Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Dissertação de Mestrado

Recuperação secundária de petróleo com injeção de água do mar: efeitos da interação rocha-fluido

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Fevereiro de 2016

Aline Machado de Azevedo Novaes

RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DE PETRÓLEO COM INJEÇÃO DE ÁGUA DO MAR: EFEITOS DA INTERAÇÃO ROCHA FLUIDO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Ricardo Pires Peçanha, Ph. D.

Rio de Janeiro
2016

Novaes, Aline Machado de Azevedo.

Recuperação secundária de petróleo com injeção de água do mar: efeitos da interação rocha fluido/ Aline Machado de Azevedo Novaes – 2016 121 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores:Mônica Antunes Pereira da Silva e Ricardo Pires Peçanha

1. Água do mar. 2. Recuperação secundária. 3. Interação rocha fluido. 4. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). I. Silva, Mônica Antunes Pereira da e Peçanha, Ricardo Pires (Orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.III. Recuperação secundária de petróleo com injeção de água do mar: efeitos da interação rocha fluido.

Recuperação secundária de petróleo com injeção de água do mar: efeitos da interação rocha-fluido

Aline Machado de Azevedo Novaes

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em 29 de fevereiro de 2016

_____
Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
(orientador – presidente da banca)

_____
Ricardo Pires Peçanha, Ph. D.
(orientador)

_____
Manoel Leopoldino Rocha de Farias, D.Sc.

_____
Antônio Luiz Serra de Souza, Ph. D

_____
Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2016

Dedico este trabalho aos meus pais, Valesca e Marco e
ao meu noivo Diogo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Valesca e Marco, pelo apoio fornecido ao longo de toda a minha vida.

Ao meu noivo, Diogo, por acreditar sempre que tudo ia dar certo, mesmo quando eu mesma já duvidava.

Àqueles que dividem comigo boa parte dos meus dias no grupo de Interação Rocha-Fluido do CENPES. Agradeço toda ajuda, ensinamentos e companheirismo. Um agradecimento especial à Rafaella, que tem sido fundamental no dia a dia de trabalho.

Aos chefes que já tive, pelas oportunidades dadas e pela confiança depositada.

Aos amigos de longa data, que perto ou longe, continuam torcendo por mim.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva e Ricardo Pires Peçanha, pela ajuda ao longo da realização desse trabalho.

À PETROBRAS, por investir na minha formação e incentivar a obtenção desse título.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

“My soul is painted like the wings of butterflies
Fairytales of yesterday will grow but never die…” - Queen

NOVAES, Aline Machado de Azevedo. **Recuperação secundária de petróleo com injeção de água do mar: efeitos da interação rocha-fluido**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A injeção de água em campos de petróleo é feita com o intuito de obter maior recuperação do óleo contido nos reservatórios. Em muitos projetos de exploração de campos *offshore* no Brasil, foi prevista unicamente a injeção de água do mar dessulfatada (AMD), o que implica na passagem de toda a água a ser injetada por uma Unidade de Remoção de Sulfato (URS). É o caso dos projetos do pré-sal. Essas unidades possuem membranas seletivas, por carga e tamanho, que reduzem a concentração de sulfato na água do mar de 2800 ppm para valores menores que 100 ppm. Embora reduzam os riscos de incrustação por sulfatos de bários e estrôncio, a utilização das URS requer paradas frequentes para limpeza das membranas, o que interrompe parcialmente a injeção. Uma das opções para contornar esse problema é realizar um *by pass* da URS. Nos *chalks* do Mar do Norte, água do mar sem dessulfatação vem sendo injetada com sucesso há anos. Tanto os *chalks* quanto os reservatórios do pré-sal são rochas carbonáticas e reativas frente à injeção de fluidos. O sucesso da injeção de água do mar nos *chalks* sugere que talvez esse fluido seja viável também no pré-sal brasileiro, o que poderia aumentar a recuperação de óleo. No presente trabalho buscou-se então avaliar o potencial de incrustação associado à injeção de água do mar através da modelagem do transporte reativo em meio poroso. Os resultados de simulação mostraram que houve precipitação de anidrita no reservatório, o que diminuiu a concentração de sulfato na água produzida. O *by pass* aumentou a produção de óleo. Dentre os parâmetros que afetam a precipitação de anidrita, destacaram-se a temperatura e a comcentração de magnésio na água de injeção. Simulações de potencial de incrustação mostraram que não há grandes diferenças entre o *by pass* e a injeção contínua de AMD em termos de precipitação de sulfatos. Em todos os sistemas analisados, o maior problema em termos de potencial de incrustação foi o carbonato de cálcio.

Palavras-chave: recuperação de petróleo, transporte reativo em meio poroso, carbonatos, reatividade, água do mar, interação rocha-fluido, anidrita, incrustação

NOVAES, Aline Machado de Azevedo. **Secondary oil recovery using seawater: effects of rock-fluid interactions.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Water is injected in oil fields in order to improve the recovery from reservoirs containing oil hydrocarbon. In many offshore projects in Brazil, only dessulfated seawater (DSW) is being considered as injection fluid. This means that all the injection water has to be treated in a sulfate removal unit (SRU). This is the case of pre-salt projects. These units have membranes that are selective by both charge and size and reduce the concentration of sulfate in the water from 2800 ppm to less than 100 ppm. Although it reduces the risk of scaling by barium and strontium sulfates, the SRU limits the amount of water injected and it requires frequent stops in the injection for membranes cleaning. During those stops, injection is reduced, which minimizes oil production. To avoid those losses, the SRU could be by passed during the cleaning periods. In the chalks of the North Sea, seawater has been successfully injected for years. Both chalks and pre-salt reservoirs are heterogeneous carbonates that show reactivity when fluids are injected. The success of water injection in the chalks suggests that this fluid could also be an alternative for the Brazilian pre-salt, improving oil production. The present work aimed to evaluate the scaling potential due to seawater injection via reactive transport simulations. The results have shown that anhydrite precipitation is expected in the reservoir, lowering sulfate's concentration in the produced water. The bypass strategy improved oil production. Among the parameters that affect anhydrite precipitation, temperature and magnesium concentration in the injected water were the most effective. Scaling evaluation has shown that there isn't a big difference between the bypass scenarios and DSW injection when it comes to barium/strontium precipitation. In all analyzed cases, the strongest scaling issue was related to calcium carbonate precipitation.

Keywords: improved oil recovery, reactive transport in porous media, carbonates, seawater, rock fluid interaction, anhydrite, scaling

SUMÁRIO

I. Introdução 14
II. Objetivos 17
II.1. Objetivos gerais 17
II.2. Objetivos específicos 17
III. Revisão Bibliográfica 18
III.1. Recuperação de petróleo 18
III.1.1. Injeção de água 19
III.1.2. Injeção de CO_2 22
III.2. Reservatórios Carbonáticos 24
III.2.1. Características 24
III.2.2. O pré-sal brasileiro 25
III.3. Reatividade Química 26
III.3.1. Minerais constituintes dos reservatórios 26
III.3.2. Interação Rocha-Fluido 27
III.3.3. Cinética e Termodinâmica 31
III.4. Molhabilidade e Incrustação 35
III.4.1. Molhabilidade 35
III.4.2. Incrustação 36
III.6 Ferramentas de simulação 48
III.6.1. COORES 48
III.6.2. ARXIM 49
III.6.3. MULTISCALE 50
IV. Metodologia 51
IV.1. Modelo de Simulação 51
IV.2 Fluidos do sistema 54
IV.2.1 Óleo 54
IV.2.2 Água de formação 55
IV.2.3 Águas de injeção 59
IV.2.4 Determinação do CO_2 aquoso 61
IV.3 Variáveis do sistema 63
IV.4 Simulações de potencial de incrustação 66
V. Resultados e Discussão 68
V.1 Concentração de sulfato na água produzida 68
V.1.1 Parâmetros que afetam a precipitação de anidrita 68
V.1.2 Parâmetros que afetam a concentração de sulfato produzido por efeitos de mistura 88
V.2 Impacto na produção de óleo 91
V.3 Impacto dos parâmetros cinéticos na zona de injeção 96

V.4 Simulações de potencial de incrustação 99
VI. Conclusões..... 112
VII. Sugestões 115
VIII. Referências Bibliográficas 116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III-1:Perfis de concentração de cálcio e magnésio 29
Figura III-2: IS ao longo do tempo 39
Figura IV-1: Modelo de reservatório 53
Figura IV-2: Refino na injeção (a seta mostra a posição do poço produtor)..... 53
Figura IV-3: Ajuste do pH em condição de superfície 57
Figura IV-4: Exemplo de especiação para o elemento sódio (Na) 58
Figura IV-5: Ajuste das concentrações em condição de reservatório..... 59
Figura IV-6: Acoplamento COORES-ARXIM-Multiscale..... 67
Figura V-1: Variação na concentração de sulfato para as águas 3 e 4 69
Figura V-2: Concentração de sulfato aportado pela água de injeção..... 70
Figura V-3: Anidrita precipitada sobre um plugue de carbonato após teste de reator 71
Figura V-4: Variação de fração de anidrita na zona de injeção 71
Figura V-5: Concentração de sulfato na zona de injeção (mol/kgw) 72
Figura V-6: Concentração de sulfato em função do tempo a 90°C e a 120°C . 73
Figura V-7: Concentração de cálcio em testes experimentais..... 74
Figura V-8: Variação na concentração de sulfato para as águas 1, 2 e 3 75
Figura V-9: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 90/6 76
Figura V-10: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 60/5 76
Figura V-11: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 30/4 77
Figura V-12: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 90/6 78
Figura V-13: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 60/5 78
Figura V-14: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 30/4 79
Figura V-15: Variação da concentração de cálcio para as águas 1 e 4 80
Figura V-16: Perfis de concentração de cálcio em diferentes temperaturas 81
Figura V-17: Ajuste das variações de concentração desulfato..... 82
Figura V-18: Variação na concentração de sulfato *versus* sulfato médio injetado 83
Figura V-19: Variação da concentração de sulfato para Água 1 83
Figura V-20: Variação da concentração de sulfato para Água 5 84
Figura V-21: Concentração de sulfato na água produzida para os 3 cenários - Água 4 86
Figura V-22: Concentração de sulfato na água produzida para os 3 cenários - Água 5 86
Figura V-23: Perfis de concentraçao de sulfato em ensaios a 150 °C 87
Figura V-24: Concentração de sulfato produzido para as águas 1 e 3..... 88
Figura V-25: Concentração de sulfato para Água 1 90
Figura V-26: Concentração de sulfato para Água 2 90
Figura V-27: Concentração de sulfato para Água 3 91
Figura V-28: Curvas de produção acumulada de óleo 92
Figura V-29: Ampliação da região de maior afastamento entre as curvas 93
Figura V-30: Curvas de produção acumulada de óleo 93
Figura V-31: Ampliação da região de maior afastamento entre as curvas 94

Figura V-32: Comportamento da vazão nos blocos de 2000 mD e 400 mD durante injeção de AM e AMD 95
Figura V-33: Variação da porosidade na zona de injeção 96
Figura V-34: Variação da fração de anidrita na zona de injeção 97
Figura V-35: Variação de cálcio 98
Figura V-36: Vazão em um bloco do poço injetor 99
Figura V-37: Validação da injeção de água do mar, 60°C 101
Figura V-38: Validação da injeção de água dessulfata, 104°C 101
Figura V-39: Razões de solubilidade para sulfato de estrôncio – Água 1 102
Figura V-40: Razões de solubilidade para o sulfato de bário – Água 1 103
Figura V-41: Razões de solubilidade para o carbonato de cálcio – Água 1 ... 103
Figura V-42: Potencial de precitação do sulfato de bário – Água 1 104
Figura V-43: Razão de solubilidade do sulfato de bário para AM, AMD e ciclo 90/6–Água 1 105
Figura V-44: Potencial de precipitação do sulfato de bário, em mmol/kgw, para AM, AMD e ciclo 90/6 – Água 1 106
Figura V-45: Razão de solubilidade do carbonato de cálcio para AM, AMD e ciclo 90/6 – Água 1 107
Figura V-46: Razões de solubilidade para o sulfato de bário – Água 3 108
Figura V-47: Razões de solubilidade para o sulfato de bário – Água 3 108
Figura V-48: Razão de solubilidade do sulfato de bário para AM, AMD e ciclo 90/6–Água 3 109
Figura V-49: Razão de solubilidade do sulfato de bário para AM, AMD e ciclo 90/6 – Água 5 110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III-1: :Propriedades dos minerais constituintes dos reservatórios 27
Tabela IV-1: Propriedades do modelo de reservatório 51
Tabela IV-2: Composição molar dos óleos A e B utilizados nas simulações ... 54
Tabela IV-3: Combinações utilizadas nas simulações 55
Tabela IV-4: Composição das Águas 1 a 5 utilizadas nas simulações,..... 55
Tabela IV-5: Comparação dos valores de cálcio, magnésio e bicarbonato em condição de superfície (sup) e reservatório (res), em mg/kgw. 59
Tabela IV-6: Composição (mg/kgw) da AM e da AMD utilizadas nas simulações 61
Tabela IV-7: Variação da quantidade de CO_2 aquoso em função da salinidade 62
Tabela IV-8: Cenários simulados 65
Tabela IV-9: Pontos selecionados para simulação de potencial de incrustação 66
Tabela V-1: Concentrações médias de sulfato injetadas 75
Tabela V-2: Concentração de sulfato injetado e variaçãoes médias 81
Tabela V-3: Produção acumulada de água (m^3) 89
Tabela V-4: Dias de parada para limpeza ao longo de 20 anos para os cenários de by pass propostos 91
Tabela V-5: Valores de -log k_0 em função dosminerais presentes 97
Tabela V-6: Composições, em mg/kgw, das águas utilizadas na previsão de incrustação (colocar as unidade para a composição) 100
Tabela V-7: Comparação entre carbonato de cálcio e sulfato de bário 111

LISTA DE SIGLAS

AF: Água de formação

AI: Água injetada

AMD: Água do mar dessulfata

AM: Água do mar

AP: Água produzida

DRX: Difração de raios X

FR: Fator de recuperação

IA: Injeção de água

IS: Índice de saturação

IV: Infravermelho

Kps: Produto de solubilidade

P: Pressão

PI: Produto iônico

R: Constante universal dos gases

RS: Razão de saturação

T: Temperatura

UEP: Unidade estacionária de produção

URS: Unidade de remoção de sulfato

USGS: *United States Geological Survey*

WAG: *Water alternating gas*

XY: sólido

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	**Nome**	**Unidade**
h	Altura	m
θ	Ângulo	rad
a	Atividade do íon	mol/L
z	Carga do íon	Adim
γ	Coeficiente de atividade	Adim

D	Coeficiente de difusão	m^2/s
ct	Compressibilidade total	Pa^{-1}
L	Comprimento linear	m
Le	Comprimento tortuoso	m
C	Concentração	mol/L
k_B	Constante de Boltzmann	J/K
K	Constante de proporcionalidade	Adim
ε	Constante dielétrica	Adim
R	Constante universal dos gases	J/mol.K
zi	Cota	m
ρ	Densidade	kg/m^3
a^0	Diâmetro do íon hidratado	m
E	Energia de ativação	J/mol
c	Fator de compressibilidade do líquido	Pa^{-1}
cf	Fator de compressibilidade do sólido	Pa^{-1}
Z	Fator de compressibilidade dos gases	Adim
k_0	Fator pré-exponencial de Arrhenius	$mol/m^2\ s$
I	Força iônica da solução	mol/L
M	Massa molar	kg/mol
λ	Mobilidade do fluido	Adim
m	Molalidade	mol/kg
k	Permeabilidade absoluta	m^2
γ	Peso específico	N/m^3
ϕ	Porosidade	Adim
Φ	Potencial de escoamento	m
p	Pressão	Pa
r	Raio	m
S	Saturação	Adim
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
T_L	Tortuosidade	Adim
ΔGr	Variação da energia de Gibbs	J/mol
ΔHr	Variação da entalpia	J/mol
x	Cooredenada de espaço	m
q	Vazão volumétrica	m^3/s
v	Velocidade aparente	m/s
μ	Viscosidade do fluido	Pa.s
V	Volume	m^3

I. Introdução

A injeção de água em campos de petróleo é feita com o intuito de obter maior recuperação do óleo contido nos reservatórios. Em muitos projetos de exploração de campos *offshore* no Brasil foi prevista unicamente a injeção de água do mar dessulfatada (AMD), o que implica no tratamento de toda a água a ser injetada em uma Unidade de Remoção de Sulfato (URS). Essas unidades possuem membranas seletivas, por carga e tamanho, que reduzem a concentração de sulfato de 2800 ppm para valores menores que 100 ppm. Além de remover o sulfato, essas unidades fazem uma nanofiltração da água, tornando o teor de sólidos suspensos quase nulo, o que é excelente para Injetividade (ALVES,2006).

Embora reduzam os riscos de incrustação por sulfatos (sulfatos de bário e estrôncio) e de perda de injetividade por plugueamento, a utilização das URS limita o volume de água injetado e requer paradas frequentes para limpeza das membranas. Durante as paradas, a injeção é interrompida em determinado trem de injeção, diminuindo o volume total injetado. Dependendo do número de trens previstos na configuração da plataforma, as perdas podem chegar a 50% do volume total a ser injetado, o que impacta na produção de óleo.

Nos *chalks* do mar do Norte, água do mar bruta (sem dessulfatação) vem sendo injetada com sucesso há anos. Estes reservatórios são carbonatos naturalmente fraturados e com elevada temperatura. Um dos exemplos mais conhecidos é o campo de Ekofisk, cujo fator de recuperação esperado era de 17% e hoje se encontra perto de 50% (PUNTERVOLD & AUSTAD, 2008). Em linhas gerais, reservatórios carbonáticos são formações bastante heterogêneas constituídas principalmente por carbonato de cálcio (calcita) e/ou carbonato misto de cálcio e magnésio (dolomita). Diferem dos reservatórios areníticos (constituídos basicamente por sílica) por apresentarem reatividade frente à injeção de fluidos. Essa reatividade é função de muitos parâmetros como a composição do fluido injetado, a quantidade de CO_2 no óleo e a temperatura.

Análises da composição da água produzida em Ekofisk mostram que as concentrações de algumas espécies diferem daquelas estimadas, considerando apenas a mistura entre fluidos injetados e os do reservatório. Isto

indica que durante a injeção ocorrem fenômenos capazes de modificar a composição da água produzida. Tais fenômenos estão intrinsecamente ligados à reatividade do sistema e não são esperados em campos constituídos por arenitos (KORNES *et al*, 2007).

O sulfato é um dos íons que apresentam teores diferentes dos previstos ao considerar apenas a mistura entre água injetada e água de formação. De forma geral, tem-se observado concentrações bem mais baixas que as estimadas, indicando um “sequestro” ou redução da concentração de sulfato pela ocorrência de alguma reação. Há duas hipóteses: ou o sulfato está sendo consumido ao longo do reservatório ao ser precipitado no meio poroso, ou há formação de incrustações salinas (sulfatos de bário e/ou estrôncio) no sistema de produção. O comportamento do poço produtor e as concentrações dos íons bário e estrôncio na água produzida refutam a hipótese de formação de incrustações. Portanto, deve estar ocorrendo precipitação de algum sulfato no meio poroso, diminuindo então sua concentração na água produzida (KORNES *et al*, 2007).. Visto que uma das grandes preocupações em se injetar água do mar é a formação de incrustações por sulfato no poço produtor, os resultados observados no campo de Ekofisk apresentam um horizonte otimista no que diz respeito à utilização da água do mar como fluido de injeção em reservatórios carbonáticos.

Tanto a água do mar dessulfatada quanto a água do mar bruta são capazes de reagir com as rochas carbonáticas, causando alterações nas propriedades permo-porosas do reservatório e na composição da água produzida. Entretanto, as elevadas concentrações de sulfato e magnésio encontradas na água do mar podem favorecer duas reações não observadas com a utilização da água do mar dessulfatada: a formação da dolomita e a precipitação da anidrita. A anidrita é o sulfato de cálcio anidro e sua formação depende de inúmeros parâmetros. É a essa reação que se creditam as menores concentrações de sulfato observadas na água produzida do campo de Ekofisk.

O sistema reacional considerado para injeção de água do mar está representado a seguir:

Calcita: $$CaCO_3 + H^+ \Leftrightarrow Ca^{+2} + HCO_3^- \quad (I.1)$$

Dolomita: $$2CaCO_3 + Mg^{+2} \Leftrightarrow Ca^{+2} + CaMgCO_3 \quad (I.2)$$

Anidrita: $$Ca^{+2} + SO_4^{-2} \Leftrightarrow CaSO_4 \quad (I.3)$$

Caso os resultados observados em Ekofisk sejam reprodutíveis nos cenários do pré-sal brasileiro, a água do mar bruta torna-se uma alternativa viável para aumento da recuperação de óleo. Isto permitiria uma flexibilização dos sistemas de injeção, aumentando assim os volumes totais injetados. Entretanto, como os cenários são muito variados, é preciso identificar com grande acurácia os parâmetros que interferem na concentração de sulfato na água produzida. Torna-se imprescindível modelar corretamente a precipitação de anidrita no reservatório de forma a identificar os cenários mais favoráveis à injeção de água do mar.

A viabilização da utilização da água do mar bruta em reservatórios carbonáticos pode então trazer grandes ganhos financeiros. A principal motivação deste estudo foi avaliar os efeitos de algumas estratégias na utilização da água de mar. Pode haver casos em que seja viável a injeção contínua de água do mar e outros nos quais a injeção seja possível apenas nos períodos de limpeza das membranas da URS. Independentemente da aplicação, há diversos ganhos envolvidos.

Se for possível demonstrar que a água produzida apresenta baixo potencial de incrustação ou que o ganho de óleo compensa os custos com inibidores, a utilização da água do mar pode ser validada.

.

II. Objetivos

II.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi avaliar, através de simulação de transporte reativo em meio poroso, vários cenários de injeção de água do mar bruta em reservatórios carbonáticos de forma a identificar condições nas quais o *by pass* ou até a remoção da Unidade de Remoção de Sulfato (URS) sejam viáveis

II.2. Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos da temperatura, concentração de cálcio e sulfato na água de formação, concentração de sulfato injetado, frequência de injeção de água do mar e taxa de reação na concentração de sulfato na água produzida;
- Comparar o potencial de incrustação da água produzida considerando a injeção de água do mar com o potencial de incrustação para uma injeção de água dessulfatada;
- Estimar o ganho de óleo gerado com o *by pass*.

III. Revisão Bibliográfica

III.1. Recuperação de petróleo

O petróleo encontra-se acumulado em rochas denominadas rochas reservatório. Há duas propriedades essenciais para que uma rocha, independentemente de sua origem, possa constituir um bom reservatório: porosidade, que é a presença de espaços vazios nos quais pode haver acúmulo de hidrocarbonetos e permeabilidade, que representa o quão conectados estão esses vazios. Uma rocha pode, por exemplo, ser porosa e impermeável: há espaços vazios para que ocorra acúmulo de óleo, mas estes vazios não são conectados impedindo o fluxo no reservatório. Podem ser reservatórios os arenitos, calcarenitos e até mesmo folhelhos e carbonatos porosos e impermeáveis, desde que fraturados (THOMAS, 2004).

De forma geral, a recuperação de petróleo consiste em fazer com que o óleo deixe os poros da rocha reservatório e chegue à superfície.

Um dos desafios da engenharia de petróleo é o aumento da produção. Isso é alcançado através da explotação de novas jazidas ou aumentando-se o fator de recuperação (FR) de campos em produção.

As acumulações de petróleo possuem, na época de sua descoberta, certa quantidade de energia denominada energia primária. No processo de produção ocorre a dissipação dessa energia, causada pela descompressão dos fluidos dos reservatórios e pelas resistências encontradas pelos mesmos ao fluírem em direção aos poços de produção (ZHANG *et al*., 2007).

Reservatórios que retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão de sua energia primária são bons candidatos à utilização de métodos de recuperação. O princípio desses métodos é tentar modificar as propriedades do reservatório que causaram a retenção de óleo. Inicialmente, os métodos de recuperação buscavam apenas fornecer pressão ao reservatório por meio da injeção de um fluido com a finalidade de deslocar o fluido existente originalmente e ocupar o lugar deixado por ele. Essa técnica recebe o nome de recuperação secundária e ainda é bastante utilizada (THOMAS, 2004).

Dois exemplos de métodos de recuperação secundária são a injeção de água e a injeção imiscível de gás. Nos dois casos, o objetivo é manter a pressão do reservatório e deslocar o óleo para os poços produtores. Esses métodos também são chamados de métodos convencionais de recuperação. A estimativa de recuperação com métodos de recuperação secundária é de 15 a 45%, enquanto a recuperação primária fica entre 5 a 15% (ALMEIDA, 2004).

III.1.1. Injeção de água

É ainda o método de recuperação secundária mais utilizado no mundo e sua primeira aplicação foi no campo de Bradford, EUA, no início do século passado. No Brasil, o método foi utilizado pela primeira vez em 1953 no campo de Dom João, na Bahia (ROSA *et al*., 2006).

Ao se injetar água em um reservatório, forma-se um banco de óleo à frente da água injetada. Quando o banco de óleo alcança o poço produtor observa-se um aumento brusco na produção de óleo. Quando ocorre o *breakthrough* da água injetada, ou seja, a água injetada atinge o poço produtor, se observa o aumento da produção de água e uma nova diminuição da produção de óleo (ROSA *et al*., 2006).

A injeção de água é vantajosa pela boa eficiência de varrido , que é uma medida da área de reservatório invadida pelo fluido injetado. A eficiência pode ser classificada em vertical e horizontal, sendo o produto das duas conhecido como eficiência volumétrica. Elas dependem essencialmente da razão de mobilidade entre os fluidos e do volume injetado (THOMAS, 2004).

A razão de mobilidade λ_w/λ_o depende das viscosidades e das permeabilidades relativas dos fluidos injetado e deslocado e é definida por:

$$\frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w}{\mu_w} \times \frac{\mu_o}{k_o} \qquad \text{(III.1)}$$

onde kw e ko são as permeabilidades relativas à água e ao óleo, respectivamente, e μw e μo são as viscosidades da água e do óleo, respectivamente.

A eficiência volumétrica por si só não define a quantidade de fluido deslocado. O fluido injetado pode avançar bastante no reservatório, mas retirar pouco óleo dos poros.

Esse método possui como vantagens o baixo custo, grande disponibilidade e boa eficiência no deslocamento de óleo, além de ser uma tecnologia bem conhecida (THOMAS, 2004). Muitos projetos do pré-sal só são economicamente viáveis considerando a injeção de água.

A especificação correta da água para injeção é indispensável para garantir a eficiência do método. De maneira geral, a qualidade da água é função do teor de sólidos suspensos (TSS) e de óleos e graxas (TOG), da compatibilidade com a rocha reservatório, com a água da formação e com os equipamentos de superfície e subsuperfície. Uma água com TSS e/ou TOG elevados pode causar perdas de injetividade nos poços (diminuição da capacidade de injeção dos poços). Por outro lado, se a água for incompatível com o reservatório e/ou água de formação pode haver perda de produção (SOUZA, 2005).

A principal fonte de água de injeção para campos *offshore* é a água do mar devido a sua ampla disponibilidade. Uma desvantagem da água do mar é a sua incompatibilidade com a maioria das águas de formação, já que a água do mar é rica em sulfato, enquanto as águas de formação são geralmente ricas em bário e/ou estrôncio (SOUZA, 2005). A mistura dessas águas apresenta alto potencial de precipitação de sulfato de bário e sulfato de estrôncio, sais de difícil remoção. Dependendo da gravidade da incrustação, a coluna de produção pode ser totalmente obstruída.

Uma alternativa à água do mar é a água do mar dessulfatada. A dessulfatação é realizada nas plataformas em unidades chamadas Unidade de Remoção de Sulfato (URS) (BOAK *et al*., 2005).

O princípio de funcionamento dessas unidades é a nanofiltração. Ela utiliza os princípios de uma filtração convencional, mas suas membranas apresentam poros na escala nanométrica, o que confere melhor seletividade. A finalidade de sua aplicação é remover boa parte do sulfato da água do mar, sem remover a salinidade em termos de cloreto de sódio (ALVES, 2006).

Um dos problemas advindos da utilização de membranas de nanofiltração é a necessidade de paradas constantes para limpeza. As membranas atualmente utilizadas são de base polimérica e relativamente frágeis. Assim, muitos estudos estão sendo realizados visando o desenvolvimento de novos tipos de membrana que mantenham sua seletividade, mas que sejam mais resistentes e permitam uma diminuição na frequência de limpezas e trocas (BAKER, 2004).

Durante o período de limpeza, a injeção é interrompida em determinado trem de injeção. Dependendo da configuração das Unidades de Remoção de Sulfato, a diminuição da injeção pode ser de 20% (unidades com 5 trens de injeção na planta) ou 50% (unidades com 2 trens de injeção na planta).

Apesar das desvantagens, várias empresas vêm investindo nas instalações e operações de URS em seus novos projetos marítimos de Unidades Estacionárias de Produção (UEP).

Em termos gerais, os projetos de separação por membrana dependem fortemente da eficiência da membrana utilizada e das condições de operação. A correta seleção destas condições e a intervenção durante a operação definem o sucesso do processo.

Entre a captação e a chegada à URS, a água do mar passa por alguns processos de tratamento. Muitos deles visam proteger as membranas das unidades de remoção de sulfato para diminuir a frequência de trocas (MANUAL DE INJEÇÃO DE ÁGUA – PETROBRAS,2005).

Os principais equipamentos do sistema de injeção de uma UEP são:

a) Unidade de eletrocloração;
b) Bombas de captação;
c) Filtros grossos;
d) Desaeradora;
e) Bombas de injeção de água;
f) Filtros finos (cartucho) e
g) Unidade de Remoção de Sulfato (URS)

III.1.2. Injeção de CO_2

Se a injeção de gás for feita de forma imiscível e apenas com o intuito de manter a pressão do reservatório tem-se um método de recuperação secundária ou método convencional de recuperação. Entretanto, se a injeção for miscível, a recuperação é dita terciária ou especial, uma vez que melhora a eficiência de deslocamento reduzindo a quantidade de óleo retida nos poros (ou saturação residual de óleo). Entre os gases que podem apresentar deslocamento miscível estão: gás natural, dióxido de carbono, nitrogênio e gás de combustão (ROSA *et al*., 2006). O mais utilizado e que tem apresentado bons resultados é o dióxido de carbono, CO_2.

O CO_2 tem uma forte atração pelos hidrocarbonetos, dissolvendo-se bem neles, causando vaporização, diminuição da viscosidade e aumento do volume, promovendo assim o deslocamento dos mesmos no reservatório (ROSA *et al*., 2006).

A miscibilidade do CO_2 não ocorre ao primeiro contato. Entretanto, havendo condições favoráveis de temperatura, pressão e composição do óleo gera-se uma frente miscível no reservatório (miscibilidade em múltiplos contatos). Se a solubilização se der suficientemente próxima ao poço injetor, a eficiência é quase a mesma de um caso de miscibilidade ao primeiro contato (KLINS, 1984). A eficiência do deslocamento é alta, sendo a saturação residual de óleo reduzida para cerca de 5% do volume poroso da região contatada (ROSA *et al*., 2006).

A injeção de CO_2 está relacionada à eficiência de deslocamento. Esse parâmetro mede a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros. Enquanto a eficiência volumétrica mede o quanto do reservatório é varrido, a eficiência de deslocamento mede o quanto do óleo inicial foi expulso pelo fluido injetado. Depende de fatores como as tensões interfaciais e volume injetado (THOMAS, 2004).

Alguns esquemas de injeção usando o CO_2 têm sido sugeridos, como:

a) Injeção contínua de CO_2 do início ao fim da produção

b) Banco de CO_2 deslocado por água;

c) Banco de CO_2 deslocado por hidrocarbonetos gasosos e

d) Injeção alternada de CO_2 e água (WAG – *water alternate gas*).

Além da injeção de água, vários projetos de exploração de campos do pré-sal consideram a injeção WAG. A ideia do método é alternar bancos de gás e água, combinando a melhor eficiência de deslocamento do gás (quando este se solubiliza no óleo causa diminuição da viscosidade, além de aumentar o volume do óleo expulsando-o dos poros) com a melhor eficiência de varrido da água (consegue deslocar o óleo que fica retido no reservatório) (CHRISTENSEN & STENBY, 2001). SOHRABI *et al*. (2004) mostraram experimentalmente que o fator de recuperação pelo método WAG é maior que pela injeção de água ou gás isoladamente.

A injeção de CO_2, além de ser um bom método de recuperação, também funciona como método de armazenamento geológico desse gás (PENG, 2015). Esse processo é vantajoso quando se pensa em aquecimento global, uma vez que o CO_2 é um dos principais gases do efeito estufa. O grande desafio está em garantir que o gás fique de fato armazenado, sem possibilidade de voltar à superfície. No caso do pré-sal, a ideia é reinjetar o próprio CO_2 produzido com óleo, uma vez que as frações deste componente no óleo do reservatório podem chegar a 80% em condições de fundo.

Nas últimas décadas, pesquisas têm sido realizadas com foco nos efeitos, a curto e longo prazo, da injeção massiva de CO_2 em vários ambientes geológicos como reservatórios de óleo e gás depletados, aquíferos salinos ou leitos subterrâneos de carvão (BÉNÉZETH *et al*., 2009).

O gás carbônico é solúvel em água e o sistema do ácido carbônico inclui as seguintes espécies químicas: carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), ácido carbônico (H_2CO_3), CO_2 dissolvido ($CO_2(aq)$) e gasoso ($CO_2(g)$). A relação entre as espécies químicas pode ser representada pela sequência de reações a seguir (MORSE & MACKENZIE, 1990):

$$CO_2(g) \Leftrightarrow CO_2(aq) \quad \text{(III.2)}$$

$$CO_2(aq) + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3(aq) \quad \text{(III.3)}$$

$$H_2CO_3(aq) \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad \text{(III.4)}$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{-2} + H^+ \quad \text{(III.5)}$$

A solubilidade do CO_2 na água depende de vários fatores como a pressão, temperatura e a salinidade. Em geral, a solubilidade aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da salinidade e da temperatura. Entretanto, para pressões maiores que 300 bar e temperaturas maiores que 65°C, a solubilidade passa a aumentar ligeiramente com a temperatura (DUAN & SUN, 2003).

III.2. Reservatórios Carbonáticos

III.2.1. Características

Reservatórios carbonáticos são formações extremamente heterogêneas em termos de propriedades petrofísicas (porosidade, permeabilidade) e mineralogia. Essas heterogeneidades impactam fortemente no escoamento através do meio poroso e consequentemente na recuperação do óleo retido. Como exemplos de reservatórios carbonáticos há os *chalks* do Mar do Norte e o pré-sal brasileiro.

Estima-se que mais de 60% das reservas de óleo e 40% das reservas de gás no mundo todo estejam em reservatórios carbonáticos. No Oriente Médio, cerca de 70% das reservas de óleo e 90% das reservas de gás encontram-se nessas formações (http://www.slb.com).

Em média, menos de 20% do óleo disponível em reservatórios carbonáticos é recuperado. O baixo FR está ligado à dificuldade de modelagem do sistema carbonático e de suas heterogeneidades características. A melhoria na modelagem e o aumento do fator de recuperação desses reservatórios figuram entre os principais avanços para indústria de óleo e gás na próxima década (http://carbonates.hw.ac.uk/research.html).

Além da heterogeneidade, os carbonatos apresentam outra característica que os diferencia dos reservatórios siliciclásticos: a reatividade frente à injeção de fluidos. Este tema será discutido na seção III.3 deste capítulo.

III.2.2. O pré-sal brasileiro

O termo pré-sal é utilizado para designar as reservas petrolíferas encontradas abaixo de uma profunda camada de sal no subsolo marítimo. O prefixo “pré” remete ao fato de essas reservas terem sido formadas antes da camada de sal. Os reservatórios se encontram em regiões profundas, o que dificulta tanto a localização quanto o acesso.

