amostra do CH1 ao se injetar a água de 16dSW notou-se uma diminuição mais acentuada ao se comparar aos outros cenários. Por fim, pode ser concluído a partir do ensaio dinâmico 1 que a heterogeneidade mineralógica e a característica petrofísica de porosidade das amostras corroboram o comportamento de dissolução não previsível para este tipo de rocha e nas condições operacionais de trabalho. Nos perfis de concentração iônica dos efluentes, constatou-se que possivelmente há apenas dois fenômenos durante a interação deste sistema rocha-fluido: dissolução da calcita e precipitação da dolomita. O primeiro gera aumento de íons cálcio no efluente quando comparado à água inicial e o segundo gera redução do magnésio na mesma comparação. Pode-se dizer que provavelmente houve aumento e/ou diminuição nas concentrações iônicas da água em determinados milímetros da rocha, devido às reações de dissolução e precipitação. Mas, ao final, essas reações têm seus efeitos na salinidade do fluido anulados, em grande medida pelo fato destes fenômenos acontecerem simultaneamente em diferentes regiões da amostra. Em termos práticos, uma região regida pela dissolução aumentaria a concentração do íon cálcio, por exemplo, mas a região subsequente pode ser regida pela precipitação e faria o efeito contrário, diminuindo a concentração do íon cálcio.

Para o ensaio 2, que foi uma replicata do ensaio 1, observou-se que para a amostra do CH1, a interação rocha-fluido mostrou que a água que promoveu maior interação com o meio poroso foi a 2dSW ao longo do ensaio. Para a segunda amostra (CH2), a interação Rocha- 2dSW mostrou uma dissolução ao longo de toda a amostra. A partir destas constatações, é possível dizer que o fluido que promoveu maiores efeitos de dissolução no meio poroso foi a água 2dSW. O ensaio 2 mostrou as mesmas conclusões principais estabelecidas no ensaio 1, o que corrobora para as discussões e análises dos resultados mostrando repetibilidade e reprodutibilidade deste tipo de ensaio.

Para o ensaio 3, cujas condições operacionais se diferem do 1 e 2 quanto à vazão de injeção, o fluido injetado foi somente a água de menor salinidade total, a água 16dSW. Pode-se concluir a partir dos resultados obtidos no Ensaio 3 que não houve alteração significativa no perfil de permeabilidade. Em termos de perfil de porosidade, o ensaio experimental 3 (0,1 ml/min e fluido de injeção 16dSW) mostrou o efeito de dissolução nos primeiros milímetros de ambas as amostras (CH1 e CH2) e ainda para as

condições utilizadas nesse ensaio foi possível notar a influência da heterogeneidade mineralógica e heterogeneidade referente à porosidade das amostras. Os dados de cromatografia iônica apontaram um indicativo do aumento da concentração do íon cálcio no efluente que pode ser atribuído ao fenômeno de dissolução nas condições operacionais utilizadas neste ensaio. Assim, a uma vazão baixa de 0,1 ml/min foi possível notar a predominância da dissolução para o caso estudado (condições de reservatório e água de injeção de 16dSW).

Os resultados deste trabalho apresentam efeito de aumento do volume poroso mais acentuado para a água do mar 2 vezes diluída. Como consequência desta mudança na propriedade petrofísica da rocha, pode-se afirmar que possivelmente haverá melhora no fator de recuperação se injetado tal água no reservatório em estudo. Um aumento no volume poroso promove uma melhora de escoamento de óleo e também a retirada de óleo residual presente em espaçosos porosos isolados ou com gargantas de poro menores. Desta forma, a principal contribuição deste trabalho se dá pela corroboração da viabilidade técnica da injeção de água de baixa salinidade em reservatórios carbonáticos como método de recuperação melhorada de óleo, visando o mecanismo de dissolução que embasa essa técnica.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Shalabi, E. W., Sepehrnoori, K., A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks, In *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 139, Pages 137-161, ISSN 0920-4105; 2016.
- Altahir, M., Yu, M., Hussain, F., Low Salinity Water flooding in carbonate rocks – dissolution effect, *International Symposium of the Society of Core Analyst*, Vienna, Austria, 2017.
- Austad T, RezaeiDoust A, Puntervold T. Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs. In: *SPE improved oil recovery symposium*. Society of Petroleum Engineers; 2010.
- Austad, T., Shariatpanahi, S. F., Strand, S. et al., Conditions for a Low-Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) Effect in Carbonate Oil Reservoirs. *Energy and Fuels* 26 (1), PP. 569–575; 2012.
- Awolayo, A., Sarma, H., and AlSumaiti, A. M.. A Laboratory Study of Ionic Effect of Smart Water for Enhancing Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. Paper SPE 169662, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman. 2014
- Ayirala, S.C., and Yousef, A.A., Injection Water Chemistry Requirement Guidelines for IRO/EOR. Paper SPE 169048, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, USA; 2014
- Bagci, S., Kok, M.V., Turksoy, U.. Effect of brine composition on oil recovery by waterflooding, *J. Pet. Sci. Technol.*, 19 (3–4), pp. 359-372; 2001.
- Brady, P. V. and Krumhansl, J. L., A Surface Complexation Model of Oil-Brine-Sandstone Interfaces at 100°C: Low Salinity Waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 81, pp. 171-176; 2012.
- Brady, P. V., Krumhansl, J. L. and Mariner, P. E., Surface Complexation Modeling for Improved Oil Recovery. Paper presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium Tulsa, Oklahoma, USA, 2012.
- Brady, P. V., Morrow, N. R., Fogden, A., Deniz, V. and Loahardjo, N., Electrostatics and the Low Salinity Effect in Sandstone Reservoirs. *Energy & Fuels* 29 (2), pp. 666-677; 2015.

