



EPAMINONDAS GONZAGA LIMA NETO

**COMPORTAMENTO PVT DE MISTURAS DE DIÓXIDO  
DE CARBONO EM EMULSÕES BASE N-PARAFINA**

CAMPINAS

2014





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

EPAMINONDAS GONZAGA LIMA NETO

## COMPORTAMENTO PVT DE MISTURAS DE DIÓXIDO DE CARBONO EM EMULSÕES BASE N-PARAFINA

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Epaminondas Gonzaga Lima Neto, e orientada pelo Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro.

A handwritten signature in blue ink is written over a horizontal line. The signature is cursive and appears to read "Paulo Roberto Ribeiro".

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L628c Lima Neto, Epaminondas Gonzaga, 1989-  
Comportamento PVT de misturas de dióxido de carbono em emulsões base n-  
parafina / Epaminondas Gonzaga Lima Neto. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Paulo Roberto Ribeiro.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Poços de petróleo - Perfuração. 2. Solubilidade. 3. Dióxido de carbono. 4.  
Poços de petróleo - Fluidos de perfuração. I. Ribeiro, Paulo Roberto, 1961-. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.  
Título.

**Título em inglês:** PVT Behaviour of carbon dioxide in n-paraffin based emulsions  
**Palavras-chave em inglês:** Oil wells – Drilling, Solubility, Carbon dioxide, Oil well drilling fluids  
**Área de concentração:** Exploração  
**Titulação:** Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo  
**Banca examinadora:** Paulo Roberto Ribeiro [Orientador], Rosângela Barros Zanoni Lopes  
Moreno, Pedro de Alcântara Pessoa Filho  
**Data de defesa:** 14-02-2014  
**Programa de Pós-Graduação:** Ciências e Engenharia de Petróleo



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

# COMPORTAMENTO PVT DE MISTURAS DE DIÓXIDO DE CARBONO EM EMULSÕES BASE N-PARAFINA

Autor: Epaminondas Gonzaga Lima Neto  
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Paulo Roberto Ribeiro", is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, Presidente  
DE/FEM/UNICAMP

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno", is written over a horizontal line.

Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno  
DE/FEM/UNICAMP

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Pedro de Alcântara Pessoa Filho", is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho  
DEQ/EP/USP

Campinas, 14 de Fevereiro de 2014.



## DEDICATÓRIA

Àquela que me inspira orgulho, honra e admiração. Àquela que sempre será ao lado e nunca distante. Àquela cuja nobreza faz meus olhos sorrirem, não importando o quão cansados eles estejam. Valendo-me das palavras de Guimarães Rosa, dedico este trabalho...

*... a ela - a única Maria do mundo.*



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e a minha irmã por não deixarem que palavras consigam expressar o meu amor e a minha gratidão.

A minha família pelas mãos fortes nos momentos em que meus pés vacilam. A minha tia Maria dos Prazeres pelo eterno exemplo de força. Ao meu tio Antonio pelo exemplo perene de hombridade. Aos meus primos Aparecida, Alice, Luiza, Joice e Uriel por sempre se fazerem presentes.

Ao Professor Paulo Ribeiro pela paciência, confiança, oportunidade e pelo tempo dedicado à orientação exemplar. Ao Professor Gabriel Francisco pela amizade constante.

A Dani, Érika e Nathally por serem salientemente necessárias. A Lici: beleza e baianidade; Tay: luxúria e compromisso; Gabys: sorriso e fraternidade; Laio: silêncio e verdade; e Marília: conforto e cumplicidade, por continuarem existindo e me fazendo acreditar. A Suyane e Lua por não terem deixado a distância ser sinônimo de esquecimento. A Antoni, Luciano, Moraes e Toni pelo (a)braço amigo. Ao meu harém do LTA por continuar me satisfazendo.

A Natália e Maiara pelo bom gosto musical, pelos passeios à tarde e por não deixarem que a solidão se aproximasse demais. A Susana, Livia, Carol e Raquel, *rhycas* e *phynas*, pela amizade de alto nível. A Susana, em especial, pelos conselhos e pelas injeções de ânimo. Aos colegas do LEP, Cláudio e Nara, pela convivência salutar.

Ao Departamento de Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, pela infraestrutura disponibilizada. A Leandro e Pompeo pela valiosa ajuda durante a realização dos experimentos.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP-15) pela concessão da bolsa de estudos.

Por fim, mas não por último (muito pelo contrário), a Eric Roth, que, inspirado por Scott Fitzgerald, escreveu o trecho de filme mais verdadeiro que pode existir e que um dia ainda vou tornar verdade... porque sempre é tempo de recomeçar.



*“Saber desistir.*

*Abandonar ou não abandonar — esta é muitas vezes a questão para um jogador. A arte de abandonar não é ensinada a ninguém. E está longe de ser rara a situação angustiosa em que devo decidir se há algum sentido em prosseguir jogando.*

*Serei capaz de abandonar nobremente?*

*Ou sou daqueles que prosseguem teimosamente esperando que aconteça alguma coisa?”*

Clarice Lispector



## RESUMO

O cenário das perfurações de poços de petróleo vem mudando ao longo do tempo. Tanto pela necessidade do suprimento da demanda crescente por petróleo e gás quanto pela queda na produção de campos maduros, a perfuração de poços tem se deparado com ambientes mais agressivos a cada dia: maiores temperaturas, maiores pressões, maior afastamento em relação à costa e ambientes quimicamente mais hostis. A presença considerável de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  - nos reservatórios aponta para uma maior preocupação na perfuração de poços em tais formações uma vez que, se esse componente adentra ao poço numa situação de *kick*, sua interação com a lama de perfuração pode alterar características importantes desse fluido, tais como: densidade, viscosidade e acidez. Este trabalho tem por objetivo investigar o comportamento PVT de sistemas contendo  $\text{CO}_2$  e líquidos com composição similar aos fluidos de perfuração à base de óleo: n-parafina pura e emulsão inversa. Foram realizados um estudo experimental de tais sistemas, uma simulação computacional, uma análise estatística dos dados obtidos para esse sistema com o intuito de avaliar as melhores correlações matemáticas para representação dos dados experimentais e aplicações de tais correlações em exemplos de controle de poço. Os resultados experimentais mostram que a simulação consegue reproduzir bem os dados experimentais (desvios de até 16%), apenas subestimando-os em frações molares de  $\text{CO}_2$  mais elevadas. Comparando os dados para o  $\text{CO}_2$ , obtidos neste trabalho, com dados para o metano, obtidos da literatura, observa-se que o sistema contendo  $\text{CO}_2$  apresenta, dentre outras características, maior fator de formação de volume e solubilidade até 15 vezes maior que o sistema contendo metano. Por fim, ao examinar os exemplos de controle de poço, percebe-se que quanto maior é o teor de  $\text{CO}_2$  no sistema, maior é o valor do *pit gain*, tornando a presença de  $\text{CO}_2$  no sistema favorável à detecção do *kick*.

**Palavras Chave:** Perfuração, Solubilidade, Dióxido de Carbono, Fluido de Perfuração.



## ABSTRACT

The scenario of oil and gas well drilling has been changing over the years. Not only because the need of supplying the increasing demand for petroleum and gas but also due to the decrease on the production of mature fields, well drilling has been constantly facing aggressive environments: higher temperatures, higher pressures, higher offshore distances and hazardous chemical environments. The presence of carbon dioxide - CO<sub>2</sub> - on reservoirs leads to a concern on well drilling in these formations because the entrance of this gas into the well, in a kick situation, and its interaction with the drilling fluid can change important characteristics of this fluid such as: density, viscosity and acidity. This work aims to evaluate the PVT behavior of the systems containing CO<sub>2</sub> and liquids similar to the ones used as base for oil-based drilling fluids: n-paraffin and inverse emulsion. An experimental study of these systems, a computational simulation, a statistical analysis of the data acquired aiming to evaluate the best mathematical correlations to represent these data and applications of these correlations were carried out. The experimental results show that the simulation can reproduce satisfactorily the experimental data (deviations up to 16%), only underestimating them at higher CO<sub>2</sub> molar fractions. When comparing the data for CO<sub>2</sub>, obtained in this work, and the ones for methane, obtained from literature, it is possible to notice that the system containing CO<sub>2</sub> has, among other characteristics, higher oil volume formation factor and solubility 15 times greater than the system containing methane. Finally, by examining well control examples, one can notice that the pit gain assumes higher values as the CO<sub>2</sub> content increases making the presence of CO<sub>2</sub> in the system favorable to kick detection.

**Key Word:** Drilling, Solubility, Carbon Dioxide, Drilling Fluid.



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	xix
LISTA DE TABELAS .....	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xxv
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos .....	5
1.2 Organização .....	5
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	7
2.1. Fluidos de Perfuração e Controle de <i>Kick</i> .....	7
2.2. Solubilidade do Gás em Fluidos de Perfuração .....	17
2.3. Equações de Estado e Regras de Mistura .....	24
2.4. Principais Contribuições .....	26
3. METODOLOGIA .....	29
3.1. Metodologia Experimental .....	29
3.2. Modelagem Termodinâmica .....	40
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	45
4.1. Misturas CO <sub>2</sub> + N-parafina .....	45
4.2. Misturas CO <sub>2</sub> + Emulsão .....	56
4.3. Comparação N-parafina e Emulsão .....	64
5. AJUSTE MATEMÁTICO E ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	69
5.1. Introdução .....	69
5.2. Metodologia .....	70
5.3. Resultados .....	71
6. EXEMPLOS APLICADOS A CONTROLE DE POÇO .....	85
6.1. Volume ganho nos tanques de lama .....	85
6.2. Alarme da sonda .....	92

6.3 Modelo transiente .....	95
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	101
7.1. Revisão Bibliográfica .....	101
7.2. Resultados Experimentais .....	102
7.3. Ajuste Matemático e Análise Estatística .....	104
7.4. Exemplos Aplicados a Controle de Poço .....	105
7.5. Recomendações .....	106
REFERÊNCIAS .....	107
APÊNDICE A .....	115
APÊNDICE B .....	119

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Explosão devido a um <i>blowout</i> , Golfo do México .....	2
Figura 1.2 - Representação genérica de um diagrama P-x para uma mistura binária .....	4
Figura 2.1 - Circuito do fluido de perfuração .....	8
Figura 2.2 - Representação da ocorrência de um <i>kick</i> .....	12
Figura 2.3 - Pressão na superfície - simulação .....	15
Figura 2.4 - Expansão volumétrica do gás em diferentes poços .....	16
Figura 2.5 - Simulação da solubilidade de metano em óleo diesel .....	17
Figura 3.1 - Aparato experimental .....	30
Figura 3.2 - Representação esquemática do aparato experimental .....	31
Figura 3.3.- Corte da célula PVT .....	31
Figura 3.4 - Bomba automática .....	32
Figura 3.5 - Sistema de medição de nível .....	34
Figura 3.6 - Esquema da visualização da célula no procedimento de Expansão (...) .....	37
Figura 3.7 - Obtenção da pressão de saturação pelo método gráfico .....	38
Figura 3.8 - Gráfico da pressão <i>versus</i> volume para diferentes frações de metano .....	39
Figura 3.9 - Diagrama de blocos para o cálculo da pressão de bolhas em misturas (...) .....	42
Figura 4.1 - Organização dos ensaios .....	46
Figura 4.2 - Envelopes de fases para as composições de CO <sub>2</sub> em n-parafina estudadas .....	47
Figura 4.3 - Comparação entre os valores simulados e experimentais para o (...) .....	48
Figura 4.4 - Visualização dos sistemas .....	49
Figura 4.5 - Comportamento da densidade do sistema CO <sub>2</sub> + n-parafina para (...) .....	50
Figura 4.6 - Comportamento da densidade do sistema CO <sub>2</sub> + n-parafina para (...) .....	51
Figura 4.7 - Comparação da solubilidade em n-parafina para dióxido de carbono e (...) .....	51
Figura 4.8 - Razão de solubilidade para o sistema CO <sub>2</sub> + n-parafina .....	52
Figura 4.9 - Comparação da razão de solubilidade em n-parafina para dióxido (...) .....	53
Figura 4.10 - Fator de formação de volume de óleo, na pressão de saturação (...) .....	54

Figura 4.11 - Comportamento do fator de formação de volume do óleo para (...) .....	55
Figura 4.12 - Comparação do fator de formação de volume de óleo para dióxido (...) .....	56
Figura 4.13 - Comportamento da pressão de saturação da emulsão .....	57
Figura 4.14 - Comportamento da densidade, na pressão de saturação, da emulsão .....	58
Figura 4.15 - Comportamento da densidade, na região de subsaturação, para a emulsão ....	59
Figura 4.16 - Comparação entre a densidade da emulsão contendo CO <sub>2</sub> e metano .....	60
Figura 4.17 - Razão de solubilidade do CO <sub>2</sub> na emulsão .....	61
Figura 4.18 - Comparação entre a razão de solubilidade do CO <sub>2</sub> e do metano na emulsão ..	62
Figura 4.19 - Fator de formação de volume de óleo para o CO <sub>2</sub> na emulsão .....	63
Figura 4.20 - Fator de formação de volume de óleo para o CO <sub>2</sub> na emulsão .....	63
Figura 4.21 - Comparação entre fator de formação de volume de óleo para as emulsões ....	64
Figura 4.22 - Comparação da densidade para os sistemas CO <sub>2</sub> + n-parafina e CO <sub>2</sub> (...) .....	65
Figura 4.23 - Comparação do fator de formação de volume de óleo para os sistemas (...) ...	65
Figura 4.24 - Comparação da razão de solubilidade do CO <sub>2</sub> em n-parafina (...) .....	66
Figura 4.25 - Razão de solubilidade para o CO <sub>2</sub> na emulsão, utilizando-se (...) .....	67
Figura 5.1 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais (...) .....	72
Figura 5.2 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais (...) .....	74
Figura 5.3 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para (...) .....	75
Figura 5.4 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e (...) .....	76
Figura 5.5 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e (...) .....	77
Figura 5.6 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para o fator de (...) ....	78
Figura 5.7 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais (...) .....	79
Figura 5.8 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais (...) .....	80
Figura 5.9 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para (...) .....	81
Figura 5.10 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais (...) .....	82
Figura 5.11 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais (...) .....	83
Figura 5.12 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para o fator (...) .....	84
Figura 6.1 - Esquema para cálculo do <i>pit gain</i> .....	87
Figura 6.2 - Volume ganho nos tanques de lama por poço e composição de gás .....	90
Figura 6.3 - Volume ganho nos tanques de lama .....	91
Figura 6.4 - Volume de gás no poço - alarme de 20 bbl .....	92

Figura 6.5 - Volume de gás no poço - alarme de 10 bbl .....	93
Figura 6.6 - Volume de gás no poço - alarme de 5 bbl .....	93
Figura 6.7 - Volume de gás no poço - alarme de 2 bbl .....	94
Figura 6.8 - Esquema da metodologia para o modelo transiente .....	95
Figura 6.9 - Esquema geométrico do poço estudado - modelo transiente .....	96
Figura 6.10 - Volume de gás que entra no poço para o modelo transiente .....	98
Figura 6.11 - Altura da região contaminada para o modelo transiente .....	98
Figura 6.12 - <i>Pit gain</i> em relação ao tempo .....	99
Figura A.1 - Localização das pressões de bolha e de orvalho para um diagrama (...) .....	115



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais acontecimentos históricos no desenvolvimento da (...) .....	10
Tabela 4.1 - Desvios absolutos dos valores simulados em relação aos experimentais .....	48
Tabela 5.1 - Resultados estatísticos para o ajuste da pressão de saturação (...) .....	72
Tabela 5.2 - Resultados estatísticos para o ajuste da densidade na pressão (...) .....	73
Tabela 5.3 - Resultados estatísticos para o ajuste da razão de solubilidade (...) .....	75
Tabela 5.4 - Resultados estatísticos para o ajuste do fator de formação de volume (...) .....	70
Tabela 5.5 - Resultados estatísticos para o ajuste da pressão de saturação (...) .....	78
Tabela 5.6 - Resultados estatísticos para o ajuste da densidade na região (...) .....	80
Tabela 5.7 - Resultados estatísticos para o ajuste da razão de solubilidade (...) .....	82
Tabela 5.8 - Resultados estatísticos para o ajuste do fator de formação de volume (...) .....	83
Tabela 6.1 - Poços estudados .....	86
Tabela 6.2 - Parâmetros constantes - influência da pressão .....	90
Tabela 6.3 - Pressão dos poços - influência da pressão .....	91
Tabela 6.4 - Parâmetros de entrada .....	96
Tabela B.1 - Parâmetros da equação de estado cúbica generalizada .....	121



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Letras latinas

$B_o$	Fator de formação de volume de óleo	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ [bbl/stb]
$f_{célula}$	Fator da célula (= 7,925 $\text{cm}^3/\text{cm}$ )	
$f_L^i$	Fugacidade do componente i na fase líquida	
$f_V^i$	Fugacidade do componente i na fase líquida	
$H$	Altura	cm
$H_{inter}$	Altura da interface gás-líquido	cm
$H_{pistão}$	Altura do pistão	cm
$m$	Massa	g
$P$	Pressão	MPa [psi]
$P_C$	Pressão crítica	MPa [psi]
$R_S$	Razão de solubilidade	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ [scf/stb]
$T$	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$ [ $^{\circ}\text{F}$ ]
$T_C$	Temperatura crítica	$^{\circ}\text{C}$ [ $^{\circ}\text{F}$ ]
$V$	Volume	$\text{cm}^3$
$V_G$	Volume da fase gasosa	$\text{cm}^3$
$V_{G,RES}$	Volume do gás nas condições de reservatório	$\text{cm}^3$
$V_{G,SC}$	Volume do gás nas condições padrão de superfície	$\text{cm}^3$
$V_L$	Volume da fase líquida	$\text{cm}^3$
$V_M$	Volume da mistura	$\text{cm}^3$
$V_{morto}$	Volume ocupado pelo agitador	$\text{cm}^3$
$V_{O,RES}$	Volume do óleo nas condições de reservatório	$\text{cm}^3$
$V_{O,SC}$	Volume do óleo nas condições padrão de superfície	$\text{cm}^3$
$x$	Fração molar	
$x_i$	Fração molar na fase líquida do componente i	

$y_i$  Fração molar na fases gasosa do componente i  
 $Z$  Fator de compressibilidade

### **Letras gregas**

$\rho$  Densidade g/cm<sup>3</sup> [lb/gal]  
 $\phi_L^i$  Coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida  
 $\phi_V^i$  Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor  
 $\omega$  Fator acêntrico

# 1. INTRODUÇÃO

A construção de um poço de petróleo é etapa indispensável na exploração de óleo e gás uma vez que proporciona uma ligação direta, e econômica, entre o reservatório e as facilidades na superfície. Se no início do desenvolvimento da indústria de petróleo e gás os poços eram de baixa profundidade, em formações consolidadas e sujeitos a valores baixos de pressão e temperatura, hoje em dia o cenário é completamente o revés. Tornou-se cotidiano para a Engenharia de Poços lidar com projetos envolvendo formações submetidas à alta pressão e alta temperatura, com baixa consolidação, facilmente suscetíveis a dano e cujo reservatório está a milhares de metros de profundidade no ambiente marítimo.

Desde 2007, quando a Petrobras, principal operadora no território brasileiro, anunciou a descoberta de óleo leve na camada pré-sal, a exploração deste ambiente vem sendo foco tanto de veículos midiáticos nacionais e internacionais quanto das instituições de pesquisa e de ensino. Os desafios tecnológicos inerentes à exploração da camada pré-sal apresentam características peculiares e os volumes de produção que daí podem advir têm significado suficiente para alavancar não só a posição da empresa em nível internacional como da economia brasileira frente aos países produtores de petróleo.

Uma vez que um dos campos gigantes em águas profundas na Bacia de Campos, o Campo de Marlim, tem uma área de 150 km<sup>2</sup> e foi desenvolvido com 7 Unidades de Produção, uma relação direta, considerando a área, indicaria que aproximadamente 90 Unidades de Produção seriam necessárias para o desenvolvimento do Campo de Tupi (localizado na camada pré-sal e com área de 2000 km<sup>2</sup>). Se a mesma relação for aplicada, considerando o número de poços de desenvolvimento, uma vez que Marlim foi desenvolvido com cerca de 130 poços, mais de 2000 poços seriam requeridos para desenvolver Tupi. A utilização dos mesmos conceitos de desenvolvimento da Bacia de Campos não resultaria em projetos econômicos, dadas as características específicas da área de Tupi (FORMIGLI FILHO *et al.*, 2009).

Beltrão *et al.* (2009), ao discutir as novas tecnologias para o desenvolvimento da camada pré-sal, aponta que o teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) no Campo de Tupi está entre 8 e 12%.

Ainda segundo os autores, a ocorrência de CO<sub>2</sub>, na presença de água, produz ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o que reduz o pH do ambiente e causa corrosão no aço-carbono. Além disso, para os equipamentos e tubulações submetidos à alta pressão, como os poços e as linhas submarinas, a alta pressão parcial do CO<sub>2</sub> indica a necessidade de se utilizar ligas especiais nas partes expostas aos fluidos produzidos já que a taxa de corrosão no aço-carbono nesses casos pode ser alta.

Ao se perfurar um poço de petróleo, além dos equipamentos mecânicos utilizados (colunas de perfuração, comandos, brocas, etc.), um fluido é bombeado para o fundo do poço com diversos intuitos; dentre eles: limpeza e carreamento à superfície dos cascalhos cortados pela broca, manutenção da estabilidade das paredes do poço e resfriamento e lubrificação da broca, evitando a danificação dos equipamentos e da formação adjacente. Se a pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração for menor que a pressão de poros da formação (seja por definição errada da densidade do fluido, por existência de algum ponto de perda circulação ou por reposição insuficiente de fluido numa operação de manobra), um influxo indesejado da formação em direção ao poço pode acontecer; a este influxo dá-se o nome de *kick*. Se controlado de maneira ineficaz o *kick*, principalmente quando é formado por gás, devido a sua alta expansibilidade, pode agravar-se a um *blowout*, que é o influxo descontrolado de gás da formação. Dessa última situação, geralmente derivam sérios danos ambientais e econômicos e, até perdas humanas. A Figura 1.1 apresenta uma explosão devido a ocorrência de um *blowout*.



Figura 1.1 - Explosão devido a um *blowout*, Golfo do México.

Fonte: Webb (2010).

A ocorrência de um *kick* normalmente é detectada pelo aumento do volume ganho nos tanques de lama (*pit gain*), pelo aumento da vazão de retorno das bombas de lama e pelo aumento dos valores pressão no anular. No tocante àquele primeiro indício, há um contraste no comportamento dos dois principais de tipo de fluido de perfuração utilizados. Os fluidos à base de água, por possibilitarem ínfima solubilidade do gás da formação (majoritariamente metano), apresentam um volume ganho nos tanques de lama fácil e rapidamente detectável. Já no caso dos fluidos à base de óleo, uma vez que o gás, ao entrar no poço, facilmente se solubiliza na fase líquida, apresentam um menor ganho nos tanques de lama em relação ao volume de gás que adentrou o poço. Essa diferença entre o volume de gás do *kick* e o volume detectado nos tanques de lama pode, por consequência, mascarar a quantidade de gás no poço e levar à definição de estratégias insuficientes para o controle do influxo. Nos poços contendo alto teor de CO<sub>2</sub>, essa problema pode ser agravado inclusive quando fluidos à base de água estão sendo utilizados.

Assim que *kick* é detectado, o poço é fechado e o fluido invasor deve ser circulado para fora do poço de modo que o influxo não se propague e transforme-se em um *blowout*. O sucesso no planejamento e realização dessa circulação depende de inúmeros fatores: tempo necessário, treinamento do pessoal, volume do *kick*, dentre outros. Neste cenário, o conhecimento do comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) do sistema composto pelo gás e pelo fluido de perfuração é imprescindível, uma vez que ele fornece, dentre outras, informações acerca da solubilidade do gás no fluido ao longo da profundidade do poço. De posse de tal conhecimento, é possível saber a quantidade de gás que será liberada no trajeto ascendente do fluido contaminado e, portanto, medidas de controle mais precisas poderão ser adotadas.