A camada pré-sal brasileira é uma faixa que se estende ao longo de 800 quilômetros entre os Estados do Espírito Santo e Santa Catarina. O petróleo encontrado nesta área está a profundidades que às vezes superam os 7 mil metros. Segundo geólogos, a existência da camada de sal preserva a qualidade do petróleo. Vários reservatórios com alto potencial de produção já foram identificados no pré-sal, sendo Tupi (atualmente chamado Lula) o pioneiro.

Há muitos desafios na exploração do pré-sal: logística de apoio em alto-mar, perfuração da extensa camada de sal (baixas taxas de perfuração e alta solubilidade do sal, o que dificulta a utilização de fluido base água), pressões muito elevadas nos reservatórios (em média 600 bar), o que aumenta o risco de *kicks* (influxo de fluidos da formação durante a perfuração do reservatório. Caso o *kick* não seja controlado, tem-se um “*blow out*”, que é o fluxo desordenado de óleo e/ou gás, e desafios de cunho geológico.

Os desafios geológicos da exploração do pré-sal estão intrinsecamente ligados às particularidades da rocha reservatório. Esta rocha é formada por carbonatos microbiais, também conhecidos como microbiolitos. Há poucas referências na literatura a respeito dessas rochas e suas heterogeneidades dificultam o entendimento do sistema de escoamento.

Na Bacia de Santos, análises indicam que o óleo encontrado tem uma densidade de 28,5º API, baixa acidez e baixo teor de enxofre. Essas características correspondem a petróleos de alta qualidade e maior valor de mercado.

Uma comparação com o histórico de produção do pós-sal dá a dimensão da importância do pré-sal hoje: foram necessários 31 anos para alcançar a marca de 500 mil barris diários de produção, o que ocorreu no ano de 1984, com a contribuição de 4.108 poços produtores. Em abril de 2015, o pré-sal superou a marca de 800 mil barris por dia, apenas oito anos após a primeira descoberta na região e dez meses após a marca dos 500 mil barris diários. Essa marca comprova a elevada produção média dos poços e representa uma marca significativa na indústria do petróleo, especialmente porque os campos se situam em águas profundas e ultraprofundas (http://www.petrobras.com.br).

III.3. Reatividade Química

III.3.1. Minerais constituintes dos reservatórios

Os principais minerais presentes nos reservatórios carbonáticos são o quartzo, a calcita e a dolomita.

A calcita é a forma mais comum do carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Apresenta estrutura romboédrica e termodinamicamente é a mais estável. As outras formas de carbonato de cálcio são a aragonita, que tem estrutura ortorrômbica, e a valerita, com estrutura hexagonal (MORSE &MACKENZIE, 1990).

A dolomita é um carbonato misto de cálcio e magnésio ($CaMg(CO_3)_2$), muito abundante na natureza. Seu modo de formação ainda permanece controverso e suas propriedades em condições de subsuperfície são menos conhecidas que da maioria dos outros minerais carbonáticos.

O quartzo é o mineral mais comum na superfície da Terra. É um componente importante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Possui estrutura cristalina trigonal, tem como composição o dióxido de silício (SiO_2) e apresenta uma grande faixa de variedades e cores.

A Tabela III-1 mostra algumas propriedades dos três minerais citados acima.

Tabela III-1: :Propriedades dos minerais constituintes dos reservatórios

Mineral	Fórmula	Densidade (g/cm^3)	Massa Molar (g/mol)
Calcita	$CaCO_3$	2,71	100
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	2,84	184
Quartzo	SiO_2	2,65	60

III.3.2. Interação Rocha-Fluido

Originalmente, todas as fases presentes em um reservatório carbonático encontram-se em equilíbrio . Os fluidos injetados, no entanto, não apresentam a mesma composição dos fluidos originais, podendo “perturbar” o reservatório. A injeção desses fluidos pode promover reações químicas de dissolução e precipitação de sais. Essas reações são dependentes do tipo de fluido injetado (composição química), da mineralogia do reservatório, da pressão e da temperatura.

Essa interação rocha-fluido pode promover uma série de alterações no sistema, como aumento da porosidade e da permeabilidade devido à dissolução da matriz rochosa e mudança na composição química e no pH dos fluidos produzidos.

Estudos de laboratório mostram que o mais efetivo para desencadear reações químicas nos reservatórios carbonáticos é o binômio água + CO_2. Isoladamente, nenhum dos dois fluidos é capaz de induzir modificações significativas (STERPENICH *et al*., 2009). No pré-sal, a fonte de CO_2 pode ser

o próprio óleo do reservatório ou o gás injetado no caso de injeção WAG. Em ambos os cenários, o CO_2 pode se solubilizar na água injetada, causando uma diminuição do pH, como representado nas equações III.2 a III.5.

É a diminuição do pH que desencadeia as reações de dissolução da matriz rochosa, provocando variações de porosidade e permeabilidade (STERPENICH *et al*., 2009). KANE (1979) reportou aumento de 50% na Injetividade do campo de Kelly-Snyder (Texas). Esse aumento foi atribuído ao processo de dissolução.

As reações de dissolução da calcita e da dolomita podem ser representadas por (NGHIEM *et al*., 2011).

$$CaCO_3 + H^+ \Leftrightarrow Ca^{+2} + HCO_3^- \tag{III.6}$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \Leftrightarrow Ca^{+2} + Mg^{+2} + 2HCO_3^- \tag{III.7}$$

Quando o fluido injetado é água do mar, pode ocorrer um fenômeno denominado dolomitização, que é a transformação da calcita em dolomita. Isso acontece quando a calcita entra em contato com uma água rica em magnésio. Essa reação pode ser representada, de forma simplificada, por (MACHEL, 2005):

$$2CaCO_3 + Mg^{+2} \Leftrightarrow Ca^{+2} + CaMg(CO_3)_2 \tag{III.8}$$

No Mar do Norte existem reservatórios carbonáticos altamente fraturados, conhecidos como *chalk*, que apresentam baixa permeabilidade, alta porosidade (30 a 45%) e temperatura normalmente alta (acima de 90 °C). Um exemplo é o campo de Ekofisk, na Noruega. Durante a injeção de água do mar nesse campo se observou um processo de compactação do reservatório, que apesar de ser um bom mecanismo de recuperação de petróleo, acarretou no

aumento dos custos de produção do campo devido à perda de poços e substituição de plataformas provocada pela subsidência do leito marinho (AUSTAD *et al*., 2007). Esse fenômeno é conhecido como enfraquecimento do *chalk* (*weakening of chalk*).

Esse enfraquecimento é atribuído ao processo de dolomitização: a água do mar promove a substituição do cálcio do *chalk* por magnésio. AUSTAD *et al*. (2007) realizaram experimentos utilizando amostras de *chalk* onde se observou, através de análises químicas do efluente do teste, que esse processo realmente ocorre. A Figura III-1 mostra a redução da concentração do magnésio e aumento na do cálcio, indicando a dolomitização. A dolomita é mais densa que a calcita e por esse motivo a substituição se dá com ganho de porosidade, o que leva ao enfraquecimento.

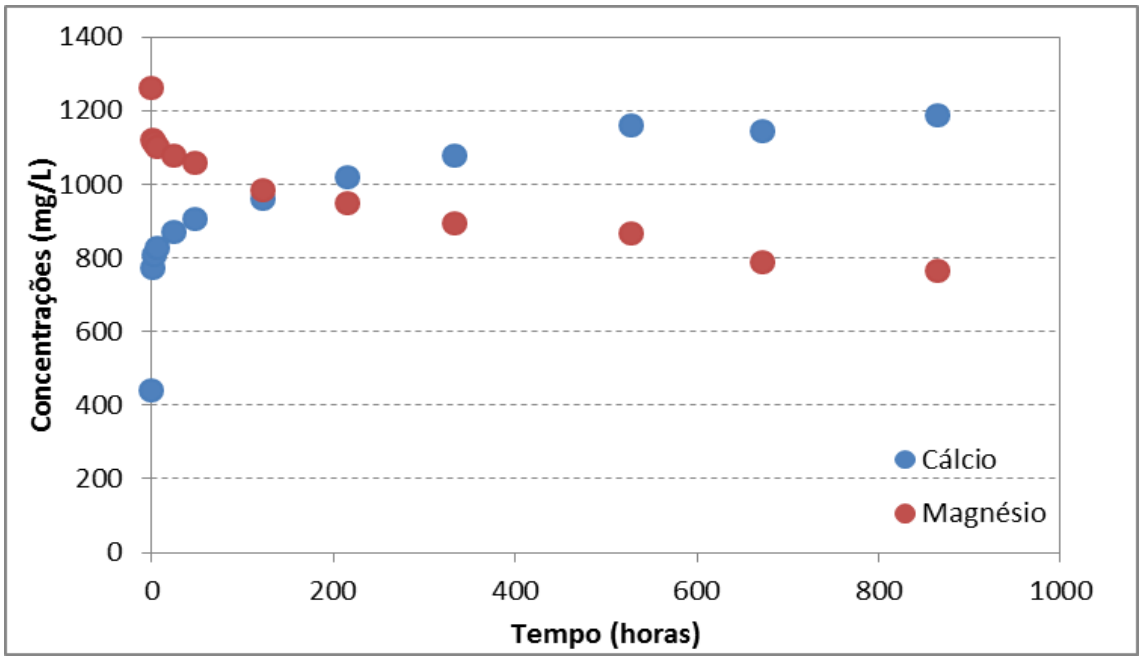

Figura III-1:Perfis de concentração de cálcio e magnésio

Além de elevado teor de magnésio, a água do mar apresenta também elevado teor de sulfato. Assim, reservatórios submetidos à injeção de água do mar não dessulfatada também podem apresentar reações de precipitação de sulfato.

PUNTERVOLD & AUSTAD (2008) afirmam que em um reservatório carbonático submetido à injeção de água pode haver dissolução de calcita,

dolomitização e precipitação de sulfatos, especialmente da anidrita. Dependendo das condições de temperatura, uma ou outra reação pode ser mais favorecida.

As reações envolvendo sulfato são descritas a seguir:

$$Ca^{+2} + SO_4^{-2} \Leftrightarrow CaSO_4 \quad \text{(III.9)}$$

$$Sr^{+2} + SO_4^{-2} \Leftrightarrow SrSO_4 \quad \text{(III.10)}$$

$$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \Leftrightarrow BaSO_4 \quad \text{(III.11)}$$

Diferentemente das reações envolvendo calcita e dolomita, que são reações entre fluido injetado e rocha reservatório, as precipitações de sulfatos são reações que dependem da água injetada e da água de formação.

Essas reações dependem fortemente da temperatura, concentração de sulfato da água injetada e concentrações de cálcio, estrôncio e bário na água de formação. Para os sulfatos de cálcio (anidrita) e estrôncio (celestita) o aumento da temperatura favorece a precipitação. No caso do sulfato de bário (barita), ocorre o contrário. Em relação às concentrações das espécies nas águas de formação e de injeção, vale o princípio de Le Chatelier: quanto maior a concentração de uma espécie, mais a reação será deslocada no sentido de consumi-la.

Em reservatórios carbonáticos, a precipitação da anidrita certamente será a mais favorecida das três reações envolvendo sulfato devido aos elevados teores de cálcio no sistema. Quanto maior a precipitação ao longo do reservatório, menor a concentração de sulfato na água produzida e menor a chance de haver precipitações com bário e estrôncio. EGERMANN *et al*. (2005) observaram experimentalmente o declínio no sulfato produzido em um teste de escoamento em meio poroso. Essa queda foi atribuída à precipitação de anidrita.

GOMES *et al.* (2012) concluíram que em campos com temperaturas superiores a 120°C e concentração de cálcio na água de formação superior a

7000 mg/L haverá grande precipitação de anidrita, diminuindo consideravelmente o sulfato na água produzida e, consequentemente, o potencial de incrustação por sulfatos.

III.3.3. Cinética e Termodinâmica

Dependendo da cinética das reações de precipitação e dissolução, a frente de reação pode avançar mais ou menos no reservatório até alcançar o equilíbrio. O equilíbrio é regido pela termodinâmica e será função das condições de pressão e temperatura. Ele irá definir para que valores tendem as concentrações finais de cada espécie na água produzida depois das reações (assumindo que a distância entre os poços é suficientemente grande para que as reações alcancem o equilíbrio antes de chegarem ao poço produtor).

Para descrever o comportamento de soluções em equilíbrio dinâmico, admite-se a lei de ação das massas (APPELO & POSTMA, 2005). O produto de solubilidade (K_{PS}) é o produto das atividades dos íons em uma solução saturada, estando cada atividade elevada ao coeficiente estequiométrico do íon na equação de dissociação iônica. A atividade de um sólido puro, por definição, é igual a um (OELKERS *et al*., 2009). Para uma reação genérica:

$$XY_{(s)} \rightarrow xX_{(aq)} + yY_{(aq)} \tag{III.12}$$

O K_{PS} é dado por:

$$K_{PS} = a_X^x \cdot a_Y^y \tag{III.13}$$

onde a_X é a atividade do cátion X e a_Y é a atividade do ânion Y.

A atividade é a medida da concentração efetiva de uma espécie e se relaciona com a definição clássica de concentração (massa de soluto por volume de solução) pela incorporação do coeficiente de atividade.

$$a = [C] \cdot \gamma \tag{III.14}$$

onde *a* corresponde à atividade do íon, [C] a sua concentração e γ é o coeficiente de atividade do íon.

Há vários modelos para determinação do coeficiente de atividade: Pitzer, Debye-Huckel, B-Dot, por exemplo. Todos apresentam vantagens e desvantagens e sua aplicação vai depender das condições que estão sendo avaliadas.

O modelo de Debye-Huckel de 1923, por exemplo, determina os coeficientes de atividade a partir da força iônica.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 \tag{III.15}$$

onde I corresponde à força iônica, z_i à carga do íon *i* e m_i à molalidade do íon *i*. Debye-Hückel definiu o coeficiente de atividade de uma determinada espécie como (OELKERS *et al*., 2009):

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^o \sqrt{I}} \tag{III.16}$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade e a_i^0 é uma medida do diâmetro efetivo do íon hidratado. Os parâmetros A e B são dependentes da temperatura e das propriedades do solvente e podem ser calculados, respectivamente, por (OELKERS *et al*., 2009):

$$A = \frac{1{,}824 \cdot 10^{6} \cdot \rho^{\frac{1}{2}}}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{(III.17)}$$

$$B = \frac{50{,}2915 \cdot \rho^{\frac{1}{2}}}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{(III.18)}$$

onde ρ e ε são a densidade e a constante dielétrica da água pura a uma determinada temperatura e pressão, respectivamente, e *T* corresponde à temperatura em Kelvin.

A constante da lei de ação das massas também pode ser obtida a partir da energia livre de Gibbs. Para uma reação genérica representada pela Eq. (III.12) pode-se escrever (APPELO & POSTMA, 2005).

$$\Delta G_r = -RT \cdot \ln(K_{PS}) + RT \cdot \ln(PI) \qquad \text{(III.19)}$$

onde ΔG_r é a variação da energia livre de Gibbs (kJ/mol) da reação; R é a constante universal dos gases ($8{,}314.10^{-3}$ kJ/mol.K); e PI é o produto iônico das espécies.

Na Eq. III.19, o termo -RT ln(Kps) representa o ΔG_r^0, que é a energia livre de Gibbs padrão da reação. Esse termo também pode ser calculado a partir das energias padrões de formação de produto e reagente:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f,\,\text{produtos}}^0 - \sum \Delta G_{f,\,\text{reagentes}}^0 \qquad \text{(III.20)}$$

O sentido da reação será indicada por ΔG_r.

$\Delta G_r > 0$: a reação tende para a esquerda;

$\Delta G_r = 0$: a reação está no equilíbrio;

$\Delta G_r < 0$: a reação tende para a direita.

Os valores das constantes de equilíbrio não são muito afetados por variações de pressão. Por outro lado, variações de temperatura podem acarretar modificações significativas. Pela Equação Van't Hoff e assumindo que ΔH_r^0 não varie com a temperatura (OELKERS *et al*., 2009):

$$\log K_{T1} - \log K_{T2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{(III.21)}$$

onde ΔH_r^0 é a entalpia da reação (kJ/mol). Para reações exotérmicas, ΔH_r^0 é negativa e para reações endotérmicas, positiva.

No caso de reações com minerais, a taxa cinética é dada pela Equação de Steefel & Lasaga (1994).

$$\frac{dn}{dt} = -AS \cdot \sum_i \left[k_{0i} e^{\frac{-E_i}{RT}} \left(1 - RS^{p_i}\right)^{q_i} \right] \qquad \text{(III.22)}$$

onde dn/dt representa a taxa de reação (mol/s); *AS* é a área superficial (m^2); k_0 é o fator pré-exponencial de Arrhenius (mol/(m^2.s)) e *E é* a energia de ativação (J/mol);

O termo RS da Equação III.22 é a razão entre o produto iônico (PI) e o produto de solubilidade (Kps) e retrata o afastamento do equilíbrio.

Os parâmetros p_i e q_i são empíricos e adimensionais, embora p_i possa ser previsto pela teoria do estado de transição se os detalhes do mecanismo de reação forem conhecidos. Esses parâmetros foram determinados

experimentalmente para pouquíssimos minerais, sendo aproximadamente iguais a 1 na maioria dos casos (PALANDRI & KHARAKA, 2004).

III.4. Molhabilidade e Incrustação

III.4.1. Molhabilidade

A molhabilidade dos carbonatos está ligada à formação de um filme de água entre a fase óleo e a superfície da rocha. Já foi comprovado que a água é um excelente fluido de injeção para aumentar a recuperação de óleo em carbonatos fraturados. O deslocamento do óleo pela água ocorre principalmente por embebição espontânea de água na zona de óleo. Essa embebição depende das forças capilares, que por sua vez estão associadas à natureza hidrofílica (molhável a água) ou hidrofóbica (molhável a óleo) do meio poroso (ZHANG & AUSTAD, 2006).

Reservatórios carbonáticos são, em geral, neutros (12%) ou molháveis a óleo (65%) (CHILINGAR & YEN, 1983). Portanto, nenhuma embebição espontânea é esperada. Entretanto, o aumento da recuperação de óleo pode ser alcançado se o fluido injetado for capaz de alterar a molhabilidade para mais molhável a água. Isto pode ser alcançado com o uso de surfactantes, mas o custo é muito elevado. Segundo AUSTAD *et al*. (2007), estudos laboratoriais realizados com amostras de *chalk* mostraram que a água do mar pode modificar a molhabilidade dos carbonatos, especialmente em temperaturas elevadas. O trabalho de PUNTERVOLD & AUSTAD (2008) atribui a esse mecanismo o aumento do fator de recuperação no campo de Ekofisk. O esperado era um fator de recuperação de óleo de 17%, mas atualmente está chegando a 50%, mostrando que de fato existe algum mecanismo contribuindo para o aumento na produção. De acordo com os autores, Ca^{2+}, Mg^{2+} e SO_4^{2-} atuam de forma a romper as ligações em grupos carboxílicos e a rocha carbonática. Embora seja um mecanismo possível, há outras hipóteses que poderiam gerar o mesmo efeito, como por exemplo a melhora na distribuição das vazões entre camadas de diferentes permeabilidades. Por se tratar de um carbonato extremamente fraturado e com matriz de baixa permeabilidade, o

escoamento ocorre preferencialmente pela fratura. Entretanto, a elevada temperatura e a utilização de água do mar podem levar à precipitação de anidrita, o que causaria diminuição da permeabilidade nessas zonas preferenciais. Com o tempo, o escoamento nas regiões de menor permeabilidade aumentaria, o que poderia levar a aumento do fator de recuperação. A compactação do reservatório também contribui no maior FR.

Íons como o cálcio e sulfato podem afetar bastante a carga superficial do carbonato (ZHANG & AUSTAD, 2006), sendo assim fortes candidatos para explicar a inversão de molhabilidade observada com a injeção de água do mar. A concentração de cálcio na água de formação é geralmente elevada enquanto a de sulfato é negligenciável. Na água do mar, entretanto, a concentração de sulfato é muito maior que a do cálcio. Foi verificado experimentalmente, por STRAND *et al*. (2006), que a adsorção de sulfato e co-adsorção de cálcio aumentavam com a elevação da temperatura, o que coincidia com o aumento da embebição espontânea.

Outro íon que pode impactar na molhabilidade é o magnésio. KORSNES *et al*. (2006) verificaram que o magnésio, abundante na água do mar, pode substituir o cálcio na superfície do carbonato, em altas temperaturas. De fato, para o campo de Ekofisk, onde se injeta água do mar há 20 anos, foi observado um declínio na concentração de magnésio após o *breakthrough* da água, o que foi interpretado como dolomitização.

III.4.2. Incrustação

Incompatibilidades de composição entre água injetada e água de formação podem levar à formação de sais inorgânicos com baixa solubilidade que precipitam e se aglomeram em colunas de produção dos poços e equipamentos de superfície. Essas deposições podem causar grande prejuízo uma vez que além de comprometerem os equipamentos também podem causar diminuição de vazão e até mesmo fechamento completo da coluna (ARAI & DUARTE, 2010).

Com o início da exploração do pré-sal, as incrustações por precipitação de sais de carbonato ganharam destaque. Essas precipitações ocorrem devido à despressurização do fluido no caminho entre poço e plataforma. Essa despressurização faz com que o CO_2, antes solubilizado devido à alta pressão, migre da fase aquosa, tornando-a supersaturada em sais de carbonato. Estes sais tendem então a precipitar ao longo do caminho.

Além dos carbonatos pode haver precipitação de sulfatos de bário e estrôncio quando o fluido injetado é a água do mar. A água do mar é rica em sulfato enquanto a água de formação é, geralmente, rica em bário e /ou estrôncio. Os sais gerados, barita e celestita, são pouco solúveis e geram uma incrustação de difícil remoção.

A reatividade dos carbonatos também pode impactar no cálculo de potencial de incrustação. No caso da precipitação dos carbonatos, a interação química existente entre rocha reservatório e fluido injetado acarreta um aumento nas concentrações de cálcio e bicarbonato e por esse motivo, um aumento no potencial incrustante da água produzida. Já no caso dos sulfatos, a reatividade dos reservatórios pode contribuir no sentido de diminuir o potencial de incrustação. Nenhum tipo de incrustação é desejável, mas os precipitados de sulfato são muito mais difíceis de serem removidos que os de carbonato, o que torna a interação rocha fluido positiva no balanço total.

Quando uma solução não está em equilíbrio, o produto iônico é diferente do Kps e a Razão de Solubilidade (RS) pode ser maior ou menor que 1.

O parâmetro mais utilizado para previsão de potencial de incrustação é o Índice de Saturação (IS). Esse índice é dado pelo logaritmo da razão de solubilidade.

$$\mathrm{IS} = \log(\mathrm{RS}) \qquad \text{(III.23)}$$

Valores de IS maiores que zero indicam uma supersaturação e, portanto, tendência à precipitação. Valores menores que zero, por outro lado, indicam sistema subsaturado. Por fim, IS=0 configura uma situação de equilíbrio. Este

índice mostra apenas a tendência do sistema a precipitar ou não. O fato de o IS ser elevado não significa que a massa precipitada será grande. Fatores como a vazão de produção e a concentração do íon limitante também influenciam na previsão de massa de precipitado. Além disso, as previsões atualmente não levam em conta o regime de fluxo: é considerado que o tempo de permanência no ponto é infinito.

QIAO *et al*. (2015) constataram experimentalmente que os minerais são mais solúveis em águas mais salinas (considerando iguais condições de pressão e temperatura). Para os carbonatos submetidos apenas à injeção de água, os maiores IS serão encontrados logo no inicio da produção, quando a água produzida consiste basicamente na água de formação. Nesse cenário, como não existe fonte extra de CO_2, a composição da água injetada após reagir com reservatório poderia ser no máximo a mesma da água original, nunca apresentando concentrações superiores de qualquer espécie. Assim, a situação mais pessimista em termos de IS é a produção de água de formação. A água de formação apresenta salinidade muito superior a da água injetada e, consequentemente, maior força iônica. Como o coeficiente de atividade é igual a uma função exponencial negativa da força iônica, a atividade das espécies será menor nas soluções mais salinas para iguais concentrações de uma dada espécie. Dado que a atividade é a medida efetiva da concentração, quanto menor a atividade, maior a quantidade da espécie que pode ficar em solução.

Na Figura III-2 estão exemplificados dois fenômenos: o aumento do potencial de incrustação quando se considera a interação rocha fluido e o declínio do IS ao longo do tempo. A reatividade química mantém o IS do sistema mais elevado durante todo o tempo avaliado, pois há aumento no cálcio e no bicarbonato quando se comparam os resultados a um modelo de fluxo. O aumento da proporção de água injetada na água produzida diminui o potencial de incrustação por efeitos de diluição.

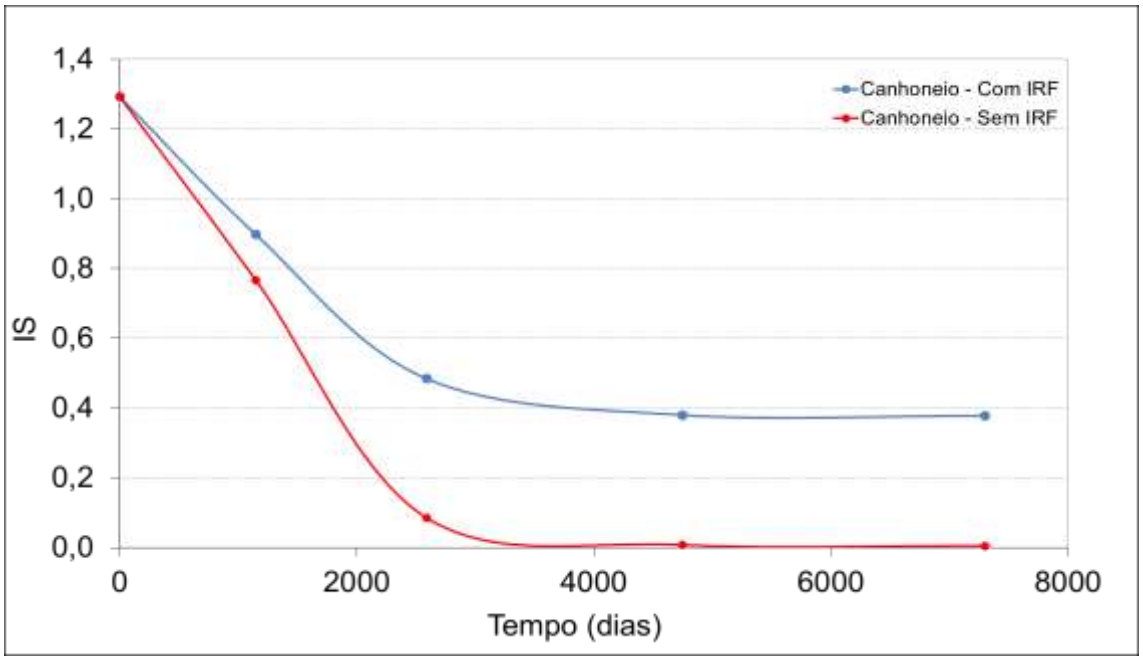

Figura III-2: IS ao longo do tempo

Em reservatórios carbonáticos nos quais água do mar sem dessulfatação vem sendo injetada há mais de 20 anos, se observa que a composição da água produzida é diferente da estimada caso houvesse apenas mistura entre água injetada e água de formação. Em termos de sais de sulfato, o potencial de incrustação é bem menor (KORNES *et al*., 2007). Para explicar esse fenômeno é preciso identificar as reações que podem ocorrer no reservatório envolvendo o íon sulfato. Para o campo de Ekofisk, com temperatura em torno de 130ºC, a precipitação de anidrita tem sido apontada como responsável pela diminuição dos teores de sulfato na água produzida. A precipitação dos sulfatos ocorre no reservatório e, uma vez que a anidrita é mais solúvel a frio, admite-se que não haverá precipitação no sistema de produção. Da mesma forma se comporta a celestita. A barita, por sua vez, apresenta um comportamento contrário, sendo mais solúvel a quente. Assim, dependendo das condições, pode haver alguma precipitação de sulfato de bário na fase de produção. A quantidade precipitada, entretanto, será diminuída visto que parte do sulfato ficará retida no reservatório pela precipitação da anidrita.

Para os carbonatos do pré-sal tem-se utilizado a injeção de água do mar dessulfatada. A grande vantagem é eliminar qualquer risco de incrustação por

sulfato na fase de produção. Entretanto, além de custoso, o processo de dessulfatação limita a vazão de injeção e requer limpeza constante das membranas de nanofiltração. A possibilidade de injetar água do mar ou mesmo uma mistura de água do mar com água do mar dessulfatada torna-se uma opção bastante vantajosa.

De acordo com o observado em campos do Mar do Norte, algumas conclusões podem ser obtidas (PUNTERVOLD & AUSTAD, 2008):

a) Haverá precipitação de anidrita em reservatórios com temperaturas acima de 100ºC;
b) Pode haver precipitação de sulfato de bário no sistema de produção e
c) A precipitação de sulfato de bário no injetor será desprezível.

O controle da incrustação é convencionalmente alcançado pela dosagem de inibidores químicos no sistema de produção, por tratamento *squeeze* no reservatório ou, ainda, por tratamentos contínuos realizados no poço. O ideal é que seja feita uma previsão de potencial de incrustação durante a fase de projeto de forma que a dosagem de inibidores seja feita de forma adequada, evitando assim operações que exijam intervenções no poço, como é o caso do *squeeze*.

III.5. Escoamento em meio poroso

Com base em observações do escoamento de água em um leito de areia, Henry Darcy propôs uma correlação matemática que ficou conhecida como Lei de Darcy (ROSA *et al*., 2006):

$$q = \frac{K.A(h2 - h1)}{L} \qquad \text{(III.24)}$$

onde q é a vazão volumétrica (m^3/s), K é uma constante de proporcionalidade (m/s), (h2 – h1) é a diferença de carga de água associada à

vazão q (sendo h1 e h2, em metros, medidos em relação a uma mesma referência), L o comprimento do leito (m) e A a área aberta ao fluxo (m^2).

Posteriormente, o experimento foi repetido com outros fluidos e verificou-se que K era função da viscosidade e do peso específico do fluido (ROSA *et al*., 2006)

$$K = k\frac{\gamma}{\mu} \qquad \text{(III.25)}$$

onde μ é a viscosidade (Pa.s), γ é o peso específico (N/m^3) e k é a permeabilidade absoluta (m^2).

Apesar de suas características macroscópicas, a lei de Darcy tem sua aplicação generalizada na indústria de petróleo. Para tal, deve-se introduzir o conceito de potencial de escoamento de um fluido (Φ):

$$\emptyset = \int_{p_0}^{p} \frac{dp}{\gamma} + (z - z_0) \qquad \text{(III.26)}$$

onde z e z_0 são alturas em relação a um nível de referência (em metros) arbitrário e p e p_0 são as pressões (em Pa) atuando nos níveis z e z_0, respectivamente.

Substituindo o termo $(h2 - h1)/L$ da Equação III.24 pela diferencial do potencial em relação à trajetória do escoamento e a constante de proporcionalidade K pela Equação III.25, chega-se à expressão da velocidade aparente do fluido no meio poroso, v:

$$\upsilon = -\frac{k.\gamma}{\mu}\frac{d\phi}{dl} \qquad \text{(III.27)}$$

Além das equações de escoamento, devem ser definidas as equações de estado para cada uma das fases do sistema. De forma geral, tem-se:

a) Para os líquidos, a equação de estado relaciona a massa específica com a pressão. Essa relação é dada pelo coeficiente de compressibilidade, c (m^2/N):

$$c = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} \qquad \text{(III.28)}$$

onde V é o volume (m^3).

Se a compressibilidade for constante, chega-se a:

$$\rho = \rho_0 e^{c(p - p_0)} \qquad \text{(III.29)}$$

onde ρ (kg/m^3) é a massa específica associada à pressão p e ρ_0, a massa específica na pressão p_0.

b) Para os gases, aplica-se a lei dos gases reais, onde Z é o fator de compressibilidade :

$$\rho = \frac{pM}{ZRT} \qquad \text{(III.30)}$$

onde M é a massa molar.

Para os sólidos, utiliza-se a definição da compressibilidade efetiva, cf (m^2/N):

$$cf = \frac{1}{\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial p} \qquad \text{(III.31)}$$

onde φ é a porosidade.

Para descrever o comportamento do reservatório deve-se então definir as equações de difusividade hidráulica. Para efeitos de simplificação, as seguintes hipóteses são adotadas:

a) Meio poroso homogêneo e isotrópico (propriedades constantes em todas as direções);

b) Escoamento estritamente horizontal e isotérmico;

c) Permeabilidade constante;

d) Pequenos gradientes de pressão;

e) Fluido com compressibilidade pequena e constante e viscosidade constante;

f) Rocha com compressibilidade pequena e constante;

g) Forças gravitacionais desprezíveis;

h) Fluidos e rochas não reagem entre si (não é o caso dos problemas abordados nesse trabalho).

A equação da difusividade hidráulica é uma equação diferencial parcial (EDP) e sua solução mostra como a pressão no reservatório varia com a posição e tempo, possibilitando um estudo a respeito da produtividade do reservatório em questão (ROSA *et al*., 2006). A referida equação é de segunda ordem nas variáveis espaciais e de primeira ordem em relação ao tempo e sua solução analítica (a depender do tipo de regime do escoamento que está sendo considerado), é complexa como a maioria das equações que regem fenômenos de transporte. Normalmente encontram-se soluções numéricas. As expressões da Lei de Darcy para as velocidades aparentes e as equações de estado são incorporadas às equações de difusividade.

Depois de feitas as devidas simplificações, chega-se à seguinte equação para o escoamento radial em meio poroso isotrópico e homogêneo (coordenadas cilíndricas):

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} = \frac{\emptyset \mu c_t}{k}\frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad \text{(III.32)}$$

No caso de reservatórios carbonáticos submetidos à injeção de fluidos valem as equações de transporte reativo em meio poroso. Nesse caso, às equações de difusividade hidráulica, somam-se equações que regem as reações químicas do sistema e o transporte das espécies aquosas ao longo do reservatório. As equações relacionadas à cinética e à termodinâmica já foram descritas na seção II.4. A seguir, serão descritas apenas as equações de transferência de massa.

A transferência de massa é fundamental na interação rocha-fluido, pois tem relação direta com as reações que ocorrem continuamente com a fase líquida, que não está em equilíbrio com a fase sólida reativa (STEEFEL & MAHER, 2009).

Os principais processos de transferência de massa são: difusão, advecção e dispersão.

a) Difusão molecular: ocorre devido ao gradiente de concentração existente em um fluido. Isso resulta no estabelecimento da igualdade de concentrações ao fim de um determinado tempo através do movimento molecular. É acentuada pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica (COELHO *et al*, 2010).

b) Advecção: é o mecanismo ocasionado pelo escoamento de fluido, que envolve o movimento do material dissolvido ou suspenso na direção das linhas de escoamento com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear do fluido e sem alterar sua concentração na solução (COELHO *et al*., 2010).

c) Dispersão mecânica: é decorrente de variações de velocidade devidas à variação das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais (BEAR, 1972).

Se a concentração das espécies varia com o tempo, como é o caso dos sistemas deste estudo, aplica-se a segunda lei de Fick para descrever a difusão (STEEFEL & MAHER, 2009).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \qquad \text{(III.33)}$$

onde C_i é a concentração da espécie i, D_i é o coeficiente de difusão da espécie i (m^2/s), t é o tempo (s) e x a coordenada espacial (m).

Para espécies iônicas, o coeficiente de difusão é dado pela equação de Stokes-Einstein (APPELO & POSTMA, 2009).

$$D = \frac{k_B T}{(6\pi\mu_w a)} \qquad \text{(III.34)}$$

onde μ_w é a viscosidade da água, *a* é o raio do íon (o raio do íon solvatado inclui a água de hidratação), k_B é a constante de Boltzmann ($1{,}3805 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta (K).