- Buckley J, Morrow N. Characterization of crude oil wetting behavior by adhesion tests. In: SPE/DOE enhanced oil recovery symposium. Society of Petroleum Engineers; 1990.
- CASTRO, D.M., VIDAL VARGAS, J.A., KOROISHI, E.T., LAMAS, L. F. Alteração da porosidade de amostras carbonáticas pela injeção de água enriquecida com CO<sub>2</sub>. 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE CO<sub>2</sub>.
- Chandrasekhar, S., and Mohanty, K.K., Wettability Alteration with Brine Composition in High Temperature Carbonate Reservoirs. Paper SPE 166280, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA. 2013.
- Evje, S., Hiorth, A., Madland, M.V., Korsnes, R.I.. A mathematical model relevant for weakening of chalk reservoirs due to chemical reactions, *Netw. Heterog. Media*, 4 (4), pp. 755-788; 2009
- Fjelde, I., Low Salinity Water Flooding Experimental Experience and Challenges Forc RP Work Shop: Low Salinity Water Flooding, the Importance of Salt Content in Injection Water, Stavanger, Norway, 2008.
- Gupta, R., Smith, G.G., Hu, L., Willingham, T., Cascio, M.L., Shyeh, J.J., and Harris, C. R., Enhanced Waterflood for Middle East Carbonates Cores – Impact of Injection Water Composition. Paper SPE 142668, SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 2011.
- Hiorth, A., Cathles, L.M., Madland, M.V., Impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability, *Transp. Porous Media*, 85 (1), pp. 1-21; 2010.
- Hognesen, E.J., Strand, S., and Austad, T., Waterflooding of Preferential Oil-Wet Carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition. Paper SPE 94166, SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference, Madrid, Spain, 2005.
- Jadhunandan, P., Effects of brine composition, crude oil and aging conditions on wettability and oil recovery. Ph.D dissertation. New Mexico Institute of Mining and Technology. USA. 1990.
- Jadhunandan, P., Morrow, N.R., Effect of wettability on waterflood recovery for crude oil/brine/rock systems. *SPE Reserv. Eng.* 10 (1), 1995; 40–46.
- Kim, C., Lee, J., Experimental study on the variation of relative permeability due to clay minerals in low salinity water-flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 151 pp. 292–304; 2017.

- Lager A, Webb K, Black C. Impact of brine chemistry on oil recovery. In: IOR 2007-14th European symposium on improved oil recovery; 2007.
- Lashgari, H.R., Xu, Y., Sepehrnoori, K., Modeling dynamic wettability alteration effect based on contact angle. In: Proceedings of SPE Improved Oil Recovery Conference, Tulsa, Oklahoma, USA. 2016.
- Lichaa, P.M., Alpustun, H., Abdul, J.H., Nofal, W.A., Fuseni, A.B. Wettability Evaluation of a Carbonate Reservoir Rock. Proc. Advances in Core Evaluation III Reservoir Management, European Core Analysis Symposium, p.327; 1993
- McGuire P, Chatham J, Paskvan F, Sommer D, Carini F. Low salinity oil recovery: an exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope. In: SPE western regional meeting. Society of Petroleum Engineers; 2005.
- McMillan, M.D., Rahnema, H., Romiluy, J., Kitty, F. J., Effect of exposure time and crude oil composition on low-salinity water flooding, Fuel 185 pp. 263–272; 2016.
- MIN, T. et al. Changes in porosity, permeability and surface area during rock dissolution: Effects of mineralogical heterogeneity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 103, p. 900–913, 2016.
- Morrow NR, Tang G-Q, Valat M, Xie X. Prospects of improved oil recovery related to wettability and brine composition. J Petrol Sci Eng 1998; 267–76.
- Nasralla RA, Bataweel MA, Nasr-El-Din HA. Investigation of wettability alteration by low salinity water. In: Offshore Europe. Society of Petroleum Engineers; 2011.
- NUNEZ, R. **Investigation of dissolution effects on dolomite porous media under carbonated water injection = Investigação dos efeitos da dissolução no meio poroso da dolomita durante a injeção de água carbonatada**. Dissertação. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade de Campinas, 2017.
- NUÑEZ, R. B. et al. Effects of Calibrated Water into Carbonate Dissolution. **OTC Brasil**, 2017.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Mielczarski, J.A., Surface speciation of dolomite and calcite in aqueous solutions, *Encycl. Surf. Colloid Sci.*, 4, pp. 5081-5095; 2002.
- Pokrovsky, O. and Schott, J., Surface Chemistry and Dissolution Kinetics of Divalent Metal Carbonates. *Environmental science & technology* 36 (3), pp. 426-432; 2002.

- Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J. A., Barres, O. and Schott, J., Surface Speciation Models of Calcite and Dolomite/Aqueous Solution Interfaces and Their Spectroscopic Evaluation. *Langmuir* 16 (6), pp. 2677-2688; 2000.
- Pu H, Xie X, Yin P, Morrow NR. Low-salinity waterflooding and mineral dissolution. In: SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers; 2010
- Punternold, T., Strand, S., Austad, T., Waterflooding of carbonate reservoirs: effects of a model base and natural crude oil bases on chalk wettability, *Energy Fuels*, 21 (3), pp. 1606-1616; 2007.
- Qiao, C., Johns, R., & Li, L., Understanding the Chemical Mechanisms for Low Salinity Waterflooding. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/180138-MS; 2016.
- Rivet SM. Coreflooding oil displacements with low salinity brine; 2009.
- Strand, S., Standnes, D.C., Austad, T., Spontaneous imbibition of aqueous surfactant solution into neutral to oil wet carbonate cores: effects of brine salinity and composition, *Energy Fuels*, 17 (5), pp. 1133-1144; 2003.
- Strand, S., Punternold, T., Austad, T., Effect of temperature on enhanced oil recovery from mixed wet chalk cores by spontaneous imbibition and forced displacement using seawater *Energy Fuels*, 22 (5), pp. 3222-3225; 2008.
- Takamura, K., Chow, R.S., The electric properties of the bitumen/water interface Part II. Application of the ionizable surface group model, *Colloids Surfaces*, 15 (1), pp. 35-48; 1985
- Tang G, Morrow NR. Salinity, temperature, oil composition, and oil recovery by waterflooding. *SPE Reser Eng* 1997; 269–76.
- VIDAL VARGAS, J. A. V. **Determinação dos Parâmetros de Convecção-Dispersão-Transferência de Massa em Meio Poroso usando Tomografia Computadorizada**. Tese. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade de Campinas, 2015.
- Webb, K.J., Black, C.J.J., and Tjetland, G., A Laboratory Study Investigating Methods for Improving Oil Recovery in Carbonates. Paper SPE 10506, SPE International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar; 2005
- Yang, J., Dong, Z., Lin, M., The impact of brine composition and salinity on the wettability of sandstone. *Pet. Sci. Technol.* 33 (4), 2015; 430–436.