A compreensão da interação entre o gás da formação e do fluido de perfuração é realizado pelo estudo termodinâmico, ao levantar-se o comportamento de fases da mistura. Deste, os dados de solubilidade do gás no fluido podem ser adquiridos bem como a densidade do sistema, a expansibilidade dos fluidos e a identificação de quais fases estarão presentes na mistura. O envelope de fases (diagrama pressão-composição), à temperatura constante, para o sistema gás/fluido de perfuração, comumente tem formato similar ao apresentado na Figura 1.2.

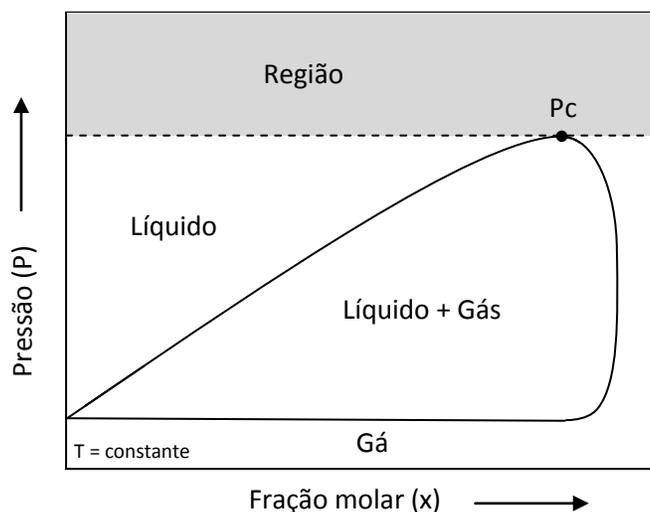


Figura 1.2 - Representação genérica de um diagrama P-x para uma mistura binária.

Como pode ser observado, sob temperatura constante, as fases presentes no sistema podem ser definidas a partir do conhecimento da pressão do sistema e de sua composição. Para valores de pressão maiores que o valor  $P_c$  na Figura 1.2, o sistema entra na região supercrítica e, nesta, a mistura-se apresenta somente uma fase, denominada fluido supercrítico. Esta fase apresenta densidade próxima à do líquido, viscosidade próxima à do gás e alto poder de difusão/solubilização em outras substâncias. Com relação à exploração de petróleo, o  $\text{CO}_2$  sob condições médias de reservatório e fundo de poço encontra-se sob condição de fluido supercrítico, já que os valores de pressão e temperatura aos quais ele é submetido superam seus valores críticos de temperatura e pressão.

O estudo PVT e do equilíbrio de fases de sistemas contendo fluidos de perfuração e gás ainda é restrito a poucos grupos de pesquisa e os dados na literatura são, com frequência, restrito às regiões subcríticas. Logo, torna-se necessária a ampliação das faixas de pressão e de temperatura nas quais os dados de equilíbrio são coletados. Além de ter papel importante no controle de poços em campos com teor de  $\text{CO}_2$  elevado, a exemplo dos da camada pré-sal, este estudo do comportamento de fases, em sentido ligeiramente mais amplo, pode ser aplicado na predição da mudança de acidez do fluido de perfuração ao entrar em contato com o gás e na definição de estratégia para captura e sequestro do  $\text{CO}_2$ . Nessa última aplicação, Almeida *et al.* (2010) indicam que a Petrobras através do Proclima (Programa Tecnológico Sobre Mudanças

Climáticas) e do Pró-CO<sub>2</sub> (Programa Tecnológico Para Gestão do CO<sub>2</sub> na Área de Exploração da Camada Pré-sal) investe US\$ 25 milhões anualmente.

## **1.1. Objetivos**

Numa perspectiva geral, este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento PVT de misturas de CO<sub>2</sub> em fluidos de perfuração de base n-parafínica. Mais detalhadamente, o trabalho se destina a:

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre o comportamento PVT de sistemas contendo fluidos de perfuração, em especial os de base sintética;
- Estudar o comportamento de fases de misturas de dióxido de carbono em óleo sintético n-parafínico;
- Estudar o comportamento de fases de misturas de dióxido de carbono em emulsões de água em óleo sintético n-parafínico, com composição similar às utilizadas como base de fluidos de perfuração de emulsão inversa;
- Obter correlações para razão de solubilidade, densidade e fatores de formação de volume de óleo e de gás como função da temperatura, pressão e composição do sistema;
- Aplicar as correlações acima em exemplos de controle de poço para verificar a influência do teor de CO<sub>2</sub> no gás sobre o volume ganho nos tanques de lama;
- Empregar técnicas de planejamento experimental e análise estatística para saber quais variáveis de entrada, ou combinações delas, possuem maior influência sobre as propriedades medidas experimentalmente.

## **1.2. Organização**

O presente trabalho está organizado em seis seções a saber: (1) Introdução, (2) Revisão Bibliográfica, (3) Metodologia, (4) Resultados Experimentais, (5) Análise Estatística, (6) Exemplos Aplicados a Controle de Poço e (7) Conclusões e Recomendações.

A Seção 1 apresenta uma visão geral do tema a ser estudado, situando-o quanto a sua importância nos atuais cenários de exploração de óleo e gás.

A Seção 2 contém a revisão da literatura do trabalho. Nela são discutidos trabalhos referentes ao comportamento PVT de sistemas envolvendo fluidos de perfuração, à solubilidade dos gases metano e CO<sub>2</sub> em líquidos, às diferentes abordagens (*black oil* e composicional) para tratamento dos sistemas de interesse da indústria de óleo e gás e comentários a respeito da aplicação da equação de estado de Peng-Robinson na modelagem termodinâmica de tais sistemas.

Na Seção 3 são apresentadas a metodologia experimental e a modelagem termodinâmica do trabalho. A primeira faz uma descrição do sistema PVT utilizado para medição experimental das propriedades estudadas no trabalho. Com relação à modelagem termodinâmica, são apresentados os conceitos de equilíbrio (igualdade de fugacidade entre as fases) e as equações matemáticas para cálculo da pressão de saturação do sistema.

A Seção 4 apresenta os resultados experimentais do trabalho. Nela são encontrados o comportamento das propriedades estudadas (pressão de saturação, densidade, razão de solubilidade e fator de formação de volume de óleo) com relação à temperatura e à pressão para os sistemas CO<sub>2</sub>/n-parafina e CO<sub>2</sub>/emulsão e a discussão dos dados à luz da teoria.

A Seção 5 traz as correlações matemáticas para representação dos dados experimentais obtidos na seção anterior bem como a análise estatística dos coeficientes destas correlações.

Na Seção 6, as correlações obtidas na seção anterior são aplicadas em exemplos de controle de poço de modo que se obtenha um panorama mais realístico da influência da presença e do teor de CO<sub>2</sub> no gás sobre o *pit gain*.

Por fim, na Seção 7 são apresentadas as conclusões extraídas do trabalho e os pontos a serem explorados como continuação deste.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura, apresentada neste capítulo, encontra-se dividida em três partes: (1) Fluidos de perfuração e controle de kick, tratando das principais características e funções desses fluidos e da operação de controle e circulação de um influxo de gás; (2) Solubilidade do gás, relacionando trabalhos que estudaram a solubilidade de gases em sistemas com composição similar ou característica de um fluido de perfuração; e finalmente (3) Equações de estado e regras de mistura, relacionando alguns trabalhos sobre equilíbrio termodinâmico empregando a equação de estado de Peng-Robinson.

### 2.1. Fluidos de Perfuração e Controle de *Kick*

#### 2.1.1. Fluidos de Perfuração

Como pode ser extraído da própria designação, “fluidos de perfuração” são misturas fluidas que auxiliam na operação de perfuração de poços. Nestas misturas, há um fluido em maior quantidade (fase contínua) e outros aditivos com funções específicas. A definição do tipo de fluido e o acompanhamento das suas propriedades são de importância crucial na eficiência da operação de perfuração.

Tavares (2006) estudou procedimentos que, através da interpretação e análise de dados da perfuração, melhoram a construção dos poços de petróleo. Como fundamento para a realização do seu trabalho, o autor lista catorze anormalidades que ocorrem comumente durante esta operação; e destas, cinco são causadas diretamente por inadequação na composição ou no tipo de fluido de perfuração: perda de circulação, prisão diferencial, desmoronamento de poço, má limpeza do poço e *kick*.

Não só por severas restrições ambientais no tocante ao derramamento de fluido no ambiente, mas também por questões de economia, a circulação do fluido de perfuração num poço de petróleo é realizada inteiramente em circuito fechado, como demonstra a Figura 2.1.

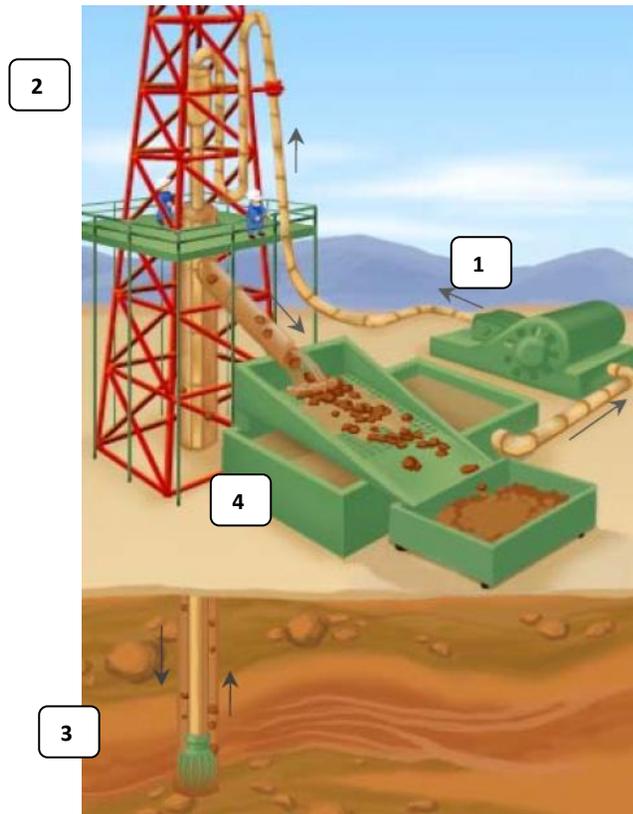


Figura 2.1 - Circuito do fluido de perfuração.

Fonte: Melo (2008).

O fluido é succionado dos tanques de lama, sendo bombeado (1) em direção à cabeça de injeção, ou *Swivel* (2). A partir daí o fluido inicia seu trajeto descendente pelo interior da coluna de perfuração até chegar à broca (3) e ter seu fluxo invertido, sendo agora de forma ascendente através do anular entre o poço e a coluna de perfuração. Ao chegar a superfície novamente, as propriedades do fluido são ajustadas (4), condicionando-o a ser novamente succionado (1) e injetado no poço, repetindo seu ciclo. Na parte de condicionamento, os tratamentos aos quais o fluido é submetido depende, em grande parte, do tipo de fluido com que se está trabalhando.

#### 2.1.1.1. Classificação

De maneira geral, os fluidos de perfuração são classificados em três categorias: à base de água, à base de óleo e à base de ar. Como pode ser intuitivamente deduzido, essa classificação leva em conta a fase contínua do fluido, sobre a qual os aditivos são adicionados. Dentre estes

aditivos, incluem-se: redutores de filtrado, controladores de pH, surfactantes, viscosificantes, floculantes, bactericidas, dispersantes e anticorrosivos.

Como base para os fluidos à base de água podem ser utilizadas a água doce (salinidade inferior a 1000 ppm), a água dura (altas concentrações de sais de cálcio e magnésio) ou a água salgada (salinidade superior a 1000 ppm). Esta última pode ser natural, como a água do mar, ou salgada através da adição de cloreto de sódio ou potássio à água doce. Estes fluidos são os mais aplicados nas operações de perfuração uma vez que possuem custo menor e maior disponibilidade de aditivos. São utilizados na perfuração das camadas de rocha mais superficiais, sob condições moderadas de temperatura e pressão.

Os fluidos à base de óleo possuem como fase contínua, geralmente, hidrocarbonetos líquidos ou emulsões água/óleo. Tais fluidos possuem baixa taxa de corrosão, elevado grau de inibição em relação às formações geológicas e grau de lubrificidade elevado. Nas perfurações sob alta pressão e alta temperatura (HPHT – *High Pressure and High Temperature*) e em poços direcionais ou de longo afastamento, este tipo de fluido é o preferido. Todavia, estes fluidos possuem maior grau de poluição, maior custo inicial e maior dificuldade na detecção de gás no poço em relação aos fluidos à base de água.

Os fluidos que utilizam água ou emulsões água/óleo como base possuem aplicabilidade limitada em perfuração com pressão elevada, uma vez que essa condição favorece a formação de hidratos de metano e de CO<sub>2</sub>. Estes são compostos sólidos formados por moléculas de água e metano que podem bloquear o movimento da broca ou obstruir o fluxo de fluido, causando sérios problemas operacionais. Kelland *et al.* (2008), Ning *et al.* (2010) e Ning *et al.* (2011) estudaram o efeito da aplicação de inibidores de hidratos em perfuração ultraprofunda.

Por fim, os fluidos à base de ar são constituídos de ar comprimido, nitrogênio, água dispersa no ar, névoa ou espuma. Algumas situações recomendam a utilização destes fluidos de baixa densidade, tais como em zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa ou com grande susceptibilidade a danos. Também em formações muito duras e em regiões com escassez de água ou regiões glaciais com camadas espessas de gelo. O emprego da espuma como fluido de perfuração é justificado quando se necessita de uma eficiência elevada de carreamento dos sólidos, uma vez que ela apresenta alta viscosidade (THOMAS, 2004).

A Tabela 2.1 resume alguns acontecimentos históricos importantes no desenvolvimento dos fluidos de perfuração.

Tabela 2.1 - Principais acontecimentos históricos no desenvolvimento da tecnologia relacionada a fluidos de perfuração.

<b>Ano</b>	<b>Acontecimento</b>
<b>1844</b>	Robert Beart, na Inglaterra, propôs a circulação de água para transportar o material cortado pelas ferramentas; Fauvelle, na França, bombeou água em um poço para remover as partículas sólidas perfuradas.
<b>1860-1880</b>	Patentes americanas se referem à circulação de um fluido de perfuração para remoção de cortes de rocha do poço.
<b>1887</b>	M. J. Chapman propõe um fluxo de água contendo uma quantidade de material argiloso para remover e impermeabilizar as paredes do poço.
<b>1890</b>	Muitos poços foram perfurados no Texas e Louisiana utilizando fluidos argilosos para remover os cortes de rocha.
<b>1901</b>	Expansão da perfuração rotativa e os poços perfurados apresentavam alta instabilidade.
<b>1913</b>	Pollard e Heggen demonstraram que o preenchimento do poço com água e material argiloso proporcionava uma maior estabilidade ao sistema.
<b>1922</b>	Introdução da barita nos fluidos de perfuração como material adensante.
<b>1928</b>	Na Califórnia, problemas de estabilidade são resolvidos pelo uso de argilas bentoníticas.
<b>1943-1957</b>	Utilização de fluidos com pH elevado, contendo hidróxido de sódio e tanino na Costa do Golfo, nos Estados Unidos.
<b>1943</b>	O tanino, que era utilizado como defloculante, seria agora substituído pelo lignossulfonato de cálcio, e o amido, agente redutor de filtrado, pelo carboximetilcelulose sódico (CMC).
<b>1950</b>	Constatação que emulsões de óleo em água melhoravam o desempenho dos fluidos base água.
<b>1956</b>	Fluidos com elevada concentração de cálcio foram utilizados nos Estados Unidos para garantir a estabilidade de formações de folhelho e alcalinidade do filtrado. O amido ou o CMC era adicionado para redução de filtrado.
<b>1960</b>	Primeiro poço perfurado com fluido base óleo; contendo 40% em volume de água.

Fonte: Darley e Gray (1988) *apud* Melo (2008).

Como se pode perceber, no início da perfuração de poços, os fluidos aí utilizados se apresentavam apenas como agentes de transporte dos cortes da rocha do fundo do poço para a

superfície. À medida que os poços passaram a ser de maior profundidade, a preocupação com a estabilidade de suas paredes tomou importância, o que foi refletido na formulação dos fluidos de perfuração. Finalmente, com o passar do tempo, diversas funções foram incorporadas e consideradas ao definir a formulação de um fluido de perfuração, levando em conta tanto à estabilidade do fluido dentro dos limites de pressão e temperatura previstos para a operação quanto ao impacto ambiental que o fluido pode causar na região a ser explorada.

#### *2.1.1.2. Principais Funções*

O fluido utilizado na perfuração tem como funções-base: (i) resfriamento, limpeza e lubrificação da broca e carreamento dos cascalhos à superfície, (ii) estabilizar as paredes e manter a integridade do poço e (iii) possuir pressão hidrostática suficiente para evitar o influxo de fluidos da formação para a coluna de perfuração.

As primeiras funções são dependentes das características termofluidodinâmicas do fluido. É desejável que o fluido possua adequado coeficiente de troca térmica para dissipar a energia advinda do contato broca-rocha e, ademais, o fluido deve, preferencialmente, possuir comportamento pseudoplástico quanto à sua reologia. Tendo esse comportamento, o fluido possuirá maior facilidade de escoamento quando bombeado no interior da broca (baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento) e conseguirá manter os cascalhos em suspensão quando o poço estiver parado ou quando estiver escoando pelo anular entre a broca e as paredes do poço (alta viscosidade em menores tensões de cisalhamento).

Durante o início da perfuração, parte do fluido permeia a formação geológica porosa e uma camada de material particulado sólido ou polimérico é formada na parede do poço. Esta camada é chamada de reboco e é responsável pela estabilização e manutenção da integridade das paredes do poço, evitando que haja desprendimento de fragmentos ou desmoronamento da formação. Queiroz Neto (2006) estudou melhorias na composição de fluidos de perfuração visando diminuir a pressão de rompimento do reboco.

A pressão hidrostática do fluido de perfuração deve estar entre a pressão de fratura do poço e a pressão da formação. O controle da pressão hidrostática do fluido é realizado através de sua densidade, adicionando adensantes ou diluindo o fluido. Quando a pressão do fluido é maior que a pressão de fratura da formação, há a entrada do fluido na rocha-reservatório e o consequente comprometimento da produção de óleo. Quando o fluido não possui pressão de fundo suficiente

(menor que a pressão da formação), pode ocorrer o influxo de fluidos da formação para a coluna de perfuração. No Brasil, os cálculos de densidade do fluido são tradicionalmente direcionados no sentido de manter-se o fluido com pressão maior que a pressão da formação (perfuração *overbalanced*). Existe também a possibilidade de procurar manter a pressão de fundo menor que a pressão de poros (perfuração *underbalanced*), no entanto, neste tipo de perfuração, o risco de ocorrência de *kicks* é maior. A perfuração *underbalanced* é preferida em situações onde a *overbalanced* causaria danos à formação, implicando em redução da produção.

A Figura 2.2 apresenta a representação esquemática, fora de escala, da ocorrência de um *kick* num poço marítimo.

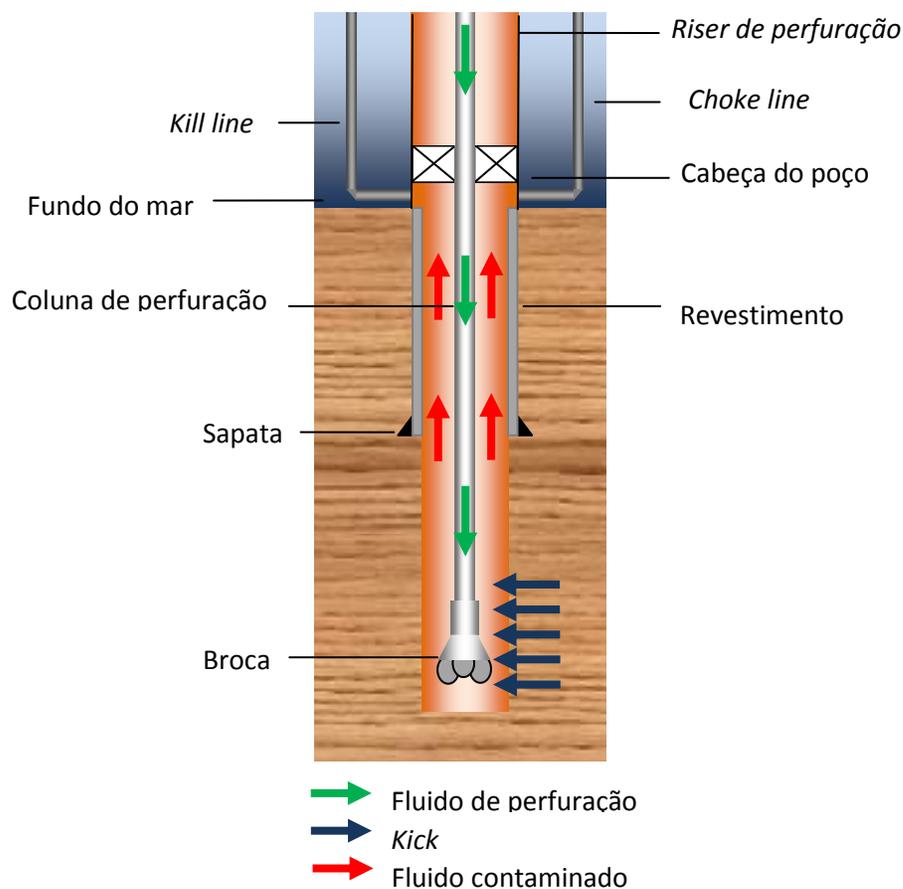


Figura 2.2 - Representação da ocorrência de um *kick*.

A ocorrência de um *kick* geralmente é detectada pela análise dos dados da vazão de retorno do fluido de perfuração e do volume do tanque de lama, podendo ser também analisadas a

pressão de bombeio e a velocidade das bombas. Ao ser deslocado para a superfície, o gás ou o líquido da formação sofre grande expansão, diminui a densidade e aumenta o volume da mistura fluido invasor/fluido de perfuração. A esse aumento de volume, dá-se o nome de *pit gain*. O *kick* mais preocupante e difícil de controlar é o de gás, uma vez que a expansão é mais pronunciada e a migração para a superfície acontece com maior velocidade. A detecção, o controle e a circulação do *kick* devem ser rápidos, de forma a evitar que este influxo se transforme numa invasão incontrolável (*blowout*).

### **2.1.2. Controle e Circulação de *Kick***

Ao ser detectada a ocorrência de um *kick*, o poço geralmente é fechado utilizando os preventores de erupção (*blowout preventers* - BOP). Os dados de volume ganho nos tanques de lama são interpretados juntamente com as leituras dos manômetros instalados no poço. Assim, a taxa de circulação da lama de perfuração é calculada e a estratégia de circulação do influxo é estabelecida.

Os dois métodos mais empregados para a circulação do *kick* são o Método do Sondador (*Driller's Method*) e o Método do Engenheiro (*Engineer's Method* ou *Wait and Weight Method*). A principal ideia de ambos os métodos é manter a pressão da base do poço constante durante toda a operação. O primeiro método compreende duas circulações: a primeira é feita com lama de perfuração velha até que o influxo seja expulso e a segunda é realizada pelo bombeamento da lama nova (*kill mud*), com densidade adequada, até que esta passe pela broca e atinja a superfície. Já pelo Método do Engenheiro, a *kill mud* é bombeada imediatamente após a detecção do *kick*. O primeiro método é mais simples de ser aplicado e controlado, envolve menos cálculos, entretanto leva mais tempo que o segundo.