Para problemas de transporte reativo em meio poroso, deve-se incluir a correlação de tortuosidade. T_L será sempre menor que 1:

$$T_L = \left(\frac{L}{L_e}\right) \qquad \text{(III.35)}$$

onde L é o comprimento (m) do caminho que o soluto deveria seguir na água pura e L_e (m) é o comprimento do caminho tortuoso realizado no meio poroso (STEEFEL & MAHER, 2009). O coeficiente de difusão efetivo no meio poroso é obtido multiplicando o coeficiente de tortuosidade (T_L) pelo coeficiente de difusão em água livre (STEEFEL & MAHER, 2009).

Em um reservatório de petróleo o escoamento é multifásico. Assim, para cada fase podem ser definidas as equações de difusividade hidráulica. Um meio é dito multifásico quando há pelo menos duas fases. A alteração nas propriedades de um desses fluidos afeta as propriedades dos demais. Assim, admite- se a seguinte equação:

$$\sum_{1}^{i} Si = 1 \qquad \text{(III.36)}$$

onde i é o número de fases no meio poroso e Si é a saturação de cada uma delas. A saturação de uma fase em um meio poroso é definida como:

$$Si = \frac{Vi}{VolumeVazio} \qquad \text{(III.37)}$$

onde Vi é o volume da fase i e Volume vazio é o volume ocupado pelos poros. A relação entre o volume de vazios e o volume total é a porosidade do meio.

No caso de um reservatório podem coexistir óleo, gás e água:

$$S_g + S_o + S_w = 1 \qquad \text{(III.38)}$$

onde S_g, S_o e S_w são as saturações de gás, óleo e água, respectivamente.

Quando há mais de um fluido presente, haverá um com mais afinidade pela rocha que é denominado de fase molhante. O outro fluido é considerado não molhante. A densidade de um fluido, em geral, depende da temperatura, da pressão e da salinidade (SZYMKIEWICZ, 2013). Para a água pura, em uma condição isotérmica, a densidade ρ_w (kg/m^3) é dada por:

$$\rho_w = \rho_w^{ref} \exp[\beta(p_w - p_w^{ref})] \qquad \text{(III.39)}$$

onde ρ_w^{ref} é a densidade de referência (1000 kg/m^3 a 20 °C), p_w^{ref} é a pressão de referência (1 atm) e β é o coeficiente isotérmico de compressibilidade (atm $^{-1}$).

Da mesma forma, para o óleo em uma condição isotérmica, a densidade ρ_o (kg/m^3) é dada por:

$$\rho_o = \rho_o^{ref} \exp[1 + c_o(p_o - p_o^{ref})] \qquad \text{(III.40)}$$

onde ρ_o^{ref} é a densidade de referência (kg/m^3), p_o^{ref} é a pressão de referência (atm) e c_o é o coeficiente isotérmico de compressibilidade (atm $^{-1}$).

Quanto mais compressível for o fluido, mais energia será perdida na sua compressão.

Em geral, um reservatório de petróleo é inicialmente bifásico: óleo e água. A fase gás surge no decorrer da produção devido à diminuição da pressão. Se a pressão atingir valores menores que o ponto de bolha (pressão na qual há formação da primeira bolha de vapor), haverá formação de uma zona de gás (usualmente chamada capa de gás secundária). Variações na temperatura também podem levar ao mesmo problema. Este fenômeno não é desejável e por isso são utilizados métodos para manter a pressão do reservatório acima da pressão de saturação. Assim, é extremamente importante que seja cumprida, por exemplo, a cota de injeção de água.

Um simulador de reservatórios pode ser classificado em função de três características: tratamento matemático, número de dimensões e número de fases. De acordo com o tratamento matemático há 3 situações:

a) Modelo volumétrico (*black oil*): o tratamento matemático envolve funções de temperatura e pressão. Cada fase é tratada como se fosse constituída de um único componente.

b) Modelo Composicional: nesse caso as fases não são definidas apenas pela pressão e temperatura, mas também pelos componentes que as constituem. É o caso utilizado neste trabalho pois é preciso considerar a presença do CO_2.

c) Modelo térmico: são utilizados quando o efeito da temperatura é importante.

De acordo com o número de dimensões, os modelos podem ser classificados como uni, bi e tridimensional.

Quanto ao número de fases, pode ser monofásico, bifásico e trifásico.

Em geral, todos os simuladores empregam leis básicas para modelagem dos sistemas. As mais usuais são:

a) Conservação de massa;

b) Conservação de energia;

c) Conservação de momento linear (segunda Lei de Newton):

Além das equações citadas anteriormente outras equações podem ser adotadas para descrever fenômenos mais complexos. É o caso dos sistemas reativos que precisam de modelos cinéticos para descrever os perfis de concentrações das espécies ao longo do tempo.

Combinando todas as equações citadas, obtém-se uma equação diferencial parcial que rege o comportamento das variáveis dependentes em função das independentes e dos parâmetros. Essa equação normalmente é não linear e não possui solução analítica. Portanto, deve ser resolvida por métodos numéricos e por isso, a simulação em reservatórios é dita numérica. A maioria dos simuladores utiliza o método de diferenças finitas para resolver o problema.

III.6 Ferramentas de simulação

III.6.1. COORES

O COORES é um simulador multifásico e hidrodinâmico 3D que usa diferenças finitas e considera o transporte reativo em meio poroso. Atualmente uma nova versão com maior capacidade de processamento se encontra em fase de desenvolvimento pelo Instituto Francês de Petróleo e Energias Renováveis (IFPEN). O COORES resolve um conjunto de equações de transporte acopladas para cálculo de velocidades de fluidos, pressões e concentração de espécies químicas em escoamento multifásico.

O número de espécies químicas consideradas fica a critério do usuário e qualquer uma destas espécies pode estar presente em uma, duas ou nas três fases existentes. Quanto maior o número de espécies, maior a complexidade do sistema.

As equações utilizadas pelo simulador são baseadas nos princípios de conservação dos meios contínuos. Para adaptar a modelagem ao escoamento em meio poroso, usa-se a equação empírica de Darcy.

A grande vantagem do COORES na modelagem de transporte reativo em meio poroso é seu acoplamento a um *software* de modelagem geoquímica, o ARXIM, desenvolvido pela Escola de Minas de Saint Étiènne em colaboração

com o IFPEN. O ponto negativo deste *software* até o momento é a dificuldade em trabalhar com modelos muito complexos, pois trata-se de um *software* não paralelizável, isto é, ainda que haja múltiplos processadores o esforço computacional não pode ser dividido. A versão em desenvolvimento deve viabilizar a paralelização.

III.6.2. ARXIM

Para calcular o equilíbrio de um sistema multicomponente ou a especiação de uma solução, o ARXIM utiliza as duas abordagens clássicas (MANUAL DE USUÁRIO - ARXIM).

a) Minimização da energia livre de Gibbs (MELG): o equilíbrio é resolvido de forma global pela minimização da energia livre de Gibbs do sistema, sob a restrição da conservação de massa. Este método normalmente é utilizado para sistemas envolvendo várias fases de composição variável.

b) Lei da ação das massas (LAM): a especiação é implementada como um sistema de equações que expressa, por um lado, a conservação de massa e, por outro lado, o equilíbrio químico entre as espécies normalmente descrito pela lei de ação das massas (Lei de Guldberg-Waage).

O ARXIM também faz o cálculo da evolução de um sistema água-rocha em uma simulação 0D, servindo como um reator do tipo CSTR (*continuous stirred tank reactor* – reator tanque agitado contínuo) da engenharia química. Com essa abordagem, é simulada a evolução temporal de um dado volume de um meio poroso, com composição mineralógica conhecida, submetido a injeção de um fluido com composição química definida, nas condições de pressão e temperatura do sistema. Nessa modelagem, são feitas duas hipóteses:

a) A transferência de massa entre o fluido e o mineral ocorre apenas através das reações de dissolução e precipitação, que são

dependentes da cinética. Não são considerados as limitações por difusão externa ou interna.

b) O equilíbrio entre as espécies aquosas é assumido como sendo instantâneo.

Acoplando o ARXIM ao COORES é possível simular um escoamento em 3D, obtendo:

a) A dissolução e a precipitação de minerais no reservatório;

b) Alterações na porosidade e permeabilidade do meio;

c) A composição da água produzida ao longo do tempo.

Normalmente, os programas para cálculos de interação rocha-fluido possuem um banco de dados com valores da constante de equilíbrio (logK) de reações entre espécies químicas e substâncias puras (gases e minerais), para certas condições de pressão e temperatura.

O ARXIM pode trabalhar diretamente com os bancos de dados de logK's ou obtê-los a partir de equações de estado das espécies envolvidas. Utilizando uma equação de estado e sua base de dados é possível estimar as propriedades termodinâmicas até 5000 bar e 1000 °C (SHOCK *et al*., 1987).

III.6.3. MULTISCALE

O MULTISCALE é um *software* comercial fornecido pela empresa norueguesa EXPRO e é utilizado para a previsão de incrustações inorgânicas ao longo de todo o sistema de produção (do reservatório à plataforma). Ele admite pressões de até 1000 bar e temperaturas de até 300°C e considera o equilíbrio multifásico. Não contabiliza os efeitos das taxas de precipitação: os cálculos são feitos como se o tempo fosse suficiente para que o equilíbrio se estabeleça, o que confere resultados pessimistas.

O programa emprega as equações de estado clássicas como SRK (Soave Redlich e Kwong) e PR (Peng Robinson). Para o cálculo da atividade em fase aquosa, ele utiliza as correlações de Pitzer e também possui seu próprio banco de dados termodinâmicos (adaptado de http://exprogroup.com/media/13278/A3020-MultiScale-v02.pdf).

IV. Metodologia

IV.1. Modelo de Simulação

Para avaliar a concentração de sulfato na água produzida em diferentes cenários de injeção, foi adotado um modelo base no simulador COORES. Todos os casos foram avaliados considerando um mesmo modelo de escoamento, de forma que a proporção entre água injetada e água de formação seja a mesma ao longo do tempo para qualquer cenário.

O modelo é composto por uma malha cartesiana 3D, refinado no poço injetor e com modelagem composicional. Há apenas um par de poços, sendo um produtor e o outro, injetor. A distância entre os poços reflete o que se encontra em projetos do pré-sal. Algumas propriedades do modelo estão listadas na Tabela IV-1

Tabela IV-1: Propriedades do modelo de reservatório

Grid Principal		Refino (poço injetor)	
Número de blocos – X	23	Número de blocos - X	3
Número de blocos – Y	23	Número de blocos - Y	3
Número de blocos – Z	17	Número de blocos - Z	8
Dimensão X (m)	105	Dimensão X (m)	35
Dimensão Y (m)	105	Dimensão Y (m)	35
Dimensão Z (m)	9	Dimensão Z (m)	9
Permeabilidade X	400 ou 2000	Permeabilidade	400 ou 2000
Permeabilidade Y	400 ou 2000	Permeabilidade Y	400 ou 2000
Permeabilidade Z	40 ou 200	Permeabilidade Z	40 ou 200
Porosidade	0,15	Porosidade	0,15
Topo (m)	5000	Topo (m)	5000
Contato óleo/água	5300	Contato óleo/água	5300
Pressão Estática (bar)[1]	554 - 660	Pressão Estática (bar)	554 - 660
Temperatura (°C)[2]	60 a 118	Temperatura (°C)	60 a 118
Poço produtor (x, y,z)	(3,20, 1:17)	Poço injetor (x, y,z)	(2,2,1:8)

A composição mineralógica do sistema reflete a realidade normalmente encontrada nos reservatórios do pré-sal: calcita, dolomita e quartzo. As

[1] Foram definidas cinco condições de pressão estática, cada qual associada a um poço característico do pré-sal e a uma água de formação específica.
[2] Foram definidas três condições de temperatura, cada qual associada a um poço característico do pré-sal e a uma água de formação específica.

propriedades petrofísicas foram assumidas constantes para efeitos de simplificação.

Para simular a existência de caminhos preferenciais entre os poços produtor e injetor foram definidas camadas de maior permeabilidade, alternadas com camadas de menor permeabilidade. Nas camadas de permeabilidade elevada, a velocidade de escoamento foi considerada mais alta e, consequentemente, o tempo de residência foi menor. Isto implica em menor tempo para que as reações avancem, o que pode interferir na composição da água produzida.

Uma das premissas dos projetos do pré-sal é a manutenção da pressão acima do ponto de bolha para que não haja formação de uma zona de gás. Como já foi discutido no Capítulo III, o papel da injeção é justamente manter a pressão original do reservatório. O modelo adotado para este trabalho manteve a mesma premissa, não havendo, portanto, geração de gás no reservatório em nenhum momento da simulação. Dentro do reservatório o escoamento era bifásico: água e óleo. Ao longo da produção, entretanto, foram considerados os efeitos da presença de uma fase gás, que surge devido à diminuição da pressão do sistema no caminho entre o reservatório e a unidade estacionária de produção (UEP).

Para efeitos de simplificação, todas as simulações foram consideradas isotérmicas. Apesar de a água injetada apresentar temperaturas menores que as normalmente encontradas nos reservatórios, o gradiente de temperatura foi restrito à zona de injeção. Como os poços injetor e produtor estavam bem distantes, a maior parte do reservatório permaneceu na temperatura original.

A Figura IV-1 mostra a profundidade dos blocos do modelo de reservatório. O sinal negativo indica que o reservatório está abaixo do referencial, que no caso é o leito marinho.

A Figura IV-2 mostra a dimensão X das células do modelo. No bloco (13,13) foi feito um refino, reduzindo as dimensões X e Y das células a um terço do valor original. A dimensão Z foi mantida.

A orientação do modelo considera Z cresecendo de baixo para cima (camada 1 no fundo).

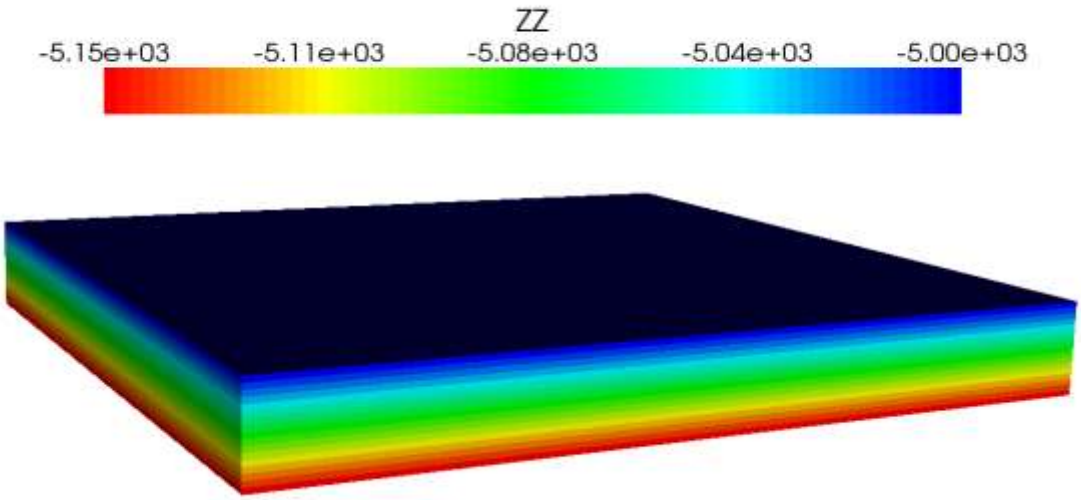

Figura IV-1: Modelo de reservatório

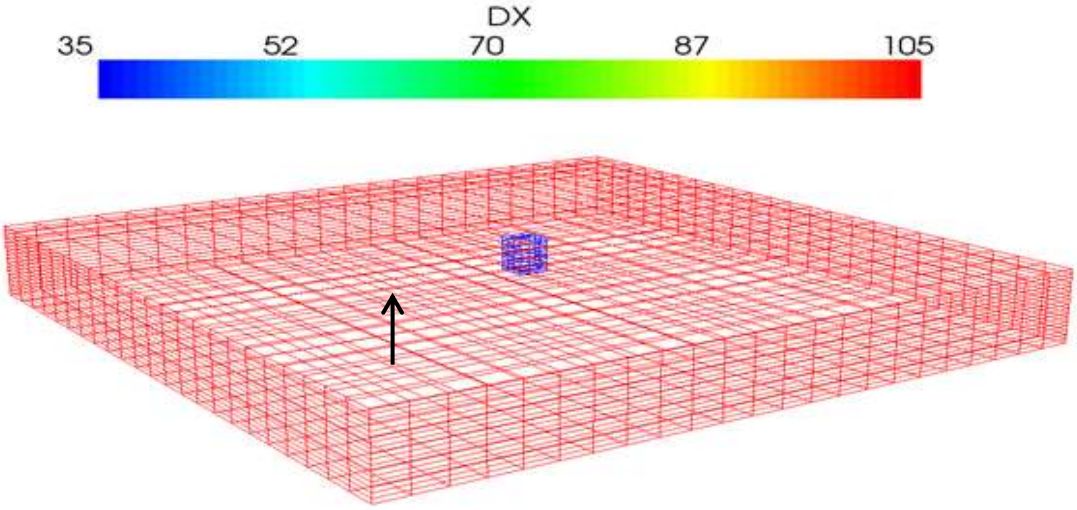

Figura IV-2: Refino na injeção (a seta mostra a posição do poço produtor)

IV.2 Fluidos do sistema

IV.2.1 Óleo

Foram considerados dois óleos: A e B. A grande diferença entre eles é a quantidade de CO_2 originalmente presente. As composições desses óleos, em termos de porcentagem molar, estão apresentadas na Tabela IV-2.

Tabela IV-2: Composição molar dos óleos A e B utilizados nas simulações

Componente	Óleo A (% molar)	Óleo B (% molar)
CO_2	8,24	17,79
C1	51,66	44,33
$C2^+$	11,94	11,08
$C4^+$	4,14	6,86
$C8^+$	8,11	7,19
$C13^+$	8,29	5,23
$C20^+$	7,62	7,52

Os componentes $C2^+$, $C4^+$, $C8^+$, $C13^+$ e $C20^+$ são chamados pseudocomponentes: não são componentes puros, mas misturas de várias frações cujas propriedades dependem da proporção entre os componentes presentes.

Os óleos A e B podem ser considerados representativos do pré-sal brasileiro. São óleos leves, com grau API 28° e 30°, respectivamente, e com frações significativas de CO_2. O CO_2 tem papel importantíssimo na modelagem do sistema, pois haverá uma partição entre as fases óleo e água, intensificando o potencial reativo. Em ambos os casos as pressões de bolha (também chamadas pressões de saturação) estão abaixo da pressão estática imposta no modelo, evitando assim o aparecimento de gás livre no sistema.

Para a modelagem da fase hidrocarboneto, o simulador usa a equação de estado de Peng e Robinson (1974). Os dados de composição e as propriedades do óleo são obtidos de ensaios PVT de liberação diferencial, realizados no CENPES.

IV.2.2 Água de formação

Neste trabalho foram utilizadas cinco composições de água de formação: Água 1 a Água 5. Como as reações são afetadas pelos teores iniciais de alguns elementos, foram selecionadas águas que apresentavam teores bem distintos de elementos como o cálcio, por exemplo.

A cada água de formação estão associados um par (Pressão, Temperatura) e uma composição de óleo (Óleo A ou Óleo B). Na Tabela IV-3 estão apresentadas todas as combinações utilizadas.

Tabela IV-3: Combinações utilizadas nas simulações

Água	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Óleo
1	60	550	A
2	60	540	A
3	60	570	A
4	104	660	B
5	118	650	B

Na Tabela IV-4 estão apresentadas as composições químicas das águas utilizadas. As concentrações foram expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

Tabela IV-4: Composição das Águas 1 a 5 utilizadas nas simulações, em mg/kgw

Componente	Água 1	Água 2	Água 3	Água 4	Água 5
Cálcio	4864	18263	9085	7978	12558
Magnésio	861	3236	1602	789	1066
CO_2 (aq)	5049	5049	5049	12722	12722
Cloreto	132678	143522	128680	114010	110981
Sódio	79376	65727	70371	62049	54860
Bicarbonato	1915	1164	1230	812	1091
Sulfato	62	19	335	72	43
Estrôncio	387	1956	946	3259	3106
Bário	22	76	4	40	33
pH	4,97	4,8	4,96	4,47	4,46

Como as análises químicas das águas de formação obtidas em poços do pré-sal são feitas em superfície (P = 1 bar, T = 25ºC), as composições disponíveis nos laudos de água de formação são um pouco diferentes das composições reais em condição de fundo (P > 500 bar e T > 60ºC). Isto se

deve principalmente à saída do CO_2 de solução devida à despressurização. No reservatório, o CO_2 não se encontra apenas no óleo: há na verdade uma partição entre água e óleo de forma que o potencial químico dessa espécie seja o mesmo em ambas as fases.

Para as simulações é importante utilizar a composição em condição de fundo, ou seja, é preciso reconstruir essa água de forma a incorporar o CO_2 que estaria solubilizado na mesma. Outro ponto importante é que água de formação deve, obrigatoriamente, estar em equilíbrio com os minerais constituintes do reservatório. Essa água está presente no reservatório há milhões de anos e, sem a interferência de fatores externos, não pode ser reativa.

Para obter as composições das águas em condição de fundo foi utilizado o *software* ARXIM, descrito na seção III.6.2 do Capítulo III.

O primeiro passo do ajuste consiste em verificar a água em condição de superfície. Para isso é utilizada a própria composição disponibilizada no laudo. A ideia é verificar se o pH previsto pelo *software* está coerente com o medido. Caso não esteja, é feito um ajuste do cloreto de forma a garantir o pH da análise. A escolha do cloreto se deve ao fato de este ser o componente mais abundante em águas de formação e por ser inerte no sistema reacional proposto. Os ajustes normalmente são bem pequenos, muitas vezes na terceira casa decimal. A Figura IV-3 mostra um exemplo de arquivo do ARXIM para ajuste do pH de superfície.

```
SYSTEM
 TDGC 25.
 PBAR 1
    H    MOBILE      H+          6.2
    NA   INERT       NA+         0.51825890934479
    BR   INERT       BR-         0.00125151
    S    INERT       SO4-2       0.0292762163949137
    C    INERT       HCO3-       0.00247531666989295
    CL   BALANCE     CL-
    SI   INERT       SiO2(AQ)    0.0001
    MG   INERT       MG+2        0.0579568014090018
    CA   INERT       CA+2        0.0106226255664817
END SYSTEM

SOLVENT
MODEL DH1EQ3     !Modelos: DH1, DH2, DH1EQ3, DH2EQ3, DAV_1, DAV_2, PITZER
END SOLVENT
```

CONDIÇÕES AMBIENTES

VALORES DO LAUDO

VALORES DO LAUDO

Figura IV-3: Ajuste do pH em condição de superfície

Na primeira coluna estão definidos os elementos que fazem parte do sistema. A quantidade fica a critério do usuário. Na segunda coluna indica-se como determinada espécie será contabilizada. No exemplo acima há 3 palavras distintas: *MOBILE, BALANCE e INERT*.

O termo *MOBILE*, que aparece associado ao H (hidrogênio), indica que o valor inserido é o cologarítimo da atividade. O termo *BALANCE*, que aparece associado ao Cl (cloro), indica que esse elemento está livre e é calculado de forma a fechar o balanço do sistema. O termo *INERT*, associado a todos os outros elementos, indica que a concentração destes é fornecida em molal (mol por quilo de água) e os valores devem ser mantidos.

O ARXIM trabalha de forma a fazer uma especiação dos elementos. A partir de seu banco de dados, é possível obter as concentrações de todas as espécies de cada elemento que podem estar em equilíbrio para uma dada condição de pressão e temperatura. Na terceira coluna do arquivo de entrada devem ser indicadas as espécies que o usuário considera majoritárias, mas o cálculo feito pelo *software* independe da escolha.

Na quarta coluna são inseridos os valores correspondentes, obedecendo a forma como o elemento foi declarado. No caso da utilização do *BALANCE,* nenhum valor é declarado, pois é a variável do sistema. O valor do elemento Cl é a resposta fornecida pelo ARXIM.

No bloco *SOLVENT* é possível escolher o modelo que será usado para cálculo do coeficiente de atividade. Em geral, é utilizado o modelo DH1EQ3, que é um Debye-Huckel modificado para contabilizar de forma mais correta a interferência do CO_2.

A Figura IV-4 mostra um exemplo da especiação do elemento sódio (Na). Foram definidas todas as espécies em equilíbrio, suas molalidades, coeficientes de atividade e logaritmo das atividades. A mesma resposta foi encontrada para todos os elementos do sistema.

ELEMENT	_STOKIO	SPECIES	RELATIVE_AMOUNT	MOLALITY	ACTIV_COEFF	LOG(ACTIVITY)
NA_		TOT=	0.518			
NA_	1.00	NA+	910.447	0.472394	0.602648	-0.545632
NA_	1.00	NACL(AQ)	85.6595	0.444452E-01	1.00000	-1.35217
NA_	1.00	NAOH(AQ)	3.71654	0.192836E-02	1.00000	-2.71481
NA_	1.00	NAHSIO3(AQ)	0.104435	0.541872E-04	1.00000	-4.26610
NA_	1.00	NABR(AQ)	0.720067E-01	0.373613E-04	1.00000	-4.42758

Figura IV-4: Exemplo de especiação para o elemento sódio (Na)

Uma vez ajustada em condição de superfície, a água pode ser levada para condição de fundo. Na Figura IV-5 está apresentado um exemplo de arquivo de entrada. Nessa etapa, o elemento Cl passa a ser declarado como *INERT*, pois seu valor foi determinado anteriormente. O pH passa a ser variável do sistema uma vez que seu valor em condição de fundo é desconhecido. O elemento H é então declarado como *BALANCE*. A espécie majoritária assumida para o elemento C (carbono) deixa de ser o HCO_3^- e passa a ser o CO_2 (aq), cujo valor é determinado externamente. Os elementos sódio, bromo e enxofre não sofrem alterações, permanecendo como inertes. Por outro lado, silício, magnésio e cálcio passam a ser declarados como *MOBILE*. Essa mudança é para garantir a característica essencial de todas as águas de formação: o equilíbrio com o reservatório. Cada um desses três elementos é associado a um mineral: quartzo, dolomita e calcita, respectivamente. O termo *MOBILE* continua designando um cologaritmo, mas no caso de minerais trata-se do colog da razão de solubilidade RS, definida na no capítulo anterior. Por definição, esse termo corresponde ao Índice de Solubilidade (IS). Como se deseja o equilíbrio para todos os minerais do sistema, deve-se satisfazer a condição RS = 1, ou seja, IS = 0.

```
SYSTEM
 TDGC 60.  CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO
 PBAR 550
    H    BALANCE      H+
    NA   INERT        NA+          0.51825890934479
    BR   INERT        BR-          0.00125151          VALORES DO LAUDO
    S    INERT       SO4-2         0.0292762163949137
    C    INERT       CO2(AQ)       0.1
    CL   INERT       CL-           0.592873
    SI   MOBILE      QUARTZ-A      0.0
    MG   MOBILE      DOLOMITE-ORD  0.0   EQUILÍBRIO COM O RESERVATÓRIO
    CA   MOBILE      CALCITE       0.0
END SYSTEM

SOLVENT
MODEL DH1EQ3     !Modelos: DH1, DH2, DH1EQ3, DH2EQ3, DAV_1, DAV_2, PITZER
END SOLVENT
```

Figura IV-5: Ajuste das concentrações em condição de reservatório

As respostas do ARXIM no caso do sistema descrito pela Figura IV-5 foram as concentrações de cálcio, magnésio e silício que garantem o equilíbrio com o reservatório e também o valor de pH correspondente.

Na Tabela IV-5 estão apresentadas comparações entre valores de superfície e valores de fundo para cálcio, magnésio e bicarbonato das águas de formação que foram avaliadas nesse trabalho.

Tabela IV-5: Comparação dos valores de cálcio, magnésio e bicarbonato em condição de superfície (Sup) e reservatório (Res), em mg/kgw.

Elemento (mg/kgw)	Água 1		Água 2		Água 3		Água 4		Água 5	
	Sup	Res	Sup	Res	Sup	Res	Sup	Res	Sup	Res
Ca^{2+}	2377	4864	16900	18263	7570	9085	7190	7978	10622	12558
Mg^{2+}	745	861	3060	3236	1500	1602	752	789	830	1066
HCO_3^-	1270	1915	302	1164	927	1230	941	1285	450	1091

IV.2.3 Águas de injeção

Além das águas de formação, foram definidas as águas de injeção adotadas nos modelos.

Basicamente foram utilizadas duas composições: água do mar dessulfatada e água do mar bruta, isto é, sem dessulfatação.

Da mesma forma que as águas de formação, as águas de injeção também são ajustadas em condição de superfície e levadas para condição de fundo. Entretanto, a água injetada não está em equilíbrio com o reservatório e a quantidade de CO_2 incorporada é definida por uma constante de partição declarada no modelo. A fonte desse CO_2 pode ser tanto o óleo original quanto o CO_2 injetado no caso de injeção WAG. Essa constante é definida por:

$$k_{ow} = \frac{yi}{xi} \qquad \text{(IV.1)}$$

onde y_i é a fração do componente CO_2 na fase óleo e x_i é fração no componente CO_2 na fase água.

Pelo equacionamento proposto, quanto menor o valor da constante, maior a fração de CO_2 na fase aquosa para uma mesma fração de CO_2 no óleo.

No instante t = 0, são conhecidos os valores de y_i e x_i que satisfazem a condição inicial de equilíbrio. Nesse caso, y_i é a fração de CO_2 no óleo que consta nos relatórios de PVT e x_i pode ser determinada a partir da composição do óleo e dos dados de pressão, temperatura e salinidade. Na próxima seção o cálculo de x_i será detalhado. Para o instante inicial, a única incógnita é a constante kow. Uma vez determinada, seu valor é mantido ao longo da simulação.

No caso de uma água de injeção, a passagem para condição de fundo afeta apenas o pH. Isto ocorre porque o produto iônico, K_w, da água é afetado pela mudança na pressão e na temperatura (é especialmente modificado pela temperatura, sendo que quanto maior a temperatura, maior o valor de K_w). Assim, o pK_w (pK_w = pH + pOH) deixa de ser igual a 14 e assume valores menores conforme a temperatura aumenta, modificando a escala de pH (FISHER & BARNES, 1970).

A Tabela IV-6 mostra as composições da água dessulfatada (AMD) e da água bruta (AM) utilizadas nas simulações. As concentrações são dadas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

Tabela IV-6: Composição (mg/kgw) da AM e da AMD utilizadas nas simulações

Componente	AM	AMD
Cálcio	450	96
Magnésio	**1397**	**79**
CO_2 (aq)	1	6
Cloreto	20853	16878
Sódio	11803	10740
Bicarbonato	119	46
Sulfato	**2969**	**96**
Estrôncio	x	x
Bário	x	x
pH[3]	7,9	6,5

Os elementos estrôncio e bário não apresentam concentrações significativas na água de injeção e por isso foram considerados apenas na água de formação. Comparando os valores de cloreto e sódio da Tabela III-5 com os apresentados na Tabela IV-3, fica evidente a diferença na salinidade. Enquanto as águas de formação apresentam valores de cloreto superiores a 100.000 mg/kgw e valores de sódio superiores a 60.000 mg/kgw, as águas de injeção não apresentam mais que 35.000 mg/kgw de salinidade total. Outro ponto a ser destacado é a quantidade de CO_2 aquoso. Enquanto na água de formação o CO_2 é a principal espécie de carbono presente, na água de injeção é o bicarbonato que aparece como espécie principal. As concentrações de CO_2 são bem baixas, sendo ligeiramente maiores na água dessulfatada em virtude de sua menor salinidade.

Comparando-se as duas águas listadas da Tabela IV-6 verifica-se que as principais diferenças são os teores de magnésio e sulfato. É a maior concentração dessas espécies na água do mar que acarreta reações químicas não observadas com a injeção de água do mar dessulfatada.

IV.2.4 Determinação do CO_2 aquoso

Na seção IV.2.2 foi descrita a metodologia para determinação da composição da água de formação em condição de fundo. Um dos dados necessários para tal é a concentração de CO_2 aquoso.

[3] Na verdade, os valores de pH de fundo apresentam pequenas variações para cada cenário em função da temperatura. As concentrações, por outro lado, são sempre as mesmas.

A quantidade de CO_2 na água de formação está intrinsecamente relacionada à quantidade desta espécie no óleo, uma vez que é assumida como válida a premissa de equilíbrio entre as fases inicialmente presentes no sistema.

Pela termodinâmica, se há equilíbrio, o potencial químico (μ) do CO_2 na fase óleo é igual ao potencial deste na fase aquosa, naquelas condições de pressão e temperatura.

O IFPEN, desenvolvedor do COORES, forneceu também um código numérico implementado em uma macro no EXCEL, capaz de efetuar esses cálculos e fornecer o valor da molalidade do CO_2. Em linhas gerais, deve-se fornecer a composição do óleo, a pressão, a temperatura e a salinidade da água em equilíbrio. Internamente, são calculadas propriedades como fugacidade, força iônica e coeficientes de atividade.

Cabe aqui uma observação muito importante: comparando os valores de salinidade expressos nas Tabelas IV-3 e IV-5 pode-se perceber que as salinidades das águas de formação e injeção são muito distintas. Isso interfere bastante na quantidade de CO_2 dissolvido. A Tabela IV-7 apresenta um exemplo dos efeitos da salinidade na concentração de CO_2 aquoso. As concentrações são dadas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

Tabela IV-7: Variação da quantidade de CO_2 aquoso em função da salinidade

Salinidade (mg NaCl/kgw)	**Temperatura**	
	60°C (mg CO_2/kgw)	120°C (mg CO_2/kgw)
29250	64240	67320
58500	58520	60280
87750	53240	55000
117000	49280	50160
146250	45760	46640
175500	42680	43560
204750	40040	40920

Como foi mencionado na seção IV.2.3, o CO_2 solubilizado na água de injeção é calculado por uma constante de partição que é declarada no arquivo do COORES. Embora essa constante seja função da temperatura e da pressão, a versão atual do *software* não permite sua variação em função da

mudança de salinidade. O grande problema disso é que uma mesma constante não vai satisfazer o valor estimado para água de formação e o valor estimado para água de injeção. Entretanto, há duas situações que devem ser respeitadas no modelo: o equilíbrio inicial do sistema (os fluidos e a rocha reservatório foram formados há milhões de anos) e a maior capacidade da água de injeção em incorporar CO_2 (quanto mais CO_2, mais reativa torna-se a água).

Como foi visto na Tabela IV-6, diferentes salinidades acarretam diferentes valores de CO_2 aquoso e, consequentemente, diferentes valores de constante de partição. Portanto, há duas situações: se utilizamos no ARXIM o CO_2 calculado considerando a salinidade da água de formação e uma constante estimada para ajustar o CO_2 calculado para água de injeção, haverá um desequilíbrio inicial. Se, por outro lado, adota-se uma constante que garanta o equilíbrio com a água de formação, subestima-se a concentração de CO_2 na água injetada.

Como a quantidade de CO_2 é extremamente importante na definição da dos materiais que serão utilizados na fabricação dos equipamentos de superfície e subsuperfície, é mais seguro simular os cenários mais pessimistas, isto é, aqueles com maior quantidade de CO_2 em solução. Para isso, foi decidido considerar sempre a salinidade da água de injeção no cálculo do CO_2 aquoso. Assim, no procedimento descrito na seção IV.2.2, o valor de CO_2 utilizado foi estimado não com a salinidade da água de formação, mas com a salinidade da água injetada. Deve-se considerar que o valor do pH inicial será sempre maior que o estimado nas simulações.

Esse procedimento garante o equilíbrio inicial e a reatividade máxima da água de injeção.

IV.3 Variáveis do sistema

Além da composição da água de formação, outros fatores que interferem na composição de sulfato na água produzida foram avaliados. Alguns estão ligados à reação de precipitação de anidrita; outros, apenas à mistura de águas.