- Yildiz, H.O., Morrow, N.R., Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by water-flooding. *J. Pet. Sci. Eng.* 14 (3–4), 1996; 159–168.
- Yousef, A.A., Al-Saleh, S., Al-Kaabi, A., Al-Jawfi, M., Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs, *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 14 (5), pp. 578-593; 2011.
- Yutkin, Maxim & Y. Lee, John & Mishra, Himanshu & J. Radke, Clayton & Patzek, Tadeusz, Bulk and Surface Aqueous Speciation of Calcite: Implications for Low-Salinity Waterflooding of Carbonate Reservoirs. . 10.2118/182829-MS; 2016.
- Zahid, A., Shapiro, A., and Skauge, A., Experimental Studies of Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs: A Mew Promising Approach. Paper SPE 155625, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, 2012.
- Zhang, P., Tweheyo, M.T., Austad, T.; Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: the effect of calcium in the presence of sulfate, *Energy Fuels*, 20 (5), pp. 2056-2062; 2006
- Zhang P, Tweheyo MT, Austad T. Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: impact of the potential determining ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ . *Colloids Surf A*; pp. 199–208; 2007.
- Zhang Y, Xie X, Morrow NR. Waterflood performance by injection of brine with different salinity for reservoir cores. In: SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers; 2007.

# APÊNDICE A

## Laboratório de Quantificação Mineral – Difração de raios X Instituto de Geociências / UNICAMP

### Identificação e Quantificação dos minerais presentes nas amostras de rochas E1, E2, E3, E4

#### 1 – Interessada

Érika Koroishi – CEPETRO/UNICAMP

#### 2 Metodologia do Ensaio

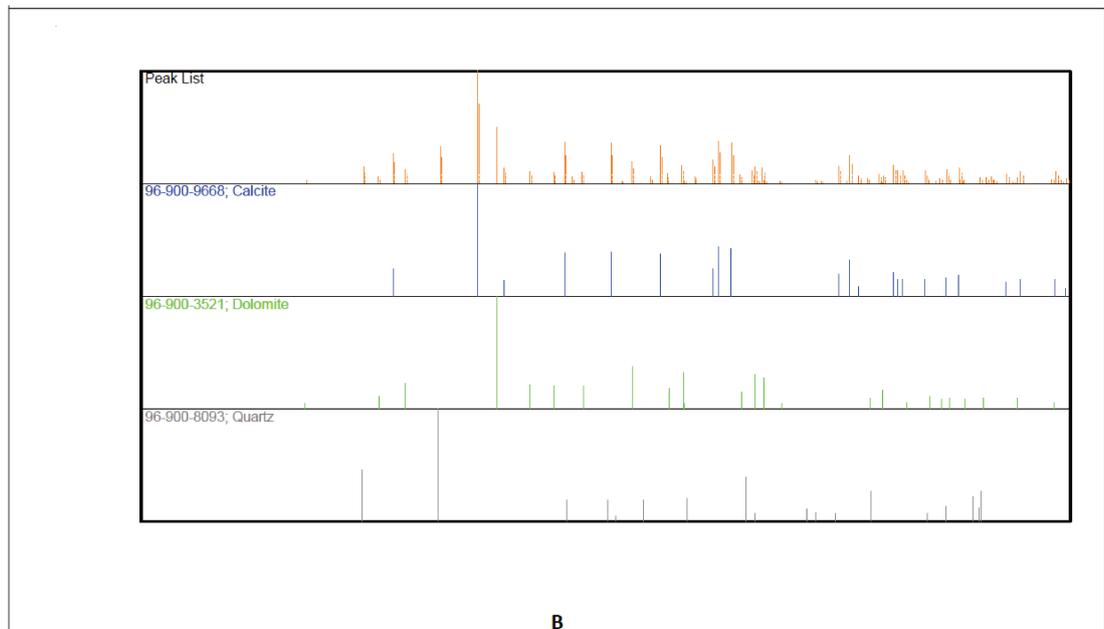
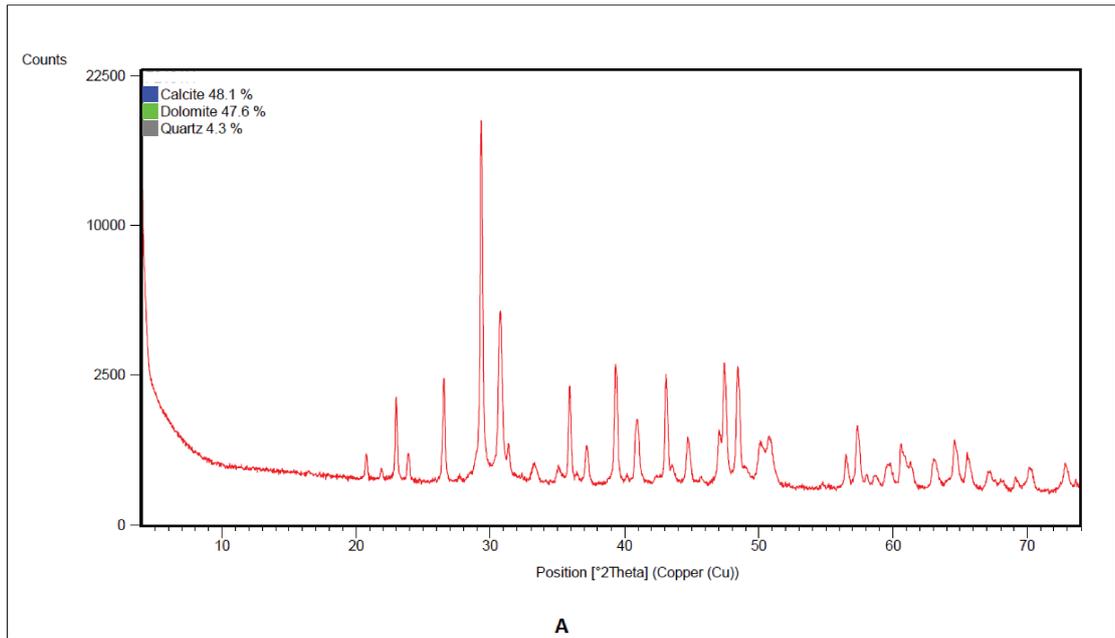
As amostras de rochas foram totalmente moídas para a determinação e quantificação dos minerais pelo Método do Pó Total.

O pó de cada amostra foi colocado no porta-amostra numa cavidade de 24mm de diâmetro por 2mm de profundidade. Os dados foram coletados num difratômetro D2-Phaser da Bruker, utilizando-se um tubo de Cu ( $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$ ), slit primário de 0,6mm, faca de 3mm, com corrente com 30 kV e 10 mA. O passo foi de  $0,02^\circ/\text{s}$  e a varredura  $2\Theta$  variando de  $4^\circ$  até  $74^\circ$ .