Na circulação do *kick*, independente do método operacional utilizado, o conceito de tolerância ao *kick* possui papel fundamental na definição da estratégia de controle do poço e/ou assentamento de revestimentos. Esse conceito tem, naturalmente, evoluído com o passar do tempo. A concepção original, proposta por Ohara e Bourgoyne Jr. (1998), baseada em trabalhos prévios de outros pesquisadores, define a tolerância ao *kick* como sendo “a diferença entre o peso da lama em uso e a pressão de formação (expressa em termos de densidade equivalente)”. Avelar e Ribeiro (2005) estudaram o planejamento de poços usando o conceito de tolerância ao *kick* com foco no assentamento de revestimentos. Os autores consideram a tolerância ao *kick* definida por

Santos e Barragan (1998): “a máxima pressão da formação, expressa em termos de densidade equivalente, tal que, após certo volume de kick ter invadido o poço, possibilita o fechamento do poço e circulação sem que haja fraturamento na formação mais fraca, normalmente considerada à profundidade da sapata”.

Santos *et al.* (2011) indicam que, apesar de ser um conceito crítico e de fundamental importância e por não haver um padrão entre as empresas da área de perfuração, a tolerância ao *kick* comumente não é bem compreendida e, portanto, aplicada de forma insegura. Dentre os conceitos que os autores salientam como os que devem ser analisados com elevado cuidado estão: o volume de kick em torno da composição de fundo do poço (BHA), a margem de segurança, o erro manual no controle do *choke*, as perdas por fricção no anular e na linha de *choke* e as simplificações a que os cálculos de planejamento do poço estão sujeitos (efeito da temperatura, correção do comportamento do gás e da densidade do fluido). Dependendo do conceito adotado, da geometria do poço – especialmente em perfurações ultraprofundas - e das simplificações adotadas no cálculo, erros de até 500% podem ser obtidos.

#### 2.1.2.1. Simulação de Kick

Nunes (2002) apresenta uma extensa revisão bibliográfica sobre os simuladores de *kick*, apresentando a evolução destes: situações idealizadas de escoamento e comportamento das fases, incorporação dos efeitos de perda de carga no escoamento, aplicações de modelos reológicos mais factíveis, consideração do deslizamento entre as fases gasosa e líquida e variação dos padrões de fluxo bifásico gás-líquido. O trabalho realizado por Bezerra *et al.* (2006) incorpora a mudança de fase dos componentes ao considerar o comportamento termodinâmico do sistema. O estudo termodinâmico do sistema alimenta o simulador com dados de comportamento de fases e de solubilidade da mistura entre o fluido de perfuração e o fluido invasor, permitindo, assim, a previsão de pressões e volumes de gás na superfície. Os autores indicam que a maior sensibilidade do controle da operação reside na detecção do volume inicial do *kick* e vazão de gás e nos dados de profundidade do poço. A Figura 2.3 apresenta o resultado da simulação obtido por Bezerra *et al.* (2006) para o comportamento da pressão na superfície (*choke*) com o passar do tempo. Na figura, são visíveis os picos de pressão oriundos da chegada do gás à superfície. Para os modelos 5 e 6 – que consideram a dissolução do gás no líquido – nota-se uma variação de comportamento da mistura, por volta de 4900 s, devido à liberação do gás de solução.

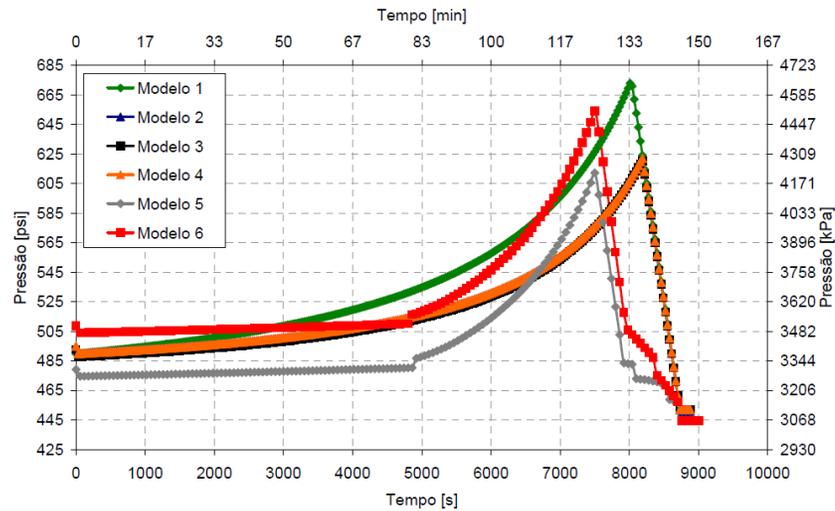


Figura 2.3 - Pressão na superfície - simulação.

Fonte: Bezerra *et al.* (2006).

Avelar *et al.* (2009) e Avelar (2008) desenvolveram um simulador de *kick* para operações de perfuração em águas profundas, compararam os resultados simulados com dados reais de um poço e obtiveram resultados satisfatórios para predição do *pit gain*, das vazões de líquido e gás e das pressões da formação. A espessura da lâmina d'água influencia, principalmente, na vazão de gás, no *pit gain* e nas pressões de fundo e no *choke*.

O trabalho realizado por Zhang *et al.* (2010) discute o problema do controle de pressão em poços com alto teor de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Em poços de alta pressão e alta temperatura, uma vez que a pressão e a temperatura de operação estão bem acima da pressão e temperatura crítica do  $CO_2$ , esse gás entra no poço sob forma de fluido supercrítico. As características de tais fluidos (como baixa viscosidade e alto coeficiente de difusão) tornam a operação de controle de *kick* especialmente sensível próximo ao ponto crítico do gás - Figura 2.4.

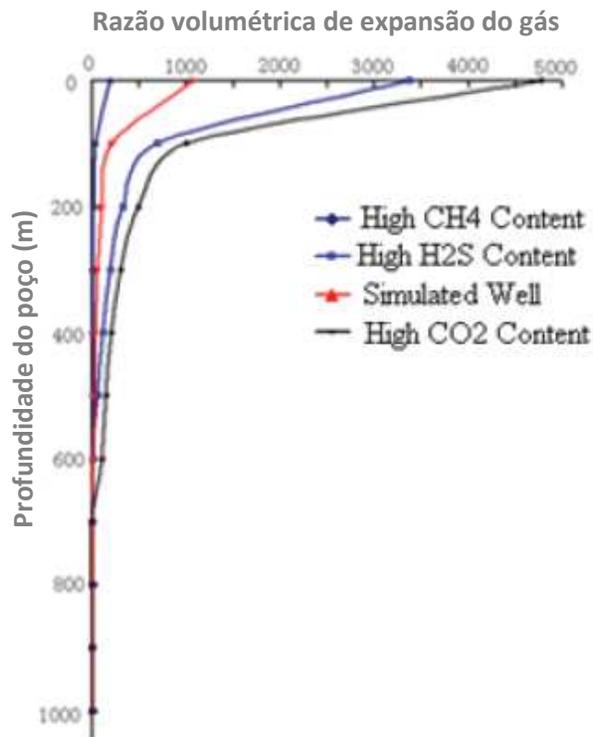


Figura 2.4 - Expansão volumétrica do gás em diferentes poços.

Fonte: Zhang *et al.* (2010).

Como se pode notar pela Figura 2.4, o poço com alto teor de dióxido de carbono - representado pela linha preta - é o que possui maior efeito de expansão do gás. Os autores salientam que essa abrupta (e quase instantânea) expansão de volume possui efeito similar a uma explosão, causando um *blowout* extensivo em um curto período de tempo. Segundo o trabalho, em decorrência desse fenômeno, muitos *blowouts* ocorreram dentro de segundos e quase sem haver tempo para alertar o pessoal da sonda.

À luz do que foi apresentado nessa seção, é patente que o conhecimento da solubilidade do gás invasor no fluido de perfuração e, por extensão, do equilíbrio de fases deste sistema, é imprescindível no delineamento da estratégia de controle de um poço sob influxo de gás.

## 2.2. Solubilidade do gás em fluidos de perfuração

### 2.2.1. Metano

O comportamento da solubilidade do gás metano no fluido de perfuração como função de temperatura e pressão é um dos dados mais importantes na definição da razão de circulação e, consequentemente, da estratégia de controle e circulação do *kick*.

Alguns dos primeiros trabalhos a apresentar estudos sobre a solubilidade de gás em fluidos de perfuração à base de óleo foram os realizados por O'Brien (1981) e Thomas *et al.* (1982). O primeiro, apesar de não realizar estudos experimentais, indica que a solubilidade de metano em fluidos à base de óleo pode ser de 10 a 100 vezes maior que a solubilidade em fluidos à base de água. O segundo trabalho, além de realizar medições de pressão de saturação para oito frações molares de metano, aponta para a existência de uma pressão a partir da qual a solubilidade do gás torna-se ilimitada – Figura 2.5.

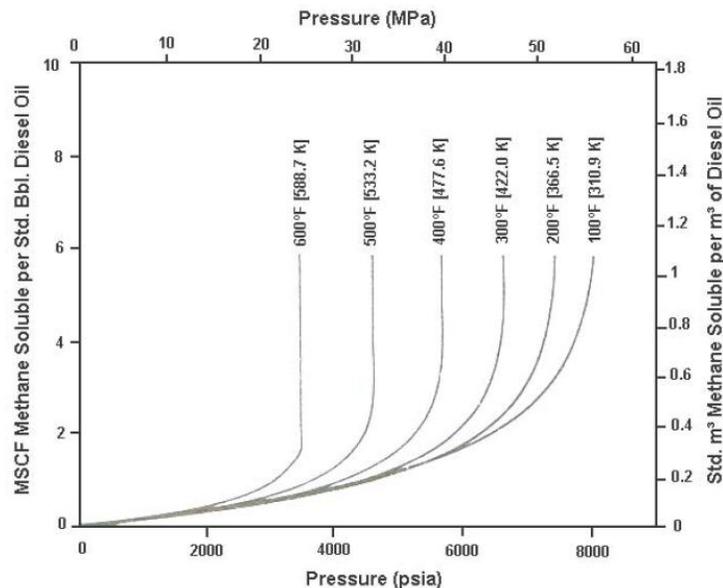


Figura 2.5 - Simulação da solubilidade de metano em óleo diesel.

Fonte: Thomas *et al.* (1982).

O'Bryan *et al.* (1988) correlacionaram a solubilidade de gases (metano e dióxido de carbono) em óleos e emulsificantes da seguinte maneira:

$$R_{S_i} = \left( \frac{P}{aT^b} \right)^n \quad (2.1)$$

As constantes  $a$ ,  $b$  e  $n$ , da equação acima, são dependentes do sistema analisado. O'Bryan (1989) otimizaram essa correlação incorporando um termo dependente da densidade do fluido.

Berthezene *et al.* (1999) estudaram o comportamento PVT de misturas metano em quatro diferentes bases: óleo diesel, óleo mineral, óleo de composição predominantemente olefínica e um éster vegetal. No trabalho, constatou-se que a solubilidade do metano é menor no éster que nos demais óleos; em virtude da diferença de polaridade dos sistemas. Ribeiro *et al.* (2006) mediram a solubilidade do metano em misturas de parafinas e misturas de ésteres sob condições de pressão e temperatura similares às de perfuração profunda e adicionalmente calcularam a constante de Henry para aqueles sistemas. O valor desta constante para a dissolução do metano na mistura de ésteres foi maior que para o sistema parafínico, justificando a menor solubilidade do metano no primeiro fluido em relação ao último.

Os trabalhos realizados por Silva (2004), Monteiro *et al.* (2008) e Atolini (2008) são umas das principais referências bibliográficas com relação ao estudo acadêmico do comportamento PVT de gás metano e fluidos de perfuração no Brasil. Os trabalhos, além de fornecerem valiosos pontos experimentais de tais sistemas, permitem acompanhar a evolução deste tipo de estudo em território nacional. Silva (2004) utilizou uma célula PVT acoplada a uma bomba manual de mercúrio e o gasômetro para admissão do gás, sendo a admissão do líquido realizada através do acoplamento da célula a um tubo de Mariote. A autora reporta que a temperatura – no intervalo estudado, de 70 a 150 °C – possui pouca influência na solubilidade do gás. Monteiro *et al.* (2008) utilizou o mesmo aparato experimental que Silva (2004) para estudar o efeito da razão óleo-água e do emulsificante no comportamento PVT do sistema. Segundo o autor, o efeito da temperatura só é perceptível para pressões superiores a 35 MPa, a solubilidade do gás é preponderantemente devida à quantidade de óleo na fase líquida e a solubilidade e o fator de formação de volume não são significativamente afetados pela presença de aditivos no fluido. Finalmente, Atolini (2008) estudou o comportamento PVT sob condições de perfuração ATAP (Alta Pressão Alta Temperatura ou, em inglês, HPHT, *High Pressure High Temperature*). Diferentemente dos trabalhos prévios, este último utilizou uma célula PVT mais moderna, com controle de pressão automático e limites operacionais substancialmente superiores aos trabalhos anteriores. Um dos

resultados mais expressivos que a autora reporta é a observação do fluido na região crítica. Nesta, o fluido muda a sua coloração, perde a sua transparência e o equilíbrio é consideravelmente mais instável. A autora reforça a independência da solubilidade do gás com a temperatura até 35 MPa. Os três trabalhos apresentam correlações, obtidas a partir dos dados experimentais, para estimativa da pressão de saturação, fator de formação de volume e razão de solubilidade do gás para os sistemas estudados, em unidades do Sistema Internacional e unidades de campo, válidas de acordo com o intervalo de temperatura e pressão de cada trabalho.

Os trabalhos de Monteiro *et al.* (2008) e Atolini (2008) simularam o *pit gain* para três poços (um *onshore*, um *offshore* em águas rasas e outro *offshore* em águas profundas). Para os três poços, os fluidos à base de n-parafina apresentaram *pit gain* significativamente maior que perfurações com formulações à base de água.

Zheng *et al.* (1999) e Galvão e Francesconi (2009) estudaram a solubilidade de metano em fluidos com estrutura química similar à do glicerol: etilenoglicol e 1,4-butilenoglicol, respectivamente. Em ambos os sistemas, a fração molar solúvel do metano é bem pequena, mesmo a altas pressões e temperaturas. A constante de Henry fornecida por Galvão e Francesconi (2009) para o sistema metano/1,4-butilenoglicol é dez vezes maior que a constante fornecida por Ribeiro *et al.* (2006) para o sistema metano/parafina.

Kim e Ribeiro (2009) estudou o comportamento PVT do sistema composto por metano e fluidos de perfuração base éster. Para composições de até 60% em metano, a pressão de bolha do sistema aumentou sutilmente com a elevação da temperatura (no intervalo de 70 a 130 °C). Para maiores percentuais do gás, a tendência foi invertida: a pressão decresceu com o acréscimo da temperatura. Esse comportamento também foi destacado nos trabalhos de Silva (2004) para o fluido à base de n-parafina. Com relação ao comportamento das emulsões éster/salmoura, a solubilidade do gás foi somente influenciada pela fração de éster na emulsão; ratificando os resultados de Monteiro *et al.* (2008) de que o gás se solubiliza preponderantemente na fase orgânica do fluido. Para os exemplos de controle de poço simulados, o trabalho indica que, além de o fluido à base de éster apresentar menor solubilidade e maior *pit gain* que os fluidos à base de n-parafina, o alarme que é acionado ao se atingir um predeterminado volume ganho nos tanques de lama deve ser ajustado de acordo com o tipo de fluido utilizado. O autor ainda salienta que a visualização do sistema no interior da célula PVT foi de fundamental importância porque, graficamente, a identificação da pressão de saturação da mistura não foi tão clara já que o sistema

não apresentou uma mudança de comportamento tão nítida quando passou da fase monofásica para a bifásica.

### 2.2.2. Dióxido de Carbono - CO<sub>2</sub>

Com o advento e o crescimento da exploração de óleo e gás na camada pré-sal, o estudo da interação entre o dióxido de carbono – CO<sub>2</sub> – e o fluido de perfuração, a formação geológica, o revestimento do poço ou as facilidades na superfície tornou-se importante no desenvolvimento de novos produtos para essa área. Por se tratar de uma área de pesquisa que foi recentemente impulsionada, poucos estudos sobre os efeitos/solubilidade do CO<sub>2</sub> em fluidos de perfuração comumente utilizados são encontrados na literatura.

O'Bryan *et al.* (1988), além de estudarem a solubilidade de metano em fluidos de perfuração à base de óleo, investigaram a solubilidade do dióxido de carbono no mesmo fluido. O trabalho mostra que a tendência observada para o metano – solubilidade extremamente elevada ou infinita a partir de certo valor de pressão – se mantém para o CO<sub>2</sub> e que a solubilidade desse gás é consideravelmente maior que a do metano no fluido à base de óleo.

Apesar de apresentar uma alternativa que tangencia o escopo dessa revisão da literatura: a utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico em perfurações *underbalanced* profundas, o trabalho realizado por Gupta (2003) destaca alguns pontos de preocupação com relação à presença do CO<sub>2</sub> no poço, como a formação de ácido carbônico, corrosivo à superfície metálica do revestimento, devido ao contato entre o CO<sub>2</sub> e a água da formação e o aspecto ambiental do descarte do gás para a atmosfera.

Galvão (2011), objetivando a investigação da interação entre gases e fluidos que previnem a formação de hidratos nas tubulações que transportam óleo e gás, realizou estudos experimentais relacionados à solubilidade do dióxido de carbono em fluidos com estrutura química oxigenada – etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol. Comparando esses resultados com os resultados para o metano publicados por Galvão e Francesconi (2009), percebe-se que o dióxido de carbono possui solubilidade maior neste tipo de fluido oxigenado do que o gás metano. Entretanto, para ambos os gases, a fração molar do gás na fase líquida não ultrapassa 3,5% no limite de pressão e temperatura de 12 MPa e 150 °C.

Adebayo *et al.* (2011 a,b) estudaram os efeitos de um *kick* de CO<sub>2</sub> nas propriedades de fluidos de perfuração à base de água e à base de óleo; foram analisados: pH, tensão de cisalhamento a 600 e 300 rpm, resistividade, viscosidade e densidade. Para o fluido à base de água, os autores reportam uma diminuição na densidade e no pH do fluido, um aumento na resistividade e uma perigosa redução de 75,23 % na viscosidade da lama (de 26,25 para 6,5 cP). Essa redução da viscosidade, segundo os autores, leva à perda total de propriedades como capacidade de sustentação e carreamento de cascalho e dificuldade na limpeza no poço. Contrariamente, no tocante ao fluido à base de óleo, a injeção de CO<sub>2</sub> provocou um acréscimo na densidade (de 8,7 para 9,4 ppg) e na viscosidade da lama (de 61 para 130 cP). Apesar de serem notadamente importantes, os resultados desses trabalhos precisam ser analisados com cautela, uma vez que não é fornecida nenhuma informação sobre a razão entre os volumes de fluido e gás injetado. Outrossim, já que as medições experimentais foram realizados em intervalos muito esparsos (durante 11 ou 16 dias, com medidas diárias), somente se pode estabelecer uma análise das propriedades do fluido numa parada do poço excessivamente longa; a mudança nessas propriedades durante operações de manobra ou circulações de *kick* realizadas em curtos intervalos de tempo não é possível de se estimar.

Ozyurtkan *et al.* (2012), ao estudar cimentação em poços de petróleo, apontam para outro efeito adverso da presença de CO<sub>2</sub> no poço. Este gás, ao entrar em contato com água (relembre-se que, mesmo fluidos de perfuração à base de óleo possuem em torno de 40 a 30% de salmoura em sua composição), pode vir a formar ácido carbônico na fase líquida, o que termina por acidificá-la. Essa redução do seu pH, segundo os autores, tem efeito negativo na porosidade/permeabilidade do cimento sob condições dinâmicas. O trabalho alerta que a dissolução do cimento continuará enquanto haja fluido de baixo pH circulando no poço.

### **2.2.3. Modelo *Black-oil* versus Composicional**

Para se estimar a solubilidade do gás no fluido e algumas outras propriedades de interesse prático para o sistema, dois tipos de metodologia são comumente utilizadas: a utilização dos modelos *black-oil* ou o cálculo através do modelo composicional. As duas estratégias geralmente resultam em boa correlação em relação aos dados experimentais, mas uma pode ser mais vantajosa que a outra a depender dos objetivos a serem alcançados e dos dados disponíveis.

As equações/modelos baseados no enfoque *black-oil* são relações empíricas derivadas de farto conjunto de dados experimentais ou de campo, que, ao serem utilizadas na modelagem de problemas de engenharia, comumente são aplicáveis a sistemas de três pseudocomponentes – óleo, gás e água - e desconsideram efeitos importantes de transferência de massa e equilíbrio entre as fases. As abordagens composicionais necessitam da composição detalhada dos componentes de cada fase do sistema e, frequentemente, de propriedades mais detalhadas destes, como propriedades críticas, tensão superficial e estrutura química dos componentes. Cabe salientar que essas definições não são universais; há na literatura casos de modelos composicionais mais simplificados e abordagens *black-oil* que levam em conta os efeitos de transporte entre as fases.

As relações do modelo *black-oil* são tradicionalmente direcionadas para cálculos relacionados à Engenharia de Reservatórios ou ao Escoamento Multifásico dos fluidos na coluna de produção. Elas partem de propriedades básicas do sistema óleo-gás-água, tais como temperatura, grau API do óleo e densidade relativa do gás e do óleo, e resultam em dados de interesse àqueles campos de estudo: fator de formação de volume de óleo e pressão de saturação. Os modelos composicionais são, na maioria dos casos, aplicáveis à estimativa do Equilíbrio de Fases utilizados nos cálculos PVT dos sistemas óleo-gás e fluidos de perfuração-gás. Esses modelos têm como dados de entrada a composição detalhada das substâncias químicas do sistema e outras propriedades específicas de cada composto e, da mesma maneira que o modelo *black-oil*, resultam em dados de pressão de saturação e fator de formação de volume.

O modelo *black-oil*, por ser oriundo de dados de fluidos de campo e ser mais simples do ponto de vista matemático, possui dados de saída mais factíveis, equações mais fáceis de serem implementadas em simuladores e menor tempo de resolução dessas equações. Entretanto, uma vez que os fluidos dos quais os dados-base são extraídos são limitados de acordo com a região geográfica, com a viscosidade do óleo e com o intervalo de temperatura, o modelo *black-oil* possui uma estreita faixa de aplicabilidade, dificultando a sua aplicação em casos mais gerais. Por sua vez, os modelos composicionais, já que são baseados em referenciais teóricos gerais, podem ser aplicados em situações bem mais genéricas, porém a resolução do equacionamento proposto é mais rebuscada – comumente envolvendo cálculos iterativos e estimativa de valores iniciais –, o que tolhe a sua utilização em cálculos rápidos de projeto ou predições imediatas em campo.

Wong et al. (1987) estudaram a simulação unidimensional de reservatórios através da comparação de dois métodos de resolução para modelos *black-oil* e composicional. O modelo composicional utilizado vale-se de Equações de Estado para calcular as propriedades dos fluidos e métodos iterativos para resolver as equações diferenciais parciais apresentadas. Já no modelo *black-oil*, apresentado como uma simplificação do composicional, os autores consideraram a presença de três fases: óleo, gás e água; considerando o gás pode ser transferido da fase gás para a fase óleo. Os métodos de resolução apresentados são eficazes para ambos os modelos, produzindo resultados essencialmente idênticos.

Coats et al. (1995) apresentam um modelo tridimensional e trifásico para simulação de reservatórios para aplicações *black-oil* e composicionais. A opção *black-oil* inclui o termo de razão de solubilidade, a tensão interfacial e dados PVT *black-oil*. O caso composicional utiliza a Equação de Estado de Peng-Robinson ou a de Soave-Redlich-Kwong juntamente com a metodologia de translação de volume e um cálculo de *flash*. As soluções dos estudos de caso apresentados foram similares para os modelos *black-oil* e composicional; porém este último levou consideravelmente maior tempo para completar a simulação que o primeiro.