Há também fatores que afetam apenas as propriedades permo-porosas na zona de injeção, não interferindo no equilíbrio. Embora não afetem o potencial de incrustação, as mudanças nessas variáveis podem ter impacto na integridade do poço e na distribuição das vazões ao longo do reservatório.

A seguir, foram descritas as variáveis avaliadas na simulação e os impactos esperados para cada uma delas:

a) Temperatura: a variação de temperatura está relacionada à precipitação da anidrita. Quanto maior a temperatura, maior a precipitação no reservatório e menor a concentração de sulfato na água produzida.

Foram adotados três valores distintos de temperatura (60, 104 e 118°C);

b) Fator pré-exponencial de Arrhenius: quanto mais rápida for a reação, mais restritas à zona de injeção ficam as mudanças nas propriedades permo-porosas do reservatório.

Foram adotados dados da literatura ((dados do USGS – *United States Geological Survey*) e valores que confiram taxas de reação menores;

c) Sulfato injetado: afeta o sulfato final tanto pela reação de precipitação quanto pela mistura. Sua influência é na verdade um balanço dos dois efeitos já que atuam em sentidos opostos.

O sulfato injetado variou em função do tipo de injeção, sendo máximo na injeção contínua de água do mar.

d) Magnésio injetado: apesar de não participar da reação de formação de anidrita, é extremamente importante na reação de dolomitização, descrita pela Equação III.8 do Capítulo III. Como essa reação ocorre com liberação de cálcio, acaba interferindo na formação da anidrita pelo princípio de Le Chatelier: o aumento na concentração de um dos participantes de uma reação desloca a mesma no sentido de consumi-lo. Dessa forma, quanto maior a formação da dolomita, maior a precipitação da anidrita.

A quantidade de magnésio injetada variou, tendo sido máxima com a água do mar bruta.

e) Cálcio inicial: afeta diretamente a reação de precipitação de anidrita. Quanto maior for a concentração de cálcio, maior é a tendência a precipitar anidrita para um mesmo teor de sulfato na água de injeção.

Foram utilizadas 5 águas de formação distintas.

f) CO_2 inicial: impacta na reatividade do sistema.

Foram empregados dois óleos (A e B) com diferentes frações de CO_2;

g) Tipo de injeção: WAG ou injeção contínua de água. Interfere tanto na reatividade do sistema quanto na composição final da água produzida, pois o volume de água injetado é menor.

Foram utilizados os dois tipos de injeção;

h) Frequência de *by pass*: uma das opções para aumentar a eficiência de injeção é realizar o *by pass* da URS nos períodos de limpeza das membranas. A frequência de *by pass* afeta o total de sulfato injetado da mesma forma que o descrito na letra c. A utilização do *by pass* pode afetar bastante o volume de óleo produzido. A diferença entre injetar ou não nos períodos de limpeza foi avaliada em termos de barris de óleo recuperados.

Foram utilizadas três frequências distintas de *by pass.*

A Tabela IV-8 apresenta um resumo de todos os cenários que foram simulados para avaliar o efeito de cada uma das variáveis.

Tabela IV-8: Cenários simulados

Cenário de Injeção	**Tipo de Fluido**	**Vazão de água (Q_w)** m^3/dia	**Vazão de gás (Q_g)** m^3/dia
Injeção de Água	AM	3500	N.A
	AMD	3500	N.A
WAG (80% de CO_2 no gás)	AM/CO_2	3500	4300
	AMD/CO_2	3500	4300
By pass (Água e WAG)	30 dias AMD, 4 dias AM+AMD	3500	4300
	60 dias AMD, 5 dias AM+AMD	3500	4300
	90 dias AMD, 6 dias AM+AMD	3500	4300

Todos os cenários descritos na Tabela IV-8 foram simulados para cada conjunto (água de formação, temperatura, pressão e óleo) descrito na Tabela IV-3. Para cada caso foram realizadas duas rodadas de simulação: uma considerando os fatores pré-exponenciais de Arrhenius encontrados na literatura e outra considerando taxas de reações menores para todas as reações.

IV.4 Simulações de potencial de incrustação

Com as composições de água produzida foi possível simular o potencial de incrustação ao longo do sistema de produção.

Os resultados foram apresentados em função da porcentagem de água injetada na água produzida. Esses valores foram calculados a partir dos teores de cloreto, uma vez que se trata de um íon inerte, isto é, não participa de nenhuma reação. Foram avaliados os resultados para: 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90%. A porcentagem de água injetada foi calculada como mostrado abaixo:

$$AI\ (\%) = \frac{(Cloreto\ na\ água\ de\ formação - cloreto\ em\ um\ tempo\ qualquer)}{(Cloreto\ na\ água\ de\ formação - cloreto\ na\ água\ de\ injeção)} \qquad \text{(IV.2)}$$

Para cada um dos seis pontos selecionados devem ser especificados: a composição e a vazão da fase aquosa, a composição e a vazão da fase óleo, a pressão e a temperatura. Os valores de temperatura e pressão foram variados para representar as modificações que ocorrem entre o reservatório e a UEP.

A Tabela IV-9 mostra os pontos considerados nas simulações.

Tabela IV-9: Pontos selecionados para simulação de potencial de incrustação

Ponto	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1[4]	Condições de Reservatório	
2	488	55
3	350	50
4	256	40
5	15	30

O simulador apresenta como respostas o índice de saturação e as massas de precipitado por unidade de tempo. Como descrito no Capítulo III, o *software* não considera as cinéticas de precipitação, levando em conta apenas o equilíbrio. Há duas opções para tratar as precipitações ao longo da produção:

a) Descontar a massa precipitada entre um ponto e o seguinte ou

b) Não descontar as massas precipitadas nos pontos anteriores (metodologia pessimista que foi a adotada neste trabalho)

[4] Como há cinco pares de pressão e temperatura, os pontos iniciais foram diferentes para cada água considerada.

A Figura IV-6 mostra um esquema do acoplamento entre os simuladores utilizados no trabalho.

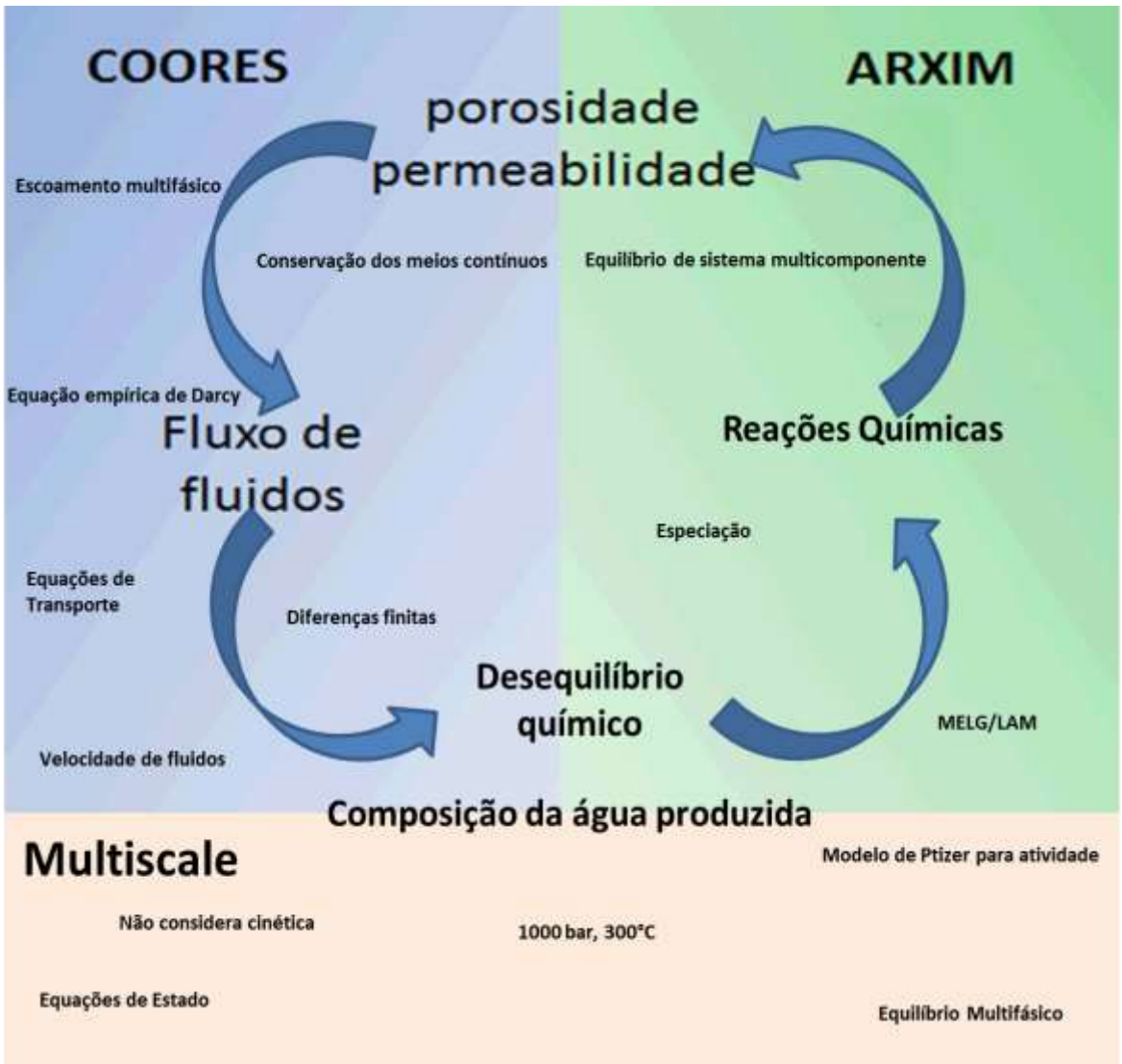

Figura IV-6: Acoplamento COORES-ARXIM-Multiscale

V. Resultados e Discussão

V.1 Concentração de sulfato na água produzida

Como já foi discutido no Capítulo IV, há parâmetros que afetam a concentração de sulfato na água produzida apenas por efeitos de mistura e outros, por interferirem no equilíbrio de precipitação da anidrita no reservatório. Os resultados foram apresentados separadamente. Em nenhum caso houve precipitação de celestita no reservatório. Por isso, apenas a anidrita foi avaliada.

Os resultados foram identificados pela água de formação utilizada. Assim, "*Resultados da injeção de água do mar para a Água 1*" designam, por exemplo, os resultados da injeção de água do mar em um sistema que tem a Água 1 como água de formação e todas as condições associadas a esta água que foram descritas na Tabela IV-3.

V.1.1 Parâmetros que afetam a precipitação de anidrita

A fim de isolar os efeitos relacionados à precipitação de anidrita, é interessante avaliar os resultados em termos da diferença entre o sulfato previsto considerando as reações químicas e o valor esperado caso não houvesse nenhuma reação no reservatório (valor teórico que considera apenas a mistura entre água injetada e água de formação). Essa diferença, que retrata o quanto de sulfato está sendo retido, é uma medida indireta da precipitação.

Todos os resultados foram apresentados em função da porcentagem de água de injeção na água produzida (%AI/AP). Como todas as alterações no sistema são causadas pelos fluidos injetados (a água de formação está em equilíbrio com o reservatório), torna-se interessante acompanhar a evolução das concentrações em função da parcela de água de injeção na mistura.

Temperatura :

De acordo com a literatura (PUNTERVOLD & AUSTAD,2008) a precipitação de anidrita é favorecida pelo aumento da temperatura. Para avaliar a resposta do modelo a esse parâmetro, foram analisados os resultados de concentração de sulfato para 30 anos de injeção de água do mar. Foram

apresentados os resultados de duas dentre as cinco águas de formação selecionadas: Água 3 e Água 4. A escolha dessas águas se deu pelo fato de apresentarem valores semelhantes de concentração de cálcio inicial. Como a concentração de cálcio também é uma variável que pode afetar a precipitação da anidrita, ao comparar duas águas com iguais concentrações de cálcio inicial é possível isolar o efeito da temperatura.

De acordo com a Tabela IV-3, à Água 3 está associada uma temperatura de 60°C e à Água 4, uma temperatura de 104°C. Assim, é esperado que a maior variação na concentração de sulfato esteja associada à Água 4.

A Figura V-1 mostra a variação na concentração de sulfato em relação ao cenário teórico para as águas 3 e 4. As variações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

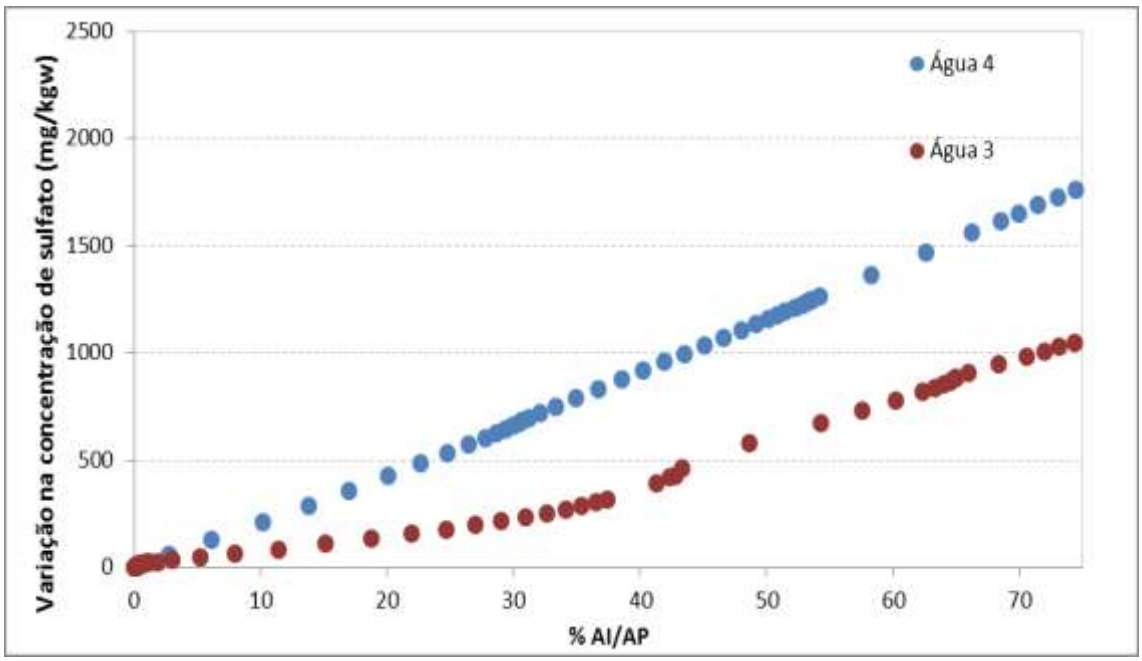

Figura V-1: Variação na concentração de sulfato para as águas 3 e 4

Para avaliar exclusivamente o efeito da temperatura nas reações que envolvem o sulfato injetado é necessário descontar a parcela de sulfato proveniente da água de formação. A Figura V-2 mostra a evolução do sulfato considerando apenas a contribuição da água injetada. As concentrações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

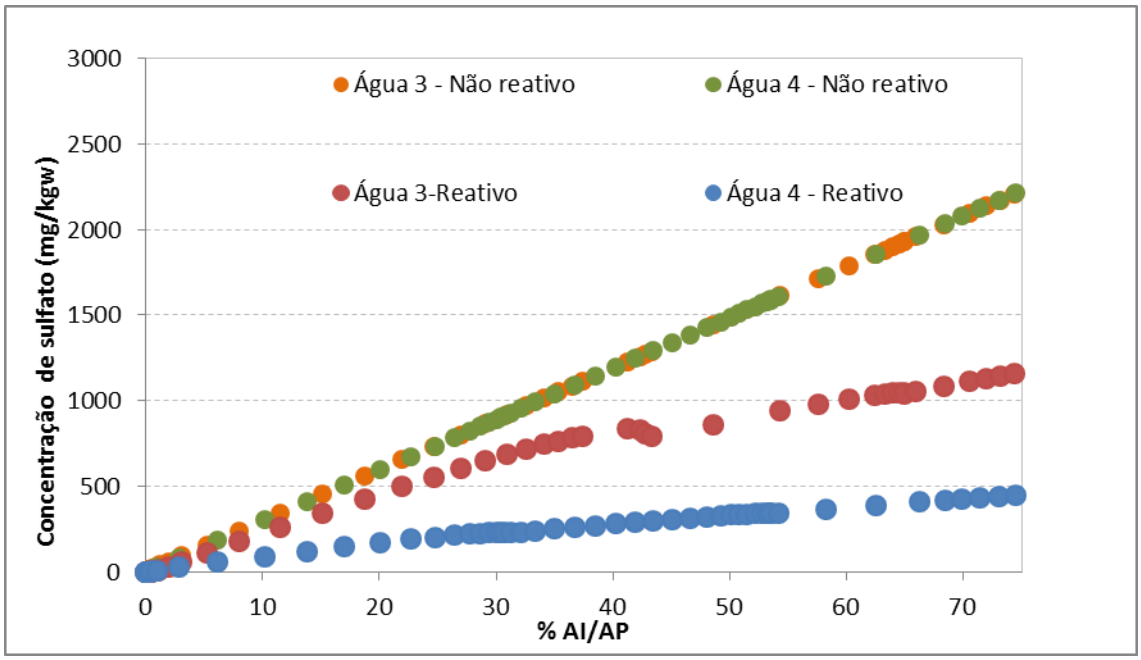

Figura V-2: Concentração de sulfato aportado pela água de injeção

Para cada água, foram apresentados dois cenários: não reativo (todo sulfato injetado é produzido na mesma proporção da mistura) e reativo. Para os casos reativos, a concentração de sulfato produzido é maior para as condições associadas à Água 3 do que para as condições relativas à Água 4. Os casos não reativos, contudo, são iguais: como o sulfato injetado e o modelo de reservatório são os mesmos nos dois casos, na ausência de reações químicas o sulfato produzido, considerando apenas a parcela da água de injeção, deve ser igual.

Ensaios em sistemas fechados (reator Parr) confirmaram a precipitação de anidrita em sistemas contendo água do mar, carbonato e CO_2.

A Figura V-3 mostra um plugue de carbonato após o ensaio. Os pontos brilhosos na superfície são cristais de anidrita.

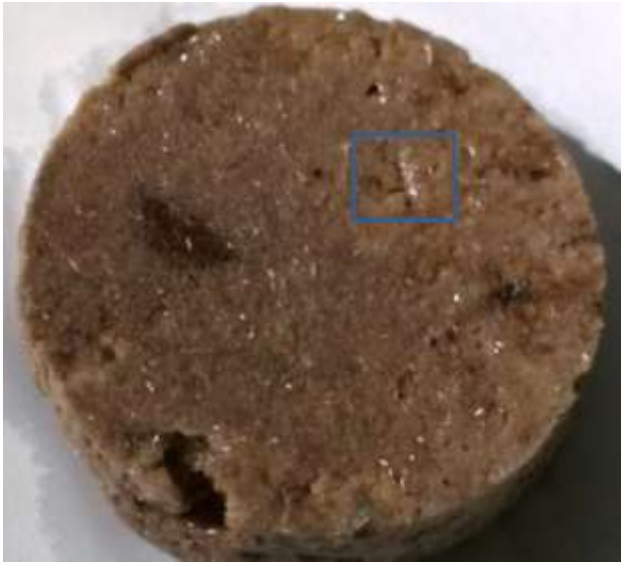

Figura V-3: Anidrita precipitada sobre um plugue de carbonato após teste de reator

A Figura V-4 mostra a variação da fração de anidrita (PHIM-anhydrite) na zona de injeção. As setas indicam a posição do poço injetor. Inicialmente, não havia anidrita no reservatório. Portanto, toda a variação foi atribuída à precipitação.

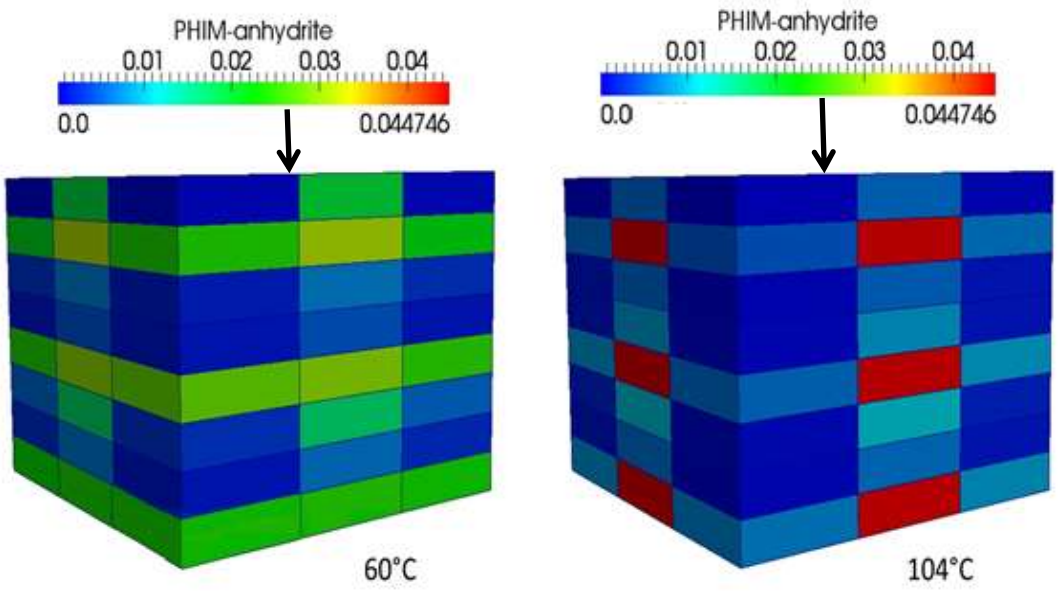

Figura V-4: Variação de fração de anidrita na zona de injeção - final da simulação

A maior variação na fração de anidrita foi observada a 104°C, o que vai ao encontro dos resultados de variação de sulfato apresentados na Figura V-1. Para ambas as temperaturas, a precipitação ocorreu majoritariamente nas

camadas de maior permeabilidade, pois foram elas que receberam os maiores volumes de água. Outra conclusão que pode ser obtida a partir da Figura V-4 é consequência da Lei de Arrhenius: quanto maior a temperatura, maior é a velocidade da reação . Assim, a 104°C a precipitação ocorre de maneira mais rápida, ficando então mais restrita aos blocos mais próximos ao poço injetor. Na temperatura de 60°C há uma distribuição mais uniforme da fração de anidrita nos blocos das camadas mais permeáveis.

A Figura V-5 mostra a concentração de sulfato, em mol por quilo de água (mol/kgw), na zona de injeção. Como esperado, onde há maior precipitação de anidrita, há menor concentração de sulfato.

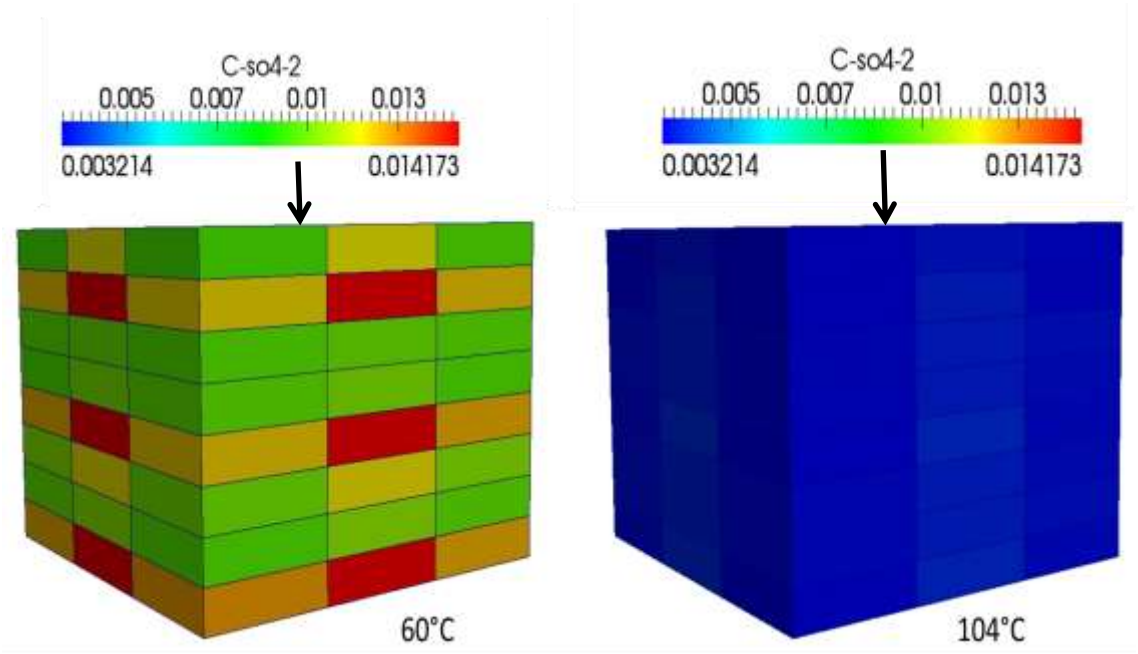

Figura V-5: Concentração de sulfato na zona de injeção (mol/kgw)

Ensaios experimentais realizados no laboratório de Interação Rocha-Fluido do CENPES/PETROBRAS confirmam os resultados de simulação. A Figura V-6 exibe os perfis de concentração de sulfato ao longo do tempo para dois ensaios realizados com a mesma amostra de carbonato e mesmo fluido (água do mar com composição semelhante a da Tabela IV-6). A única diferença entre os ensaios foi a temperatura: um foi realizado a 90°C e o outro, a 120°C. A variação da concentração de sulfato foi muito maior no teste a 120°C, o que era esperado a partir de dados de literatura.

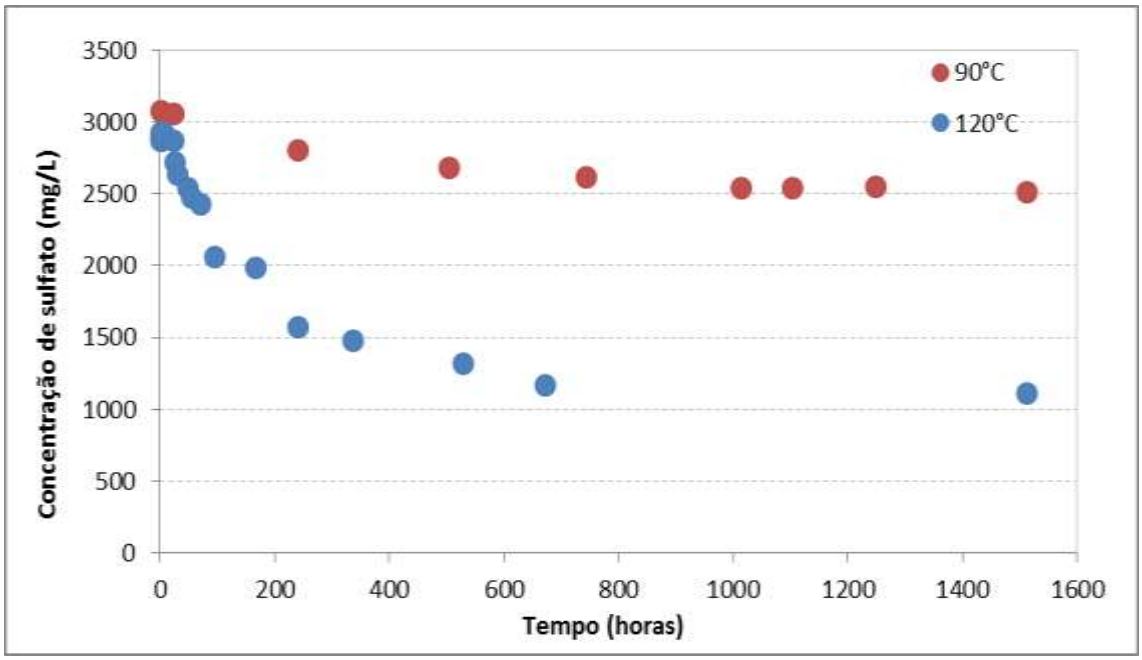

Figura V-6: Concentração de sulfato em função do tempo a 90°C e a 120°C

Cabe destacar que nesses ensaios o reator foi alimentado apenas com o fluido de injeção e a amostra de carbonato. Medidas da concentração de cálcio ao longo do teste mostraram que inicialmente houve um aumento na concentração desse íon, associado à dissolução de calcita. No caso do ensaio a 120°C, foi no segundo dia de teste que a concentração de cálcio começou a diminuir, o que foi atribuído à precipitação de anidrita (e confirmada posteriormente pela análise do sulfato e do sólido retirado do reator). Para efeitos de comparação, foi feito um ensaio semelhante, mas utilizando uma água do mar sem sulfato (todas as demais condições foram mantidas). Na Figura V-7 estão apresentadas as curvas de concentração de cálcio para dois testes: 120°C, água do mar com sulfato (curva vermelha) e 120°C, água do mar sem sulfato (curva azul). As duas curvas mostram o mesmo aumento inicial, indicando a dissolução da calcita presente na amostra. Enquanto a curva azul se mantém em um *plateau*, a curva vermelha apresenta uma queda acentuada. A comparação dos dois testes indica que a precipitação ocorreu devido à presença do sulfato. É interessante notar que foi necessário aumentar a concentração de cálcio no meio para que então começasse a precipitação. A concentração de cálcio nesse caso é menor do que a encontrada nas águas de formação e por isso a concentração de equilíbrio do sulfato é maior que nos cenários simulados (há menor precipitação).

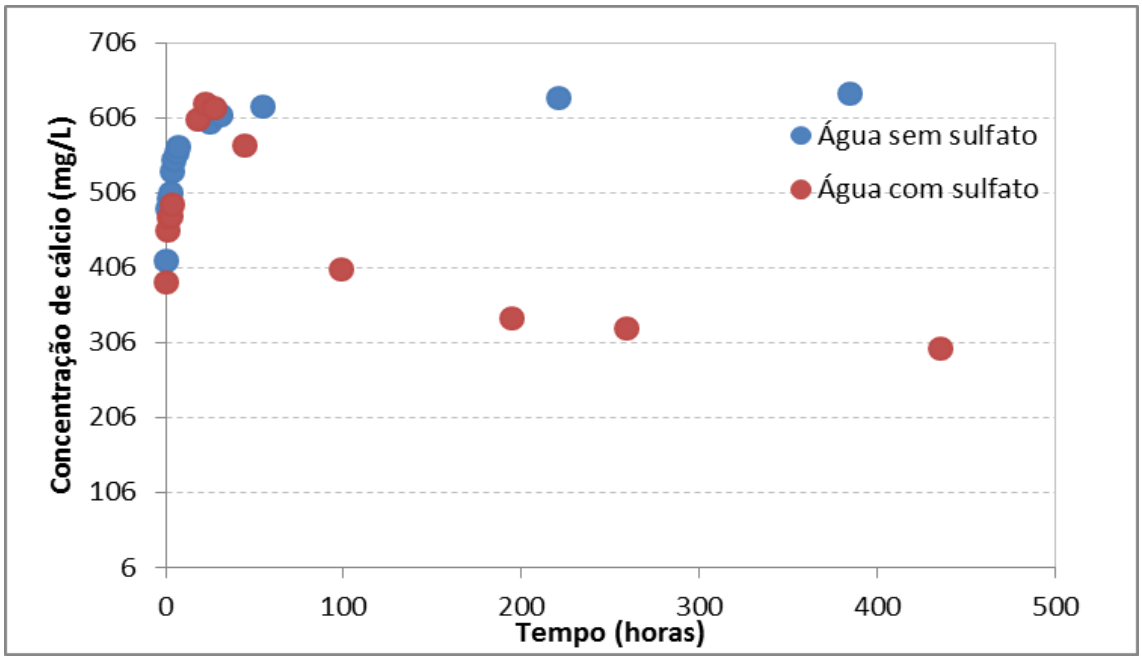

Figura V-7: Concentração de cálcio em testes experimentais

Concentração de Cálcio Inicial:

Outro parâmetro capaz de afetar a precipitação de anidrita é a concentração de cálcio na água de formação (na verdade, deve-se avaliar a concentração total de cálcio no sistema). No entanto, quando se comparam cenários com temperaturas idênticas e mesmo fluido injetado, a parcela relativa a concentração de cálcio que corresponde à água injetada será sempre a mesma. Assim, é a concentração de cálcio da água de formação que vai definir onde haverá maior precipitação. Em linhas gerais, quanto maior for a concentração de cálcio no sistema, maior será a precipitação de anidrita (princípio de Le Chatelier). Para analisar o efeito da concentração inicial de cálcio é interessante descartar outros efeitos que possam interferir no equilíbrio de precipitação. Para isso, foram analisados os resultados das águas 1, 2 e 3, considerando a injeção de água do mar durante 30 anos. Dessa forma, tem-se a mesma temperatura (60°C) e a mesma concentração da injeção. Todas as variações na concentração de sulfato na água produzida são, portanto, causadas pela diferença nas concentrações iniciais de cálcio.

A Figura V-8 mostra a variação de concentração de sulfato (diferença entre o valor simulado e o valor teórico) para as três águas de formação

avaliadas. As concentrações foram expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

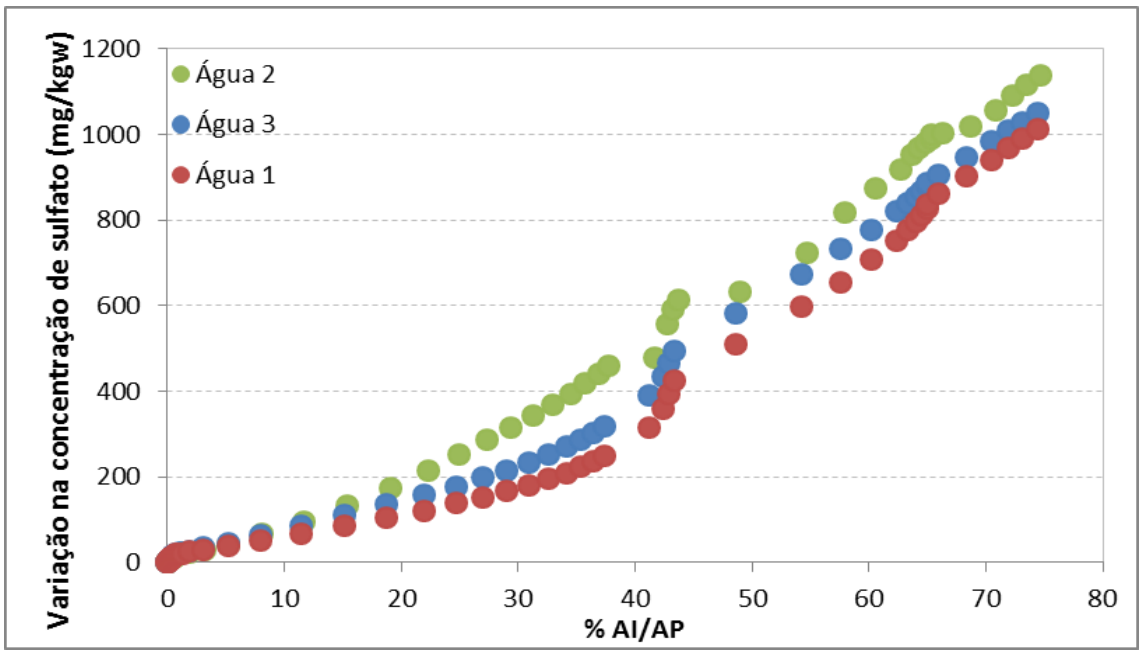

Figura V-8: Variação na concentração de sulfato para as águas 1, 2 e 3

Como esperado, a maior variação foi obtida para Água 2, que apresenta maior concentração de cálcio (Tabela IV-4).

Concentração de Sulfato injetada:

A concentração de sulfato injetada afeta a composição da água produzida de duas formas: pela precipitação de anidrita e pela mistura. Para avaliar o efeito na precipitação de anidrita foram analisadas as variações de concentração de sulfato em relação aos valores teóricos para os diferentes cenários de *by pass*: 90/6, 60/5 e 30/4 (Tabela IV-8).