#### 3 Identificação e Quantificação dos Minerais

Nas amostras foram identificados e quantificados os seguintes minerais:

Mineral (%) / Amostra	E1	E2	E3	E4
Calcita	48,1	59,1	62,8	59,6
Dolomita	47,6	32,7	31	33,9
Quartzo	4,3	8,9	6,2	6,5



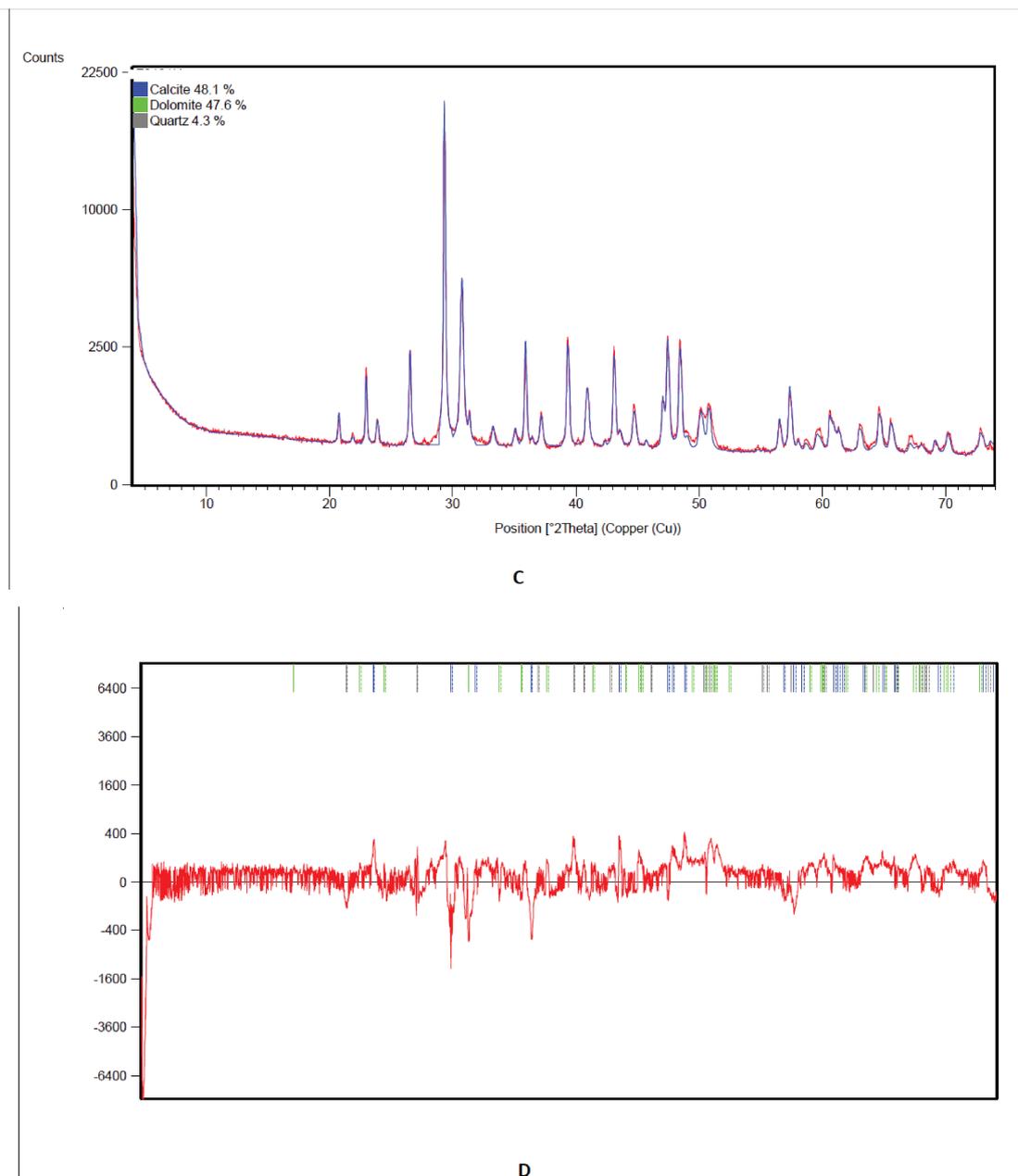
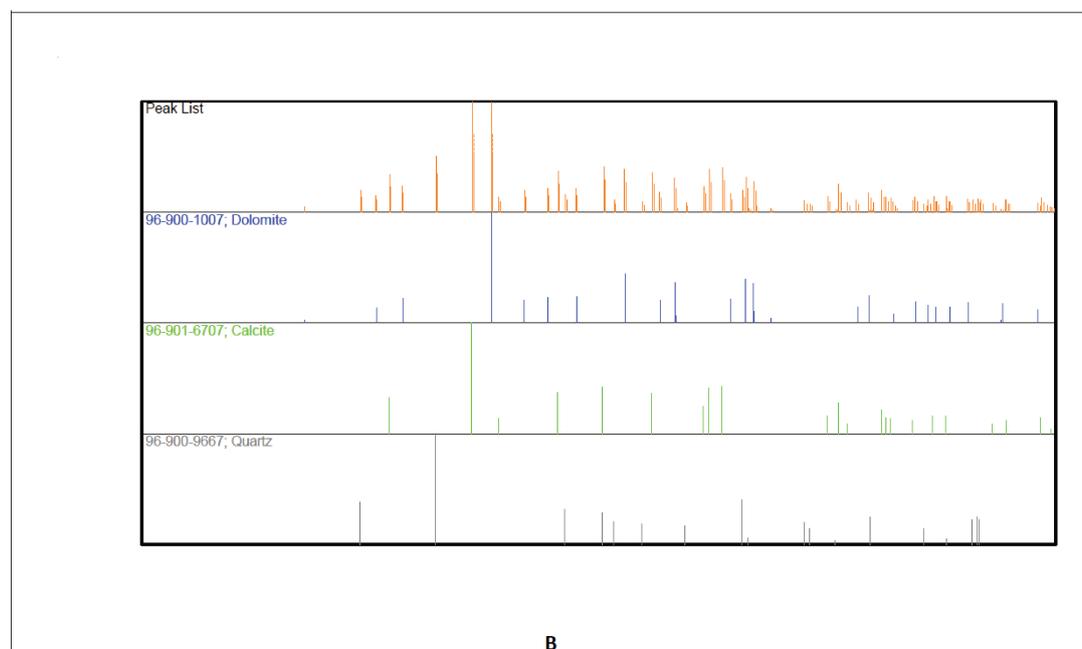
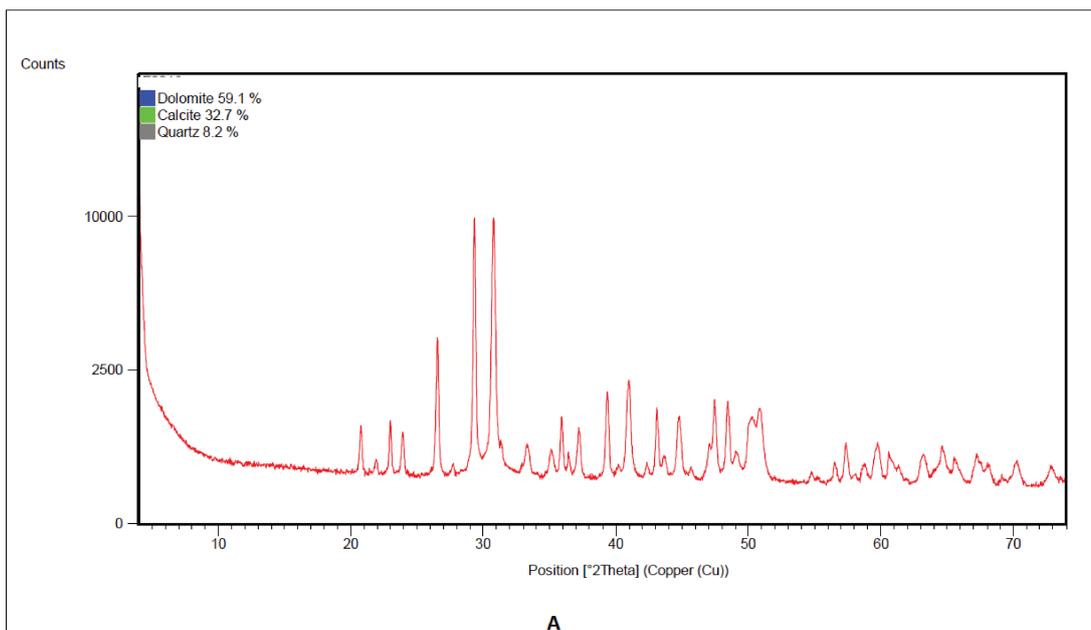