Um reservatório de gás é um exemplo de situação onde a simulação através de um modelo *black-oil* simplificado – que não considera a influência da pressão nas propriedades dos fluidos – pode ficar significativamente distante da situação real. Izgec e Barrufet (2005) adaptaram um modelo *black-oil* para simulação deste tipo de reservatório e compararam-no com uma abordagem composicional. Os resultados do trabalho apontam que o modelo *black-oil* modificado produz resultados similares ao composicional, porém, dependendo da condição de inicialização do modelo modificado, os resultados podem ser consideravelmente díspares. A incorporação no modelo *black-oil* modificado da variação da pressão de saturação com a profundidade, especialmente no cenário de poços horizontais, fez com que o modelo *black-oil* se aproximasse mais do composicional.

Godefroy *et al.* (2012) fazem uma ampla e útil revisão sobre as relações empíricas e teóricas dos modelos *black-oil* mais utilizados na literatura – dentre elas, as famosas relações de Standing (1947). Os autores dividem o trabalho em duas partes. Na primeira, eles apresentam as equações dos modelos e citam de onde foram extraídos fluidos utilizados nos respectivos trabalhos. Na segunda parte do trabalho, os autores comparam as correlações entre si, concluindo

que, como esperado, apesar de a maioria apresentar comportamento similar, diferentes correlações apresentam resultados distintos e sensibilidade diferente aos parâmetros de entrada.

### 2.3. Equações de Estado e Regras de Mistura

Para modelar o equilíbrio líquido-vapor e, por consequência, a solubilidade do gás metano no fluido de perfuração, comumente se utilizam equações de estado que representam bem o comportamento das fases envolvidas. Por se tratarem de sistemas com mais de um componente, regras de misturas são utilizadas para o cálculo de parâmetros daquelas equações, que são dependentes da fração molar de cada substância.

Equações mais complexas e exatas têm sido propostas ao longo dos anos e muitas teorias têm sido desenvolvidas para melhor representar as propriedades PVT. Apesar dos diferentes tipos de equações e das novas aplicações, as equações de estado cúbicas são utilizadas em predições semiquantitativas de fenômenos de equilíbrio e em projeto e simulação de processos (VALDERRAMA, 2003).

Aqui, será dado maior foco à equação de estado de Peng-Robinson (PR) e à regra de mistura clássica, uma vez que elas serão utilizadas posteriormente para modelar os dados experimentais deste trabalho. Mais detalhes sobre outras equações de estado e regras de mistura podem ser encontrados no Apêndice B.

#### 2.3.1 Equação de estado de Peng-Robinson

A equação de estado proposta por Peng e Robinson (1976) – Equação (2.2) - veio a melhorar a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) através da modificação da dependência do termo atrativo em relação ao volume.

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V(V + b_i) + b_i(V - b_i)} \quad (2.2)$$

$$b_i = 0,0777960739 \frac{RT_{C,i}}{P_{C,i}} \quad (2.3)$$

$$a_i(T) = 0,457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right] \quad (2.4)$$

O parâmetro  $m$  na equação acima é dependente do fator acêntrico, como segue:

$$\begin{aligned} m_i &= 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2, \text{ se } \omega_i \geq 0,491 \\ m_i &= 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3, \text{ se } \omega_i < 0,491 \end{aligned} \quad (2.5)$$

A aplicabilidade de PR na modelagem do equilíbrio de fases é bastante variada, estendendo-se desde sistemas multicomponentes de substâncias simples e fluidos supercríticos até soluções poliméricas (TOCHIGI *et al.*, 1998), alimentos (ABDERAFI e BOUNAHMIDI, 1999), fluidos refrigerantes (BROWN, 2007) e sistemas com biomoléculas (LAZZÚS, 2010). No tocante à operação de perfuração de poços de petróleo, a aplicabilidade de PR está bem fundamentada na literatura: os trabalhos realizados por Silva (2004), Monteiro *et al.* (2008), Atolini (2008) e Kim e Ribeiro (2009) utilizaram PR para, como já explicitado em itens anteriores, estudar/simular o comportamento do sistema composto pelo gás da formação e o fluido de perfuração. Em todos os trabalhos, a modelagem termodinâmica através de PR provou-se satisfatória, representando bem os dados experimentais.

Ashour *et al.* (2011), além de fazerem uma breve revisão das equações de estado mais comuns utilizadas em cálculos relacionados à indústria de óleo e gás, discutem a utilização de PR neste cenário. Segundo o trabalho, para o cálculo da pressão de vapor de muitas substâncias, os resultados apresentados por PR e SRK possuem pequeno desvio em relação aos dados experimentais; sendo PR a de melhor desempenho. Ademais, os autores ressaltam que PR apresenta maiores simplicidade e confiabilidade que muitas outras equações de estado.

Adeyanju e Olafuyi (2012) estudaram a aplicação de PR para prever o comportamento do gás natural em fluidos de perfuração à base de óleo. Embora o trabalho não traga nenhuma informação substancialmente nova em relação aos trabalhos apresentados anteriormente, os autores apontam que a utilização de PR pode representar de maneira factível a dependência do comportamento do gás como função do tipo da mistura gasosa, da temperatura, da pressão e da razão gás-líquido.

### 2.3.2 Regra de mistura clássica

Em se tratando de sistemas com um só componente (substância pura), os parâmetros  $a_i$  e  $b_i$ , Equações (2.5) e (2.4), são facilmente avaliados de acordo com as propriedades críticas e o fator acêntrico do componente. Para misturas de substâncias puras, regras de misturas devem ser aplicadas para estimativa destes parâmetros.

Solórzano-Zavala *et al.* (1996) realizaram um estudo comparativo entre diversas regras de misturas para a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes utilizando PR. De acordo com os autores, a regra de mistura clássica de van der Waals – Eqs. (2.6), (2.7) e (2.8) - é claramente uma das melhores.

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (2.6)$$

$$b_m = \sum_i z_i b_i \quad (2.7)$$

sendo

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.8)$$

Ainda no trabalho realizado por Solórzano-Zavala *et al.* (1996), é chamada a atenção para que o fato de uma regra de mistura se comportar bem para sistemas binários não significa que a extensão da sua aplicação para sistemas multicomponentes renda resultados similarmente acurados. Valderrama (2008) também apresenta uma revisão sobre as regras de mistura até então mais utilizadas, dividindo-as de acordo com sua característica: clássicas, dependentes no volume, não quadráticas, etc.

## 2.4. Principais Contribuições

Os trabalhos realizados por Thomas *et al.* (1982), O'Bryan *et al.* (1988) e Berthezene *et al.* (1999) realizam contribuições significativas ao estudo da solubilidade de gases em fluidos de perfuração. Além de terem sido pioneiros na área, tais trabalhos salientam a importância desse tipo de estudo e fornecem equações matemáticas para a predição da solubilidade do gás,

sagrando-se como literatura obrigatória para qualquer trabalho nessa área. Outro ponto importante nestes trabalhos é a comparação da modelagem termodinâmica através de equações de estado na representação dos sistemas. Além de salientarem para a preocupação em representar bem a região crítica, os trabalhos demonstram que os dados experimentais a altas pressões são fundamentais para avaliar o comportamento das equações de estado e, no caso de essas não serem representativas, aqueles dados são a base para a realização de ajuste de parâmetros.

Pelos trabalhos de Silva (2004), Monteiro *et al.* (2008) e Kim e Ribeiro (2009), é possível observar a evolução do desenvolvimento das células PVT. Por tais trabalhos, ainda, percebe-se a relevância do estudo PVT de fluidos de perfuração e destes trabalhos podem ser retirados dados experimentais significativos.

O trabalho realizado por Atolini (2008) talvez seja o mais importante para a realização do presente trabalho. Ele constitui a base da metodologia experimental, fornece um detalhamento valioso sobre a utilização do aparato para realização dos experimentos, alerta para atenção ao se trabalhar próximo a região crítica, além de fornecer dados experimentais para comparação com os dados obtidos neste trabalho. Em seu trabalho, a autora salienta que "[...] a tentativa de previsão de resultados através de extrapolações usando equações de estado e mesmo ajustes de parâmetros da equação utilizando dados experimentais não caracterizam resultados confiáveis. Essa dificuldade reflete a necessidade de ampliar a base de dados existentes para regiões de alta pressão".

Os trabalhos realizados por Adebayo *et al.* (2011 a,b) possuem elevada importância, uma vez que os autores demonstram a variação nas propriedades de fluidos de perfuração quando em contato com CO<sub>2</sub>. Além da alteração de pH, o fluido à base de água apresentou uma perigosa redução na viscosidade; o que, na prática, influencia significativamente na capacidade do fluido em carrear os cascalhos e limpar o poço e afeta as bombas, já que altera a perda de carga do escoamento. Para o fluido base óleo, a dissolução do CO<sub>2</sub> provocou aumento de densidade e na viscosidade do fluido, o que afeta os parâmetros de bombeio e a pressão hidrostática da coluna sobre a formação. Como já ressaltado no decorrer desse capítulo, os resultados devem ser analisados à luz da ressalva que não há nos textos nenhuma informação sobre os volumes ou frações molares dos fluidos injetados para realizar o estudo.



### **3. METODOLOGIA**

Esta seção apresenta a descrição do aparato experimental utilizado no estudo do equilíbrio de fases dos sistemas analisados, bem como a metodologia empregada para tal propósito. É também apresentada uma breve explanação sobre os métodos empregados para levantamento de equilíbrio de fases a altas pressões. Por fim, é explicitada a modelagem termodinâmica aplicada para prever o equilíbrio líquido-vapor estudado.

#### **3.1. Metodologia Experimental**

O estudo do equilíbrio de fases de misturas a alta pressão não é matéria relativamente nova na literatura especializada. Contudo, seu aperfeiçoamento vem sendo realizado continuamente ao longo dos anos, buscando possibilitar a inclusão dos mais variados tipos de sistemas e aumentar a precisão das medidas experimentais.

Robinson (1993) faz uma revisão cronológica dos métodos até então utilizados para medição do equilíbrio de fases a alta pressão. A revisão realizada pelo trabalho lista: a utilização de células que, por não permitirem visualização da amostra, eram dotadas de sistemas ópticos para medição do índice de refração do meio; o desenvolvimento das células com janela de safira sintética, que permitiram a visualização dos sistemas ensaiados, mas que possuíam uma limitação de volume devido ao tamanho dos cristais de safira que poderiam ser sintetizados; e, por fim, as células transparentes fabricadas em vidro *pyrex*.

Bogatu *et al.* (2005) classificam os métodos para medição de equilíbrio de fases a altas pressões em: analíticos (onde é permitida a amostragem e análise dos fluidos) ou sintéticos (onde não há necessidade de realizar análise química dos componentes) e estáticos (onde as fases não deixam a célula de equilíbrio) ou dinâmicos (onde há contínua separação dos componentes, que podem vir a ser recirculados ou não).

### 3.1.1. Aparato Experimental

O aparato experimental, um sistema PVT modelo Z16 - Schlumberger, é composto por: uma célula PVT (100 cm<sup>3</sup>, 100 MPa), onde os fluidos efetivamente se submetem aos ensaios; uma câmara climática (-73 °C a 200 °C), para aquecimento, resfriamento ou manutenção da temperatura do sistema; uma bomba automática (500 cm<sup>3</sup>, 130 MPa), responsável pela pressurização da célula; e um sistema para aquisição de dados, através do qual é possível observar o interior da célula e aferir a altura das fases presentes. As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam uma visão geral do aparato e uma representação esquemática do mesmo, bem como são destacados os principais componentes que serão detalhados a seguir.

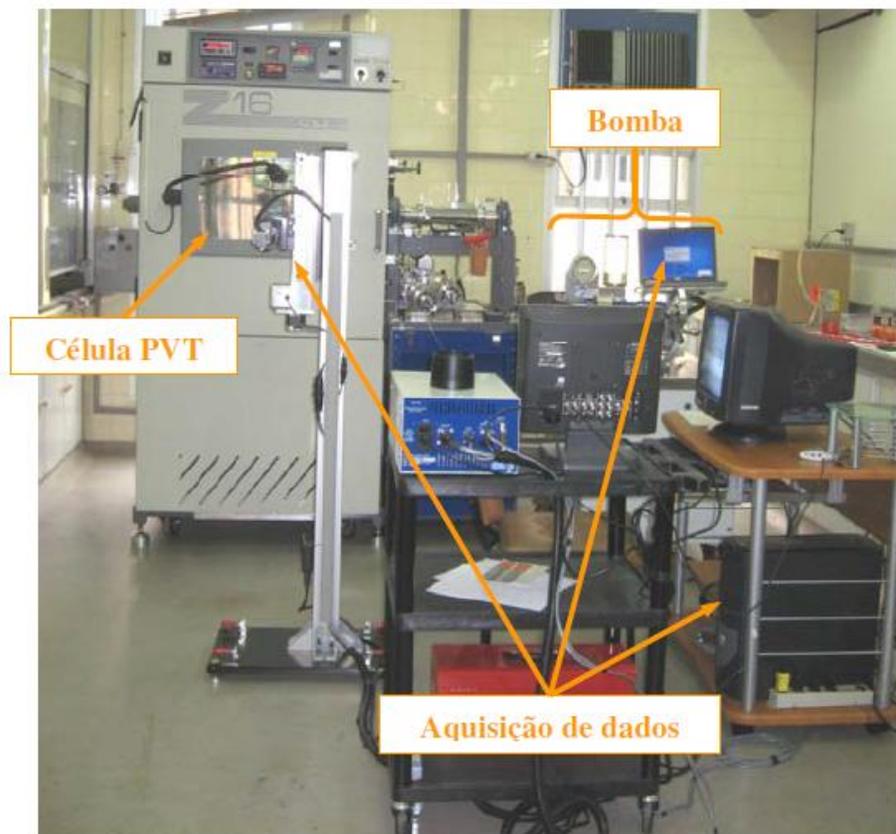


Figura 3.1 - Aparato experimental.

Fonte: Atolini (2008).

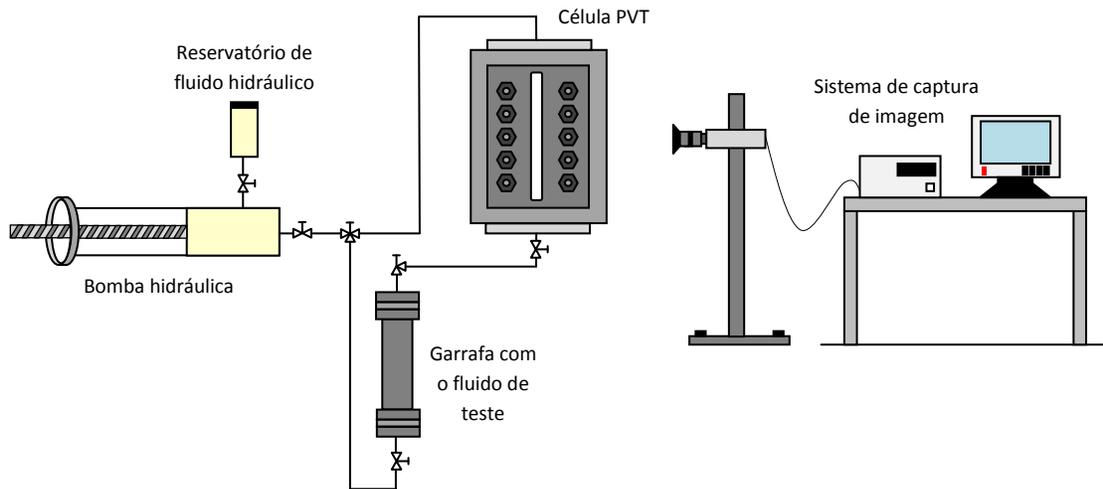


Figura 3.2 - Representação esquemática do aparato experimental.

### *Célula PVT*

A célula PVT, cujo corte é esquematizado na Figura 3.3, é um equipamento de laboratório fabricado e projetado especificamente para a medição do comportamento de fases, oferecendo ao operador um meio de medir com elevada precisão as fases de fluidos das amostras em temperaturas e pressões controladas.

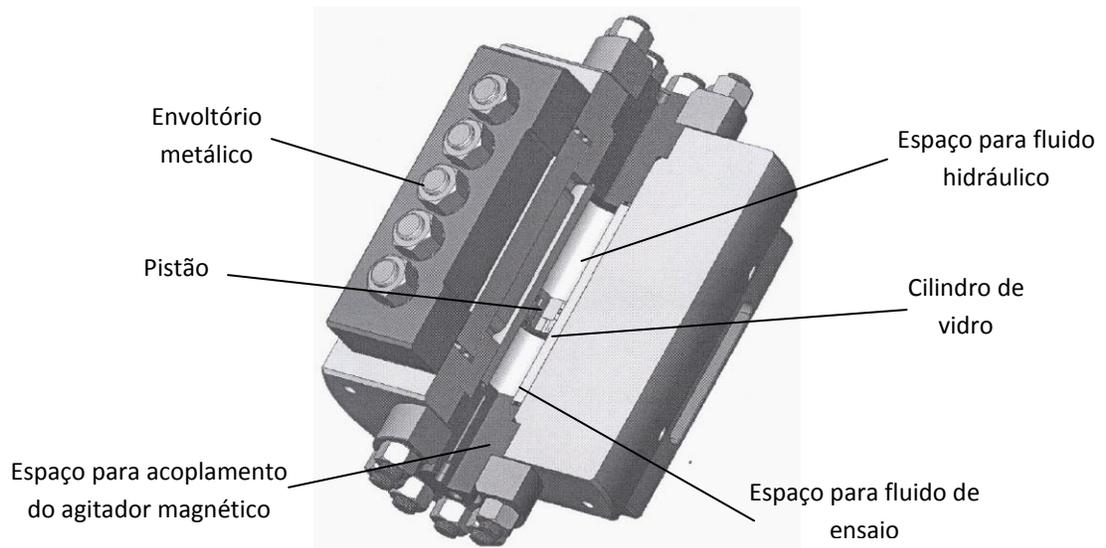


Figura 3.3 - Corte da célula PVT.

Fonte: Schlumberger (2004).

Na célula, o fluido a ser ensaiado permanece dentro de um cilindro oco de vidro transparente, permitindo a visibilidade de todo o conteúdo da célula. O cilindro, que fica alocado dentro de um envoltório de aço, é vedado em suas extremidades por anéis de Teflon e Chemraz. Um pistão é responsável por impedir o contato da amostra com o fluido hidráulico (Conosol 260). Este fluido, além de exercer pressão sobre o pistão (e, por consequência, sobre a amostra), também preenche o pequeno espaço que envolve o tubo de vidro, exercendo na parte exterior do tubo uma pressão igual àquela exercida dentro dele. Esse equilíbrio de pressões é essencial para garantir a segurança na operação e evitar dano ao cilindro de vidro. Uma vez que o Conosol é um líquido transparente, o fato de ele estar circundando o cilindro de vidro não oferece prejuízo à visualização da amostra contida na parte interna.

A célula é projetada para operar até a pressão de 100 MPa e a câmara climática dentro da qual ela fica inserida permite temperaturas de trabalho entre  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O volume máximo de fluido a ser ensaiado é de  $112\text{ cm}^3$ . A visualização da amostra é feita através da janela de vidro localizada na sua parte frontal e é auxiliada por duas fontes luminosas localizadas na parte de trás. Na extremidade inferior da célula é posicionado, para garantir rápida e eficiente homogeneização da amostra, um misturador (agitador magnético) que pode operar de 350 a 2500 rpm.

#### *Bomba hidráulica*

A circulação do fluido hidráulico (Conosol 260) é feita através de uma bomba hidráulica de deslocamento positivo, apresentada na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Bomba automática - Atolini (2008).

A bomba possui volume total de 500 cm<sup>3</sup>, permitindo abastecimento suplementar do fluido hidráulico se for necessário. O deslocamento do fluido hidráulico é realizado por um pistão confinado dentro do cilindro da bomba. Desta forma, o volume de fluido deslocado é proporcional ao deslocamento do pistão; a bomba oferece resolução de 0,01 cm<sup>3</sup> e taxas de bombeamento entre 2000 cm<sup>3</sup>/h e 1 cm<sup>3</sup>/h.

A bomba pode ser operada, quando em baixas pressões, pelo acionamento das manivelas. Entretanto, como nos ensaios os valores de pressão em geral são elevados, a operação automática do equipamento é preferida. Neste modo, o controle da pressão é realizado pelo computador. Além deste controle da pressão, também é possível alterar a taxa volumétrica de bombeio, o ganho proporcional e o intervalo de pressão em que, por segurança, a bomba atuará.

#### *Sistema de aquisição de dados*

O Sistema de Aquisição de Dados PVT é instalado num computador e é responsável por integrar os equipamentos do sistema PVT, incluindo, portanto, medições de temperatura, pressão e volume.

O Sistema de Medição de Nível CCD (*Charge-Coupled Device Long Focus*) é utilizado para medição da altura (e, por conseguinte, do volume) dos fluidos na célula. Ele é composto por uma câmera CCD colorida de alta resolução, um componente mecânico com um codificador linear para medir deslocamentos verticais com elevada precisão (resolução de 0,001 cm) e um monitor colorido de alta resolução para captura de imagens. Os componentes do Sistema de Medição de Nível são apresentados na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Sistema de Medição de Nível: (a) câmera colorida de alta resolução direcionada para a célula PVT e (b) monitor colorido com o medidor de altura.

Fonte: Atolini (2008).

Além do controle de altura manual, através do componente mecânico, há também a possibilidade de acoplar esse dispositivo à interface de controle do Sistema de Aquisição de Dados PVT, no computador. No modo de controle manual da altura, é importante que o operador realize todas as medições com o mesmo ângulo de visão a fim de evitar erro de paralaxe.

Com base nesses dois trabalhos, é possível afirmar que o equipamento utilizado neste trabalho está no rol dos equipamentos mais sofisticados e precisos para medição de equilíbrio de fases a alta pressão já que, além de possuir a célula fabricada em vidro *pyrex*, permite a operação em modo analítico, sintético, estático ou dinâmico.

### 3.1.2. Procedimento Experimental

Para um sistema gás-líquido, primeiramente faz-se a admissão do líquido na célula. A bomba hidráulica pressuriza a garrafa de líquido e, ao abrir-se a conexão entre a garrafa e a célula, o líquido é deslocado para o interior da célula. Ressalte-se que, para realizar tanto a admissão de líquido ou de gás, as linhas pelas quais os fluidos irão escoar devem estar devidamente limpas e evacuadas (4 horas de aplicação de vácuo) para que se garanta que a amostra a ser admitida na célula esteja isenta de contaminações. Ao entrar na célula, o líquido empurra o pistão, pressionando o fluido hidráulico acima dele. O controle de volume de líquido admitido na célula pode ser realizado de duas maneiras: por monitoramento do volume de fluido

hidráulico deslocado pela bomba e pela conversão da altura da parte superior do pistão em volume (conhecendo-se o fator de conversão da célula). As duas formas de medição resultam em valores satisfatoriamente próximos.

Trocando-se a garrafa de líquido pela garrafa de gás, procede-se à admissão desse último fluido. A admissão é realizada da mesma forma que a do líquido, porém, o controle de volume admitido na célula apenas pode ser realizado pelo acompanhamento do volume de fluido hidráulico deslocado pela bomba, uma vez que, ao entrar em contato com o líquido, o gás pode, a depender da pressão na célula, solubilizar-se parcialmente no líquido, tornando imprecisa a medida de volume admitido através do volume total do sistema (leitura da altura da parte superior do pistão). Assim que os dois fluidos, líquido e gás, são carregados na célula, regula-se a temperatura da câmara climática para a temperatura desejada de trabalho. Com a temperatura estabilizada, procede-se à realização da Expansão a Composição Constante. Quando se deseja admitir mais gás na célula, é realizado o procedimento de Enriquecimento de Gás. Esses dois procedimentos são detalhados a seguir.