Considerando que no período de *by pass* é injetada uma mistura de 50% AM e 50% AMD e nos demais dias haverá injeção de AMD, pode-se calcular uma concentração média de sulfato na água injetada. As concentrações, expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw), estão apresentadas na Tabela V-1.

Tabela V-1: Concentrações médias de sulfato na injeção

Cenário *By pass*	Concentração média de sulfato (mg/kgw)
90/6	173
60/5	193
30/4	248

As Figuras V-9 a V-11 mostram os resultados para as águas 1,2 e 3, em ordem crescente de concentração média de sulfato injetada.

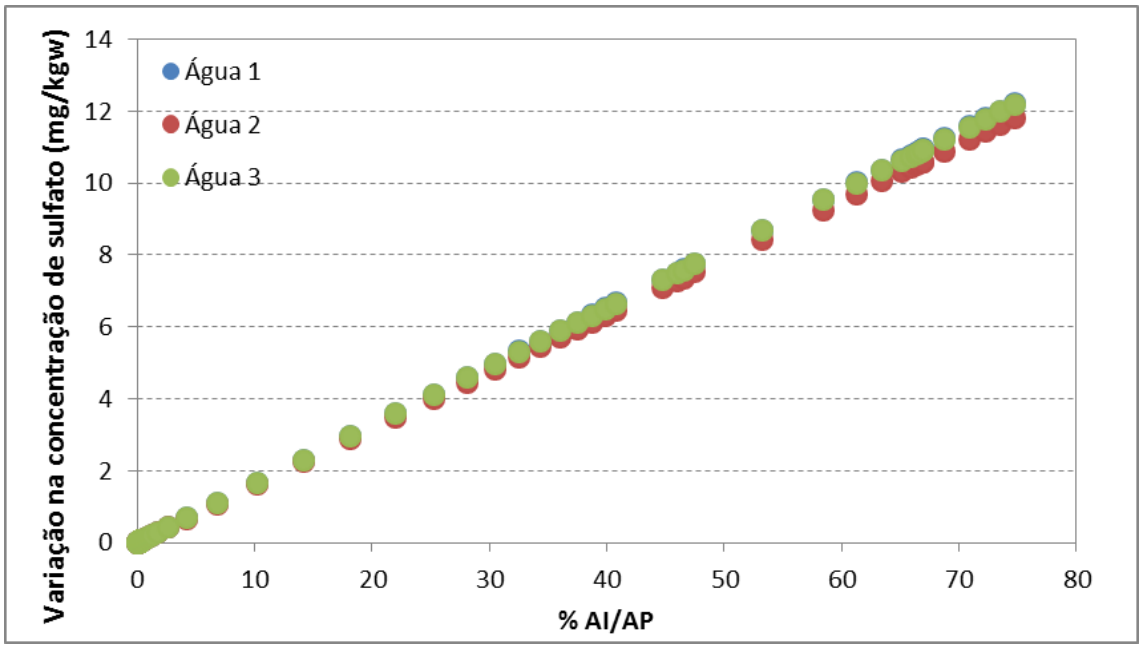

Figura V-9: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 90/6

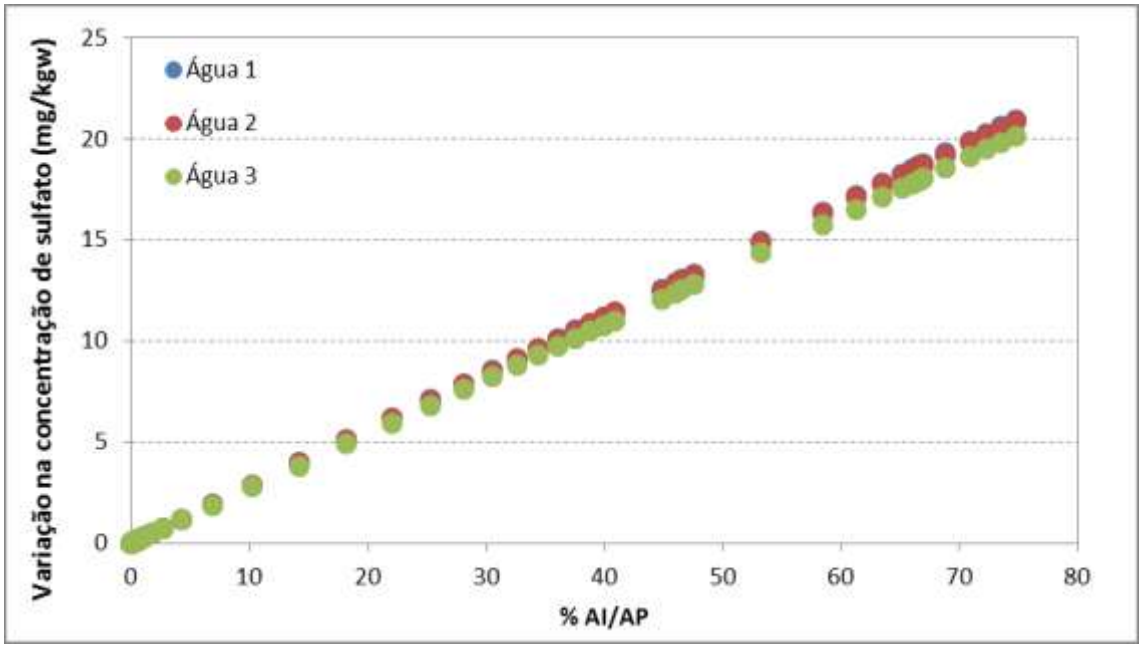

Figura V-10: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 60/5

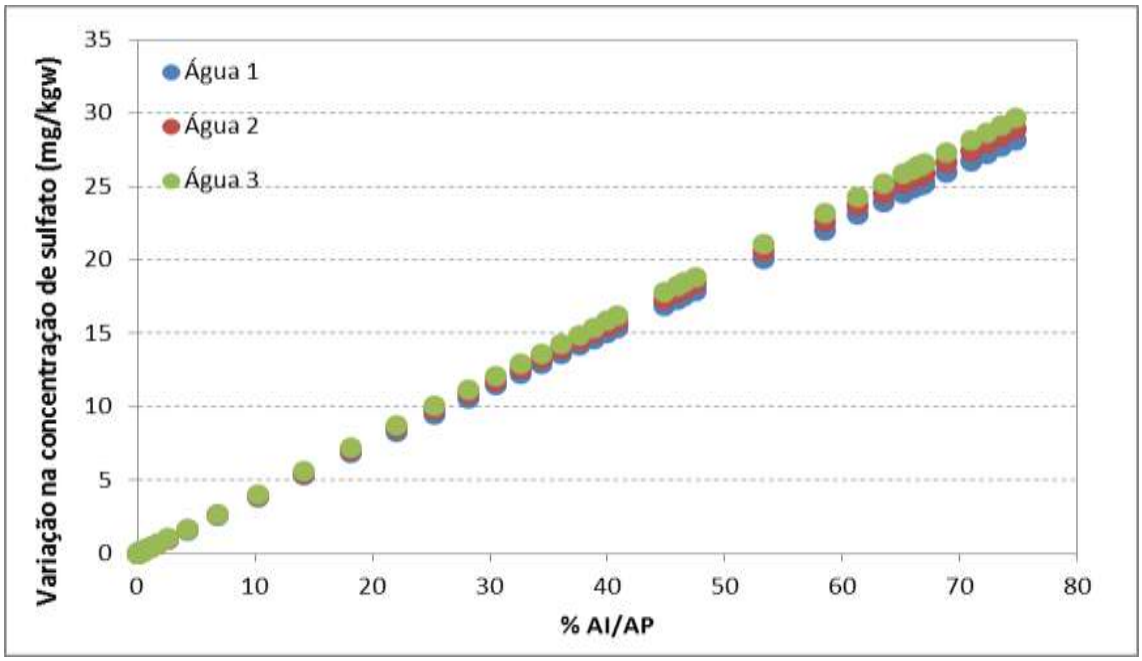

Figura V-11: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 30/4

Pelas Figuras V-9 a V-11 é possível concluir que quanto maior for a concentração média de sulfato injetada, maior será a variação de sulfato. Haverá uma maior precipitação de anidrita quanto maior for a concentração de sulfato injetada. Diferentemente dos resultados apresentados na Figura V-8, não há diferenças significativas em função da concentração inicial de cálcio . O que ocorre nos cenários de *by pass* é que a concentração de sulfato injetada é baixa e atua como limitante da precipitação. Na Figura V-8 foram considerados cenários de injeção de água do mar, ou seja, concentração de sulfato elevada. Conforme a concentração de sulfato na injeção aumenta, outros parâmetros tornam-se significativos.

A mesma avaliação foi feita para as águas 4 e 5. Os resultados são apresentados nas Figuras V-12 a V-14.

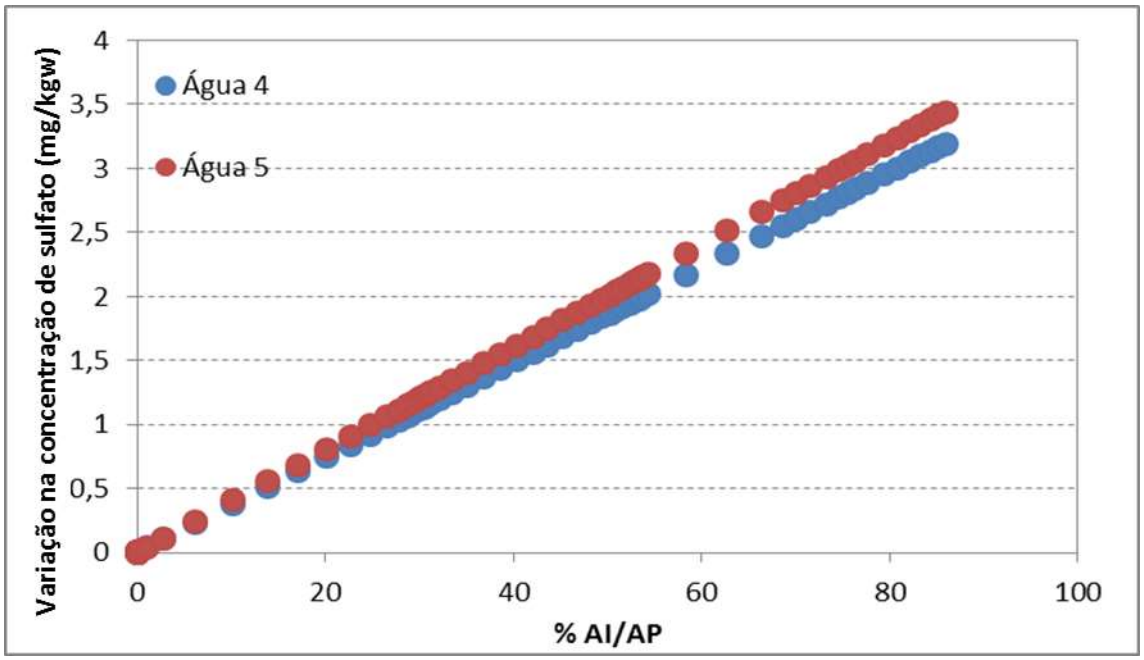

Figura V-12: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 90/6

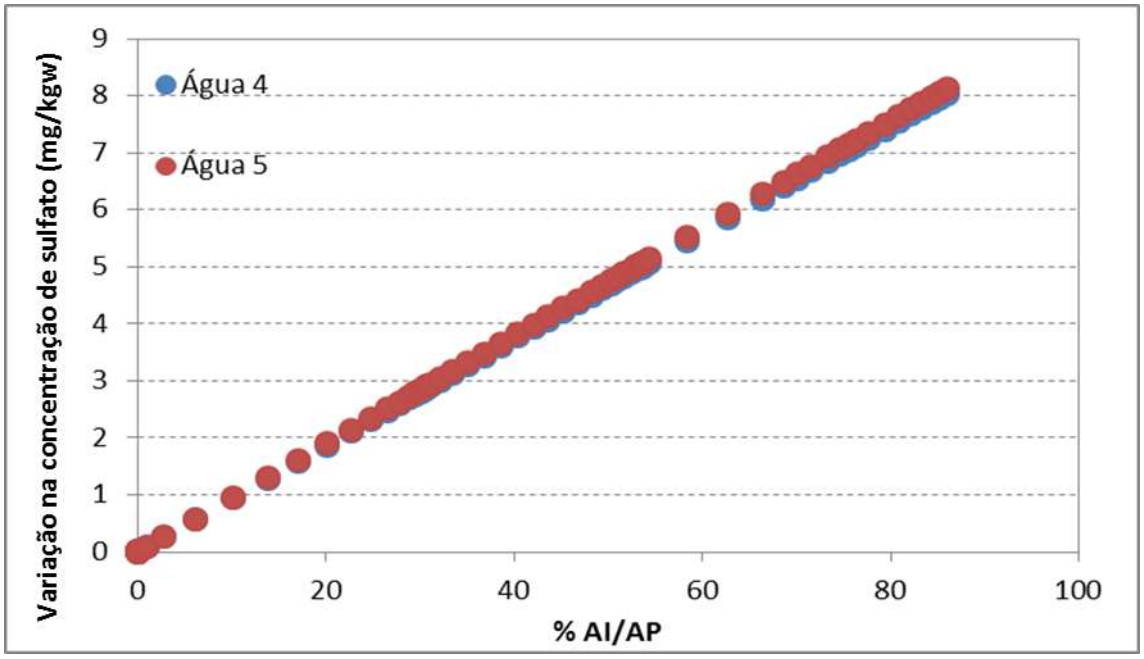

Figura V-13: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 60/5

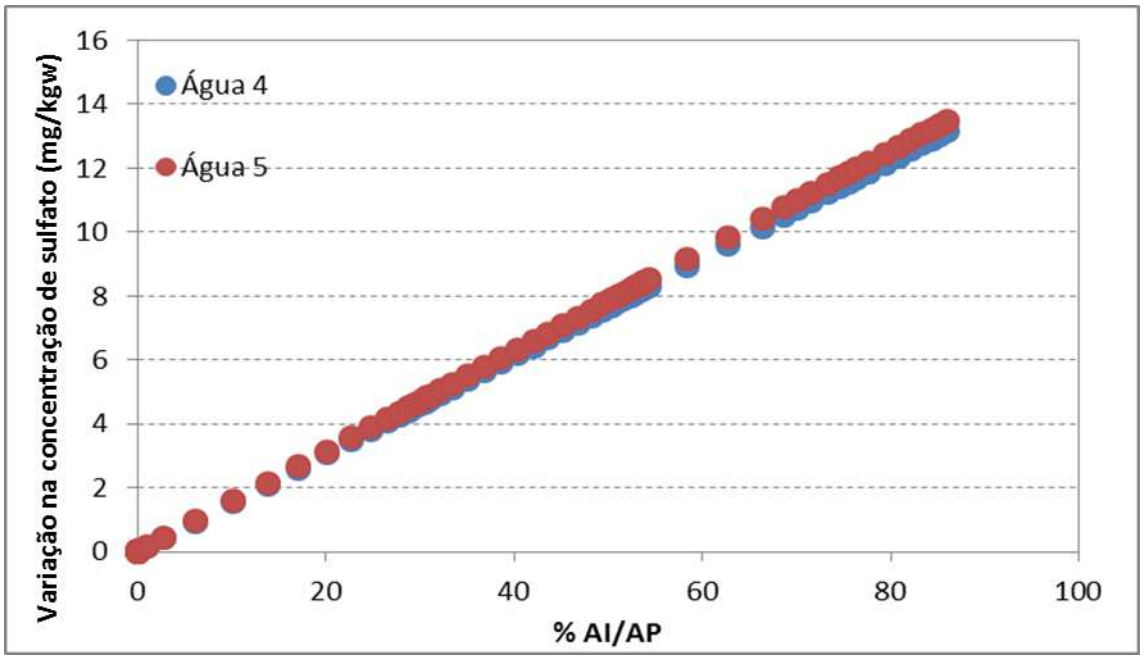

Figura V-14: Variação na concentração de sulfato para um ciclo 30/4

Assim como para as águas 1, 2 e 3 existe uma coerência entre a maior concentração de sulfato injetada e a maior variação em relação ao caso não reativo.

É interessante observar que, apesar das maiores temperaturas, as águas 4 e 5 exibiram as menores variações. Esse resultado é muito diferente do observado quando se considera a injeção contínua de água do mar. Uma explicação pode estar ligada à dissolução de calcita. Anteriormente, foi avaliado o efeito da concentração inicial de cálcio em cenários de mesma temperatura e considerando a injeção de uma mesma água, ou seja, onde a dissolução de calcita era igual. Entretanto, a precipitação de anidrita é influenciada pela concentração de cálcio total do sistema e pode ser mais favorecida em cenários onde haja maior dissolução da calcita presente. Esse efeito, mascarado quando há elevada concentração de sulfato na injeção, pode ser relevante em sistemas nos quais a concentração de sulfato atua como limitante. É o caso do *by pass*. Ao contrário da precipitação da anidrita, a dissolução da calcita é favorecida em temperaturas menores, como é o caso das águas 1, 2 e 3. A maior dissolução da calcita pode ser responsável pelas maiores variações observadas.

Para confirmar esse efeito da temperatura na dissolução da calcita, foram comparadas as variações na concentração de cálcio para injeção de água do mar dessulfatada considerando as águas 1 e 4. Os resultados são apresentados na Figura V-15. As variações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

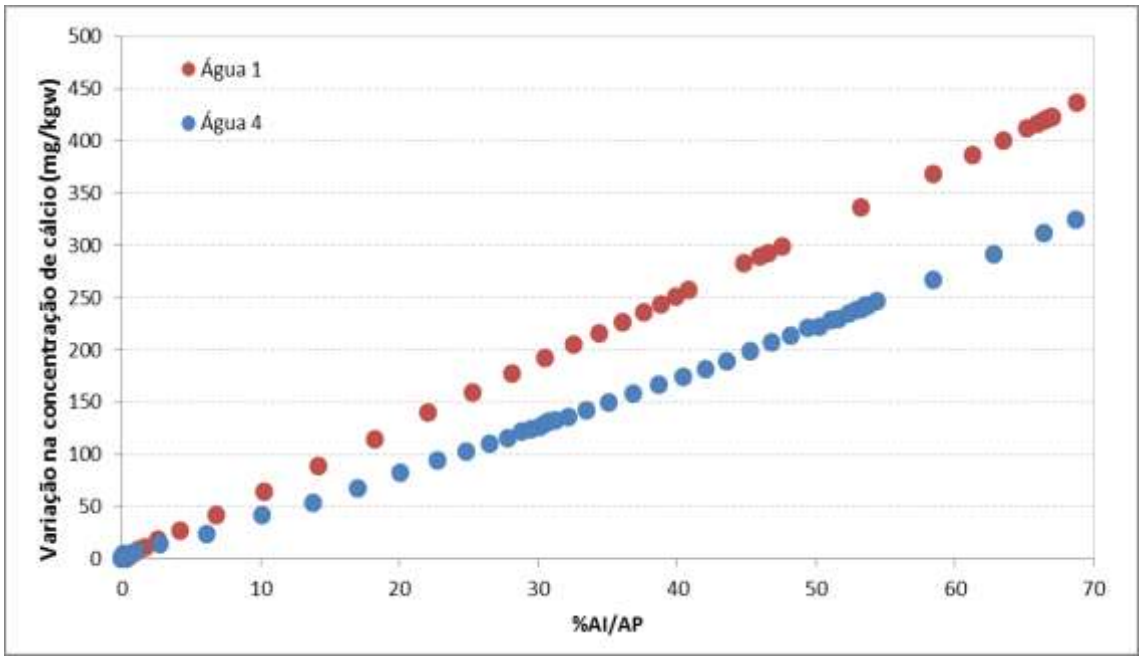

Figura V-15: Variação da concentração de cálcio para as águas 1 e 4

Como esperado, a maior variação em relação ao caso não reativo foi observada para a Água 1, que corresponde a uma menor temperatura. Os resultados experimentais, apresentados na Figura V-16, também confirmam esse comportamento.

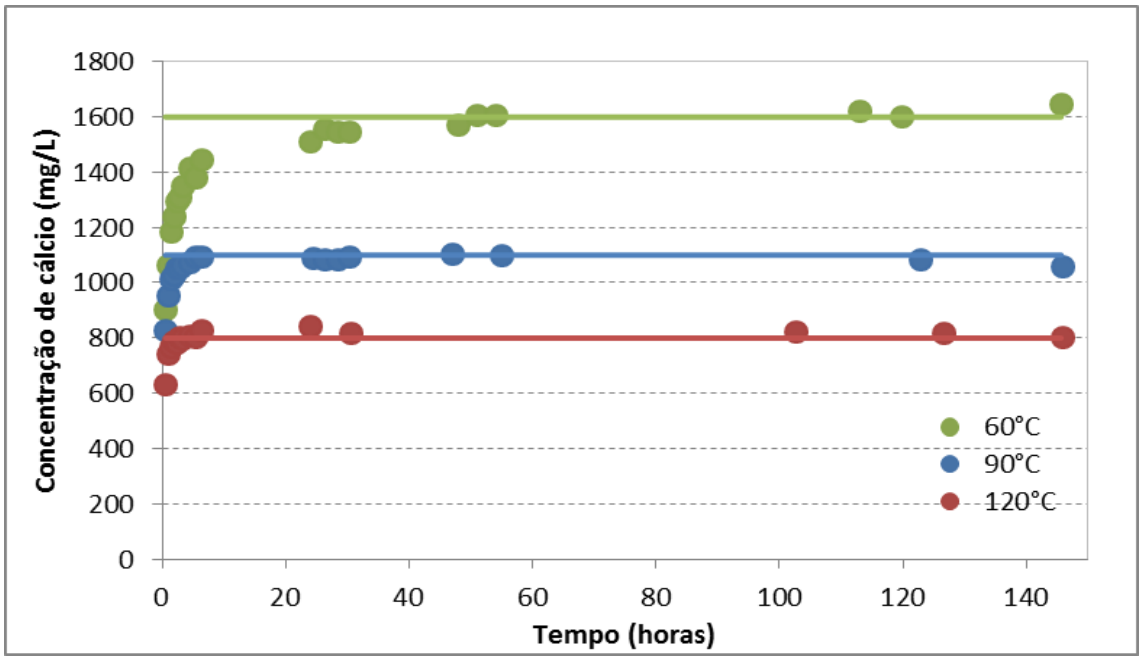

Figura V-16: Perfis de concentração de cálcio em diferentes temperaturas

Assumindo que toda a precipitação decorre da injeção de uma água que não está em equilíbrio com o reservatório e que a distância entre os poços seja suficiente para que o equilíbrio seja atingido antes de essa água chegar ao poço produtor, a variação de concentração na verdade é constante. Se as variações de concentração forem divididas pelas respectivas porcentagens de água injetada na água produzida, o valor obtido será praticamente o mesmo. Considerando ainda que as variações entre os cenários foram pequenas, pode-se avaliar uma variação média (separando as águas 1, 2 e 3 das águas 4 e 5). Para construir as curvas, foram utilizados cinco pontos: os três *by pass*, injeção de AMD e injeção de AM. A Tabela V-2 apresenta as concentrações de sulfato injetado e as variações médias obtidas (já ponderadas pela quantidade de água de injeção). As concentrações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

Tabela V-2: Concentração de sulfato injetado e variações médias

Sulfato injetado(mg/kgw)	Variação média (mg/kgw)
90	0
173	16,1
193	27,7
248	36
2970	1478,3

A Figura V-17 mostra o ajuste dos valores apresentados na Tabela V-2. Para avaliar a coerência do ajuste, foram determinadas as deriavadas primeira e segunda. O ponto de derivada primeira nula ocorre para x= -1050,5. Como a derivada segunda é positiva, esse é um ponto de mínimo. Isto indica que para todo x maior que zero a função é crescente. A função se torna nula em x = 100. Os resultados estão coerentes: para que o ajuste fosse considerado válido, a função deveria ser, obrigatoriamente, monotônica crescente para valores de x maiores que zero (a precipitação só aumenta com a elevação da concentração de sulfato, considerando constantes as demais condições). Entre zero e 100, a função apresenta valores negativos, sugerindo que, se houvesse contato desse fluido com anidrita poderia haver dissolução.

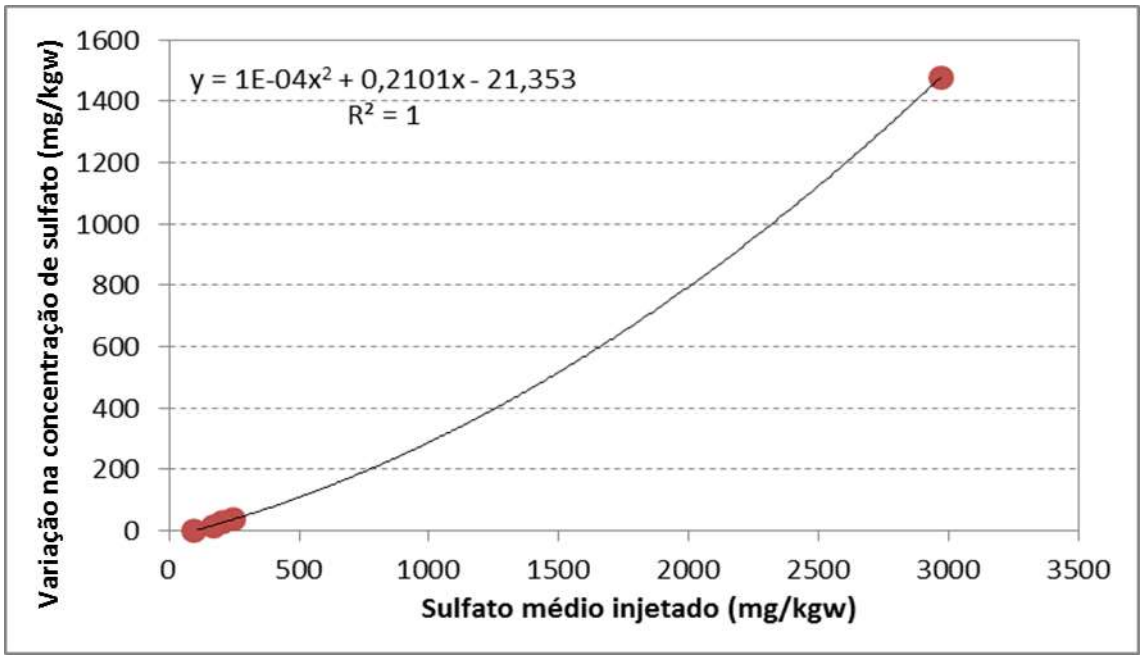

Figura V-17: Ajuste das variações de concentração desulfato

A mesma avaliação foi feita para as águas 4 e 5 e também foi obtido um polinômio de segundo grau que satisfez às restrições.

Utilizando-se as correlações obtidas, é possível traçar curvas da variação estimada em função da concentração de sulfato médio injetado, conforme mostra a Figura V-18. As variações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw). O efeito da temperatura só é significativo a partir de 1000 mg/kgw de sulfato injetado.

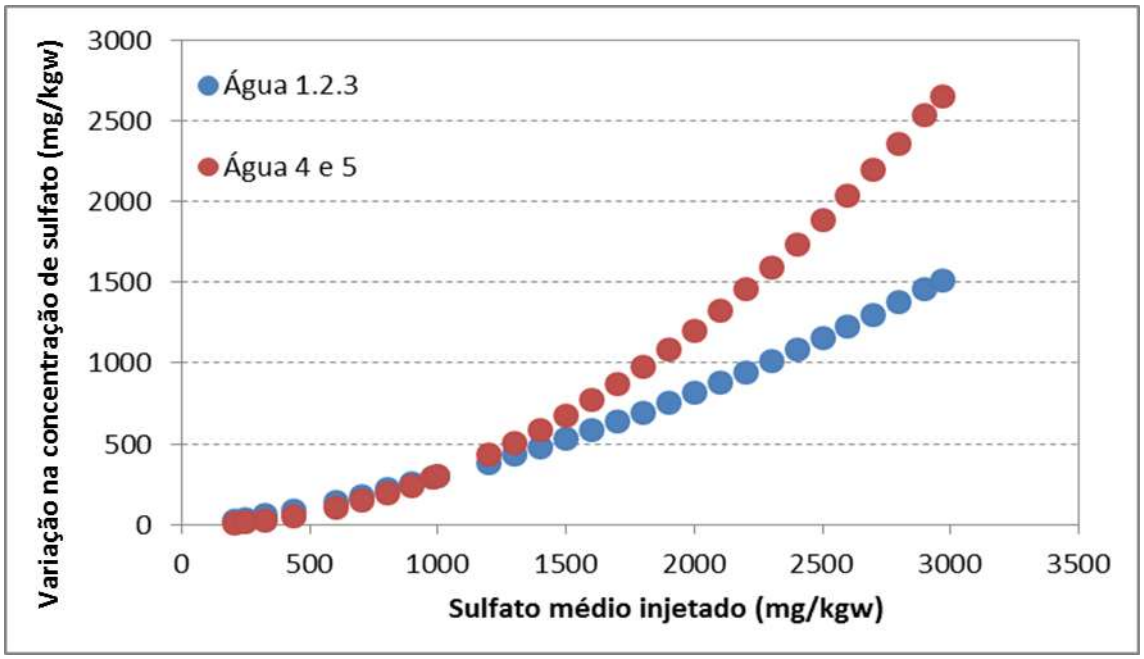

Figura V-18: Variação na concentração de sulfato *versus* sulfato médio injetado

WAG:

Em relação à reatividade, não foram observadas diferenças significativas entre os casos de injeção contínua de água e os casos de injeção WAG. A Figura V-19 mostra a variação da concentração de sulfato para a Água 1 em três cenários: injeção de água considerando todas as reações do sistema, injeção WAG considerando todas as reações do sistema e cenário não reativo. As concentrações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

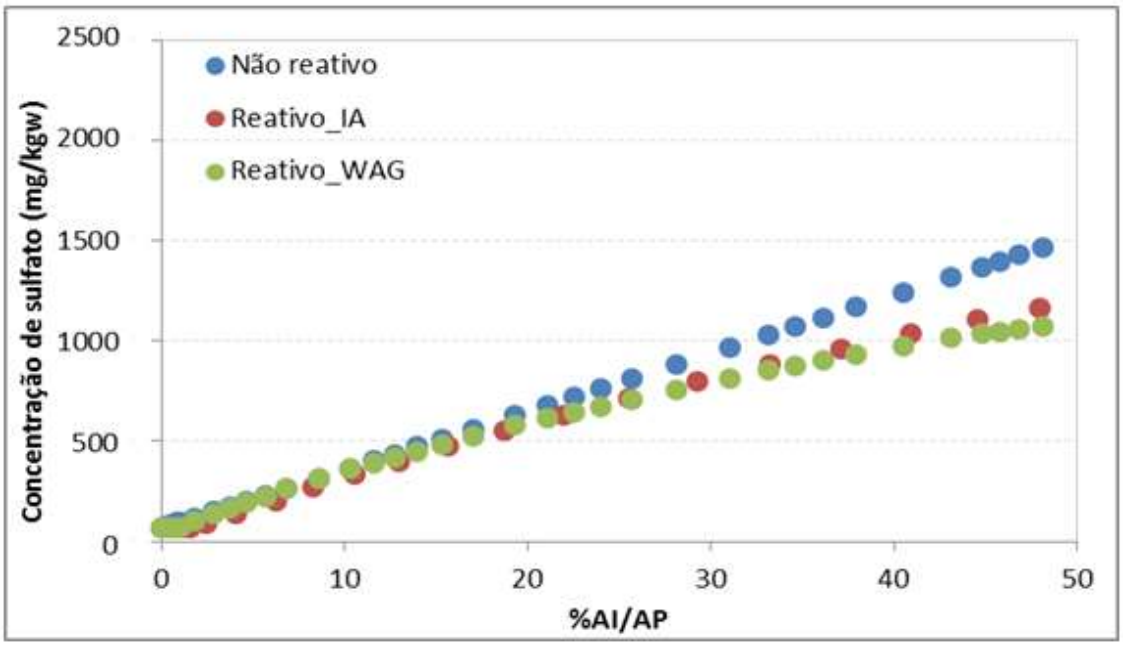

Figura V-19: Variação da concentração de sulfato para Água 1

A Figura V-19 foi plotada em função da porcentagem de água injetada na água produzida, pois a ideia era avaliar o efeito da reatividade do sistema. O que se observa é que as curvas dos cenários reativos estão praticamente sobrepostas, indicando que não houve diferenças significativas na reatividade.

A Figura V-20 apresenta os perfis obtidos para a Água 5. Da mesma forma que para a Água 1, os cenários reativos estão sobrepostos, indicando que não há diferenças entre os dois cenários. As concentrações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

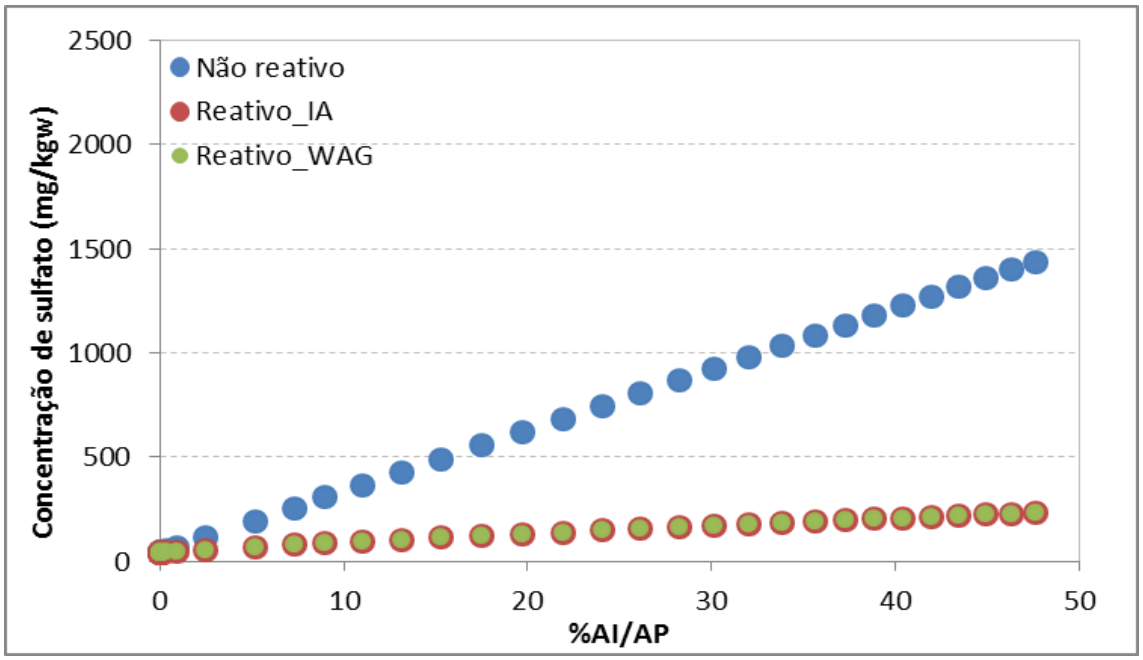

Figura V-20: Variação da concentração de sulfato para Água 5

O WAG deve modificar a concentração de sulfato na água produzida apenas por efeitos de mistura, uma vez que o volume de água injetada acumulado é menor do que no caso de injeção contínua de água.