Figura 1: A – Difratoograma de raios X da amostra **E1**. B- Padrões de minerais identificados na amostra. C- Difratoograma de raios X obtido no difratômetro (vermelho) e o calculado pela Modelagem Rietveld (azul). D – Diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.



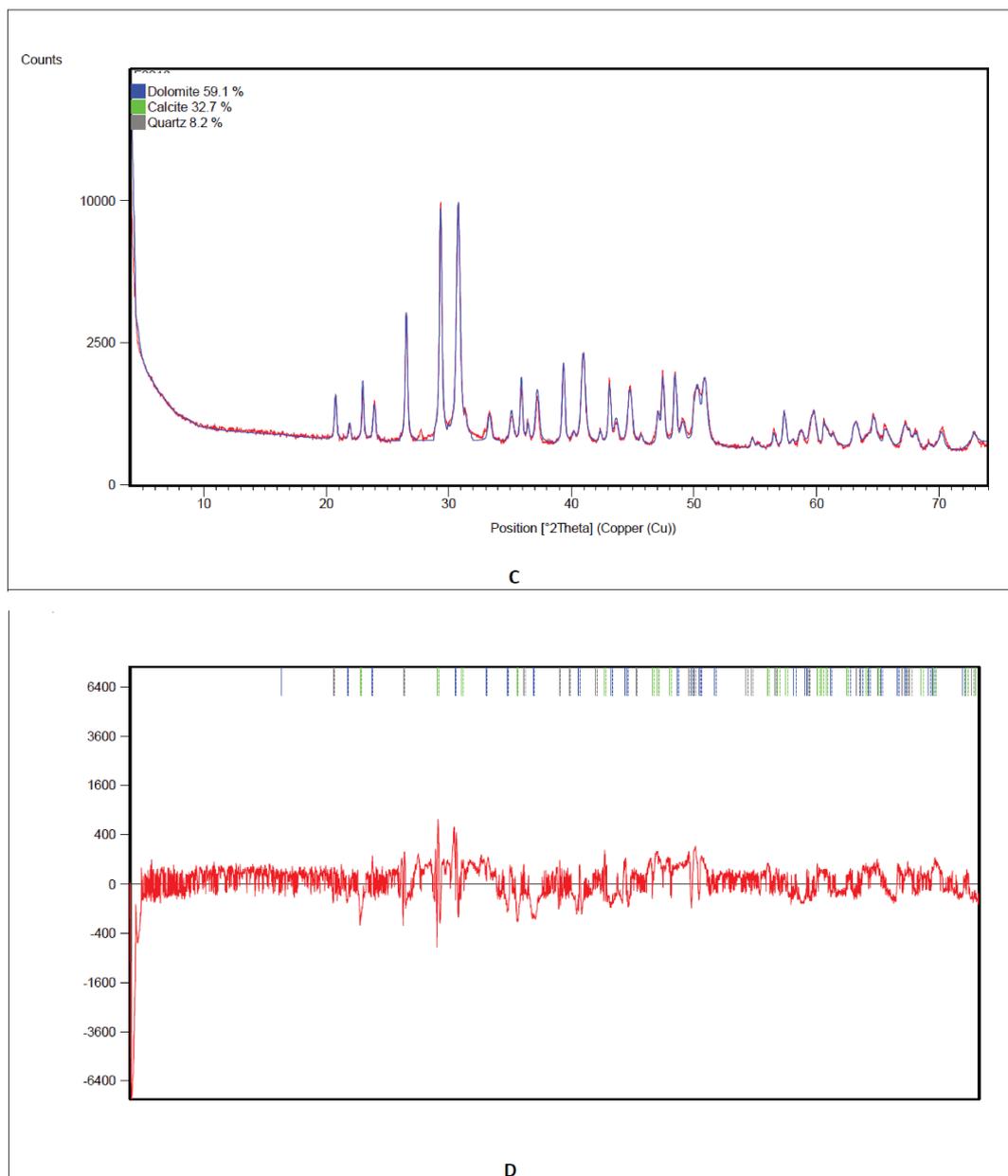
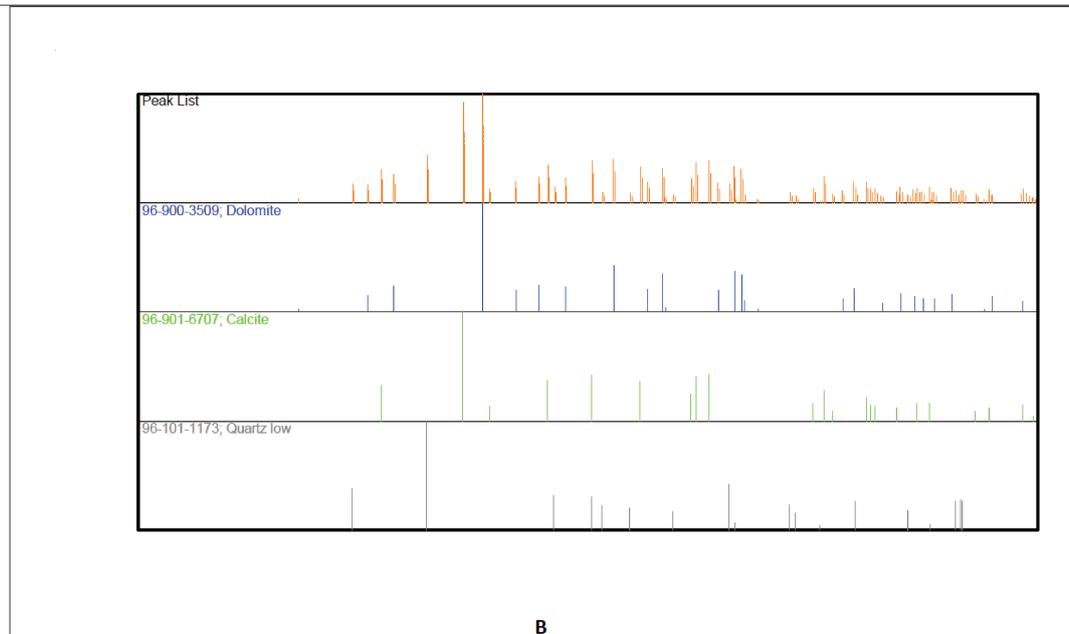