#### *3.1.2.1. Expansão a Composição Constante*

A Expansão a Composição Constante (ou *Constant Composition Expansion*, em inglês) tem como finalidade direta o levantamento da pressão de saturação da mistura. Todavia, considerando a possibilidade de visualização da amostra e da medição de volume de fases dentro da célula, através deste procedimento pode-se medir outras propriedades de interesse (a exemplo da densidade do sistema e do fator de formação de volume de óleo).

O procedimento, em linhas gerais, avalia o comportamento do volume do sistema quando sujeito à variação de pressão, sob temperatura e composição constantes (daí o nome do procedimento). A temperatura é mantida constante pela câmara climática e a composição não se altera já que não há saída nem entrada de fluidos na célula.

Inicialmente, o sistema é pressurizado até que o gás se solubilize totalmente no líquido e haja somente uma fase (líquida) na célula. Essa pressurização é realizada sob agitação constante para que seja garantida a homogeneidade do sistema. Com o sistema monofásico e a pressão estabilizada, faz-se a leitura da altura da parte superior do pistão. A conversão desse valor de altura para o valor do volume do sistema é realizada de acordo com o apontado por Atolini (2008):

$$V_M = [(H - H_{pistão}) * f_{célula}] - V_{morto} \quad (3.1)$$

onde:  $V_M$  = volume da mistura;

$H$  = altura da parte superior do pistão;

$H_{pistão}$  = altura do pistão (= 2,918 cm);

$f_{célula}$  = fator de conversão de altura para volume (= 7,925 cm<sup>3</sup>/cm);

$V_{morto}$  = volume ocupado pelo agitador magnético (= 0,5 cm<sup>3</sup>).

Calculado o volume da mistura, a pressão do sistema é reduzida (geralmente em 500 psi) e aguarda-se a estabilização; com a pressão estabilizada, um novo valor de volume é calculado, já que a redução de pressão provoca um deslocamento ascendente do pistão (e, conseqüentemente, aumento no volume).

O ensaio prossegue, sempre sob agitação, nessa sequência de despressurização e cálculo do volume correspondente até que uma bolha seja observada no sistema. Se o surgimento dessa bolha foi causado por um gradiente localizado de pressão, a bolha será instável e rapidamente se dissolverá na fase líquida. Contudo, se a bolha permanecer estável por mais de 10 minutos, pode-se considerar que o ponto de saturação foi atingido. Para uma maior precisão na medição, recomenda-se pressurizar o sistema e recomeçar o ensaio do ponto de maior pressão. Tendo em vista que, desta segunda vez, conhece-se um valor próximo à pressão de saturação, há a possibilidade de refinar o passo de redução de pressão e acompanhar o surgimento da menor bolha possível.

A partir deste ponto de surgimento da primeira bolha, o sistema encontra-se bifásico, com a existência de uma fase líquida, uma fase gasosa e uma interface separando-as. A partir disso, o ensaio segue com o procedimento de despressurização, mas agora são calculados dois volumes diferentes: o volume da fase gasosa e o volume da fase líquida, a saber:

$$V_L = (H_{inter} * f_{célula}) - V_{morto} \quad (3.2)$$

$$V_L = V_M - V_G \quad (3.3)$$

onde:  $V_L$  = volume da fase líquida;

$V_G$  = volume da fase gasosa;

$H_{inter}$  = altura da interface gás-líquido.

A Figura 3.6 apresenta um esquema da janela de visualização da célula durante o procedimento de Expansão a Composição Constante.

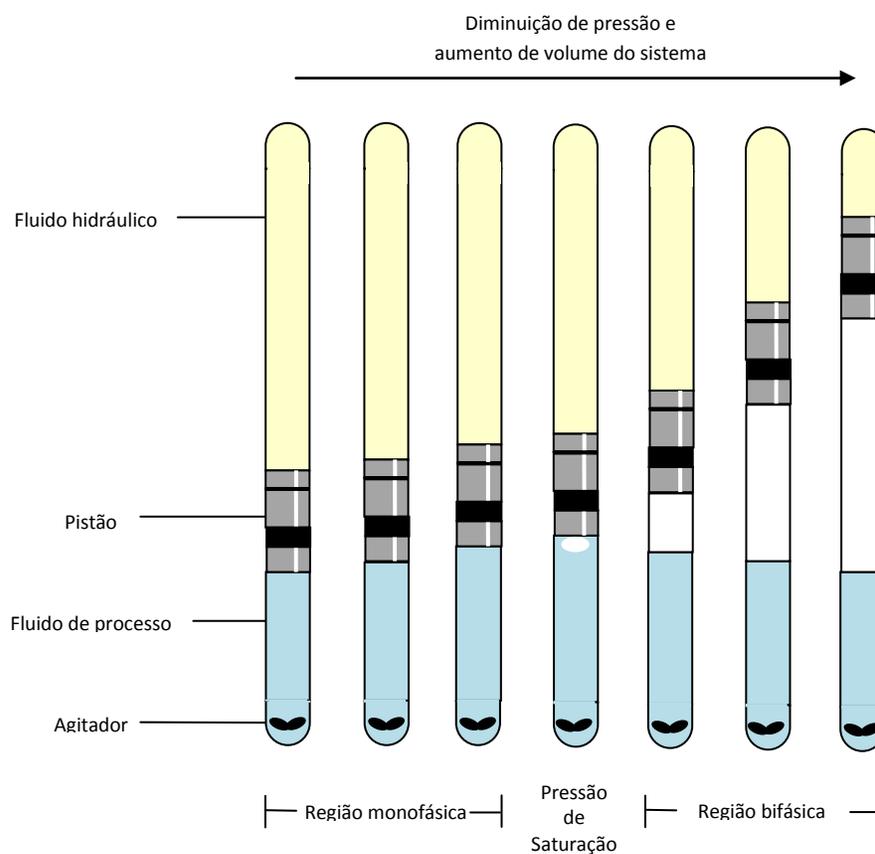


Figura 3.6 - Esquema da visualização da célula no procedimento de Expansão a Composição Constante - adaptado de Atolini (2008).

O procedimento detalhado acima realiza a identificação visual da pressão de saturação, uma vez que o momento de surgimento da bolha é observado pelo sistema de captura de imagens. Todavia, essa identificação não é tão precisa uma vez que está sujeita à acuidade visual do operador em identificar o surgimento da menor bolha possível. Logo, a identificação do ponto de bolha também é realizada através do método gráfico, que se baseia na diferença de comportamento entre as regiões monofásica e bifásica.

Uma vez que, na região bifásica, há gás livre, a compressibilidade (volume a ser deslocado para uma certa variação de pressão) global do sistema é substancialmente mais elevada do que quando o sistema apresenta apenas uma fase, com o gás solubilizado no líquido. Construindo um gráfico Pressão *versus* Volume, como mostrado na Figura 3.7, é possível notar duas regiões notoriamente distintas (para a mistura 20% molar de dióxido de carbono em n-parafina pura).

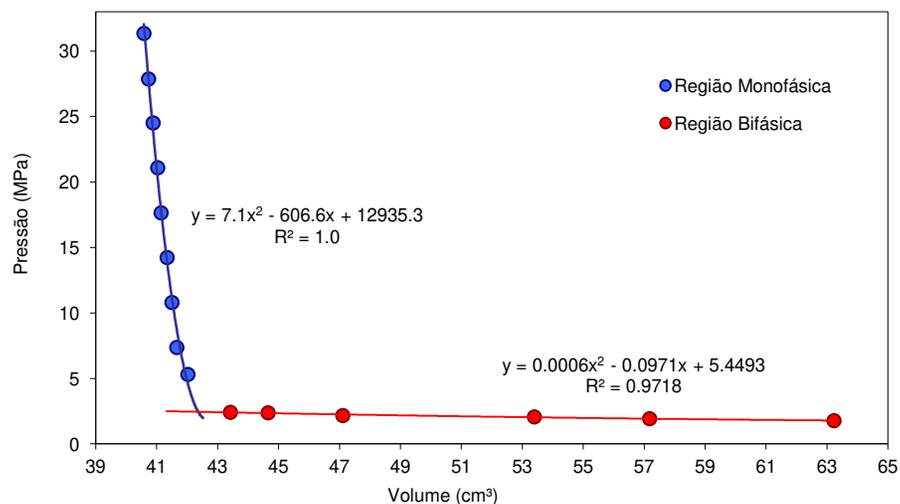


Figura 3.7 - Obtenção da pressão de saturação pelo método gráfico.

As duas regiões de comportamentos distintos na figura acima representam as regiões monofásica e bifásica, como se pode perceber. Na região monofásica, há somente líquido no sistema e, por isso, sua compressibilidade é bastante reduzida (necessitando de uma alta variação de pressão para provocar uma pequena variação de volume). Já na região bifásica, devido à existência de gás livre, a compressibilidade do sistema é elevada, bastando uma pequena variação na pressão para promover grande variação no volume do sistema. Tendo em vista que a pressão de saturação é, justamente, a transição entre essas duas regiões distintas, a identificação desse ponto de saturação é realizada calculando-se a ordenada do ponto de intersecção das duas curvas. No caso da Figura 3.3, a pressão de saturação foi calculada como sendo 2,46 MPa. Neste trabalho, a estimativa da pressão de saturação foi realizada pelos dois métodos e os desvios entre eles nunca ultrapassaram 0,5%.

Além de possibilitar a medida da pressão de saturação da mistura, pelo método gráfico também é possível analisar a proximidade do sistema em relação ao seu ponto crítico. Para uma temperatura constante, quanto mais próxima da condição crítica a mistura estiver, maior será a

proximidade do comportamento das curvas que representam a região monofásica e a região bifásica, como apontado pela Figura 3.8.

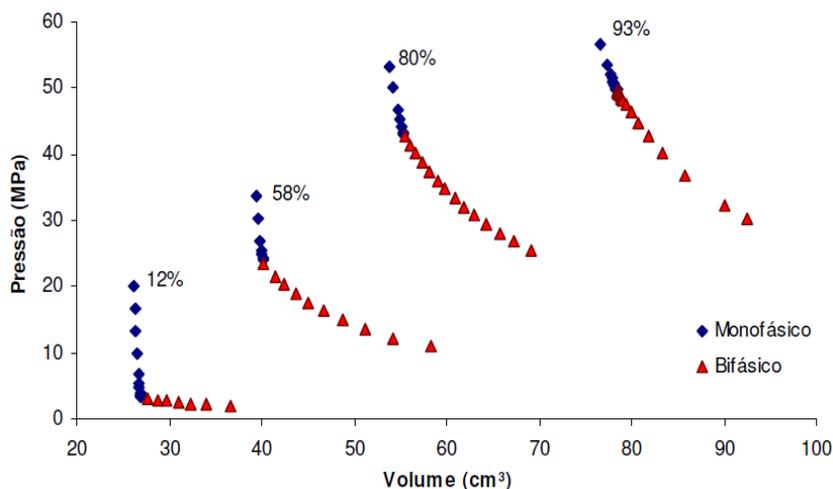


Figura 3.8 - Gráfico de pressão *versus* volume para diferentes frações de metano, a 90°C.

Fonte: Atolini (2008)

No trabalho realizado por Atolini (2008), como visualizado na figura acima, percebeu-se que o aumento da fração molar de metano na mistura provoca uma maior aproximação da região crítica. Próximo a essa região, as duas fases apresentam comportamento semelhante, o que justifica a similaridade no comportamento das curvas. Desta forma, ficam patentes as duas lacunas nos métodos de identificação do ponto de bolha: o método visual está sujeito à acuidade visual do operador e o método gráfico não se comporta bem quando o sistema está próximo da região supercrítica. Neste trabalho, como os dois métodos foram utilizados, as medidas apresentam elevada confiabilidade já que a lacuna de um método é preenchida pelo outro.

### 3.1.2.2. Enriquecimento de gás

Este procedimento é requerido sempre que sistemas com diferentes composições de gás devem ser analisados. O Enriquecimento de Gás é o processo pelo qual se admite mais gás na célula, além daquele que já está confinado. Sua realização é dada da mesma maneira que a admissão de gás detalhada na seção anterior. Se este for o caso, torna-se mais eficiente e rápido iniciar os ensaios com o sistema com a menor composição em gás e, sequencialmente, ir enriquecendo com gás o interior da célula. O Enriquecimento de Gás permite que o gás seja

admitido na célula sem que os fluidos aí existentes tenham de ser descarregados, o que economiza tempo e torna a logística dos ensaios mais eficiente. Saliente-se que tempo é um fator primordial na realização de testes PVT a altas pressões uma vez que essas condições, aliadas à alta temperatura e ambientes químicos agressivos, tendem a danificar os equipamentos e prejudicar as vedações; uma vedação danificada pode resultar em vazamento de fluidos e interrupção dos ensaios.

### 3.2. Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica, através da predição do equilíbrio de fases de uma mistura, constitui-se, dentre outras aplicações, em uma ferramenta muito útil na programação e realização de ensaios experimentais. O critério para que um sistema esteja em equilíbrio líquido-vapor, seja ele de qualquer composição, é expresso pela igualdade de fugacidades (critério de isofugacidade) de seus componentes, como segue:

$$f_L^i = f_V^i \quad (3.4)$$

Decerto, a igualdade expressa pela Equação 3.4 há de ser interpretada com uma certa tolerância; a quantificação desta definirá a precisão do cálculo das propriedades no equilíbrio. Neste trabalho, escolheu-se a abordagem *phi-phi* em ambas as fases. Assim, a fugacidade do componente é representada por sua pressão parcial, ajustada por um fator de correção, denominado de coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ):

$$\phi_L^i x_i P = \phi_V^i y_i P \quad (3.5)$$

A expressão para o coeficiente de fugacidade depende da equação de estado que está sendo utilizada para modelar o sistema. Como nesse trabalho foi utilizada a equação de Peng-Robinson, os coeficientes de fugacidade para as fases líquida e vapor são expressos como segue:

$$\ln \phi_L^i = (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[ \frac{Z^L + (1 + \sqrt{2})B}{Z^L - (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (3.6)$$

$$\ln \phi_V^i = (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[ \frac{Z^V + (1 + \sqrt{2})B}{Z^V - (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (3.7)$$

onde os parâmetros  $A$  e  $B$  são dependentes dos parâmetros  $a_m$  e  $b_m$ :

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (3.8)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (3.9)$$

O cálculo dos parâmetros  $a_m$  e  $b_m$  depende da regra de mistura empregada. Para este trabalho, a Regra de Mistura Clássica foi utilizada, logo:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.10)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.11)$$

onde o  $k_{ij}$  é chamado de parâmetro de interação. Este parâmetro pode ser ajustado a partir de dados experimentais ou calculado através de expressões matemáticas apropriadas; especificamente para sistemas contendo CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, tais expressões estão disponíveis no trabalho realizado por Vitu *et al.* (2008).

O levantamento do equilíbrio de fases do sistema proposto neste trabalho é realizado pelo cálculo da pressão de bolha (ou pressão de saturação) da mistura. Dessa forma, o problema consiste em, partindo-se da temperatura e composição na fase líquida do sistema, encontrar um valor de pressão e a composição na fase vapor que satisfaçam a Equação (3.5). Bezerra *et. al.* (2006) apresenta um fluxograma pra cálculo de pressão de bolha em sistemas multicomponentes:

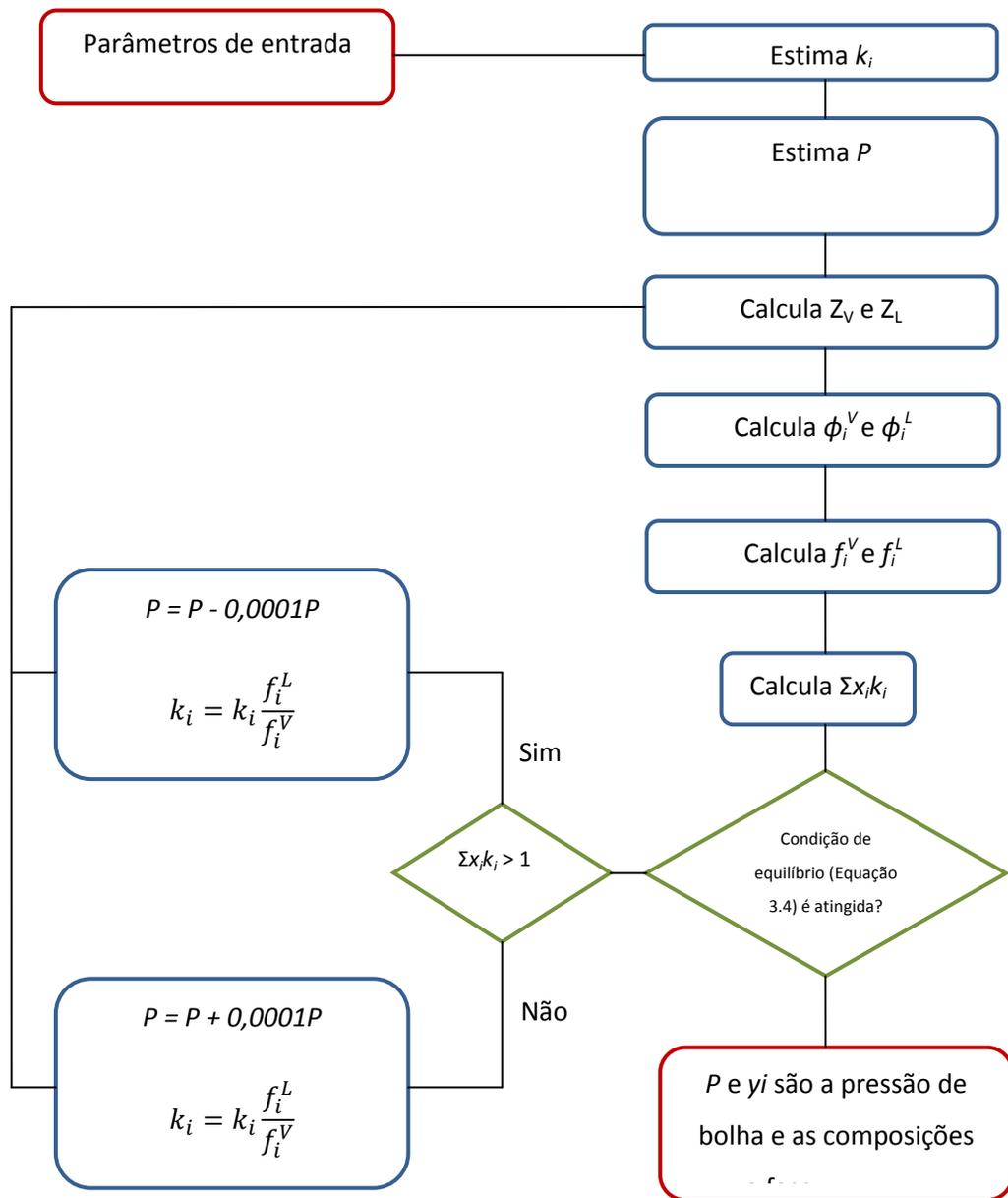


Figura 3.9 - Diagrama de blocos para o cálculo da pressão de bolha em misturas multicomponentes - adaptado de Bezerra *et. al.* (2006).

De uma forma geral, todos os programas para cálculo de pressão de bolha, a uma temperatura constante, seguem o diagrama apresentado na Figura 3.9. Algumas diferenças podem

ser observadas no critério de convergência ou na correção para o processo iterativo. Ainda na Figura 3.9, o parâmetro  $k_i$  é denominado coeficiente de partição do componente e representa a distribuição do componente entre as fases líquida e vapor, sendo expresso por:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.12)$$

Assim, para coeficientes de partição altos, o componente está preferencialmente distribuído na fase vapor e, contrariamente, quando esse valor é baixo, o componente se encontra preferencialmente na fase líquida.

Os cálculos da pressão de saturação, expressos pelas equações apresentadas nesta seção e pelo diagrama de blocos da Figura 3.9 dos sistemas estudados neste trabalho foram executados pelo aplicativo comercial *Winprop* (2011). Este aplicativo é uma ferramenta essencial para engenheiros de reservatórios e profissionais que trabalhem com caracterização e comportamento de fases de fluidos na indústria do petróleo. Além de simular a pressão de saturação de sistemas multicomponentes, o *Winprop* é capaz de realizar ajuste de equações a partir de dados de laboratório, realizar estudos de miscibilidade e predição de deposição de asfaltenos.



## **4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Esta seção está dividida em três partes principais. A primeira diz respeito ao sistema CO<sub>2</sub>+n-parafina; abrangendo os resultados experimentais, a previsão computacional da pressão de saturação do sistema e a comparação com os sistemas contendo metano como gás. Como um fluido de perfuração à base de óleo geralmente é composto por uma emulsão, a segunda parte desta seção contém os resultados experimentais para o sistema CO<sub>2</sub>+emulsão e a comparação com o sistema contendo metano como gás. O detalhamento do cálculo das propriedades a serem apresentadas está disponível no Apêndice A. A terceira seção apresenta a comparação entre as propriedades para os sistemas com n-parafina e com emulsão.

### **4.1. Misturas CO<sub>2</sub> + N-parafina**

Conforme discutido na seção de revisão bibliográfica, alguns trabalhos procuraram investigar a interação entre o dióxido de carbono e alguns líquidos. Entretanto, tais trabalhos não se preocuparam em aliar o estudo do equilíbrio de fases ao levantamento de propriedades importantes para a operação de perfuração (como a razão de solubilidade do gás e os fatores de formação de volume), além de, na maioria das vezes, não serem voltados a fluidos de perfuração à base de óleo. O presente trabalho pretende preencher essa lacuna e comparar as propriedades obtidas com o dióxido de carbono com aquelas obtidas para as misturas contendo metano.

Para as misturas estudadas nesta seção, o dióxido de carbono foi utilizado como gás e a n-parafina como líquido. Este último fluido é uma mistura de hidrocarbonetos saturados, predominantemente lineares.

Foram realizados ensaios com composições em CO<sub>2</sub> de 10, 20, 30, 40 e 50% em base molar e às temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C, perfazendo um total de 25 ensaios para esse sistema. O aumento paulatino da composição em CO<sub>2</sub> foi realizado pelo procedimento de Enriquecimento de Gás e a obtenção das propriedades do sistema foi realizada pela procedimento de Expansão a Composição Constante. Os testes foram realizados partindo-se do menor valor de composição e temperatura e aumentando o valor destes parâmetros sequencialmente, com prioridade para a varredura dos valores de temperatura. A organização dos ensaios está disposta na Figura 4.1.

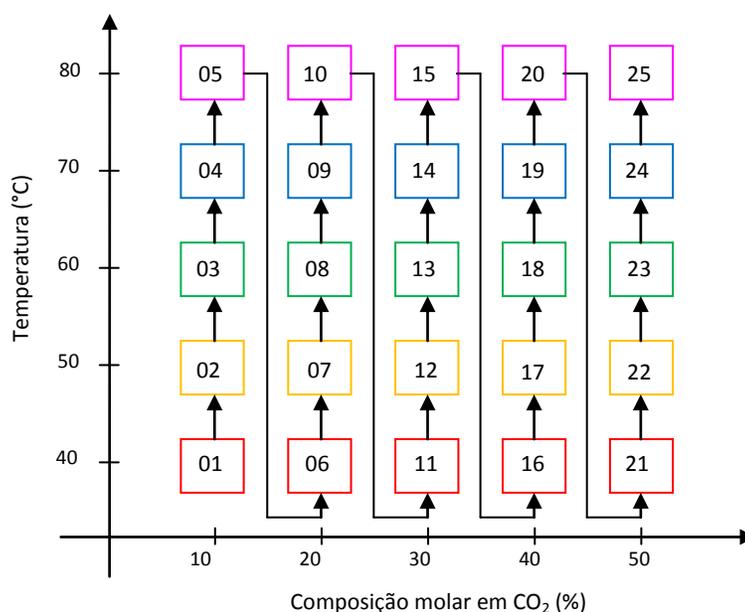


Figura 4.1 - Organização dos ensaios.