Dolomitização:

A precipitação de anidrita é influenciada por outras reações que ocorram no sistema e que envolvam os íons Ca^{2+} e/ou SO_4^{2-}. É o caso, por exemplo, da dissolução da calcita e da formação da dolomita. Por efeito de íon comum, essas reações podem favorecer ou limitar a precipitação da anidrita. Caso elas

atuem no sentido de aumentar as concentrações de Ca^{2+} e/ou SO_4^{2-}, haverá um favorecimento da precipitação. Se, por outro lado, atuarem no sentido de diminuir a concentração desses íons, a reação com menor energia livre de Gibbs será favorecida. Há um consenso que a dissolução da calcita atue no sentido de liberar mais íons cálcio no meio, favorecendo a formação da anidrita. A formação da dolomita, por sua vez, poderia atuar nos dois sentidos: pela Equação III.7, a dolomita seria formada a partir de Ca^{2+}, Mg^{2+} e HCO_3^- em um processo inverso ao da dissolução. Nesse cenário, dolomita e anidrita competiriam pelos íons Ca^{2+}. Pelo mecanismo da Equação III.8, por outro lado, a formação da dolomita ocorre a partir da calcita presente no reservatório e dos íons magnésio existentes na água de injeção, com liberação de cálcio. Esse processo é conhecido como dolomitização. Neste caso, a formação da dolomita atuaria no sentido de favorecer a precipitação de anidrita.

Para avaliar os efeitos da formação da dolomita na precipitação da anidrita foram considerados três cenários:

a) Cenário teórico: considera apenas a mistura entre água injetada e água de formação. Todas as reações químicas são desabilitadas;

b) Cenário sem formação de dolomita: a reação de formação de dolomita foi desabilitada. Todas as demais reações químicas foram mantidas no sistema;

c) Cenário reativo completo: considera todas as reações possíveis de ocorrer no sistema. É o mais próximo da realidade.

As Figuras V-21 e V-22 apresentam os resultados para as águas 4 e 5 para os três cenários descritos, respectivamente. As concentrações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

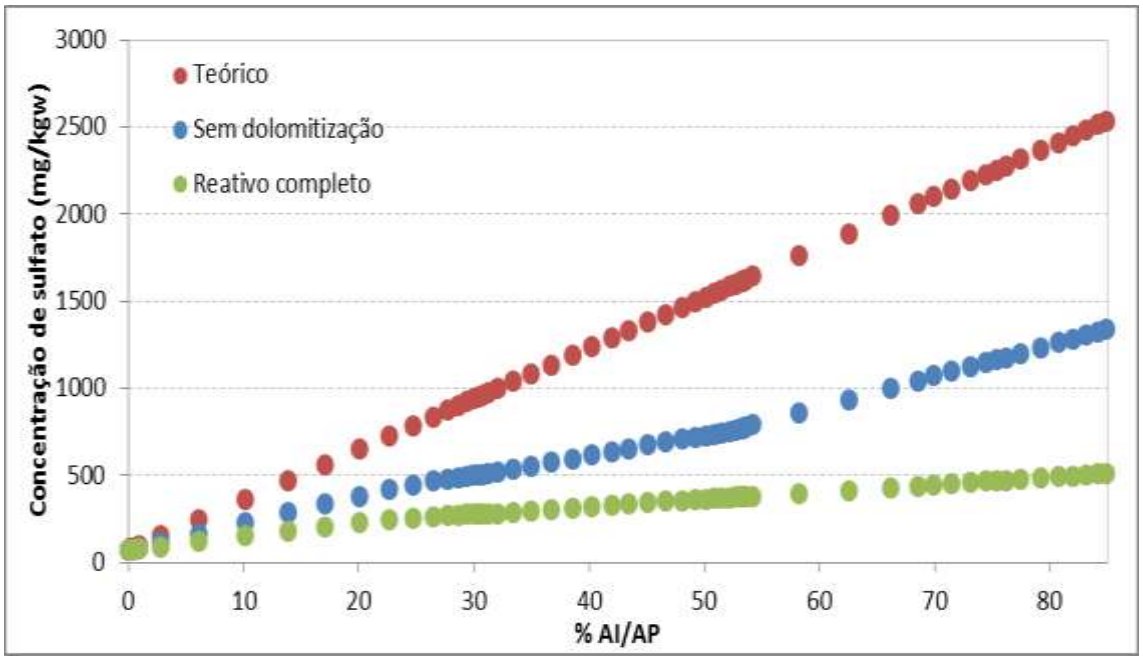

Figura V-21: Concentração de sulfato na água produzida para os 3 cenários - Água 4

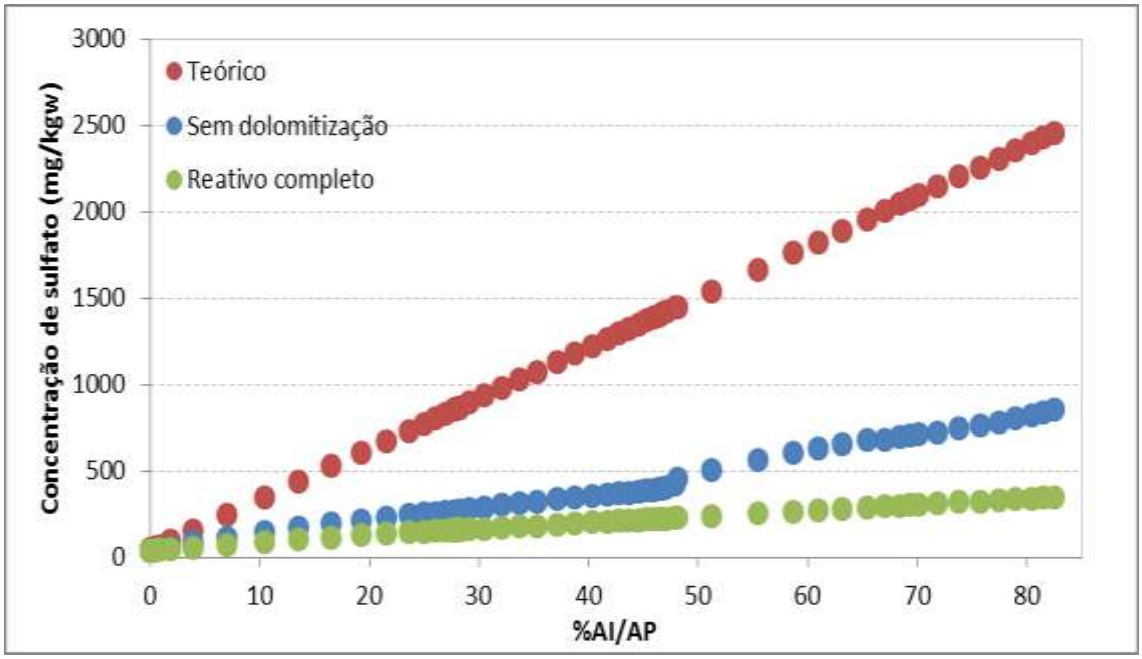

Figura V-22: Concentração de sulfato na água produzida para os 3 cenários - Água 5

Comparando-se as concentrações de sulfato na água produzida nos casos sem formação de dolomita (b) e reativo completo (c), fica claro que, para ambas as águas, o cenário reativo apresenta concentrações consideravelmente menores. Isto significa que a precipitação de anidrita foi

mais intensa quando houve formação de dolomita, o que sugere que o mecanismo adotado pelo simulador é o da Equação III.8 (dolomitização).

Para verificar a consistência desse resultado, foram conduzidos ensaios experimentais envolvendo amostras de calcita e água do mar. Esses testes foram realizados em sistemas fechados a 150°C. A amostra sólida era constituída apenas por calcita e quartzo. A Figura V-23 mostra os resultados de dois ensaios realizados sob as mesmas condições modificando apenas o fluido empregado. Em um deles foi utilizada água do mar (curva vermelha), com a mesma composição apresentada Tabela IV-6 e no outro, água do mar sem magnésio (curva azul). Dessa forma, estão representados os cenários reativo completo (c) e sem formação de dolomita (b), respectivamente.

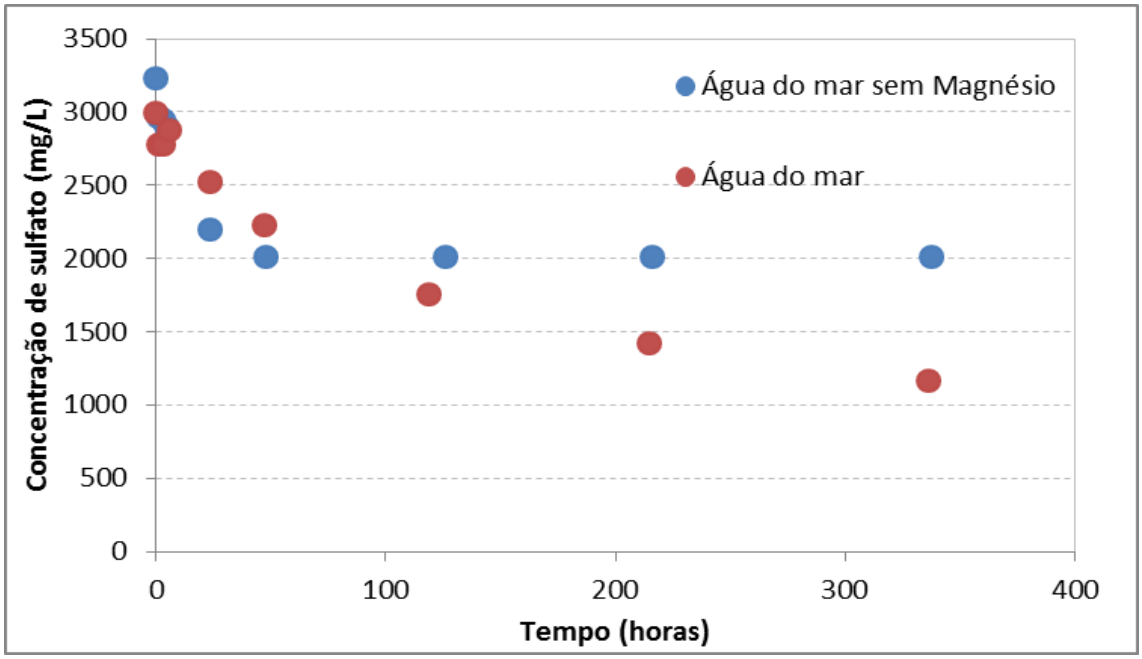

Figura V-23: Perfis de concentraçao de sulfato em ensaios a 150 °C

Os resultados experimentais refletem exatamente o que foi observado nas simulações: quando o magnésio foi removido da água do mar, a variação na concentração de sulfato foi menor, indicando menor precipitação. No sistema contendo magnésio, houve maior precipitação de anidrita devido à dolomitização (amostras do sólido coletado após os ensaios foram analisadas pelas técnicas de difração de raios X e infravermelho e confirmaram a existência de dolomita e de anidrita).

V.1.2 Parâmetros que afetam a concentração de sulfato por efeitos de mistura entre água injetada e água de formação

Concentração de sulfato na água de formação:

A água de formação está, por definição, em equilíbrio com o reservatório. Assim, a concentração de sulfato nessa água afetará a concentração de sulfato produzido apenas por efeitos de mistura com a água de injeção. Para exemplicar a influência desse parâmetro foram analisados os resultados de concentração de sulfato na água produzida considerando as águas 1 e 3. A escolha se baseou nas distintas concentrações de sulfato inicial dessas águas (62 e 335 mg/kgw, respectivamente) e mesma temperatura associada (60°C). Na Figura V-8, essas águas foram comparadas não pelo valor absoluto da concentração de sulfato na água produzida, mas pela variação em relação ao valor teórico. A Água 3 foi a que apresentou maior variação em virtude da maior concentração de cálcio inicial (ou seja, maior precipitação de anidrita).

Figura V-24, por outro lado, foram avaliados os valores absolutos de concentração de sulfato na água produzida. As concentrações são expressas em miligramas por quilo de água (mg/kgw).

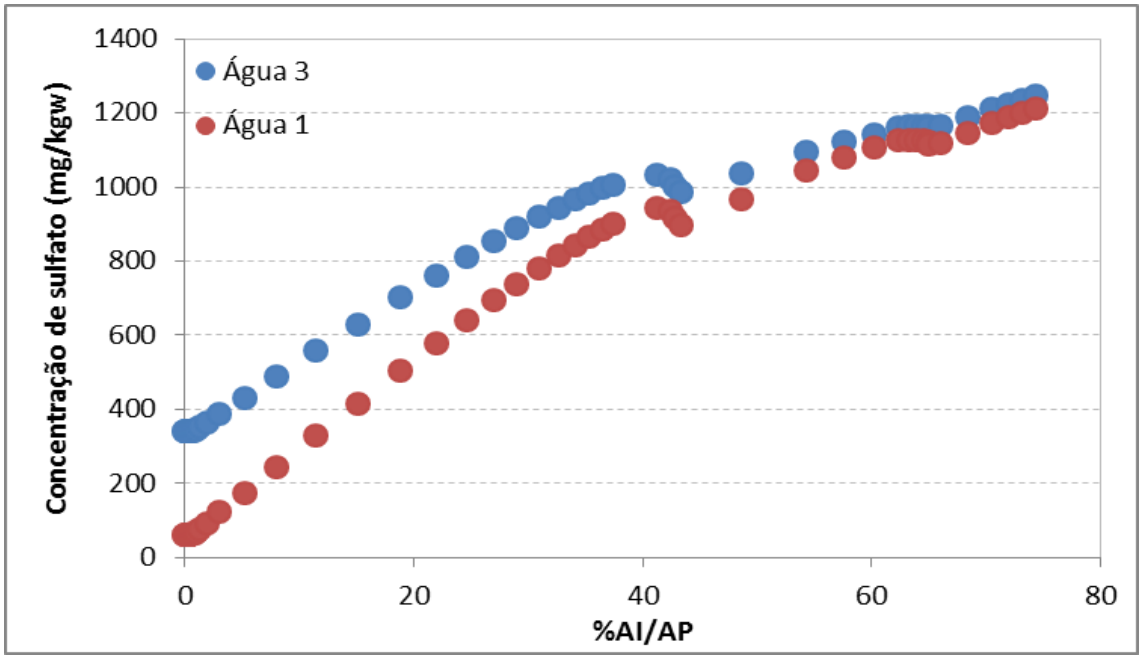

Figura V-24: Concentração de sulfato produzido para as águas 1 e 3

O que se observa partir da Figura V-24 é que, apesar de apresentar a maior precipitação de anidrita, a Água 3 apresenta também a maior concentração de sulfato na água produzida. Isto é justificado pela maior concentração de sulfato nesta água quando comparada à Água 1. É interessante notar que conforme a proporção de água de injeção na água produzida aumenta, mais próximas se tornam as curvas.

Concentração de sulfato na água de injeção:

A concentração de sulfato na água produzida depende também do volume de água injetada que chega ao poço produtor e da concentração de sulfato nessa água. Assim, apesar de os cenários de *by pass* não apresentarem grande "sequestro" de sulfato sob a forma de anidrita precipitada, as concentrações na água produzida não são elevadas, pois a concentração média de sulfato é baixa. No caso da injeção WAG, o volume total de água injetada é menor que em uma injeção de água (IA). Portanto, se a concentração de sulfato for avaliada em função do tempo será sempre menor no WAG.

A Tabela V-3 mostra os volumes acumulados de água produzida em função do tipo de injeção.

Tabela V-3: Produção acumulada de água (m^3)

Tipo de Injeção	Produção acumulada de água (m^3)
IA	4447869
WAG	2670278

O volume é 66% maior na injeção de água, o que afeta a concentração de sulfato na água produzida ao longo do tempo.

As Figuras V-25, V-26 e V-27 mostram as curvas de concentração de sulfato na água produzida para as águas 1, 2 e 3, respectivamente. Esses gráficos foram feitos considerando apenas a mistura de água de formação e água de injeção, ou seja, sem contabilizar a precipitação de anidrita. A ideia era isolar o efeito da concentração de sulfato injetado em cada caso. Foram

utilizados os valores de concentração média de sulfato correspondentes aos 3 ciclos de *by pass (*Tabela V-1)

Quanto maior a concentração de sulfato médio injetado, maior a concentração de sulfato na água produzida.

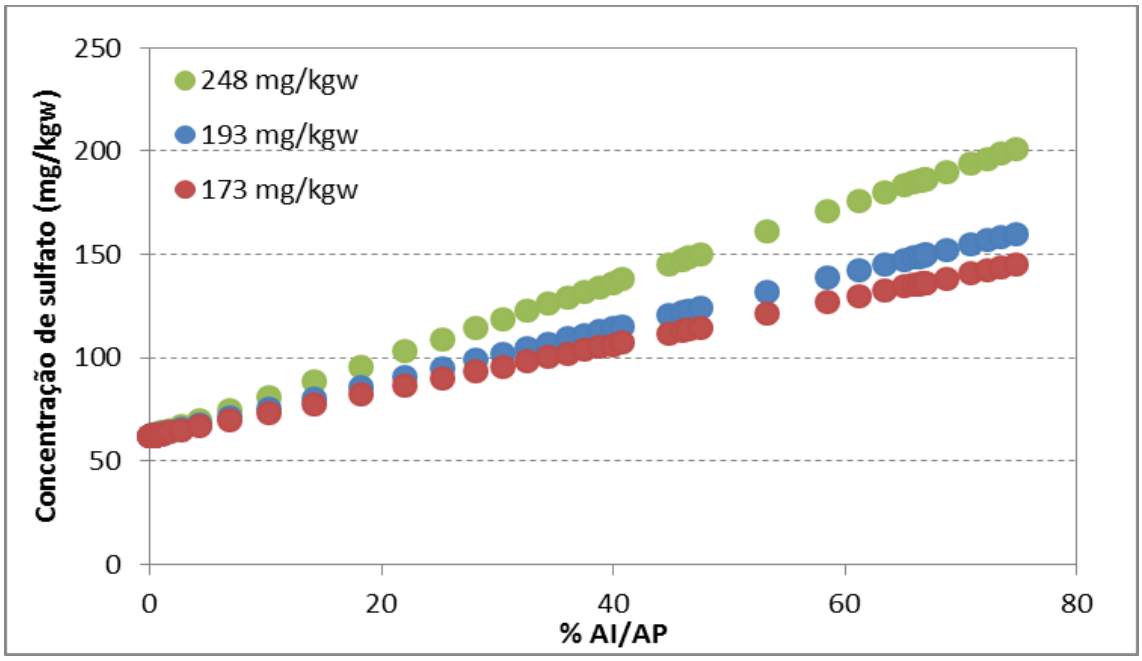

Figura V-25: Concentração de sulfato para Água 1

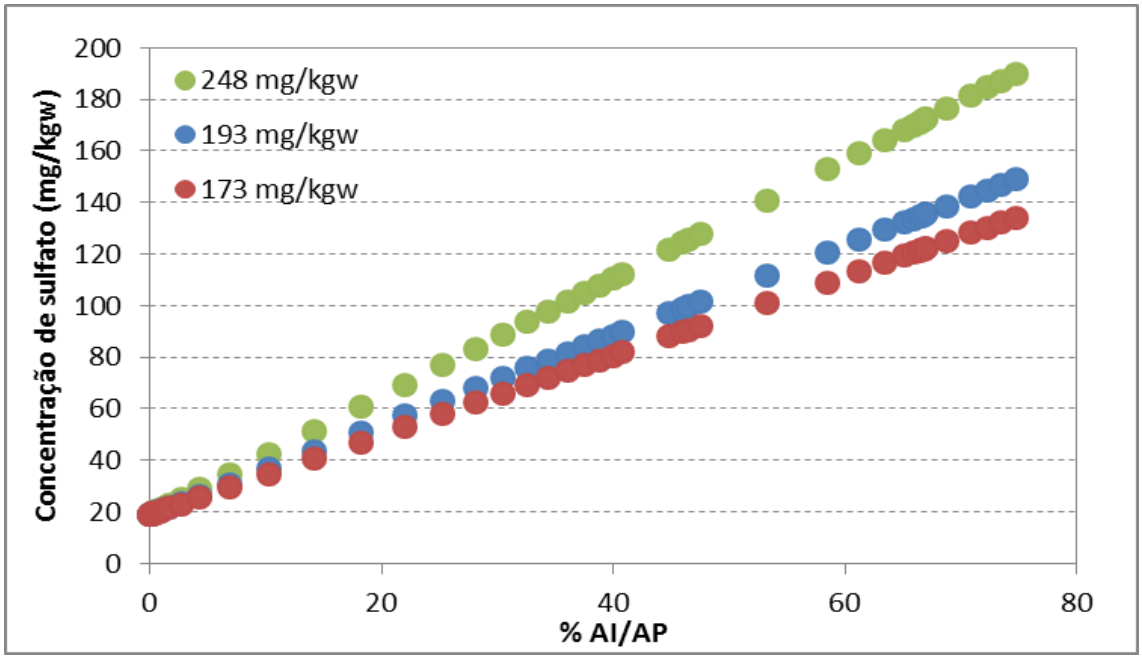

Figura V-26: Concentração de sulfato para Água 2

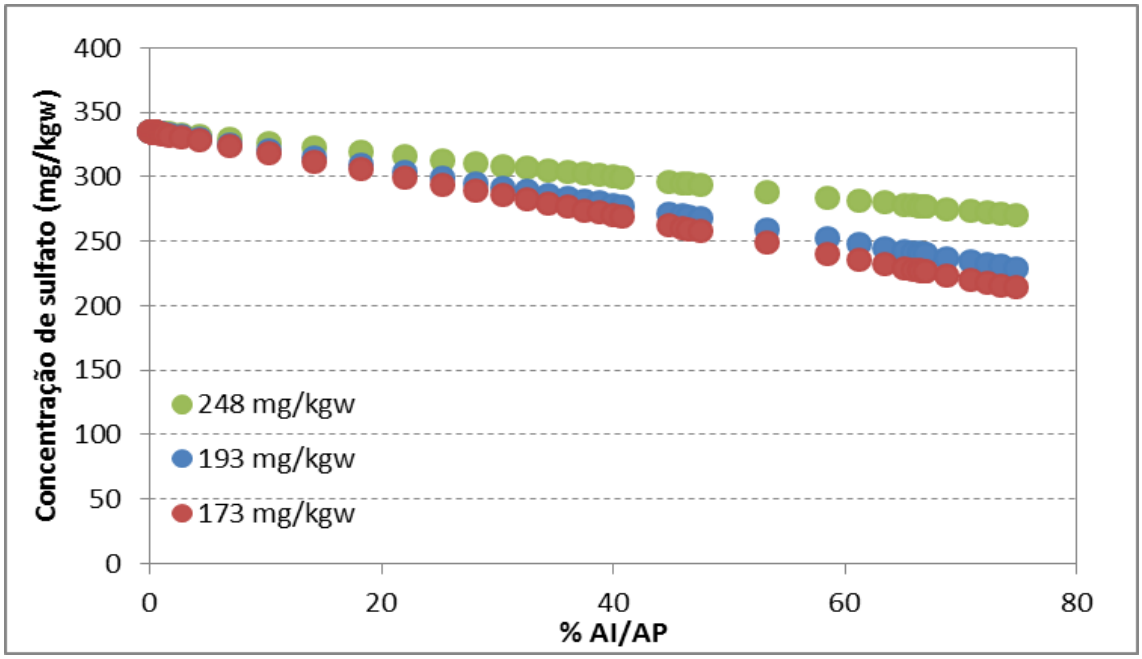

Figura V-27: Concentração de sulfato para Água 3

V.2 Impacto na produção de óleo

Uma grande vantagem do *by pass* da URS é manter a injeção durante o período de limpeza das membranas. Ao longo do tempo, essa maior injeção de água deve acarretar maior produção acumulada de óleo.

A Tabela V-4 mostra o número de dias de parada para limpeza em um período de vinte anos de produção considerando os três cenários de *by pass* propostos.

Tabela V-4: Dias de parada para limpeza ao longo de vinte anos para os cenários de *by pass* propostos

Cenários	Dias de limpeza em 20 anos
30/4	847
60/5	554
90/6	450

Para exemplificar o potencial máximo do *by pass* foi considerado o caso 30/4: 30 dias de injeção de água do mar dessulfatada e 4 dias de limpeza das membranas da URS. Foram avaliados três cenários: parada total da injeção durante os dias de limpeza, injeção a 50% da vazão durante o período de limpeza (esse cenário assume que há dois trens de injeção e que apenas um deles estará parado) e *by pass* da URS, mantendo a vazão constante durante todo o tempo.

A Figura V-28 apresenta as curvas de produção acumulada de óleo ao longo do tempo para dois cenários: *by pass* da URS e paradas completas na injeção durante o período de limpeza.

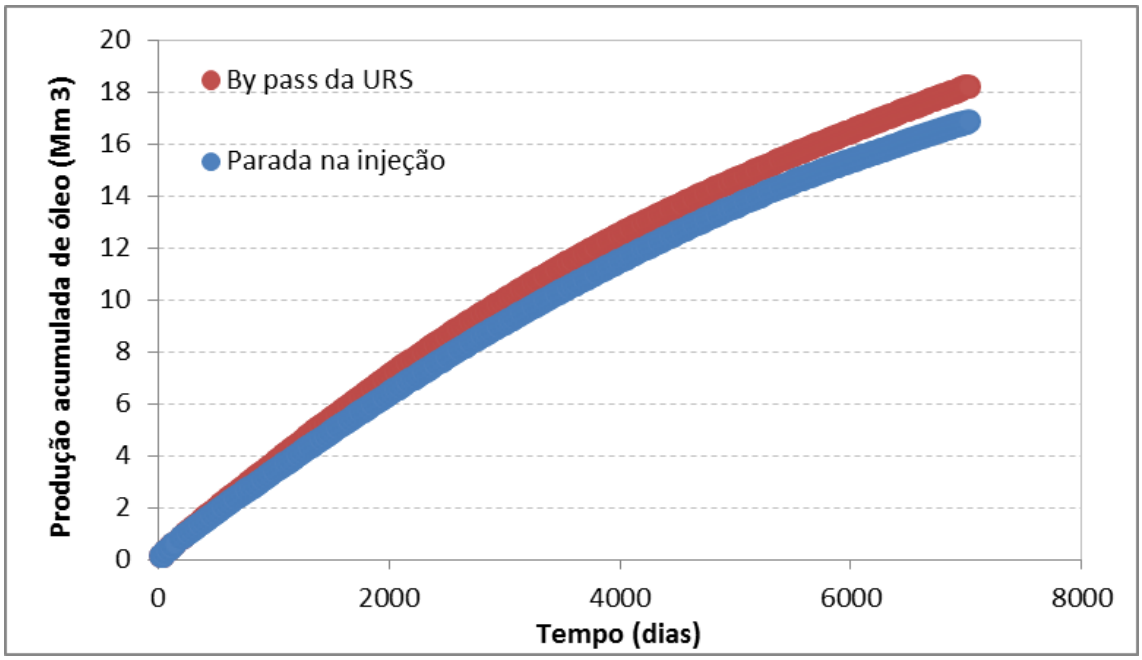

Figura V-28: Curvas de produção acumulada de óleo

A Figura V-29 mostra uma ampliação da região de maior descolamento das curvas.

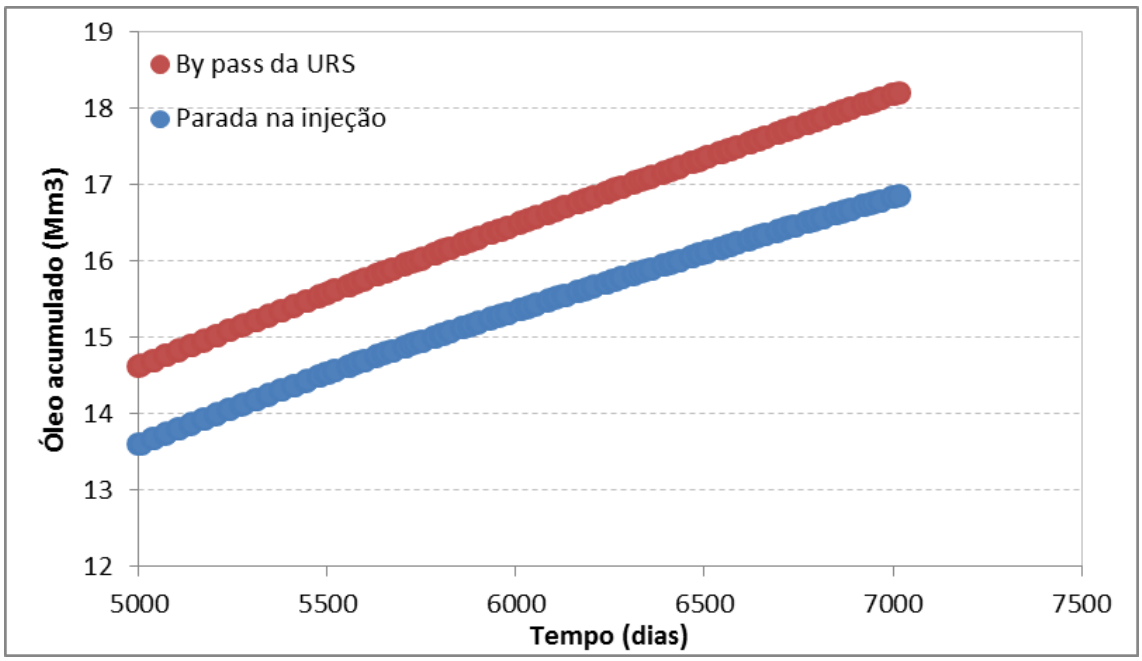

Figura V-29: Ampliação da região de maior afastamento entre as curvas

A Figura V-30 mostra as curvas de produção acumulada de óleo ao longo do tempo para dois cenários: *by pass* da URS e injeção a 50% da vazão durante o período de limpeza.

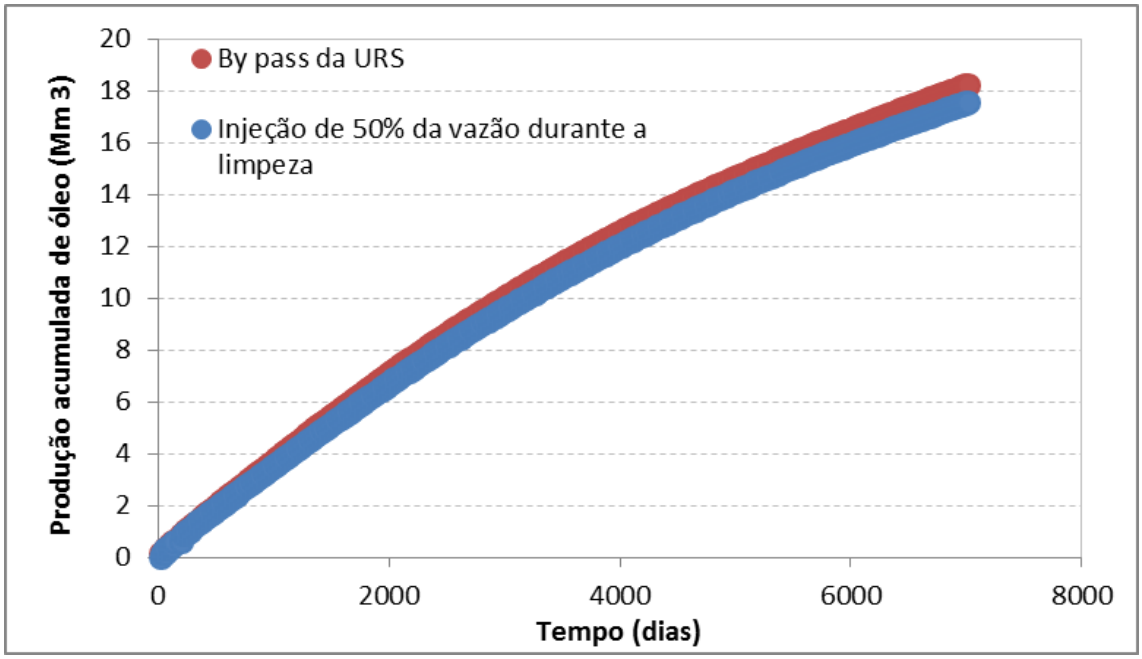

Figura V-30: Curvas de produção acumulada de óleo

A Figura V-31 mostra uma ampliação da região de maior descolamento das curvas.

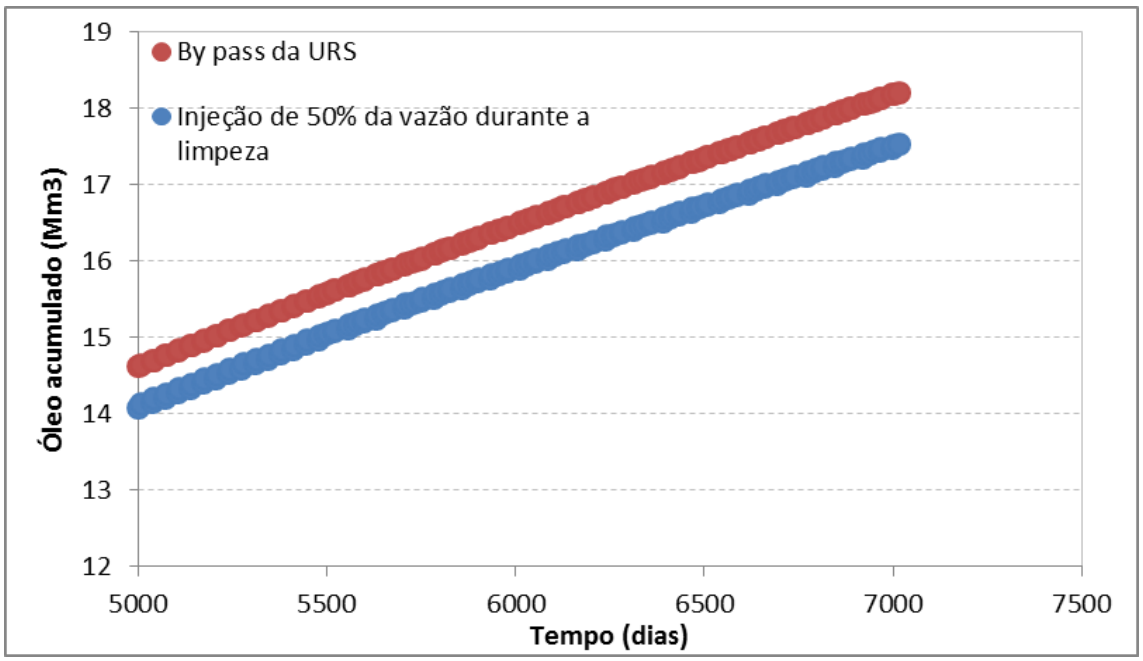

Figura V-31: Ampliação da região de maior afastamento entre as curvas

Considerando o barril a USD 30,00 e 1USD = R$ 4,00, ao final de 20 anos o ganho com a produção de óleo chegaria a 1,018 bilhão de reais, considerando apenas um par produtor-injetor e paradas completas durante a limpeza. Para o caso de injeção a 50% da vazão durante as paradas, o ganho chegaria a 497 milhões de reais (convertendo em dinheiro 100% do extra produzido em barris).

Além de viabilizar a injeção durante o período de limpeza, a injeção de água do mar pode aumentar a produção ao melhorar a eficiência de varrido. Em reservatórios onde há um contraste muito grande de permeabilidade, o escoamento ocorre preferencialmente nos caminhos mais permeáveis. Isso implica que nem todo o reservatório é varrido da mesma forma, o que deixa óleo retido. A precipitação da anidrita pode ser vantajosa nesses casos: com a precipitação, há uma diminuição de porosidade e consequentemente de permeabilidade. Essa perda é muito maior nos blocos onde há mais escoamento, o que tenderia a diminuir o contraste entre as camadas e melhorar o varrido.

Obviamente, esse efeito é mais intenso nos reservatórios onde a precipitação for favorecida, como por exemplo nos reservatórios de temperatura elevada.

A Figura V-32 mostra a variação da contribuição de cada bloco na vazão total para injeção de água do mar e de água do mar dessulfatada, a 104°C. No modelo utilizado só havia blocos de 2000 mD e de 400 mD, o que confere um contraste moderado. Em reservatórios muito fraturados essa diferença pode ser bem maior.