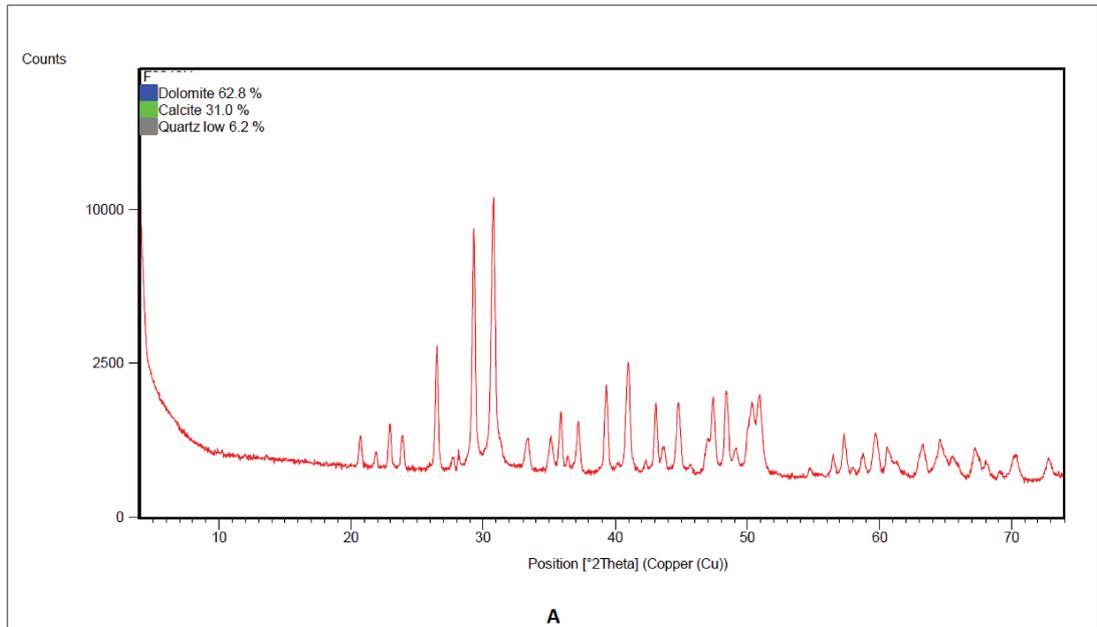


Figura 2: A – Difratoograma de raios X da amostra **E2**. B- Padrões de minerais identificados na amostra. C – Difratoograma de raios X obtido no difratômetro (vermelho) e o calculado pela Modelagem Rietveld (azul). D – Diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.