#### 4.1.1. Pressão de Saturação

Com o intuito de se obter uma estimativa teórica da pressão de saturação do sistema, o simulador comercial *Winprop 2011* foi utilizado. Para isto, a n-parafina foi considerada como sendo um pseudocomponente com características iguais às do tetradecano linear (C14). Os parâmetros termodinâmicos - parâmetro de interação e parâmetros de mistura - são calculados automaticamente pelo software de acordo com a equação de estado arbitrada para representar o sistema.

Nesta simulação, como já esclarecido anteriormente, a equação de Peng-Robinson foi escolhida para representar o sistema. Os envelopes de fase gerados na simulação encontram-se na Figura 4.2.

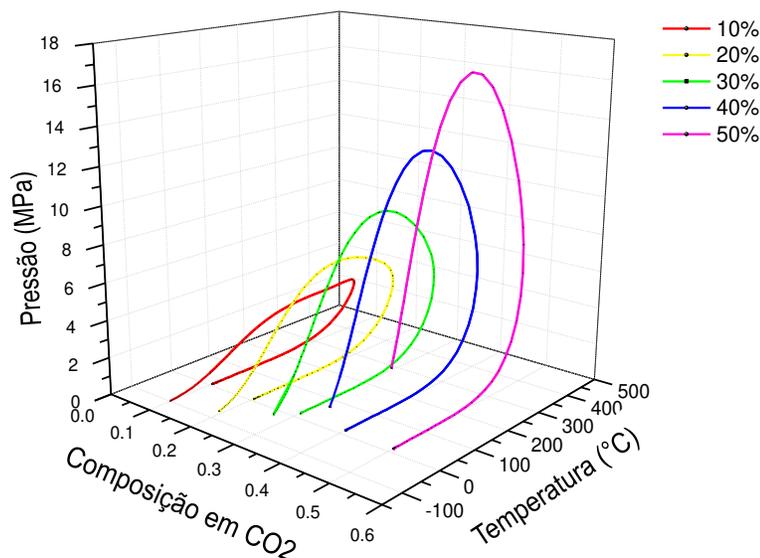


Figura 4.2 - Envelopes de fases para as composições de CO<sub>2</sub> em n-parafina estudadas.

Os pontos acima dos envelopes indicam a região líquida, os pontos situados dentro dos envelopes representam a existência do sistema gás-líquido e os pontos abaixo dos envelopes são característicos de um sistema gasoso. Para estes últimos, a temperaturas de até 200°C, é necessário que a pressão seja extremamente reduzida, próximo à situação de vácuo. Como esperado, o aumento da temperatura, atrelado ao seu inerente aumento da energia das moléculas, provoca um aumento na pressão de saturação do sistema. Assim, quanto maior for a temperatura, maior será o valor de pressão a ser fornecido ao sistema para que se garanta que ele permaneça líquido e monofásico.

A Figura 4.3 mostra a comparação entre os pontos experimentais e a simulação teórica, além de apresentar os pontos críticos para as cinco frações em CO<sub>2</sub> estudadas. A Tabela 4.1 apresenta a média dos desvios para cada composição em dióxido de carbono.

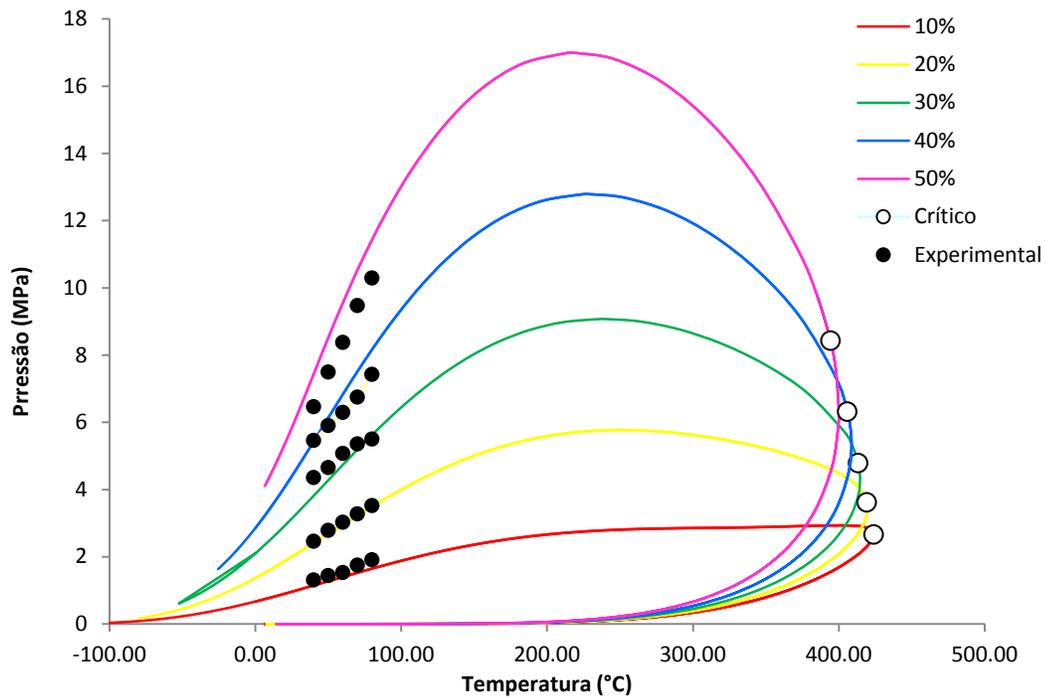


Figura 4.3 - Comparação entre os valores simulados e experimentais para o sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Tabela 4.1 - Desvios absolutos dos valores simulados em relação aos experimentais.

Fração em CO <sub>2</sub>	Média dos desvios
10%	11,46%
20%	2,46%
30%	5,05%
40%	5,46%
50%	16,07%

Os pontos experimentais mostrados na Figura 4.3 apresentam, em geral, boa concordância com os valores simulados, o que é ratificado pelos desvios na Tabela 4.1. Na Figura 4.3, são apresentados os pontos críticos para cada fração em CO<sub>2</sub>: os pontos do envelope de fases à esquerda do ponto crítico representam a linha dos pontos de bolha (linha que divide a região líquida da região bifásica gás-líquido) e os pontos à direita do ponto crítico representam a linha dos pontos de orvalho (que divide a região bifásica da região gasosa). Ainda na comparação entre as curvas simuladas e os pontos experimentais, percebe-se que, para frações acima de 30%, a

simulação teórica superestima a pressão de bolha da mistura. Essa superestimação para valores mais altos de fração de gás também foi observada por Atolini (2008).

Do ponto de vista dos ensaios experimentais, só foi possível a observação do pontos de bolha da misturas, uma vez que para se observar os pontos de orvalho ou seria necessária uma temperatura muito alta (fora do limite de operação do equipamento) ou uma pressão acentuadamente baixa, bem abaixo da pressão atmosférica (impraticável operacionalmente). Como apontado anteriormente, a proximidade do ponto de bolha é detectada pelo aumento progressivo do volume do sistema com relação à diminuição de pressão. A primeira bolha formada também pode ser observada visualmente, bem como a nítida separação de fases para a região bifásica, conforme demonstra a Figura 4.4, para diferentes níveis de altura de visualização.

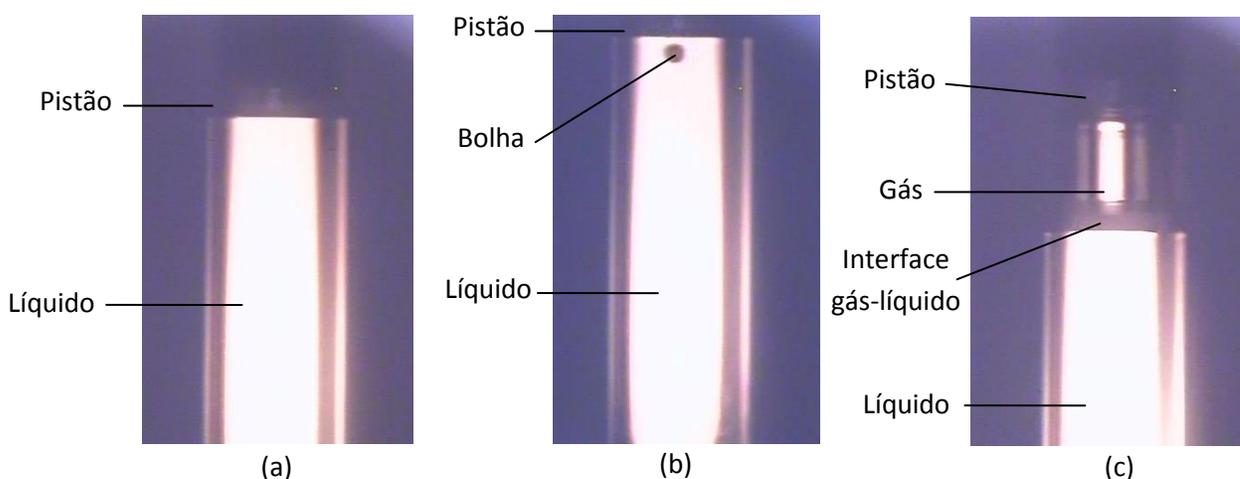


Figura 4.4 - Visualização dos sistemas: (a) região monofásica, (b) formação da primeira bolha e (c) região bifásica.

#### 4.1.2. Densidade

A Figura 4.5 apresenta a densidade do sistema, na pressão de saturação, para as temperaturas estudadas. Pela figura, percebe-se que a densidade do sistema saturado decresce com o aumento de temperatura, o que é ocasionado pela expansão do sistema em função do aumento na energia de das moléculas; já que a massa do sistema é constante por não haver acréscimo/retirada de matéria. Para uma mesma temperatura, a densidade do sistema saturado diminui com o aumento de pressão. Neste caso, o aumento da pressão, por se tratar da condição

de saturação, significa aumento de dióxido de carbono no sistema; sendo esse componente o mais leve da mistura, o aumento na sua fração significa redução na densidade.

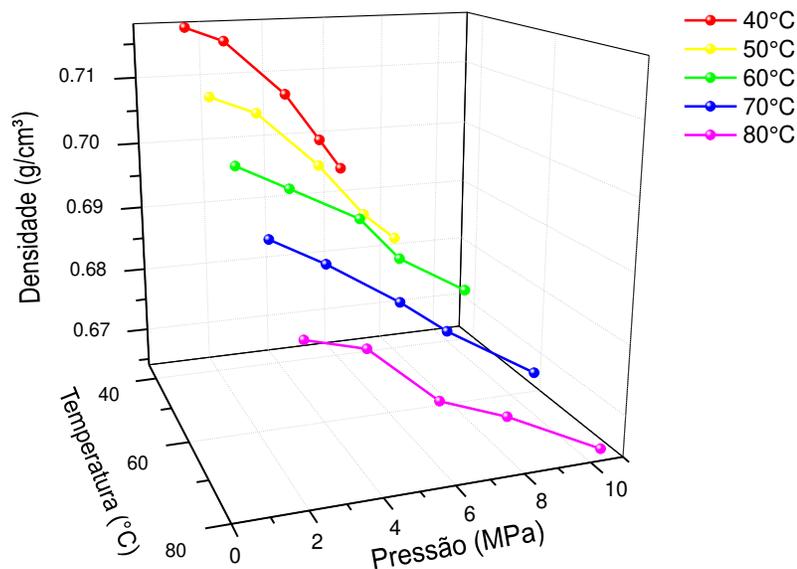


Figura 4.5 - Comportamento da densidade do sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina para condições de saturação.

Quanto à condição de subsaturação, a Figura 4.6 mostra os resultados para a densidade do sistema a 50°C; para as outras temperaturas os resultados foram similares. Para uma mesma fração molar de dióxido de carbono, na região de subsaturação, a densidade cresce com o aumento da pressão do sistema, uma vez que a quantidade de matéria é constante (leia-se massa constante) e o volume do sistema diminui devido à pressurização. Ainda, com o aumento da fração de CO<sub>2</sub>, uma vez que há o aumento da fração do componente mais leve na mistura, a densidade do sistema diminui; fato também observado na região de saturação. Note-se que, para a região de subsaturação, é possível levantar os dados de densidade para uma faixa muito ampla de pressões. Essa extensão do intervalo de pressões é muito importante, já que os valores de pressão aos quais o fluido de perfuração é submetido não são baixos.

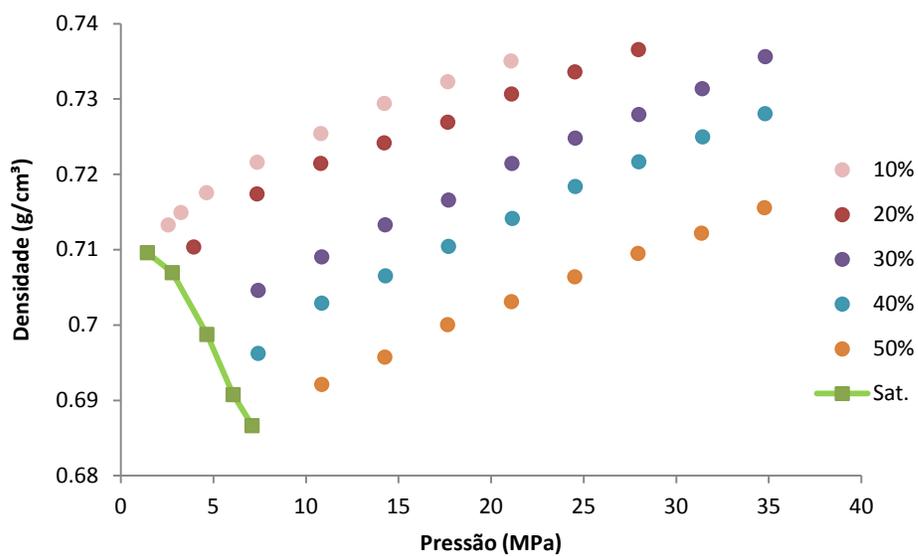


Figura 4.6 - Comportamento da densidade do sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina para condições de subsaturação a 50°C.

A Figura 4.7 apresenta a comparação, para a região de saturação, entre a densidade do sistema com o dióxido de carbono (dados deste trabalho) e com o metano. Neste último caso, foram utilizadas as correlações apresentadas por Atolini (2008).

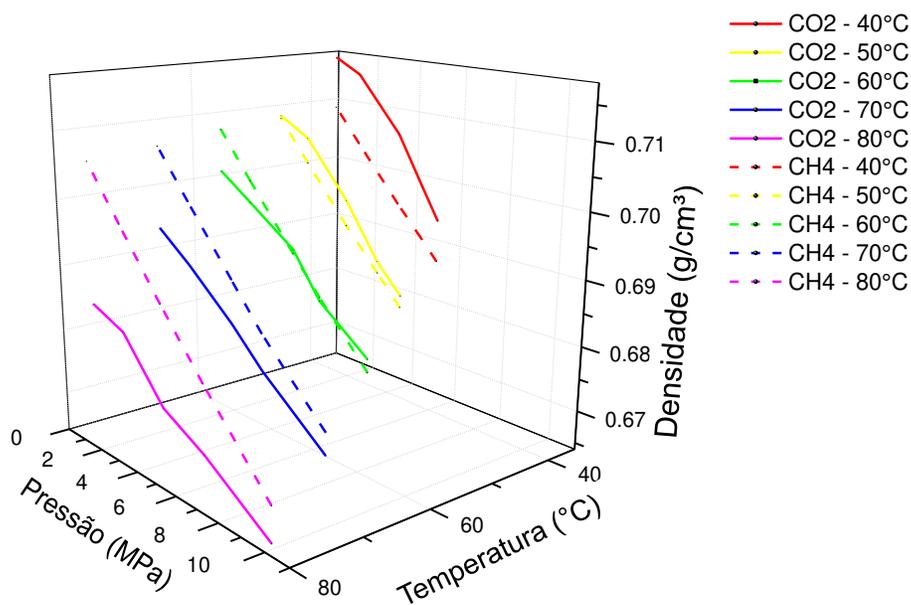


Figura 4.7 - Comparação da densidade em n-parafina para dióxido de carbono e metano.

Pela Figura 4.7, percebe-se que há uma inversão na relação entre as densidades para os dois sistemas. Na menor temperatura, 40°C, o sistema com o dióxido de carbono apresenta maior densidade que aquele contendo metano, entretanto, à medida que a temperatura aumenta, este último sistema torna-se mais denso que o primeiro. Desta constatação, observa-se, novamente, a importância de se estudar a solubilização do CO<sub>2</sub> em fluidos à base de óleo: pelos dados levantados, para temperaturas acima de 60°C, o solubilização do CO<sub>2</sub> forma uma fase líquida com menor densidade, o que aliviaria o peso da coluna hidrostática de fluido no poço e, por consequência, diminuiria o valor da pressão hidrostática no fundo do poço, que deve ser compensada pelo aumento no peso da lama. Logo, desconsiderar a fração de CO<sub>2</sub> no gás durante as simulações de *kick* significa desconsiderar essa diminuição de pressão no fundo do poço, o que pode levar a erros consideráveis no cálculo da densidade da lama a ser bombeada.

#### 4.1.3. Razão de solubilidade

A razão de solubilidade do dióxido de carbono na n-parafina está apresentada na Figura 4.8. Nela, percebe-se que a solubilidade do gás aumenta significativamente com o aumento de pressão. Esta relação direta entre razão de solubilidade e pressão, como se pode observar pela Figura 4.7, é aproximadamente linear ou com uma leve inclinação positiva.

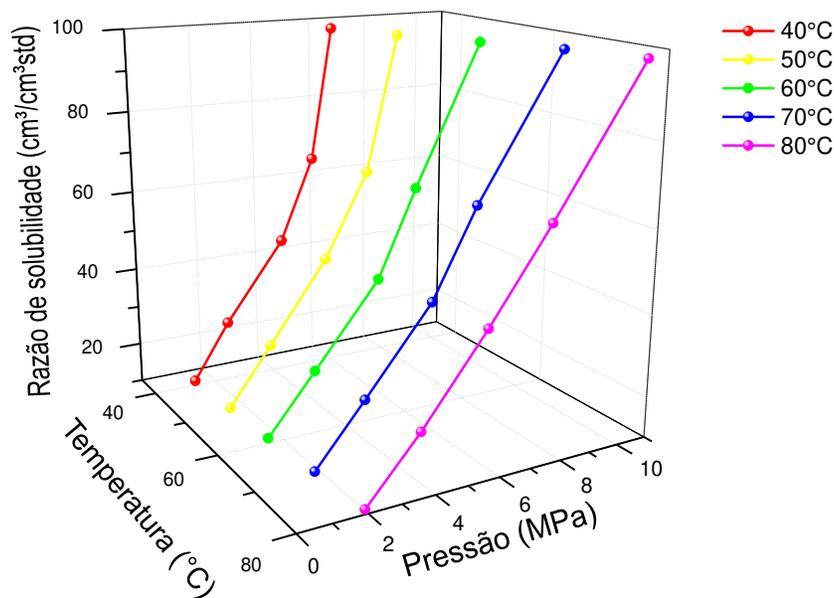


Figura 4.8 - Razão de solubilidade para o sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Pela comparação fornecida na Figura 4.9, percebe-se que o CO<sub>2</sub> é significativamente mais solúvel que o metano no sistema. Como se pode notar, ambos os gases têm sua solubilidade aumentando de acordo com o acréscimo na pressão do sistema. Entretanto o CO<sub>2</sub> possui solubilidade notoriamente maior que o metano em todas as temperaturas, sendo que a diferença entre as solubilidades dos gases aumenta com o aumento da pressão - essa diferença mostra que o CO<sub>2</sub> pode ser entre 3 e 4 vezes mais solúvel que o metano, no intervalo de pressão estudado.

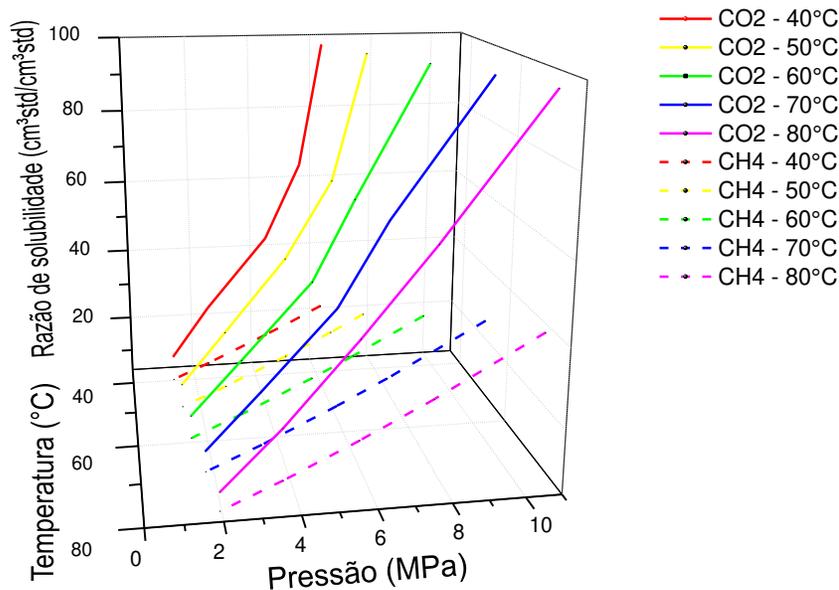


Figura 4.9 - Comparação da razão de solubilidade em n-parafina para dióxido de carbono e metano - dados para o metano obtidos através das correlações apresentadas por Atolini (2008).

#### 4.1.4. Fator de formação de volume de óleo

O comportamento do fator de formação de volume de óleo, na pressão de saturação para as temperaturas analisadas, é apresentado na Figura 4.10. O fator de formação de volume de óleo representa a redução de volume que o óleo sofrerá devido à liberação de gás ao se deslocar até a superfície. Assim, pela Figura 4.10, percebe-se que o sistema se torna mais propenso à redução de volume (maior fator de formação de volume de óleo) à medida que a pressão aumenta (acrécimo na quantidade de gás) e à medida que a temperatura cresce.

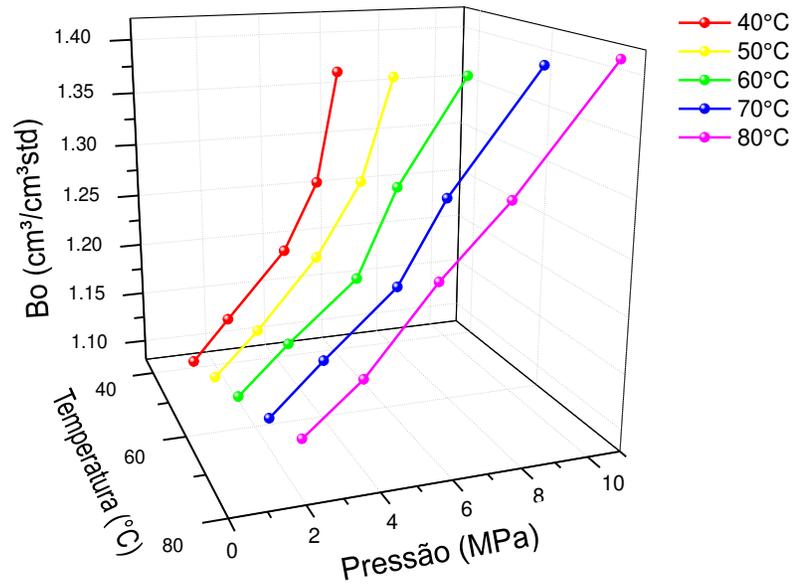


Figura 4.10 - Fator de formação de volume de óleo, na pressão de saturação, para o sistema  $\text{CO}_2$  + n-parafina.