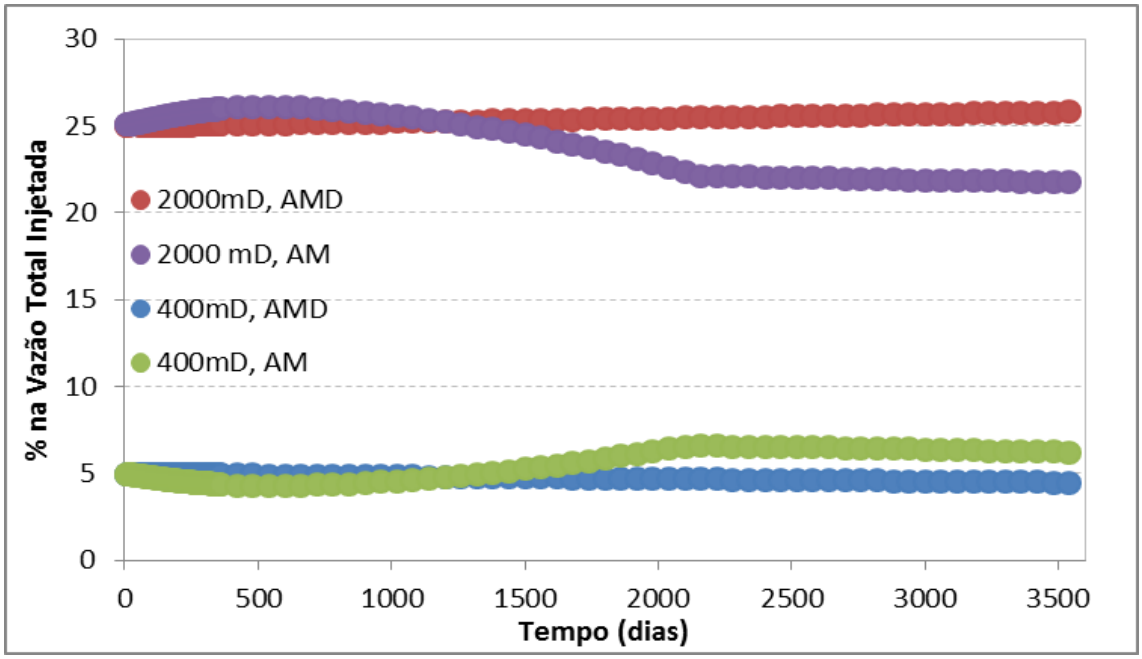

Figura V-32: Comportamento da vazão nos blocos de 2000 mD e 400 mD durante injeção de AM e AMD

Pode-se observar uma diferença notória entre as duas águas utilizadas: com a AMD não há precipitação de anidrita e a reação dominante é a dissolução da calcita. Como a dissolução aumenta a permeabilidade, os blocos inicialmente mais permeáveis tornam-se cada vez mais porosos, o que aumenta o contraste de permeabilidade e prejudica o varrido. Com a injeção de AM, ao contrário, o contraste entre as permeabilidades vai diminuindo ao longo do tempo, melhorando o varrido. Em termos de recuperação de óleo, ao final de 30 anos haveria um ganho de 5.5 milhões de reais, considerando apenas um poço.

Figura V-33 mostra a variação da porosidade na zona de injeção. A propriedade apresentada (DPORO) retrata a diferença entre as porosidades

final e inicial. Como se pode perceber, há redução na porosidade, evidenciada pelos valores negativos.

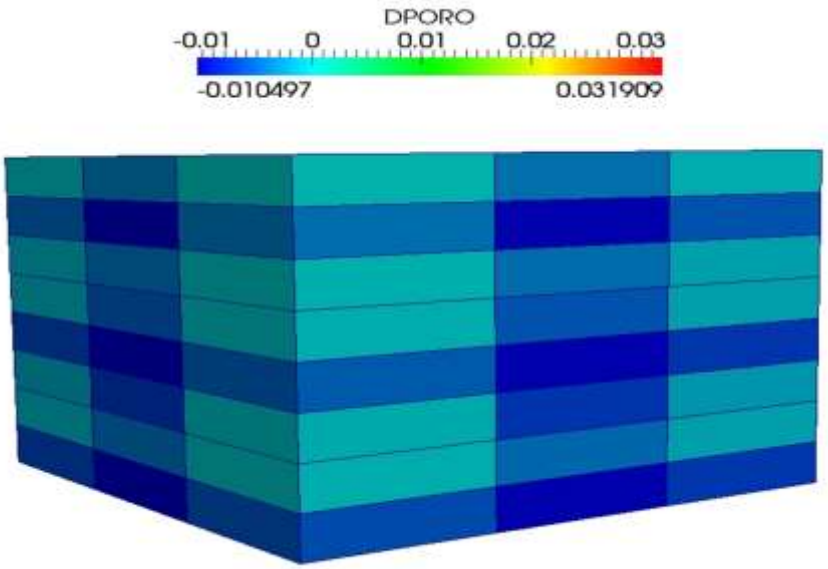

Figura V-33: Variação da porosidade na zona de injeção

V.3 Impacto dos parâmetros cinéticos na zona de injeção

A Figura V-4 mostrou que quanto maior for a velocidade da reação, mais restritos aos blocos mais próximos ao injetor ficaram seus efeitos Naquele caso, entretanto, a diferença foi atribuída às distintas temperaturas nos dois cenários (60°C e 104°C).

Para uma mesma temperatura, a velocidade específica da reação é função da energia de ativação e do fator pré-exponencial de Arrhenius (k_0). A determinação desses parâmetros em condições mais próximas as dos reservatórios é fundamental para a melhoria da modelagem de sistemas envolvendo rochas carbonáticas. A fim de avaliar os efeitos da constante pré-exponencial foram feitas simulações considerando os valores de literatura (dados do USGS – *United States Geological Survey*) e simulações considerando parâmetros que conferem taxas de reações menores. A energia de ativação foi mantida constante.

A Tabela V-5 apresenta os valores de –log k_0 da literatura e os utilizados para conferir taxas de reação menores.

Tabela V-5: Valores de -log k_0 em função dosminerais presentes

Mineral	Literatura	Cinética Lenta
Calcita	5,81	7,16
Dolomita	7,53	7,78
Anidrita	3,19	7,99
Celestita	5,66	7,99

A Figura V-34 mostra a variação da fração de anidrita (PHIM-anhydrite) durante a injeção de água do mar, a 104°C. As imagens mostram um corte nos blocos do poço injetor.

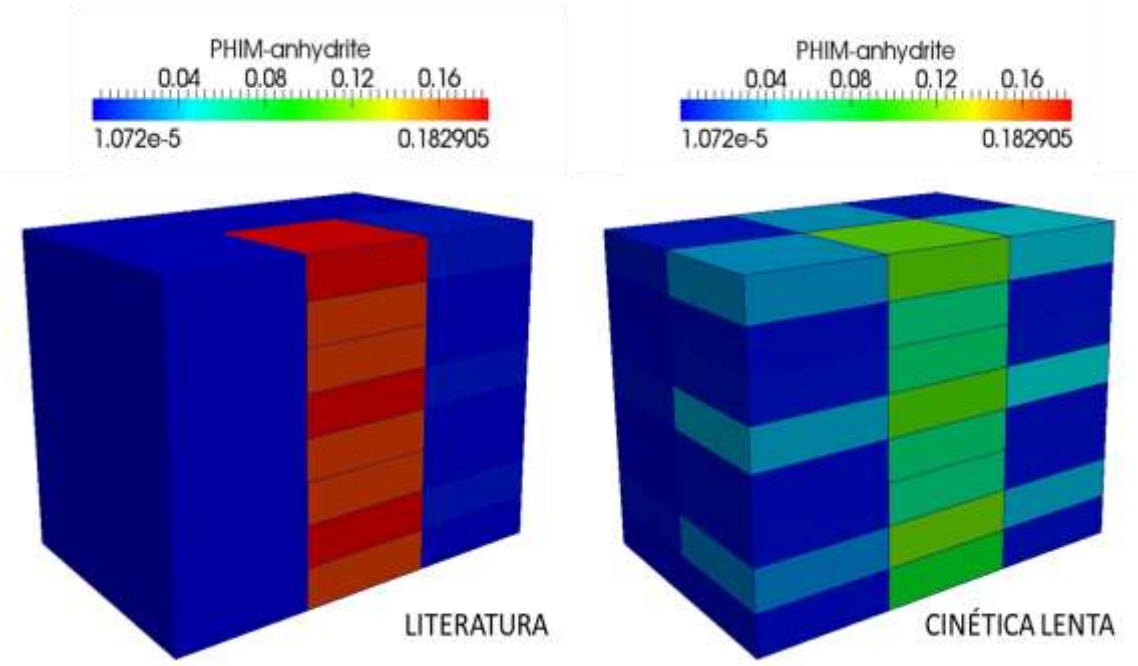

Figura V-34: Variação da fração de anidrita na zona de injeção

Na simulação empregando os parâmetros de literatura, a precipitação ficou restrita aos blocos do poço injetor. Isto ocorre porque a taxa de reação é extremamente alta, o que faz com que a reação atinja o equilíbrio quase imediatamente. Ao utilizar parâmetros que conferem taxa de reação menor, por

outro lado, há um espalhamento da frente de reação. A precipitação é menor nos blocos do poços e ocorre também nos blocos vizinhos.

Como a distância entre os poços produtor e injetor é grande, independentemente da taxa de reação adotada há tempo suficiente para que a reação alcance o equilíbrio. Em decorrência disso, as composições de água produzida são as mesmas nos dois cenários.

A Figura V-35 mostra o perfil da concentração de cálcio considerando os parâmetros de literatura em função da concentração de cálcio admitindo uma taxa de reação menor. O ajuste dos dados gerou uma reta de coeficiente angular 1, confirmando a igualdade das respostas.

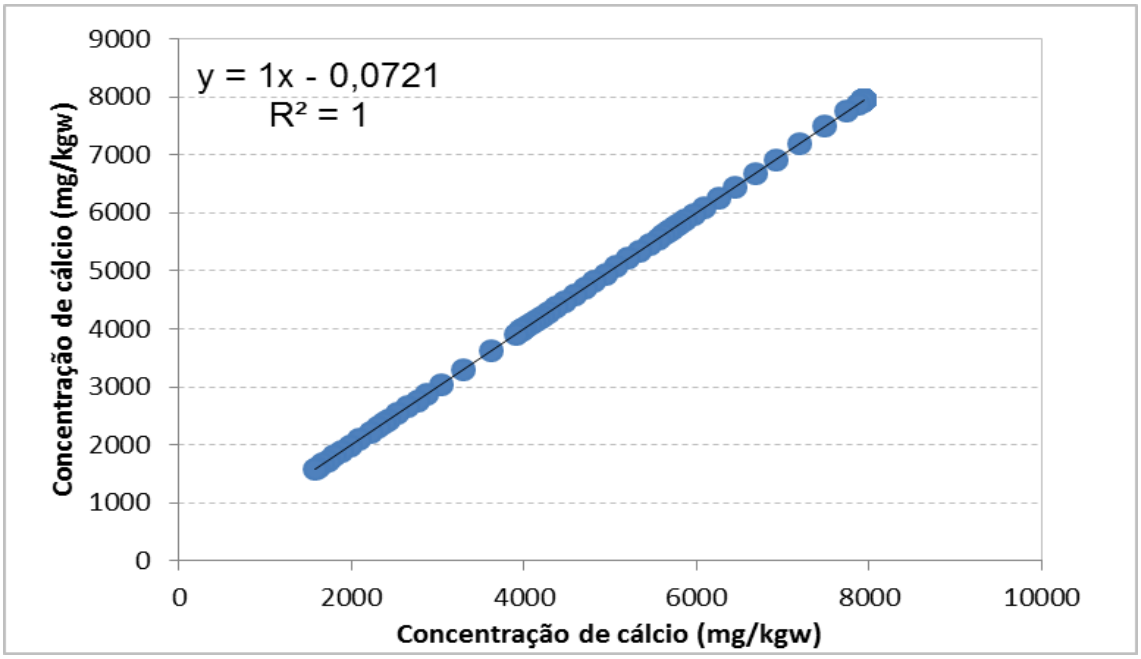

Figura V-35: Variação de cálcio

Apesar de não alterar a composição da água produzida, os parâmetros cinéticos modificam o comportamento da vazão nos blocos do injector. A Figura V-36 exibe o comportamento da vazão em um bloco de permeabilidade alta (2000 mD) em dois cenários: parâmetros de literatura e parâmetros que conferem taxas de reação menores. A redução da vazão foi muito mais acentuada quando foi utilizada uma taxa de reação alta, o que está de acordo com a maior precipitação nos blocos do poço injetor.

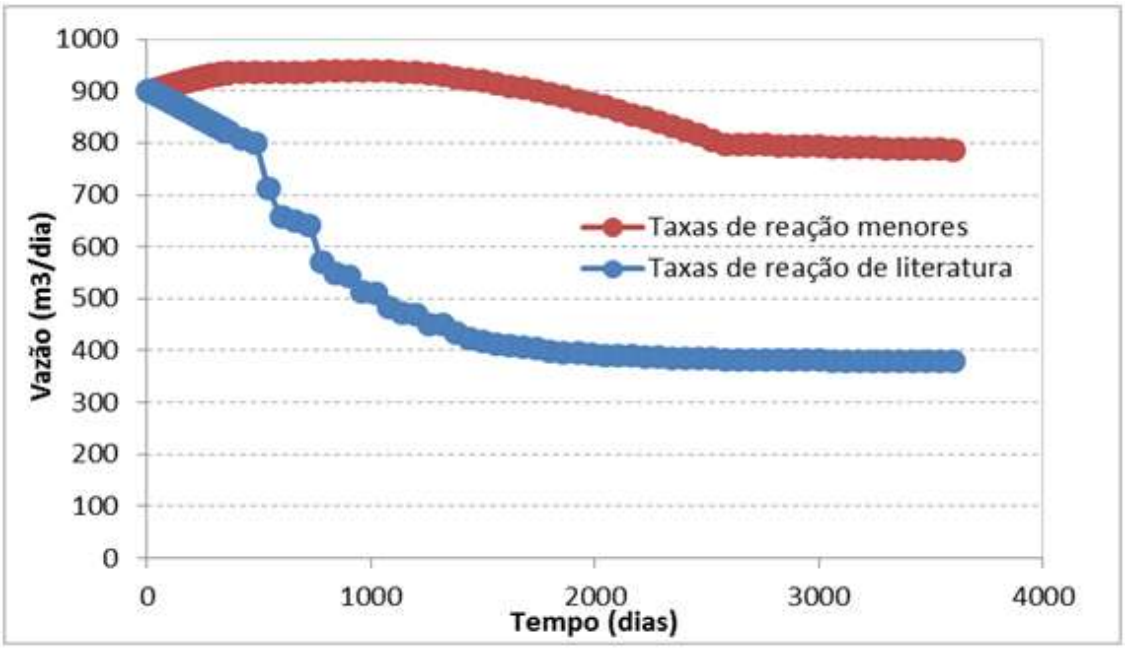

Figura V-36: Vazão em um bloco do poço injetor

V.4 Simulações de potencial de incrustação

Para avaliar o aumento do potencial de incrustação devido à utilização do *by pass* ou da injeção contínua de água do mar, foram analisados alguns cenários para as águas 1, 3 e 5.

O caso base é a injeção de AMD, já que é o fluido previsto atualmente nos projetos. Foram avaliados os potenciais de precipitação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), sulfato de bário ($BaSO_4$) e sulfato de estrôncio ($SrSO_4$).

A precipitação do $CaCO_3$ ocorre em função da despressurização durante a fase de produção. O CO_2 que estava solubilizado em condição de reservatório passa para a fase gasosa, tornando a água supersaturada em carbonato de cálcio. No caso dos sulfatos de bário e estrôncio, é a temperatura que exerce maior efeito sobre a solubilidade. Como ocorre um resfriamento ao longo da produção, há risco de precipitação.

Os resultados foram apresentados em função da Razão de Solubilidade (RS) e também da massa por quilo de solvente.

A Tabela V-6 mostra as composições das águas avaliadas.

Tabela V-6: Composições, em mg/kgw, das águas utilizadas na previsão de incrustação

Componente	Água 1	Água 3	Água 5
Cálcio	4864	9085	12558
Bicarbonato	1915	1230	1091
Sulfato	62	335	43
Estrôncio	387	946	3106
Bário	22	4	33
pH	4,97	4,96	4,46

Os cenários avaliados foram: injeção de água do mar dessulfatada, injeção de água do mar e *by pass* considerando ciclos de 90/6. Embora as injeções WAG afetem muito o potencial de incrustação em termos de carbonato de cálcio, a injeção contínua de água é mais crítica em relação às precipitações de sulfato e por isso foi priorizada.

Antes de realizar as simulações de potencial de incrustação, foi feita uma etapa de validação dos resultados das simulações de transporte reativo. Essa validação consiste em verificar o balanço molar dos componentes considerando as reações químicas nas quais estão envolvidos.

A Figura V-37 exibe a validação para uma injeção de água do mar a 60°C. A verificação foi feita considerando a variação na concentração de cálcio. Como este elemento participa de três das quatro reações consideradas no sistema, pôde-se determinar sua variação a partir do balanço molar do magnésio, sulfato e bicarbonato.

O procedimento consiste em calcular as diferenças nas concentrações molares em relação ao cenário não reativo para todos os íons envolvidos nas reações. Considerando a estequiometria das reações, estima-se a variação da concentração de cálcio a partir do balanço molar dos demais íons. Esse valor é comparado com a variação na concentração de cálcio obtida como resposta direta da simulação. Na Figura V-37, as variações são plotadas uma em função da outra e o coeficiente angular deve ser muito próximo de 1.

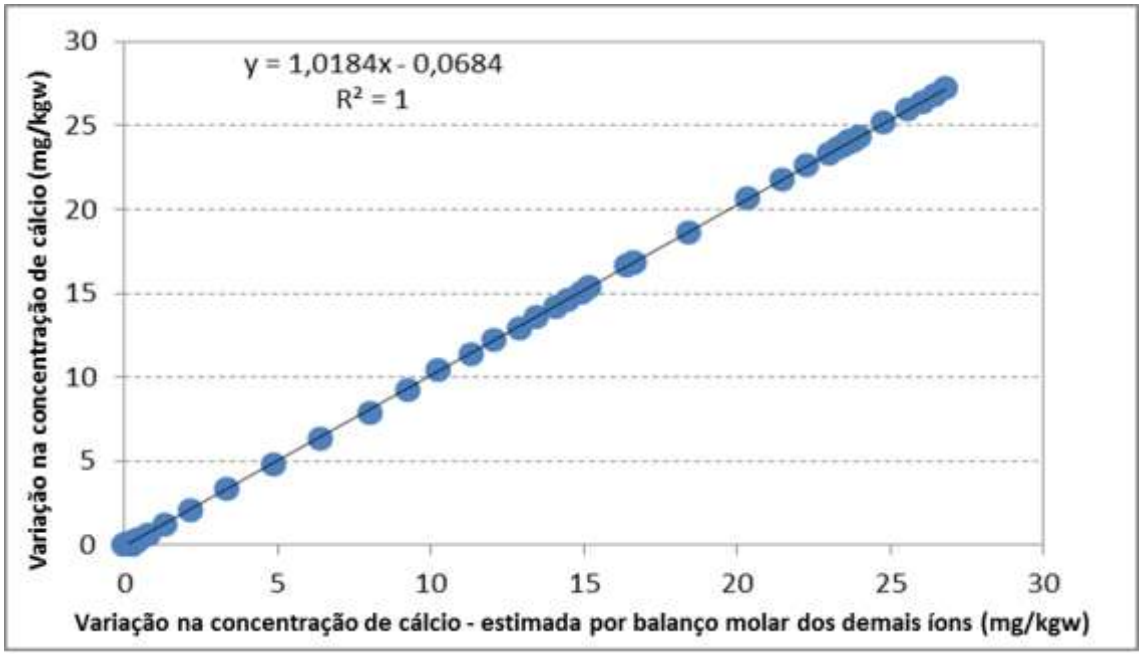

Figura V-37: Validação da injeção de água do mar, 60°C

Na Figura V-38 é mostrada a validação para injeção de água do mar dessulfata a 104°C.

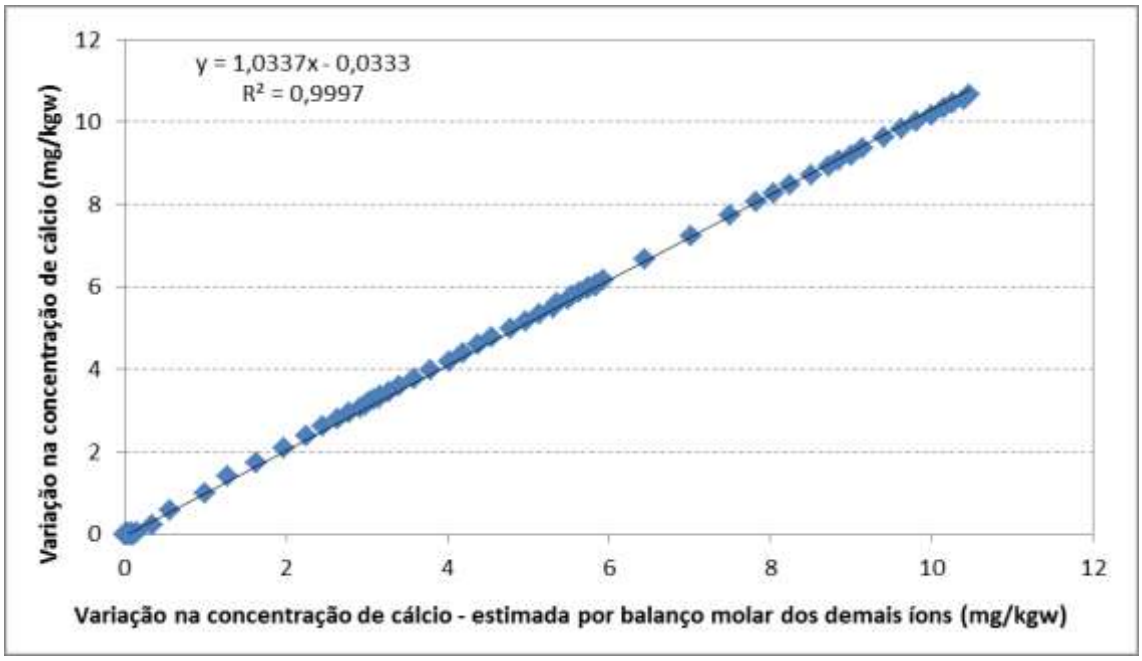

Figura V-38: Validação da injeção de água dessulfata, 104°C

Uma vez validadas as simulações, foram feitas as avaliações de potencial de incrustação considerando os cinco pares de pressão e temperatura descritos na Tabela IV-9.

Água 1 (60°C):

Primeiramente são apresentados os resultados do caso base (injeção de água do mar dessulfatada) para carbonato de cálcio ($CaCO_3$), sulfato de bário ($BaSO_4$) e sulfato de estrôncio ($SrSO_4$).

A Figura V-39 apresenta os resultados para o sulfato de estrôncio. As razões de solubilidade são apresentadas em função dos pares de pressão e temperatura descritos na Tabela IV-9. Esses pontos representam o escoamento dos fluidos desde o reservatório até a UEP. Foram consideradas 6 porcentagens de água injetada na água produzida: 0, 15, 30, 45, 60 e 75%.

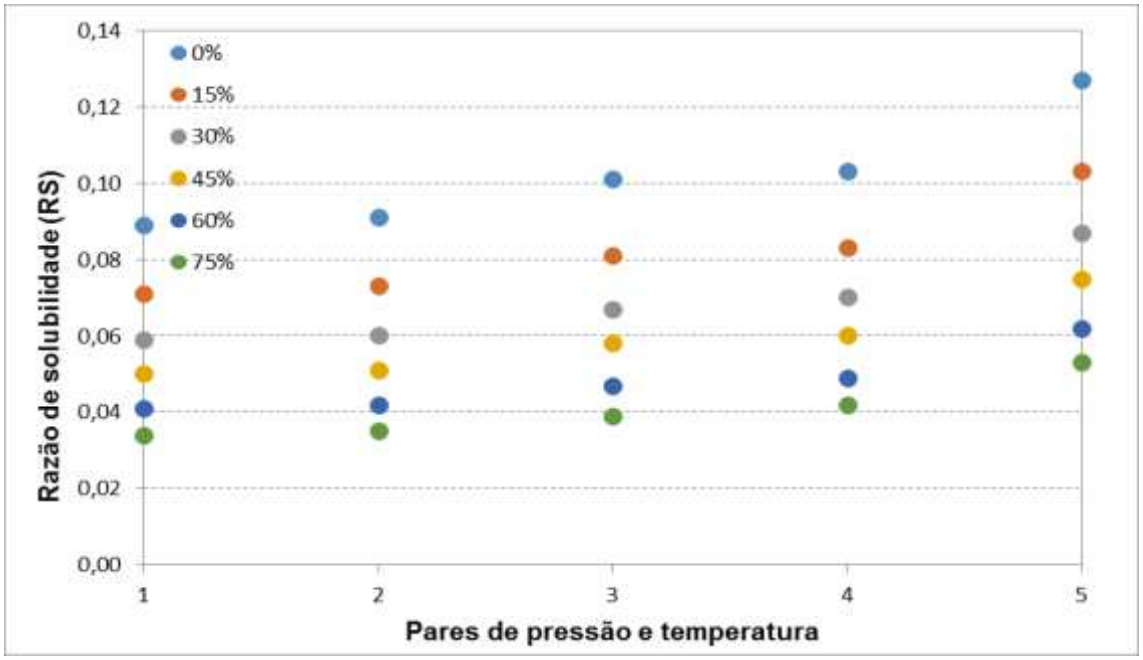

Figura V-39: Razões de solubilidade para sulfato de estrôncio – Água 1

Houve diminuição de RS conforme aumentou a porcentagem de água de injeção na água produzida. Para todos os pontos de pressão e temperatura analisados, a água de formação (0% de água de injeção) foi a que apresentou maior potencial. Isto ocorreu porque a concentração de estrôncio diminuiu ao longo do tempo (não há estrôncio na água de injeção). Pode-se notar ainda que há aumento na razão de solubilidade conforme se avança do reservatório (ponto 1) para a UEP (ponto 5). Todos os valores de RS são menores que 1, o que significa que a água está subsaturada em sulfato de estrôncio, não havendo tendência de precipitação desse sal.

A Figura V-40 apresenta os resultados relativos ao sulfato de bário.

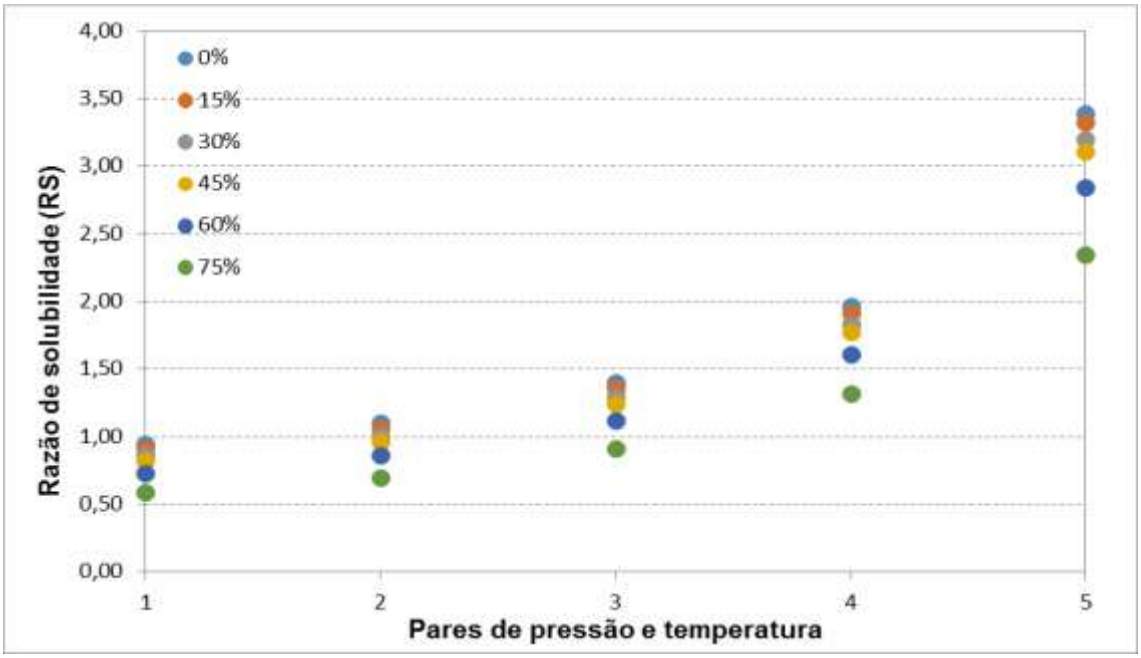

Figura V-40: Razões de solubilidade para o sulfato de bário – Água 1

Da mesma forma que para o sulfato de estrôncio, a razão de solubilidade para o sulfato de bário vai aumentando entre o reservatório e a UEP. Os valores nesse caso são maiores que a unidade, o que confere a essa água potencial de incrustação por sulfato de bário.

A Figura V-41 apresenta os resultados para o carbonato de cálcio.

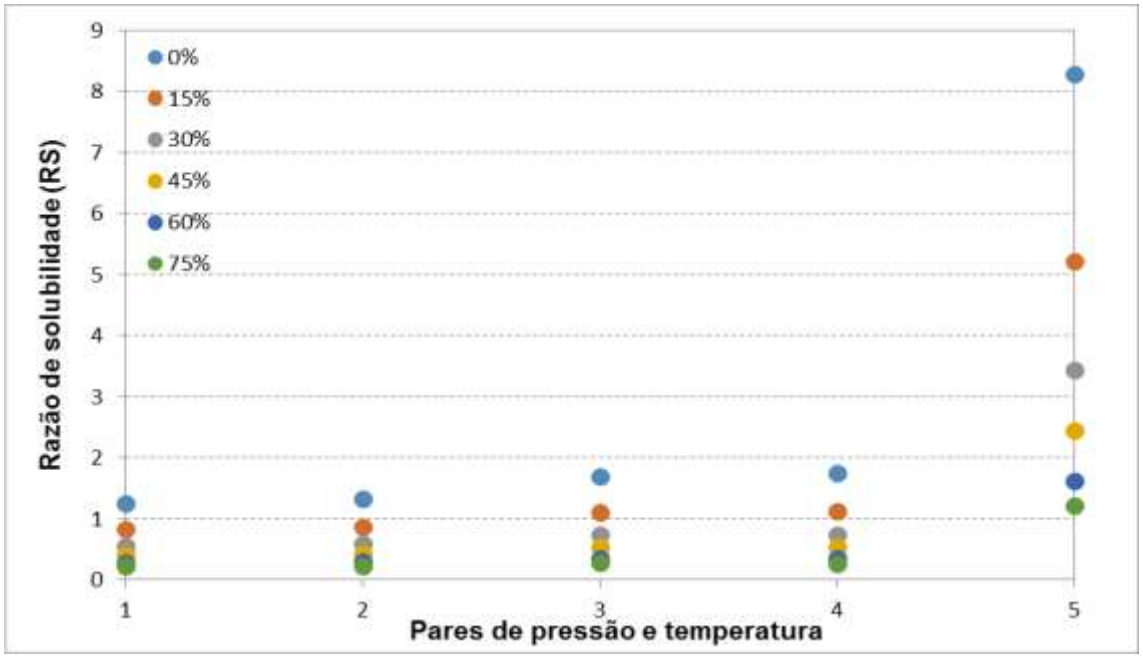

Figura V-41: Razões de solubilidade para o carbonato de cálcio – Água 1

Assim como para o sulfato de estrôncio, em todos os 5 pontos de pressão e temperature avaliados, a água de formação é a mais crítica em termos de potencial de incrustação. Como se trata de uma injeção de água, este resultado está coerente com o que já foi discutido no Capítulo III. Há um aumento considerável da RS no ponto 5, que representa a chegada à UEP. Como a pressão nesse ponto é bem mais baixa, boa parte do CO_2 não está mais solubilizada, o que aumenta o potencial de incrustação dessa água. Nos pontos de 1 a 4, os valores de RS para o carbonato de cálcio são maiores que a unidade apenas para a água de formação. No ponto 5, há potencial de precipitação para qualquer mistura.

É importante destacar que a RS indica apenas uma medida do potencial de incrustação de determinado fluido. Para se ter uma noção real da quantidade de precipitado que pode se formar é interessante avaliar os resultados em termos de concentração em mmol de sal/ kg de água.

A Figura V-42 ilustra bem essa diferença. São apresentados os resultados para o sulfato de bário, em mmol/kgw. Uma razão de solubilidade de 3,5 resulta em 0,1 mmol/kgw de precipitado. Avaliar apenas o valor da razão de solubilidade pode mascarar os resultados.

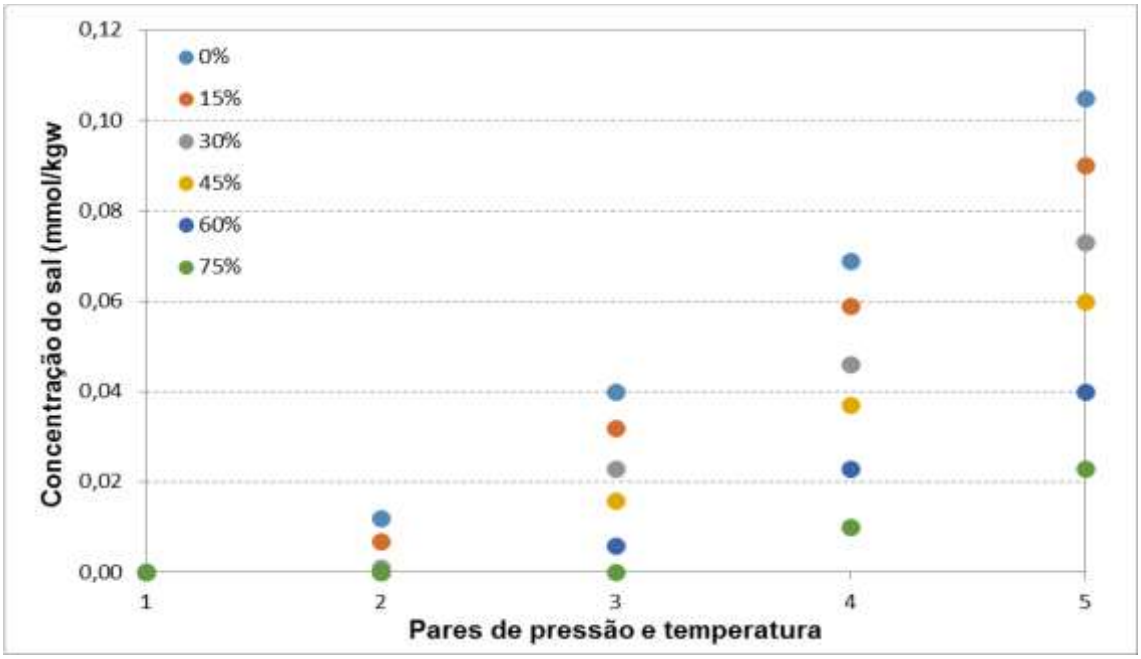

Figura V-42: Potencial de precitação do sulfato de bário (mmol/kgw) – Água 1

Na Figura V-43 mostram-se as razões de solubilidade do sulfato de bário, para 60% de água de injeção na água produzida, considerando os 3 cenários de injeção: água do mar, água do mar dessulfatada e ciclo 90/6. Esta porcentagem de água de injeção foi a que gerou os maiores valores de RS para o sulfato de bário e por isso foi o escolhida para avaliação.