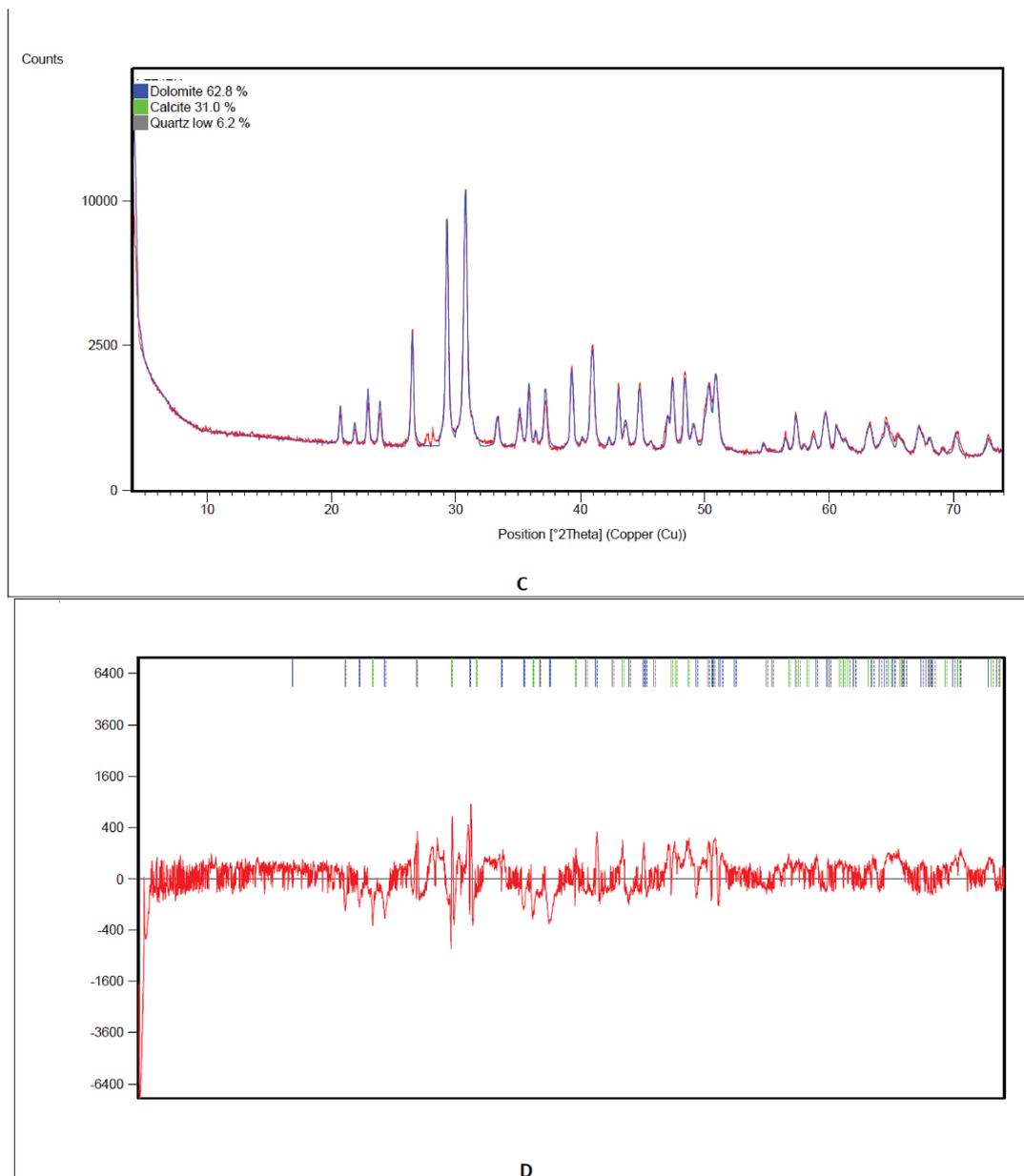
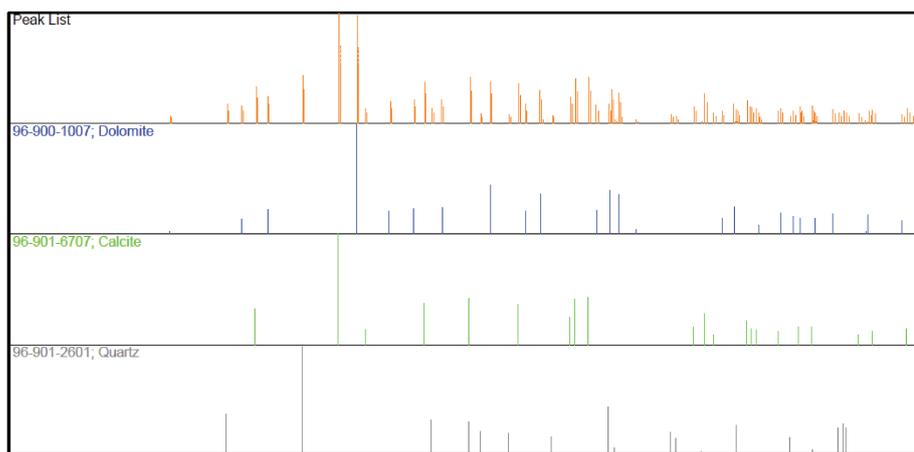
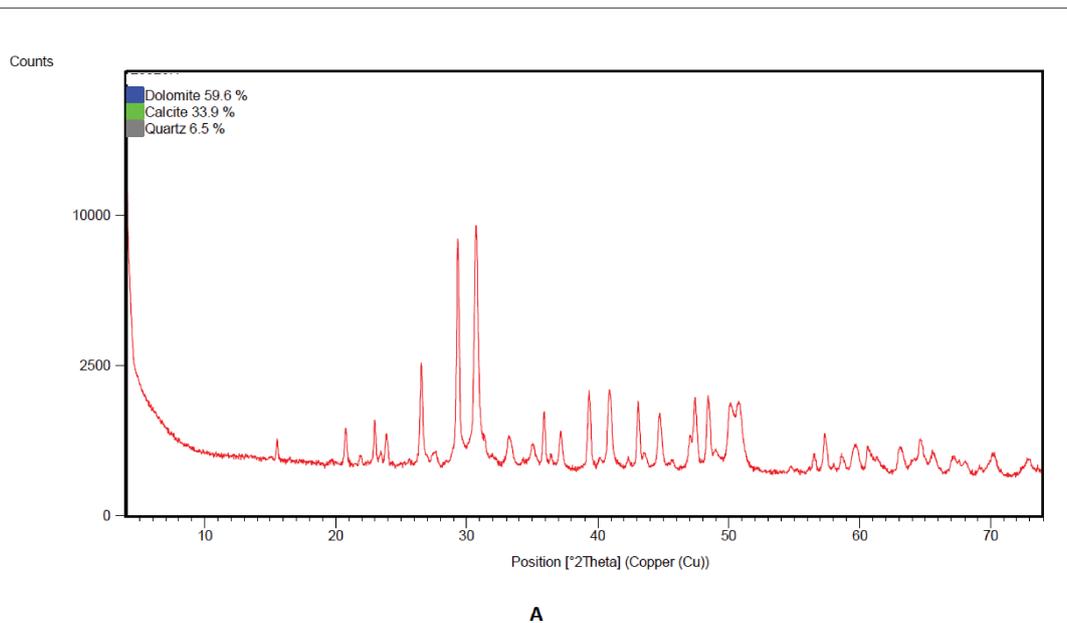


Figura 3: A – Difratoograma de raios X da amostra **E3**. B- Padrões de minerais identificados na amostra. C - Difratoograma de raios X obtido no difratômetro (vermelho) e o calculado pela Modelagem Rietveld (azul). D – Diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.