Para as condições de subsaturação, os resultados são apresentados na Figura 4.11; é apresentado somente o conjunto de valores para a temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , mas para as outras temperaturas os resultados foram similares. O fator de formação de volume de óleo aumenta de acordo com o aumento da fração de  $\text{CO}_2$  no sistema uma vez que quanto maior a quantidade de gás dissolvido no óleo, maior será a sua redução de volume no trajeto à superfície. Quanto à pressão, o fator de formação de volume de óleo é reduzido ligeiramente com o aumento deste parâmetro, devido a compressão da fase líquida.

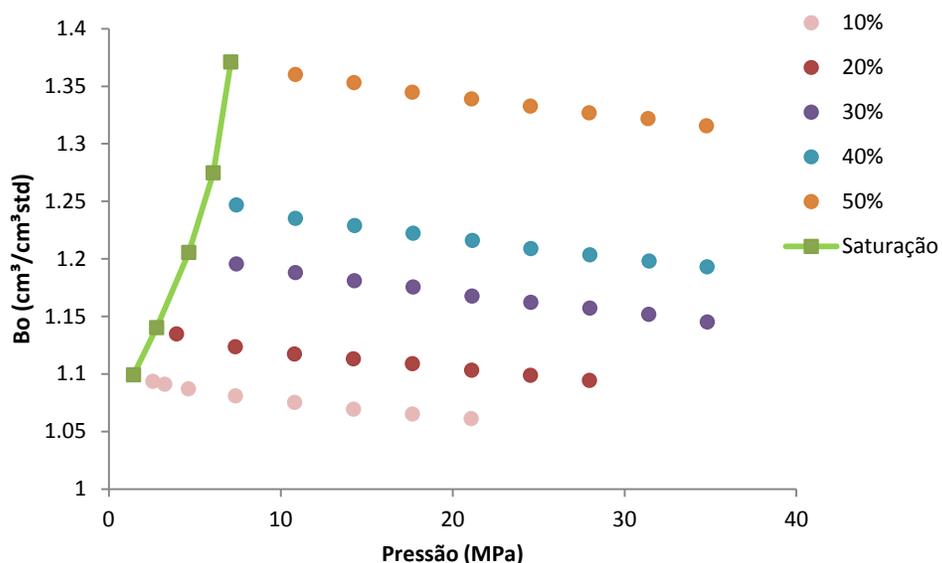


Figura 4.11 - Comportamento do fator de formação de volume de óleo para o sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina, em condições de subsaturação a 50°C.

A Figura 4.12 apresenta a comparação entre o fator de formação de volume de óleo para os sistemas contendo dióxido de carbono e metano. Nota-se que a solubilização do dióxido de carbono aumenta consideravelmente o fator de formação de volume de óleo se comparada à solubilização do metano, logo o sistema contendo CO<sub>2</sub> é mais sujeito ao encolhimento do que aquele contendo metano. Essa ampla diferença baseia-se na solubilidade apresentada anteriormente: como o CO<sub>2</sub> é bem mais solúvel que o metano, para atingir as condições de superfície, o sistema contendo CO<sub>2</sub> liberará mais gás e fará com que o volume da fase líquida seja mais reduzido. A diferença entre os fatores de formação de volume de óleo para o CO<sub>2</sub> e o metano situaram-se entre 4 e 25%, sendo maiores nos maiores valores de pressão.

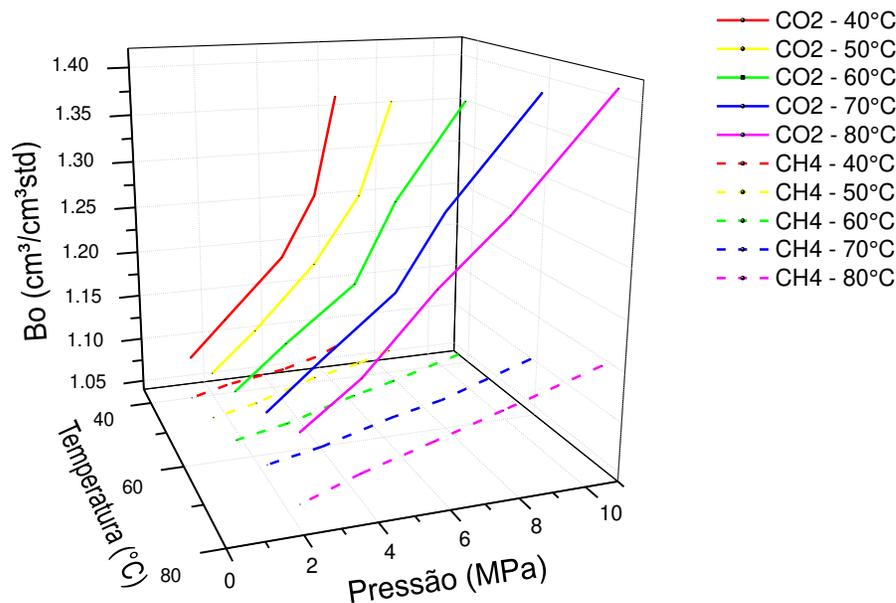


Figura 4.12 - Comparação do fator de formação de volume de óleo para dióxido de carbono e metano - dados para o metano obtidos através das correlações apresentadas por Atolini (2008).

## 4.2. Misturas CO<sub>2</sub> + Emulsão

Os fluidos de perfuração à base de óleo são, em sua grande maioria, constituídos por emulsões onde a fase contínua é o óleo (óleo cru, n-parafina, diesel, etc.), a fase dispersa é a água e há um agente emulsificante para que a formação da emulsão torne-se viável. Este tipo de emulsão é conhecida, rotineiramente, como emulsão inversa. Assim, ao se estudar o comportamento PVT do sistema CO<sub>2</sub>+Emulsão, é possível levantar dados mais realísticos em relação à situação cotidiana da perfuração de poços do que aqueles coletados para o sistema CO<sub>2</sub>+n-parafina.

Diversos aditivos são adicionados às emulsões inversas com o objetivo de melhorar algumas características do fluido de perfuração, tais como: modificadores reológicos, redutores de filtrados, adensante e inibidores de inchamento de argilas. Contudo, o trabalho realizado Monteiro *et al.* (2008) aponta para a não influência desses aditivos sobre o equilíbrio de fases do sistema. Desta forma, neste trabalho foi utilizada uma emulsão "limpa", constituída por n-parafina, salmoura e emulsificante.

A salmoura utilizada foi composta por uma mistura de água destilada e cloreto de sódio em concentração de  $31,6 \text{ g/cm}^3$ . A emulsão foi preparada num misturador *Hamilton Beach*, em velocidade máxima, em duas etapas: (1) dispersão do emulsificante na n-parafina durante 10 minutos e (2) adição da salmoura e agitação do sistema durante 50 minutos. Após o preparo, a emulsão foi imediatamente admitida na garrafa de líquido para que o processo de admissão na célula fosse realizado de acordo com o explicado na seção Metodologia. Aproximadamente  $100 \text{ cm}^3$  da emulsão foram postos em uma proveta para se acompanhar a estabilidade do sistema durante o tempo em que ela ficou em repouso na garrafa (tempo para fechar o topo da garrafa e tempo de aplicação de vácuo nas linhas de admissão). Neste tempo, a emulsão apresentou-se estável, formando apenas uma fina camada de sobrenadante (menor que  $3 \text{ cm}^3$ ).

#### 4.2.1. Pressão de Saturação

A Figura 4.13 apresenta o comportamento da pressão de saturação da emulsão em relação à composição em  $\text{CO}_2$  e à temperatura do sistema.

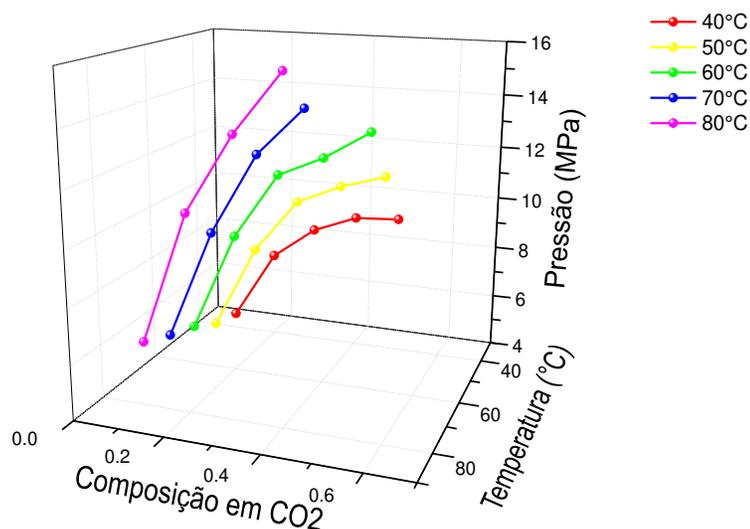


Figura 4.13 - Comportamento da pressão de saturação da emulsão.

A pressão de saturação da emulsão apresentou comportamento similar ao observado para a n-parafina pura (Figura 4.2), aumentando à medida que crescem a fração de gás e a temperatura do sistema. Se realizada uma comparação ponto a ponto, será percebido que os valores de pressão de saturação para a emulsão foram maiores que aqueles para a n-parafina pura. Entretanto, vale

salientar que, para formar a mesma composição em CO<sub>2</sub>, a quantidade de gás admitida para o sistema composto pela emulsão é diferente daquela admitida para o sistema contendo n-parafina pura. Isso ocorre porque, neste trabalho, a composição em gás é expressa em base molar e a emulsão possui maior número de mols (devido à relativamente baixa massa molecular da água) do que a n-parafina pura.

#### 4.2.2. Densidade

Os dados de densidade, na pressão de saturação, para a emulsão são apresentados na Figura 4.14. Nela, percebe-se o decaimento da densidade em relação à pressão. Este efeito também ocorre para o sistema contendo n-parafina pura e é justificado pelo fato de que, similarmente ao que acontece para a n-parafina, estes dados de densidade encontram-se na pressão de saturação, logo, o aumento da pressão significa aumento da quantidade de gás no sistema (componente mais leve) e, portanto, redução da densidade. Além disso, é possível notar que a densidade da emulsão é superior à da n-parafina pura já que a água presente é mais densa que a fase óleo.

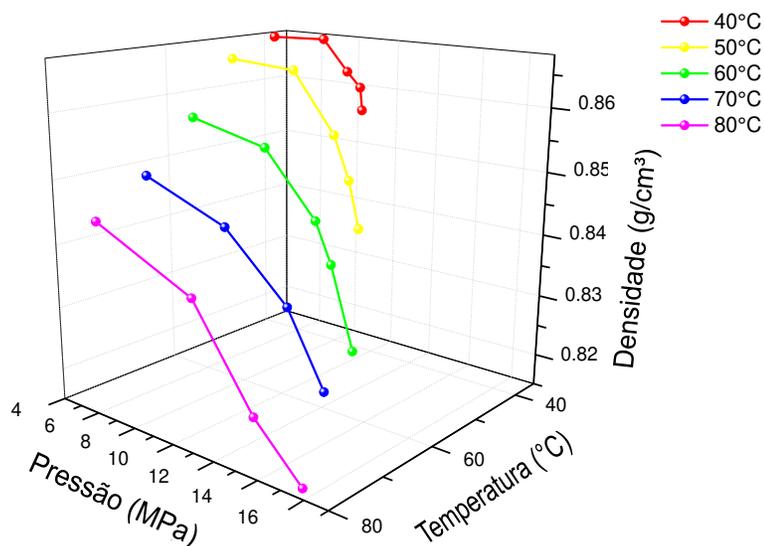


Figura 4.14 - Comportamento da densidade, na pressão de saturação, da emulsão.

A Figura 4.15 apresenta o comportamento da densidade do sistema sob condições de subsaturação. Similarmente ao que acontece com a n-parafina, a densidade decresce com o aumento da fração de gás no sistema (o que também é observado na condição de saturação) e aumenta com o aumento de pressão (diminuição do volume do sistema). Entretanto, a densidade

para as condições de subsaturação no sistema CO<sub>2</sub>+emulsão possui uma taxa de crescimento - com relação à variação de pressão - dependente da fração de gás no sistema: quanto maior este último parâmetro maior será a variação da densidade em relação ao aumento de pressão.

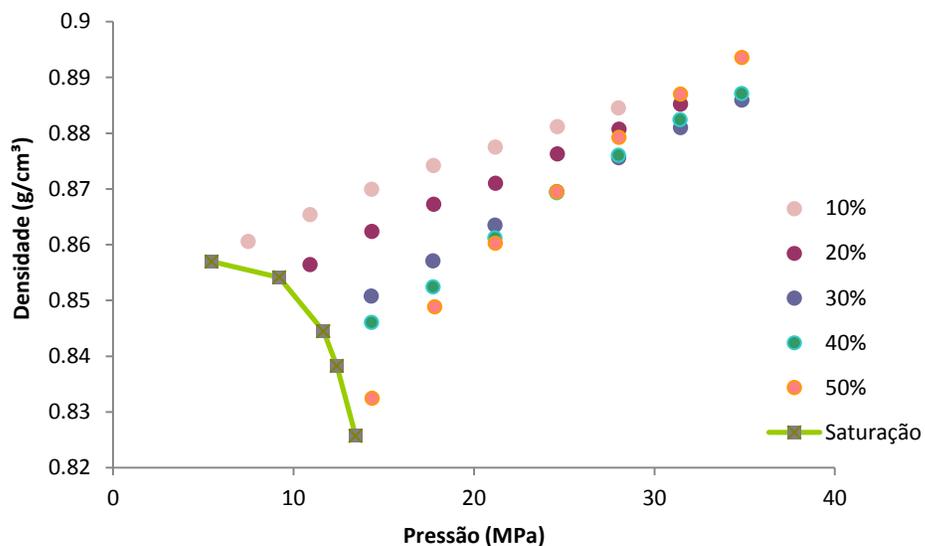


Figura 4.15 - Comportamento da densidade, na região de subsaturação, para a emulsão.

A comparação entre a densidade para a emulsão contendo CO<sub>2</sub> e metano é apresentada na Figura 4.16. Os dados para o metano foram calculados através das correlações apresentadas por Atolini (2008).

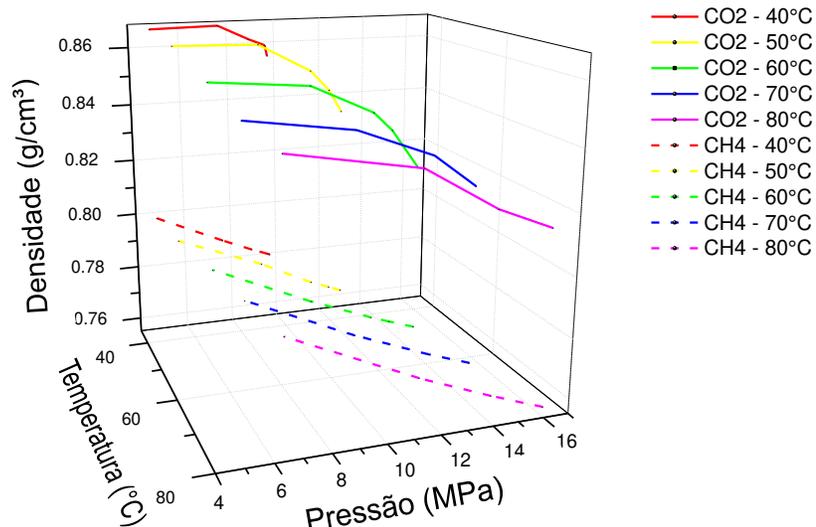


Figura 4.16 - Comparação entre a densidade da emulsão saturada contendo CO<sub>2</sub> e metano - dados para o metano obtidos através das correlações apresentadas por Atolini (2008).

É possível notar que a solubilização do CO<sub>2</sub> torna o sistema mais denso do que a solubilização do metano. Não ocorre, entretanto, a inversão deste comportamento como ocorre para a n-parafina pura. Como já salientado, possuir dados sobre essa diferença de densidade do sistema pode ser importante na definição da densidade do fluido de perfuração a ser bombeado para controlar o *kick*. A diferença entre densidades para os sistemas com os dois gases varia entre 7 e 9%, para o intervalo de pressão estudado.

#### 4.2.3. Razão de Solubilidade

A Figura 4.17 apresenta os resultados para a razão de solubilidade do CO<sub>2</sub> na emulsão. É perceptível que a solubilidade do dióxido é dependente da pressão do sistema, apresentando um ponto no qual a solubilidade aumenta vertiginosamente, assemelhando-se ao publicado por Thomas *et al.* (1982) para a solubilidade de metano em diesel. Além disso, o comportamento da razão de solubilidade na n-parafina pura mostrou-se diferente do apresentado para a emulsão: enquanto neste caso a dependência foi aproximadamente quadrática ou exponencial, naquele caso foi linear. Ademais, a solubilidade do CO<sub>2</sub> também se apresentou dependência em relação a

temperatura: quanto maior a temperatura, menos solúvel é o gás já que maior é o valor de pressão a ser fornecido para a solubilização; este comportamento é típico do fenômeno de solubilização de gases em líquidos.

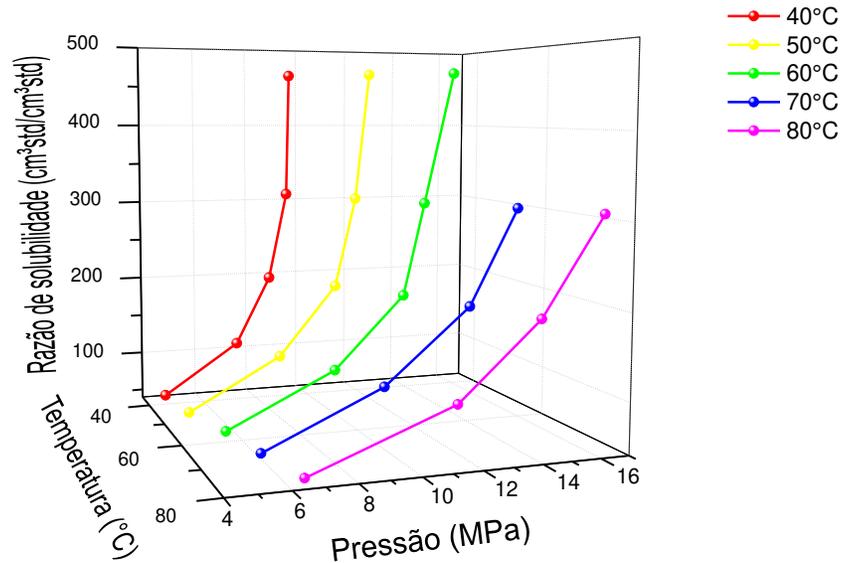


Figura 4.17 - Razão de solubilidade do CO<sub>2</sub> na emulsão.

Quando se compara a razão de solubilidade do CO<sub>2</sub> e do metano na emulsão - Figura 4.18 - percebe-se que o primeiro gás é pronunciadamente mais solúvel que o segundo. No intervalo de pressões e temperatura estudado, o dióxido de carbono é de 3 a 15 vezes mais solúvel que o metano. Essa diferença de solubilidade deve-se à diferença de solubilidade dos gases na n-parafina pura (apresentada anteriormente - Figura 4.9) e ao efeito diverso da água presente na emulsão para os dois gases. Enquanto a água não possui afinidade e, por consequência, é capaz de dissolver apenas quantidades irrisórias de metano, com o CO<sub>2</sub> esse líquido apresenta alta afinidade e ajuda a elevar sobremaneira a solubilidade do gás na emulsão.

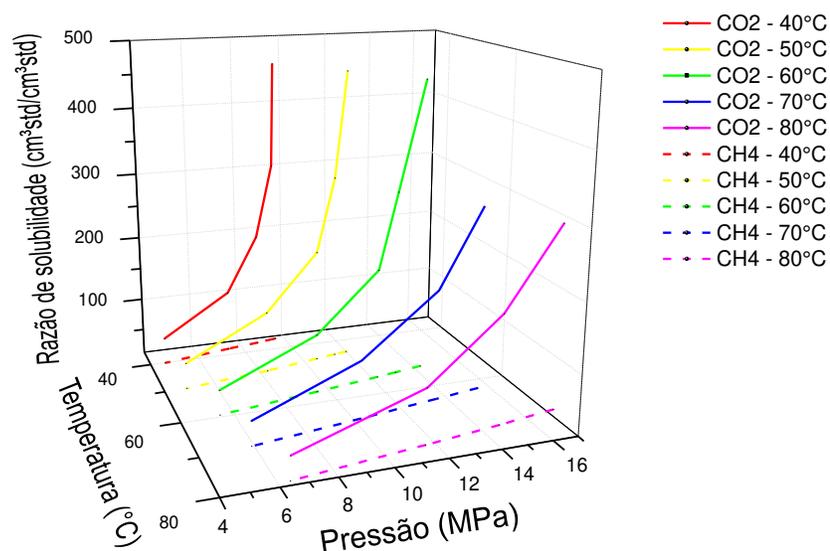


Figura 4.18 - Comparação entre a razão de solubilidade do CO<sub>2</sub> e do metano na emulsão - dados para o metano obtidos através das correlações apresentadas por Atolini (2008).

#### 4.2.4. Fator de formação de volume de óleo

Os fatores de formação de volume de óleo, na pressão de saturação, para as temperaturas e composições em CO<sub>2</sub> estudadas são apresentados na Figura 4.19. Nela, pode-se perceber que, como consequência da alta solubilidade do gás, o líquido apresenta um aumento de volume (aumento do fator de formação de volume de óleo) acentuado, sobretudo a partir do ponto em que a curva de solubilidade se torna quase vertical.

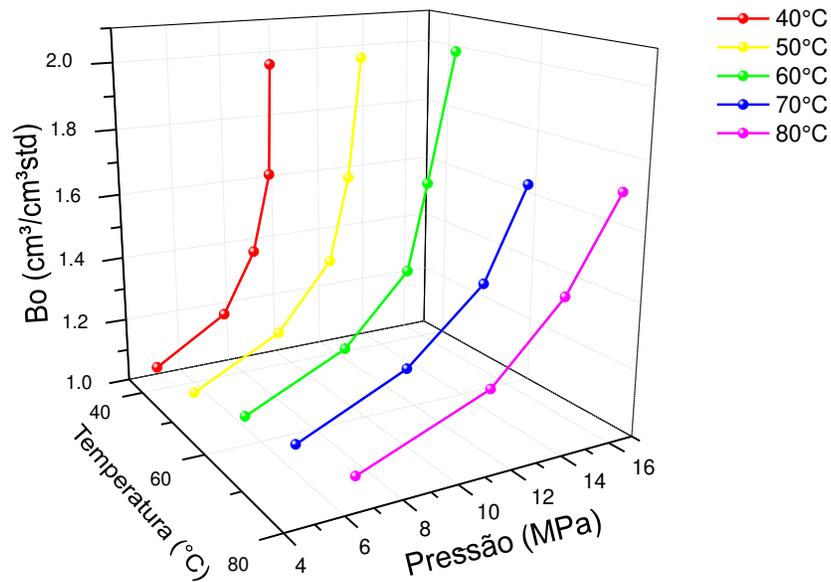


Figura 4.19 - Fator de formação de volume de óleo para o CO<sub>2</sub> na emulsão.

Analisando-se a região de subsaturação para o fator de formação de volume de óleo - Figura 4.20, percebe-se que a emulsão tem comportamento similar à n-parafina: ténue decaimento do fator de formação em relação ao aumento de pressão devido à constância da compressibilidade do líquido no intervalo considerado. Além disso, o fator de formação de volume de óleo da emulsão cresce conforme a fração de gás em solução também cresce.