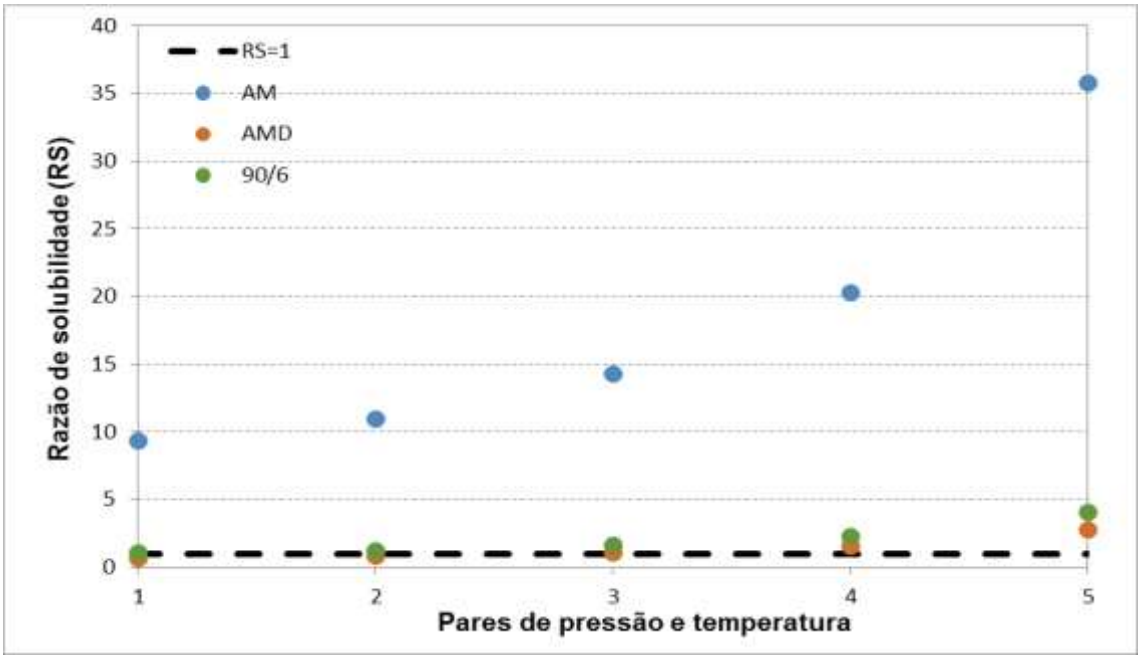

Figura V-43: Razão de solubilidade do sulfato de bário para AM, AMD e ciclo 90/6–Água 1

Pela Figura V-43, nota-se que não há diferenças consideráveis entre o ciclo 90/6 e a injeção de AMD em termos de RS. A reta tracejada preta indica o ponto de RS=1, ou seja, a partir do qual há tendência a precipitação. Tanto a AMD quanto o ciclo apresentam valores acima de 1 a partir do ponto 3. A água do mar, por outro lado, apresentou RS maior que 1 em todos os pontos simulados.

Como já foi mencionado, a avaliação apenas da razão de solubilidade pode mascarar os resultados. O ideal é avaliar o potencial de precipitação também em função da concentração. A Figura V-44 apresenta as concentrações de sulfato bário referentes às mesmas condições anteriores, mas expressas em mmol/kgw.

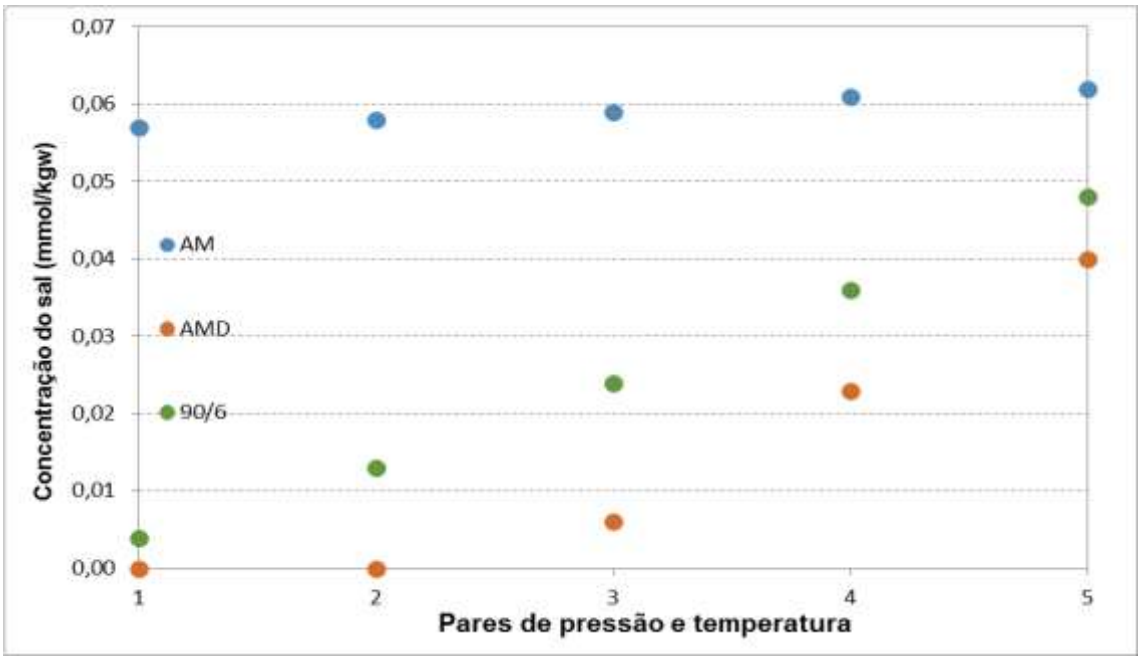

Figura V-44: Potencial de precipitação do sulfato de bário, em mmol/kgw, para AM, AMD e ciclo 90/6 – Água 1

Como a concentração de bário é muito baixa, ele funciona como limitante da precipitação. Assim, em termos de molalidade não há grande diferença entre os resultados das três águas de injeção apresentados na Figura V-44.

A Figura V-45 apresenta os resultados de RS para o carbonato de cálcio, considerando os 3 cenários de injeção. Como já foi discutido, o ponto mais crítico é a água de formação, comum aos 3 casos. Por isso, foi escolhido o segundo ponto com maior RS: 15% de água de injeção na água produzida.

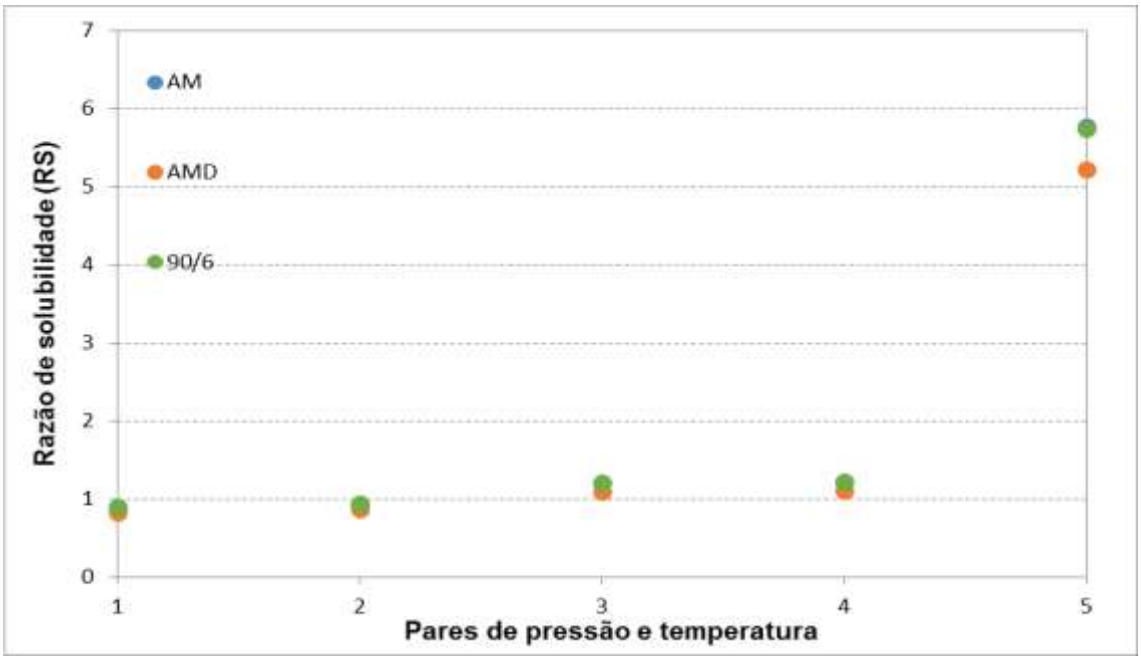

Figura V-45: Razão de solubilidade do carbonato de cálcio para AM, AMD e ciclo 90/6 – Água 1

No caso do carbontato de cálcio, os valores de RS são muito próximos em todos os cenários. Os pontos da água do mar estão coincidindo com os do ciclo 90/6. É interessante notar que há uma tendência de precipitação mesmo com a água dessulfatada. Nesse cenário, já é necessária a utilização de inibidores de incrustação no poço produtor.

Água 3 (60°C):

Um ponto interessante a respeito da Água 3 é sua elevada concentração inicial de sulfato (335 mg/kgw). Esse valor é maior que a concentração de sulfato na água dessulfatada e também que a concentração de sulfato em qualquer um dos ciclos considerados. Assim, tanto para a AMD quanto para o ciclo 90/6, o ponto mais crítico em termos de sulfato acaba sendo a própria água de formação. Nesse caso, a própria água do reservatório exige a utilização de inibidores de incrustação tanto para sulfatos de bário e estrôncio.

A Figura V-46 apresenta os resultados de RS para o sulfato de bário considerando a injeção de água do mar dessulfatada.

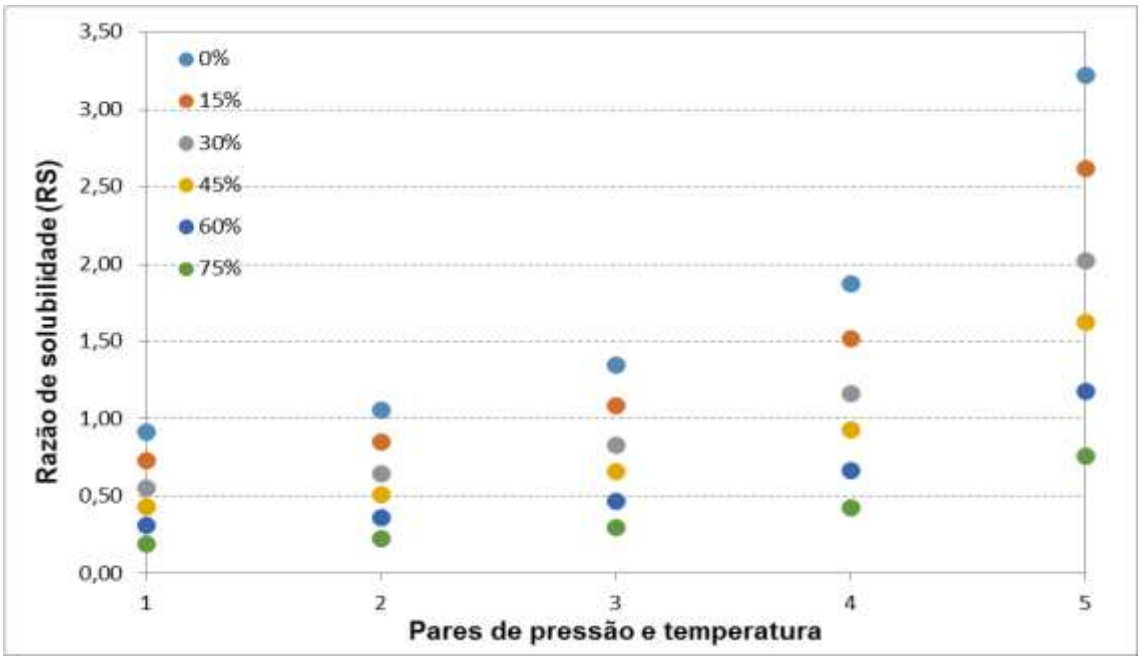

Figura V-46: Razões de solubilidade para o sulfato de bário – Água 3

Como esperado, o ponto mais crítico é sempre a água de formação. O mesmo ocorre com o ciclo 90/6. A Figura V-47 apresenta os resultados para água do mar.

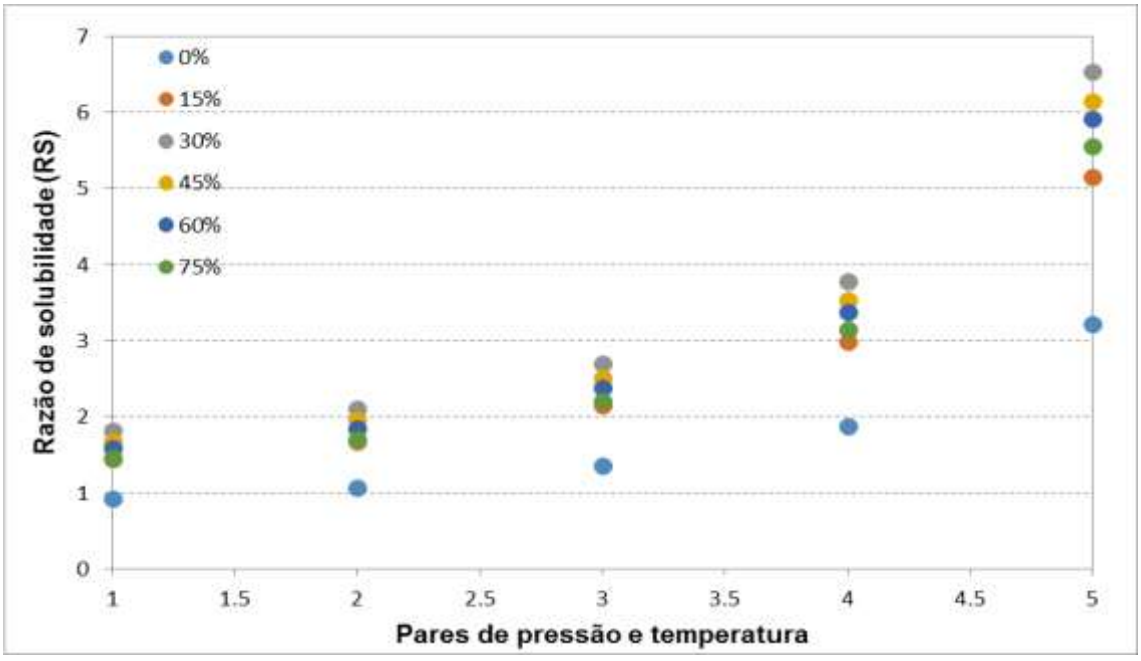

Figura V-47: Razões de solubilidade para o sulfato de bário – Água 3

A água do mar apresenta teores de sulfato mais elevados que a água de formação e por isso há um aumento do potencial de incrustação ao longo do

tempo. Analisando o ponto mais crítico (ponto 5), tem-se que para a Água 1 a RS aumentou de 5 para 35 (Figura V-43) quando a AMD foi substituída pela AM (aumento de 7x). No caso da Água 3, a variação foi de 1,2 para 6 (aumento de 5x).

A Figura V-48 mostra a RS para o sulfato de bário para as três injeções consideradas.

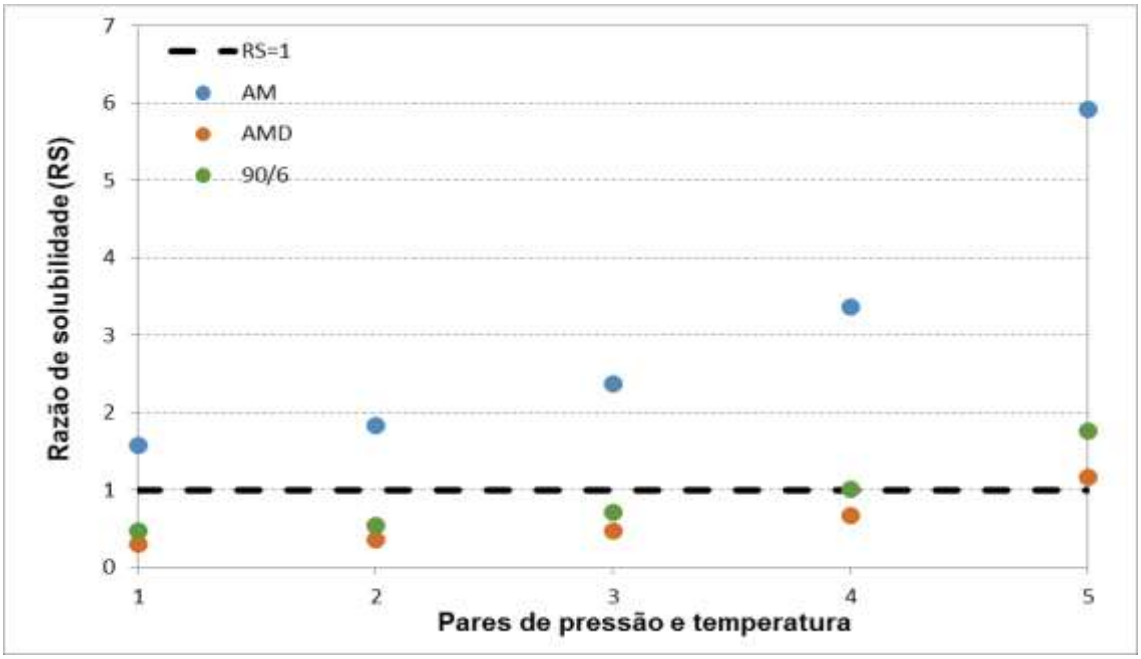

Figura V-48: Razão de solubilidade do sulfato de bário para AM, AMD e ciclo 90/6–Água 3

Para o carbonato de cálcio, o comportamento foi o mesmo retratado anteriormente para a Água 1.

Água 5 (118°C):

Enquanto as águas 1 e 3 apresentam temperatura de 60°C, a Água 5 está associada a uma temperatura de 118°C. Assim, a precipitação de anidrita é muito favorecida no reservatório, o que diminui consideravelmente a concentração de sulfato na água produzida.

Por apresentar a menor concentração de sulfato e a maior concentração de bário entre as três águas avaliadas, a Água 5 já apresenta potencial de incrustação com a injeção de água dessulfatada. A Figura V-49 apresenta os

resultados para AM, AMD e ciclo 90/6 considerando 85% de água injetada na água produzida. Considerando o ponto mais crítico (ponto 5), o aumento da RS quando se comparam as águas do mar e dessulfatada foi de apenas 2,8x.

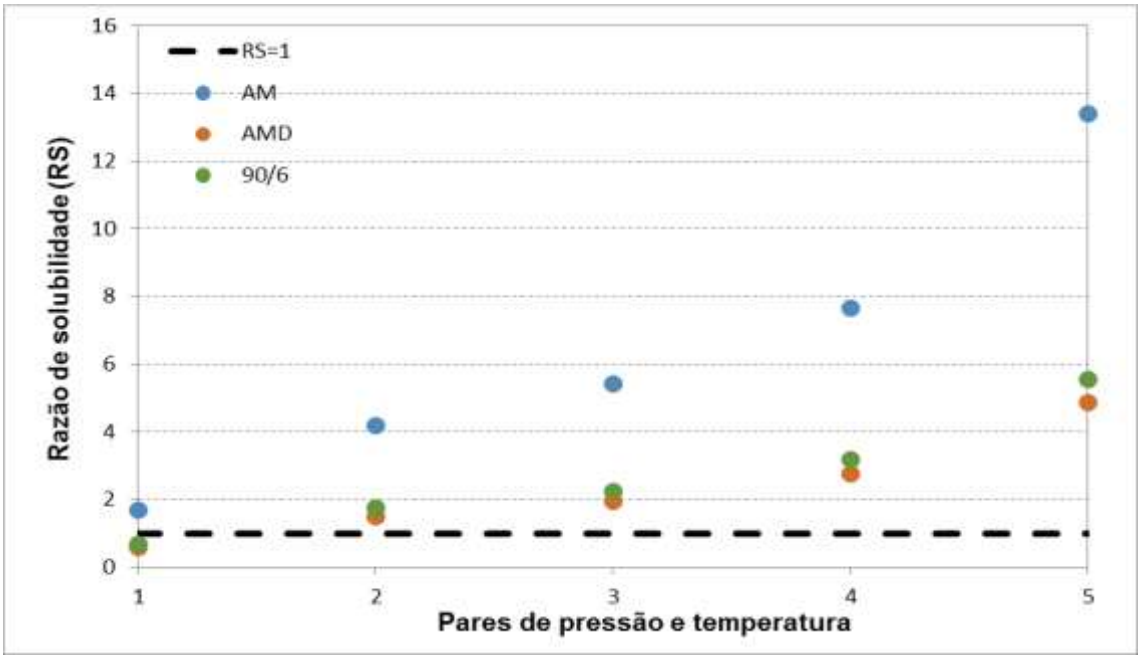

Figura V-49: Razão de solubilidade do sulfato de bário para AM, AMD e ciclo 90/6 – Água 5

Para o carbonato de cálcio, o comportamento foi o mesmo retratado anteriormente para as águas 1 e 3.

A Tabela V-7 apresenta os valores de RS e de concentração, em mmol/kgw, do carbonato de cálcio e do sulfato de bário para as três águas utilizadas. Os dados apresentados são referentes aos piores cenários de cada um dos sais: para o carbonato, foram considerados os resultados da água de formação e para o sulfato, os dados referentes a 60% de água injetada na água produzida.

Tabela V-7: Comparação entre carbonato de cálcio e sulfato de bário

Água	Sal	1	2	3	4	5
Água 1	$CaCO_3$ (RS)	1,246	1,32	1,696	1,748	8,272
	$BaSO_4$ (RS)	9,424	11,036	14,294	20,356	35,808
	$CaCO_3$ (mmol/kgw)	1,35	1,681	3,014	3,148	8,592
	$BaSO_4$ (mmol/kgw)	0,057	0,058	0,059	0,061	0,062
Água 3	$CaCO_3$ (RS)	1,162	1,262	1.665	1,816	9,102
	$BaSO_4$ (RS)	1,58	1,845	2,383	3,379	5,921
	$CaCO_3$ (mmol/kgw)	0,749	1,136	2,322	2,651	6,912
	$BaSO_4$ (mmol/kgw)	0,003	0,004	0,006	0,007	0,009
Água 5	$CaCO_3$ (RS)	1,729	0,938	1,255	1,415	7,373
	$BaSO_4$ (RS)	1,701	4,205	5,43	7,681	13,432
	$CaCO_3$ (mmol/kgw)	2,177	0	0,959	1,42	5,648
	$BaSO_4$ (mmol/kgw)	0,011	0,073	0,077	0,083	0,088

Observando os dados da Tabela V-7 fica claro que não necessariamente a maior RS vai gerar a maior massa precipitada. Há outros fatores que devem ser analisados para que se conheça a dimensão do problema. Os valores de RS para o carbonato são menores que os do sulfato, mas a massa precipitável por quilo de solvente é consideravelmente maior.

Apesar de pequenas, as incrustações de sulfato de bário podem causar problemas mais sérios que as de carbonato de cálcio, pois sua remoção é muito mais complexa.

VI. Conclusões

Os estudos apresentados neste trabalho utilizaram como base um modelo simplificado de um reservatório de petróleo e cinco diferentes composições de águas de formação representativas do pré-sal brasileiro. Embora o modelo seja muito menos complexo que o cenário real, algumas características importantes foram obedecidas: pressões, temperatura, distância entre os poços e CO_2 no óleo do reservatório. Além disso, foram definidos caminhos preferenciais que poderiam modificar a chegada da água de injeção ao poço produtor. Foi feito um refino de três vezes nos blocos do injetor. Refinos menores apresentaram problemas de convergência. Além disso, não é possível refinar o modelo na ordem de grandeza do raio de poço. Dessa forma, o trabalho computacional extra não compensaria.

Foram consideradas quatro reações no sistema, sendo duas referentes a carbonatos (calcita e dolomita) e duas, a sulfatos (barita e celestita). Em nenhum caso foram observadas variações da concentração de estrôncio em relação aos valores teóricos previstos por mistura. Isto indica que há de fato uma preferência pela precipitação da anidrita no reservatório, não havendo precipitação considerável de celestita em nenhum cenário avaliado.

Os resultados das simulações mostraram que há uma forte dependência entre precipitação de anidrita e temperatura. Para uma injeção de água do mar, a quantidade de anidrita precipitada foi muito maior nos cenários de temperatura elevada, contribuindo para sequestrar parte do sulfato injetado. Os resultados estão de acordo com a literatura disponível e também com ensaios experimentais realizados no Laboratório de Interação Rocha Fluido do CENPES/PETROBRAS.

A injeção WAG não se mostrou relevante em termos de reatividade em relação à precipitação de anidrita. Entretanto, por injetar um volume de água menor ao longo de um mesmo período de tempo, a concentração de sulfato na água produzida foi menor para um caso de injeção WAG, quando comparada à injeção contínua de água. É apenas um efeito de mistura entre água injetada e água de formação.

Outro parâmetro que afetou a concentração de sulfato produzido por efeitos da mistura entre água injetada e água de formação foi a concentração de sulfato na água de formação. Uma das águas utilizadas (Água 3) apresenta concentração de sulfato consideravelmente mais elevada que as demais, o que se reflete na curva de produção desse íon.

O magnésio, por outro lado, tem um papel importante na precipitação de anidrita. Tanto os resultados de simulação quanto os resultados experimentais indicam que a injeção de uma água rica em magnésio em um reservatório carbonático leva à dolomitização. Como essa reação ocorre com a formação de cálcio, a precipitação de anidrita deve ser favorecida. Este resultado foi comprovado pela simulação: cenários onde a reação de dolomitização foi desabilitada apresentaram concentrações de sulfato na água produzida mais elevadas que nos casos onde essa reação ocorreu, indicando uma menor precipitação.

Os cenários de *by pass* apresentados não revelaram uma significativa precipitação de anidrita. Este resultado foi atribuído à baixa concentração de sulfato média injetada. O sulfato atua como limitante da reação, o que acaba tornando os resultados pouco sensíveis aos demais parâmetros que influenciam a precipitação. Em relação à recuperação de óleo, o *by pass* da URS durante os períodos de limpeza das membranas se mostrou bastante vantajoso, gerando uma maior recuperação de óleo.

Quando comparada à injeção de água do mar dessulfatada, a injeção de água do mar também apresentou aumento na recuperação de óleo. Este efeito pode ser atribuído a uma melhora na eficiência de varrido causada pela maior precipitação de anidrita nas camadas mais permeáveis. Quanto maior a precipitação, maior a redução na porosidade dessa camadas, permitindo que as camadas menos permeáveis passem a contribuir mais para a vazão total.

O fator pré-exponencial de Arrhenius se mostrou impactante em termos do quanto a reação irá avançar no reservatório. Entretanto, em relação à água produzida tanto os parâmetros de literatura quanto as taxas de reações menores produziram as mesmas composições, indicando que o equilíbrio é alcançado no reservatório e que a água chega equilibrada ao poço produtor.

Antes que fossem feitas as avaliações de potencial de incrustação, as simulações foram validadas através de balanço molar e considerando a estequiometrias das reações do sistema. Os resultados obtidos com o COORES ser mostraram bastante consistentes. Outras ferramentas disponíveis, como por exemplo o simulador GEM, da CMG, não apresentam a mesma robustez, gerando por vezes resultados incoerentes.

As simulações de potencial de incrustação mostraram que em qualquer cenário considerado há um potencial de precipitação de carbonato de cálcio, o que torna a utilização de inibidor mandatória. Em relação aos sulfatos de bário e estrôncio, não foram observadas diferenças significativas entre os casos com água do mar dessulfatada e os ciclos de *by pass* 90/6. Também foi observado que valores de RS elevados não implicam, necessariamente, na precipitação de grandes massas dos referidos sais.

Pelos resultados observados, o *by pass* seria uma alternativa viável para aumentar a eficiência de injeção.

Além de aumentar o potencial de incrustação, a utilização da água do mar poderia aumentar o risco de souring: conversão do sulfato em H2S. este problema seria mais crítico em campos mais frios. Estes efeitos não foram considerados.

Também não foram avaliados ganhos eventuais relacionados à inversão de molhabilidade.

VII. Sugestões

Para trabalhos futuros, seria interessante incluir na simulação as modificações nas propriedades mecânicas da rocha, especialmente na zona de injeção. Para que isto seja possível, é necessário um modelo bastante refinado de forma que se saiba exatamente onde está a frente reativa.

Uma vez que as atenções se voltem para a zona de injeção, é importante também avaliar corretamente os parâmetros cinéticos utilizados. Embora não afetem a composição da água produzida, esses parâmetros são essenciais para avaliar se a extensão da região afetada pela reatividade possui 10, 20 ou 50 metros.

A utilização de água do mar pode levar a problemas relacionos à acidulação biogênica (souring). Este problema seria maior em casos de injeção de misturas de água produzida e água do mar sem dessulfatação. Devem ser feitas simulações para avaliar as consequências de uma maior quantidade de sulfato na geração de H_2S.

Outro efeito não avaliado neste trabalho foi a inversão de molhabilidade. Seria interessante fazer simulações modificando as curvas de permeabilidade relativa, em especial a saturação residual de óleo (Sor). Estas análises seriam úteis para avaliar um eventual ganho de óleo por mecanismos de mudança de molhabilidade,

VIII. Referências Bibliográficas

ALMEIDA, A. S. **Petróleo e gás: recuperação secundária em campos de produção**. In: SEMINÁRIO RECURSOS ENERGÉTICOS DO BRASIL: PETRÓLEO, GÁS, URÂNIO E CARVÃO, 2004, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Clube de Engenharia, 2004.

ALVES T. L., **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. Tese de doutorado Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RJ. 2006.

APPELO, C. A. J., POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. 2ª edição. CCR Press, Nova York. 2009

ARAI, A., DUARTE, L.R. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. Projeto de graduação. Engenharia de Petróleo. Escola Politécnica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

AUSTAD, T.; STRAND, S.; MADLAND, M. V.; PUNTERVOLD, T.; KORSNES, R. I. **Seawater in chalk: an EOR and compaction fluid**. In: International Petroleum Technology Conferece. IPTC 11370. 2007.

BAKER, R.W., **Membrane Technology and Applications**, John Wiley, 2ª edição. 2004.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. American Elsevier Publishing Company. Nova Iorque. 1972

BENEZETH, P., MENEZ, B., NOIRIEL, C. **CO2 geological storage: integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological**

processes from the pore to the reservoir scale, Elsevier, Oxford, vol. 265, 2009

BOAK, L.S *et al*. **What level of sulfate reduction is required to eliminate the need for scale-inhibitor squeezing?** In: SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Reino Unido. SPE 95089. 2005.

CHILINGAR, G. V.; YEN, T. F. **Some noteson wettability and relative permeability ofcarbonate rocks**. Energy and Resources, Vol. 7, p. 67–75, 1983.

CHRISTENSEN, J., STENBY E., SKAUGE, **A. Review of WAG field experience.** SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2001.

COELHO, H. M. G. *et al* **Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados**. 2010.

DUAN, Z.; SUN, R. **An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar**. Chemical Geology 193, 257-271. 2003.

EGERMANN, P., BEKRI, S., and Visika, O.. **An Integrated Approach to Assess the Petrophysical Properties of Rocks Altered by Rock-Fluid Interactions (CO2 Injection)**. In: International Symposium of the Society of Core Anaysts, Toronto, Canadá. *Petrophysics* 51 (1): 32-40. SPWLA-2010-v51n1a2. 2005.

FISHER, J. R., BARNES, H. L.,. **The Ion-Product Constant of Water to 350°C**. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 76 (1972) 90-99. 1970

GOMES, R. M., *et al*. **Impact of reservoir reactions on thermodynamic scale predictions**. In: SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Reino Unido. SPE 155255. 2012.

KANE, A. V.**. Performance Review of a Large-Scale CO2-WAG Enhanced Recover Project.** Journal of Petroleum Technology Vol. 31. SPE-7091-PA. 1979.

KLINS, M.A. **Carbon dioxide flooding, basic mechanisms and project design.** International Human Resources Development Corporation. Boston. EUA. 1984.

KORSNES, R.I. *et al* **The effects of temperature on the water weakening of chalk by seawater**. In: International Symposium of the Society of Core Analysts, Trondheim, Noruega. SCA 2006-37. 2006

LASAGA, A. C. **Kinetic theory in the earth sciences**. Princeton University Press, 1998.

MACHEL, H.G. **Dolomites in Sedimentary Rocks**. Encyclopedia of Geology – Elsevier 79-94. 2005.

MANUAL DE INJEÇÃO DE ÁGUA – PETROBRAS,2005

ARXIM - MANUAL DO USUÁRIO

MULTISCALE - MANUAL DO USUÁRIO

MORSE, J. W.; MACKENZIE, F. T. **Geochemistry of Sedimentary Carbonates, Developments in Sedimentology** 48, Elservier Science Publishers.1990.

NGHIEM, L.; SHRIVASTAVA, V.; KOHSE, B. **Modeling aqueous phase behavior and chemical reactions in compositional simulation**. In: SPE Reservoir Simulation Symposium, Texas, EUA. SPE 141417. 2011.

OELKERS, E. H.; BÉNÉZETH, P.; POKROVSKI, G. S. **Thermodynamic Databases for water-rock interaction.** Reviews in mineralogy & geochemistry, v. 70, p. 1-46. 2009.

PALANDRI, J. L.; KHARAKA, Y. K. **A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling**, United States Geological Survey, open file report 2004-1068, Califórnia, EUA. 2004.

PENG, C. *et al*. **Kinetics of calcite dissolution in CO_2-saturated water at temperatures between 323 and 373 K and pressures up to 13.8 Mpa.** Qatar Carbonates and Carbon Storage Research Centre and Department of Chemical Engineering, Imperial College, Londres, Reino Unido. 2015.

PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T. **Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: Impact of fluid-rock interaction on wettability and scale formation**. In: SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference, , Abu Dhabi, EAU. SPE-111237-MS. 2008.

QIAO, C., LI, L., JOHNS, R.T., XU,J. **Compositional modeling of dissolution-induced injectivity alteration during CO_2 flooding in carbonate reservoirs**. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Amsterdam, Holanda. SPE 170930. 2015.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**, Primeira Edição, Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2006.

SHOCK, E.L. *et al* . **Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: aqueous tracer diffusio coefficients of ions to 1000°C and 5 kb**. Department of Geology and Geophysics, Universidade da Califórnia, Berkeley, EUA. 1987.

SOHRAB, M. *et al* **Visualization of Oil Recovery by Water-Alternating-Gas Injection Using High-Pressure Micromodels** SPE Journal. v.9 (3), p. 290-301. SPE-89000-PA. 2004.

SOUZA, A. L. S *et al*. **Water Management in Petrobras: Developments and Challenges**, Offshore Technology Conference, Houston, USA. OTC 17258..2005 .

STEEFEL, C.I.; LASAGA, A.C. **A Coupled Model for Transport of Multiple Chemical Species and Kinetic Precipitation/Dissolution reactions with Application to Reactive Flow in Single Phase Hydrothermal Systems**, American Journal of Science 294, p 529-592, 1994.

STEEFEL, C. I.; MAHER, K. **Fluid-rock interaction: a reactive transport approach**. Reviews in mineralogy & geochemistry, v. 70, p. 485-532, 2009.

STERPENICH, J.*et al* **Experimental ageing of oolitic limestones under CO_2 storage conditions petrographical and chemical evidence**, Chemical Geology 265, 99-112. 2009

STRAND, S., HOGNESEN, EJ., AUSTAD, T., 2006a, **Wettability alteration of carbonates – effect of potential determining ions (Ca^{+2} and SO_4^{-2}) and temperature**. Colloids Surf. A, Phycochem. Eng. Asp. 275, 1-10

SZYMKIEWICZ, A. **Modelling water flow in unsaturated porous media.** GeoPlanet: Earth and planetary sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo,** Segunda Edição, Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2004.

ZHANG, R.; HU, S.; ZHANG, X.; YU, W. **Dissolution kinetics of dolomite in water at elevated temperatures.** Aquatic Geochemical, Vol. 13, 309–338, 2007.

ZHANG, P., AUSTAD, T., 2006. **Wettability and oil recovery from carbonates: effects of temperature and potential determining ions**. University of Stavanger. Noruega. 2006