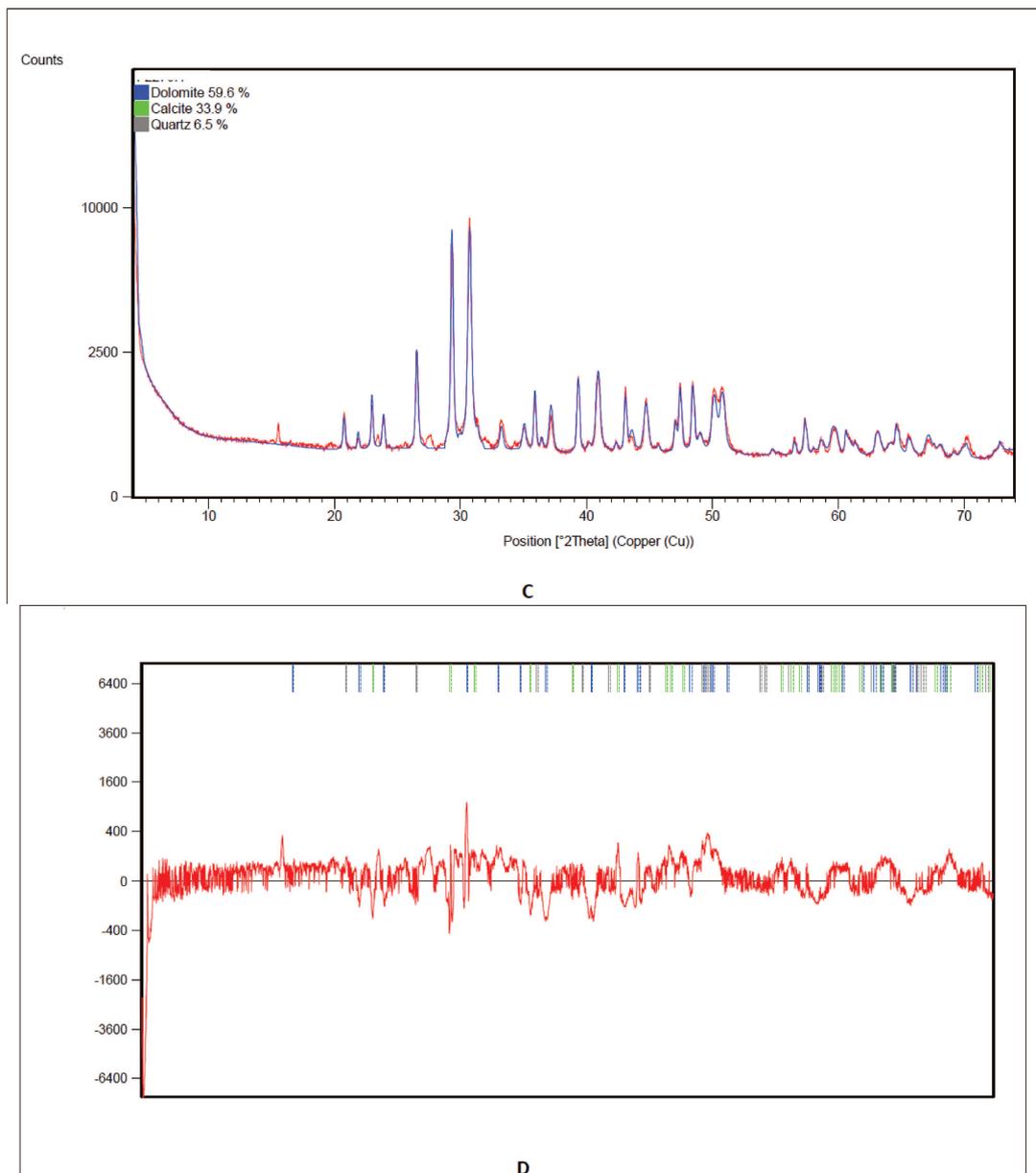


Figura 4: A – Difratoograma de raios X da amostra **E4**. B- Padrões de minerais identificados na amostra. C - Difratoograma de raios X obtido no difratômetro (vermelho) e o calculado pela Modelagem Rietveld (azul). D – Diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.

Campinas, 11 de junho de 2018

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

## **APÊNDICE B**

### **Treinamentos de Segurança em Laboratórios**

Os ensaios experimentais desenvolvidos ao longo deste trabalho foram executados em condições extremas de temperatura e pressão. A fim de garantir a segurança do aluno executor, do corpo técnico e da estrutura, os membros e alunos do Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (LMMR) são submetidos a treinamentos 1 vez por ano. Os treinamentos abrangem segurança em laboratório, boas práticas laboratoriais, contenção de danos, uso adequado de EPIs e temas relacionados. Seguem os certificados de participação nos cursos do aluno executor deste trabalho.



UNICAMP



DGRH

DIRETORIA GERAL DE RECURSOS HUMANOS - DGRH  
DIVISÃO DE SEGURANÇA DO TRABALHO - DSTT  
SEÇÃO DE SEGURANÇA DO TRABALHO - SST



# CERTIFICADO

Certificamos que **Tálisson Carvalho Borges** participou da palestra de Segurança do Trabalho "NOÇÕES DE SEGURANÇA DO TRABALHO EM LABORATÓRIO DE EXPERIMENTOS COM PETRÓLEO" no CEPETRO - Centro de Estudos de Petróleo da UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas.

Cidade Universitária "Zeferino Vaz", 04 de julho de 2017

José Antonio Gomes  
Téc.º em Segurança do Trabalho  
Seção de Segurança do Trabalho  
UNICAMP

João Lourenço Batistuzzo Bertim  
Eng.º de Segurança do Trabalho  
Dir. da Divisão de Segurança do Trabalho  
UNICAMP

Denis José Schiozer  
Professor Doutor  
Dir. do Centro de Estudos de Petróleo  
UNICAMP



UNICAMP



DGRH

DIRETORIA GERAL DE RECURSOS HUMANOS - DGRH  
DIVISÃO DE SEGURANÇA DO TRABALHO - DSTr  
SEÇÃO DE SEGURANÇA DO TRABALHO - SST



# CERTIFICADO

Certificamos que **Tálisson Carvalho** participou da palestra de Segurança do Trabalho "NOÇÕES DE SEGURANÇA DO TRABALHO EM LABORATÓRIO DE EXPERIMENTOS COM PETRÓLEO" para o CEPETRO - Centro de Estudos de Petróleo da UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas.

Cidade Universitária "Zeferino Vaz", 09 de maio de 2018.

José Antonio Gomes  
Téc.n.º em Segurança do Trabalho  
Seção de Segurança do Trabalho  
UNICAMP

João Lourenço Batistuzzo Bertim  
Eng.º de Segurança do Trabalho  
Dir. da Divisão de Segurança do Trabalho  
UNICAMP

Denis José Schiozer  
Professor Doutor  
Dir. do Centro de Estudos de Petróleo  
UNICAMP