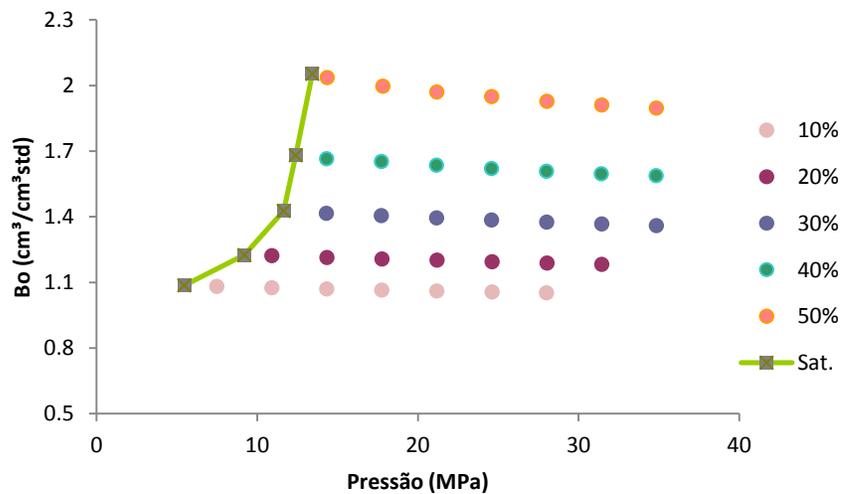


Figura 4.20 - Fator de formação de volume de óleo para o CO<sub>2</sub> na emulsão - região de subsaturação a 60°C.

Quando se compara os fatores de formação de volume de óleo para a emulsão contendo CO<sub>2</sub> e contendo metano - Figura 4.21, nota-se que a emulsão contendo CO<sub>2</sub> possui valores maiores como reflexo da alta solubilização deste gás. A diferença para os dois gases variou entre 1 e 80%, sendo maior para os maiores valores de pressão e temperatura.

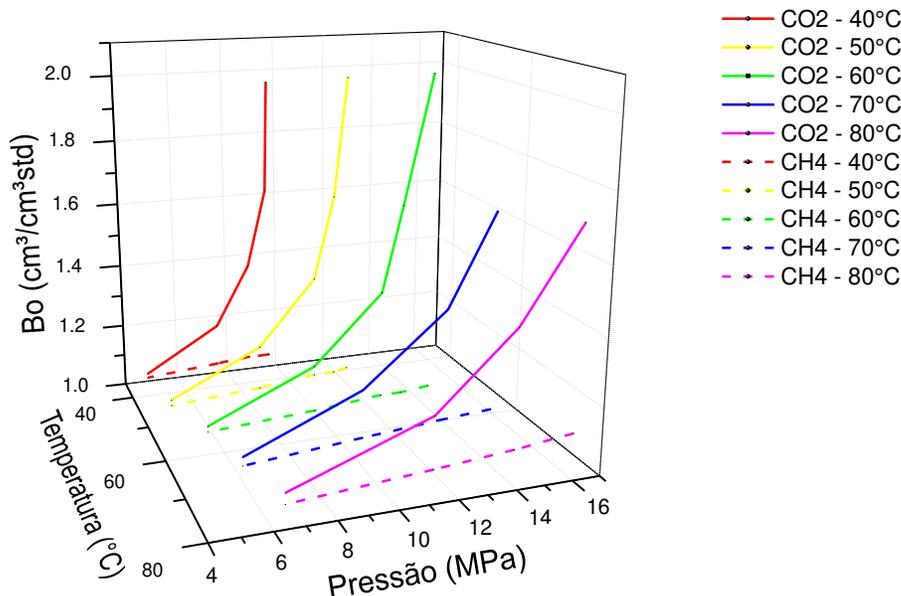


Figura 4.21 - Comparação entre fator de formação de volume de óleo para as emulsões contendo CO<sub>2</sub> e metano - dados para o metano obtidos através das correlações apresentadas por Atolini (2008).

### 4.3. Comparação N-parafina e Emulsão

Essa parte do trabalho compara os resultados do sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina com aqueles para o sistema CO<sub>2</sub> + emulsão. Essa comparação é importante para avaliar a influência da presença de salmoura no sistema sobre as propriedades estudadas neste trabalho.

As comparações são feitas à temperatura de 60°C; para as outras temperaturas, os resultados foram similares.

A Figura 4.22 apresenta a comparação para a densidade do sistema. Como se pode perceber, a densidade do sistema contendo emulsão é maior que o sistema contendo n-parafina uma vez que a salmoura contida na emulsão é mais densa que a n-parafina pura.

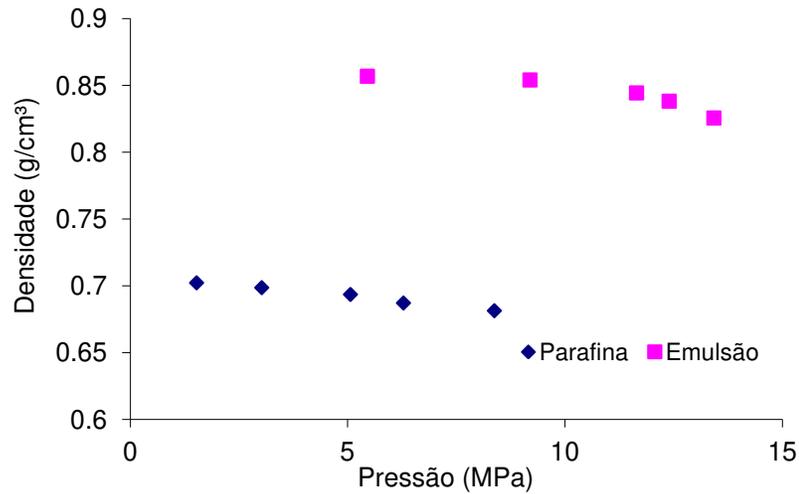


Figura 4.22 - Comparação da densidade para os sistemas  $\text{CO}_2$  + n-parafina e  $\text{CO}_2$  + emulsão a  $60^\circ\text{C}$ , na pressão de saturação.

Para o fator de formação de volume de óleo, pela análise da Figura 4.23, nota-se que a parafina e a emulsão possuem valores qualitativamente próximos e com a mesma tendência de comportamento. Entretanto, os valores para o sistema contendo n-parafina são levemente superiores aos do sistema contendo emulsão, sugerindo que a parafina, mediante a solubilização de  $\text{CO}_2$ , possui um aumento de volume maior que a emulsão.

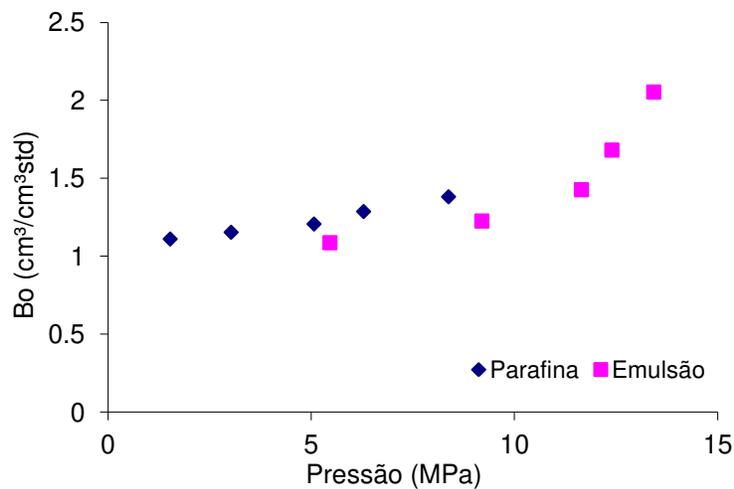


Figura 4.23 - Comparação do fator de formação de volume de óleo para os sistemas  $\text{CO}_2$  + n-parafina e  $\text{CO}_2$  + emulsão a  $60^\circ\text{C}$ .

Para a razão de solubilidade, a Figura 4.24 apresenta a comparação não só para os sistemas contendo parafina e emulsão, mas também contendo água pura e salmoura pura. Para a água pura, os dados foram retirados dos trabalhos de Carrol *et al.* (1991), Han *et al.* (2009) e Bamberger *et al.* (2000); já para a salmoura, os dados estão disponíveis no trabalho Duan e Sun (2003). Para a salmoura, especificamente, este último trabalho utiliza uma concentração de cloreto de sódio menor que a utilizada neste trabalho.

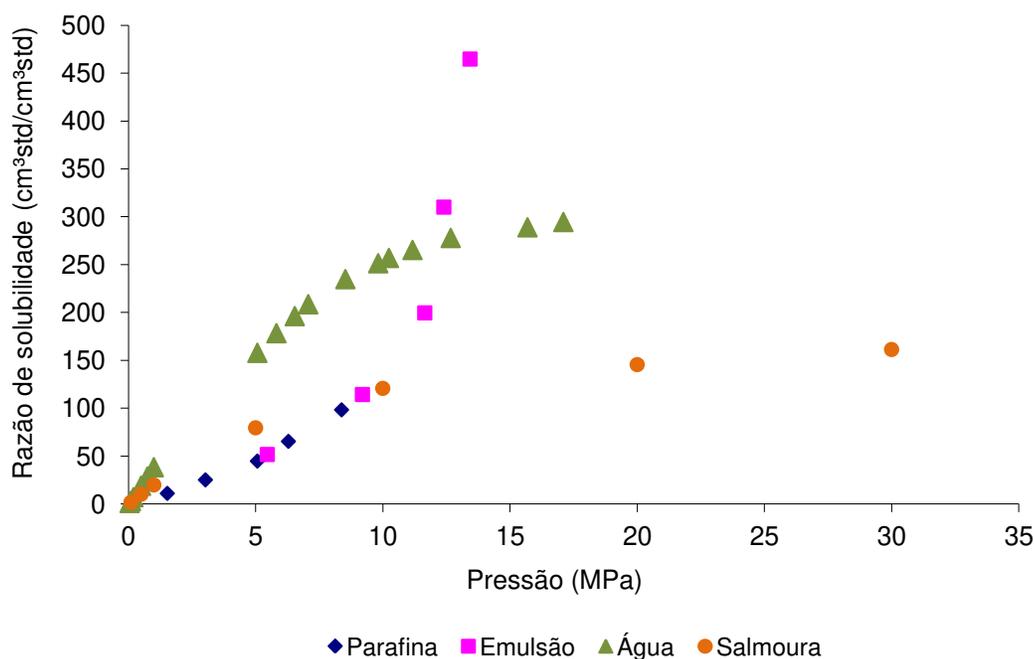


Figura 4.24 - Comparação da razão de solubilidade do CO<sub>2</sub> em n-parafina, na emulsão, em água e em salmoura a 60 °C

Como pode ser observado na Figura 4.24, a parafina e a emulsão apresentam comportamento semelhante em relação à solubilização do dióxido de carbono, dentro dos limites de pressão estudados. Já quando se comparam os sistemas aquosos, percebe-se que a adição de cloreto de sódio à água provoca a redução significativa da capacidade de solubilização de CO<sub>2</sub>. Quando se comparam os sistemas orgânicos (parafina e emulsão) e os aquosos (água e salmoura), percebe-se que os últimos apresentam uma saturação de CO<sub>2</sub> enquanto os primeiros não a apresentam. Em resumo, para valores baixos de pressão, os sistemas aquosos possuem maior

solubilidade e, para valores maiores de pressão, os sistemas orgânicos possuem solubilidade maior.

#### 4.3.1. Hipótese aditiva

A aplicação da hipótese aditiva, como apontado por Atolini (2008), pode ser utilizada para previsão rápida do comportamento de misturas gás-líquido. A hipótese aditiva é baseada no balanço de massa do sistema, pregando que a solubilidade do gás na emulsão, a uma dada temperatura, é igual à solubilidade na salmoura e na n-parafina, respeitando a fração volumétrica de cada componente no meio. Em termos matemáticos:

$$R_{sE} = R_{sO}f_O + R_{sS}(1 - f_O) \quad (4.1)$$

onde  $R_{sE}$  é a solubilidade na emulsão,  $R_{sO}$  é a solubilidade na n-parafina,  $R_{sS}$  é a solubilidade na salmoura e  $f_O$  é a fração volumétrica de parafina na emulsão. Neste trabalho, como já apontado, essa fração de parafina foi igual a 70% ( $f_O = 0,7$ ). Os dados de solubilidade do  $\text{CO}_2$  na n-parafina utilizados foram aqueles obtidos neste trabalho e para a salmoura foram os disponíveis em Duan e Sun (2001).

A Figura 4.25 mostra a comparação entre o modelo aditivo e os dados experimentais.

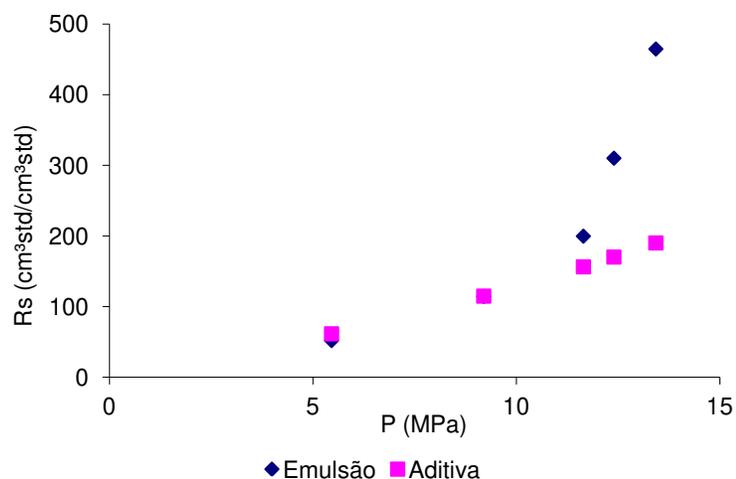


Figura 4.25 - Razão de solubilidade para o  $\text{CO}_2$  na emulsão, utilizando-se a hipótese aditiva e os dados experimentais a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como é possível notar, a hipótese aditiva representa bem os dados experimentais até um determinado valor de pressão, a partir do qual os resultados são bem diferentes do observado experimentalmente; esse comportamento também foi observado por Atolini (2008) para a solubilização do metano. Dessa forma, essa discordância entre a hipótese aditiva e os dados experimentais deve-se provavelmente a dois fatores. O primeiro deles diz respeito à saturação do dióxido de carbono na salmoura, uma vez que a solubilidade do gás na emulsão aumenta vertiginosamente com a pressão - Figura 4.27 - enquanto que a solubilidade na salmoura tende a um valor constante. Se são comparadas a Figura 4.27 e a Figura 4.28, nota-se que a hipótese aditiva começa a discordar dos dados experimentais aproximadamente a partir da saturação da salmoura com CO<sub>2</sub>. O segundo fator refere-se ao limite de pressão estudado neste trabalho para o sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina (10,29 MPa), já que a região de discordância se situa em valores de pressão superiores àquele sugerindo que a extrapolação dos dados não deve ser feita indiscriminadamente. Antes da discordância, os desvios relativos situaram-se entre 0,2 e 15%; após, os desvios ficaram compreendidos entre 21 e 59%.

## 5. AJUSTE MATEMÁTICO E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Esta seção traz uma análise estatística dos dados coletados para o sistema dióxido de carbono + n-parafina. Os dados experimentais (pressão de saturação,  $P_b$ , densidade,  $\rho$ , razão de solubilidade,  $R_s$ , e fatores de formação de volume de óleo e gás,  $B_o$  e  $B_g$ ) foram ajustados a um polinômio e os efeitos das variáveis de entrada (pressão,  $P$ , temperatura,  $T$ , e composição em dióxido de carbono,  $x$ ) foram avaliados. A partir destes, foi avaliada a precisão do modelo matemático gerado para cada variável em representar os dados experimentais.

### 5.1. Introdução

A verificação das hipóteses se realiza com a aplicação de métodos da análise estatística. A aplicação desses métodos estatísticos depende da maneira pela qual as observações ou os dados foram obtidos. Na experimentação, geralmente, o objetivo é observar de que maneira uma ou mais condições experimentais imposta ao material interfere no comportamento das variáveis resposta (variável dependente) importantes dentro do contexto da pesquisa (CHAVES, 2005).

A análise estatística dos dados experimentais obtidos permite que informações numéricas brutas sejam transformadas em tendências de comportamento, importância no resultado final, intervalos de confiança em futuras repetições do experimento, inferências sobre o fenômeno observado e, principalmente no campo da Engenharia, representação dos dados obtidos por equações matemáticas. De acordo com Box *et al.* (1978) *apud* Rodrigues e Iemma (2005), a análise estatística com o auxílio de superfícies de resposta é uma ferramenta, fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.

De acordo com Barros Neto *et al.* (1995), uma ignorância total dos diversos métodos de planejamento e análise de experimentos tende a produzir, para tristeza dos envolvidos, conclusões de natureza duvidosa. Pior ainda: pode levar à realização de experimentos incapazes

de fornecer qualquer conclusão, duvidosa ou não, e cujo único resultado prático seja o desperdício de tempo e dinheiro.

## 5.2. Metodologia

A regressão não-linear dos dados obtidos nos experimentos para o sistema CO<sub>2</sub>+n-parafina e para o sistema CO<sub>2</sub>+emulsão foi realizada objetivando a obtenção de correlações matemáticas que satisfatoriamente os representem. Dentro do intervalo considerado para as variáveis, tais correlações podem ser utilizadas seguramente em códigos computacionais e *softwares* para controle de poço.

Primeiramente, foi utilizado o *software LabFit* para realizar o ajuste multivariável dos dados experimentais. Tal ferramenta possui aproximadamente 500 funções predefinidas (com uma ou duas variáveis independentes) a partir das quais o conjunto de dados é ajustado. Automaticamente, o *software* realiza a regressão considerando os modelos compatíveis e exibe o(s) resultado(s) de melhor ajuste. Quando mais de uma equação foi exibida pelo *software*, preferiu-se aquela com menor número de termos.

Para atestar a relevância estatística fornecida pelo modelo obtido no *LabFit*, foi utilizado o pacote *Statistica 2008*. Por este, os parâmetros do modelo matemático obtido no *LabFit* foram avaliados quanto a sua significância estatística. Para isso, empregou-se Estimativa Não-linear de Modelos Lineares/Não-Lineares Avançados, empregando a regressão por mínimos quadrados e o método de Levenberg-Marquardt, segundo um nível de confiança de 95%. A comparação entre os valores observados e os valores calculados pelos modelos matemáticos obtidos com a regressão foi realizada à luz dos desvios relativos e do desvio médio absoluto, calculados como segue:

$$\text{Desvio relativo} = \frac{|\text{Valor calculado} - \text{Valor experimental}|}{\text{Valor experimental}}$$

$$\text{Desvio médio absoluto} = \frac{\sum_n \text{Desvio relativo}}{n}$$

onde  $n$  é o número de pontos. Foi considerado, para simplificação da análise, que as medidas são reprodutíveis e que, nestas, os valores seguem distribuição normal. Foram considerados, em cada

regressão, como estatisticamente significantes os coeficientes que apresentaram valor-p menor que 0,05.

Uma vez que nesse trabalho não foram realizadas duplicatas das medições nem foram realizadas medições em pontos axiais, de acordo com Rodrigues e Iemma (2005), apenas a estatística descritiva é aceitável. Desta forma, pode-se somente obter estimativas por ponto para os efeitos e para os coeficientes de regressão, construir a superfície de respostas e as curvas de contorno. Isto quer dizer que se pode apenas e tão somente descrever a amostra obtida, mas jamais efetuar qualquer tipo de conclusão sobre a população da qual foi extraída essa amostra. Dessa forma, extrapolações das correlações obtidas devem ser utilizadas de forma cuidadosa.

### 5.3. Resultados

Nesta seção, as variáveis das equações serão apresentadas com as mesmas unidades apresentadas na Seção 4 - Resultados Experimentais, como segue:

Temperatura,  $T$  - [°C]

Pressão,  $P$  - [MPa]

Composição molar em CO<sub>2</sub>,  $x$  - [%]

Densidade,  $\rho$  - [g/cm<sup>3</sup>]

Razão de solubilidade,  $R_s$  - [cm<sup>3</sup>std/cm<sup>3</sup>std]

Fator de formação de volume de óleo,  $Bo$  - [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>std]

#### 5.3.1. Sistema CO<sub>2</sub> + N-parafina

A Equação 5.1 apresenta a pressão de saturação da mistura CO<sub>2</sub> + n-parafina como função da temperatura do sistema e da composição molar em dióxido de carbono. Todos os coeficientes de tal equação possuíram significância estatística (valor-p menor que 0,05), conforme apresentado na Tabela 5.1.

$$P = AT^{B \log(x)+C} + \frac{D}{x} \quad (5.1)$$

Tabela 5.1 - Resultados estatísticos para o ajuste da pressão de saturação: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Coefficiente	Valor-p	Lim. Inferior	Lim. Superior
A	0,000007	0,38756	0,80537
B	0,000001	0,54933	0,66954
C	0,000001	-0,51472	-0,27082
D	0,000560	1,236070	1,43335
R <sup>2</sup> = 0,9916			

A comparação entre os valores experimentais medidos neste trabalho e aqueles calculados pelo modelo representado pela Equação 5.1 são apresentados na Figura 5.1, bem como a curva de superfície que representa o modelo. Como se pode perceber, a Equação 5.1 representa satisfatoriamente bem os dados experimentais; os erros relativos se situaram entre 11,6 e 0,07% e o desvio médio absoluto foi igual a 4,86%.

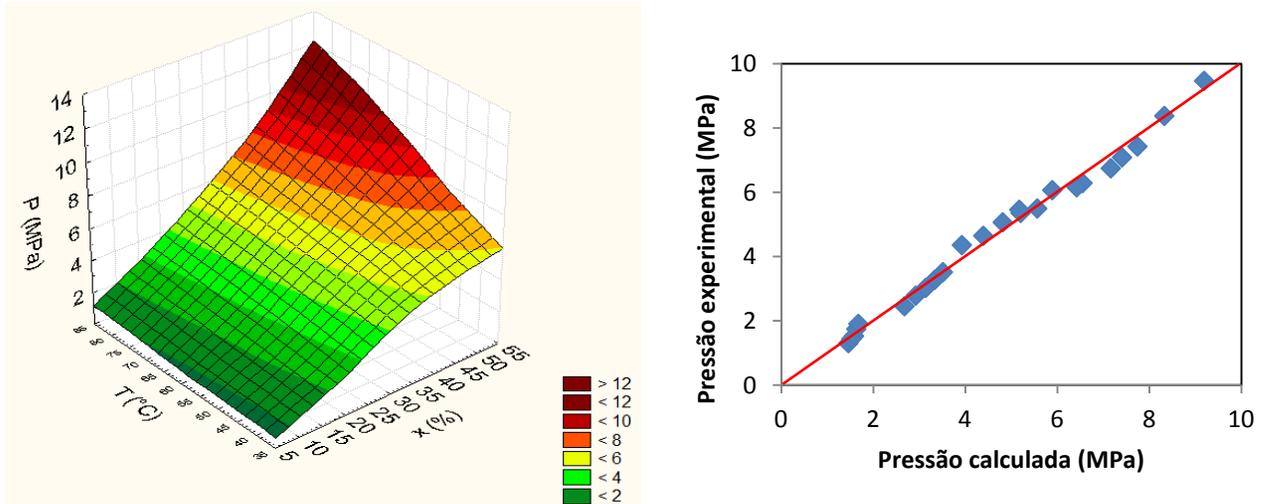


Figura 5.1 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para a pressão de saturação: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Como é notável a partir da curva de superfície - Figura 5.1, a pressão de saturação depende fortemente da composição em CO<sub>2</sub> do sistema. A temperatura possui pouca influência para as frações baixas de CO<sub>2</sub>, porém, passa a ter forte influência em frações maiores.

Para a densidade, na região de saturação, a Equação 5.2 apresenta essa variável como função da pressão e da temperatura do sistema.

$$\rho = APT - BP^2 - CT^2 - DP - ET + F \quad (5.2)$$

Como apresentado pela Tabela 5.2, todos os termos da Equação 5.2 apresentaram significância estatística.

Tabela 5.2 - Resultados estatísticos para o ajuste da densidade na pressão de saturação:  
CO<sub>2</sub> + n-parafina.

<b>Coefficiente</b>	<b>Valor-p</b>	<b>Lim. Inferior</b>	<b>Lim. Superior</b>
A	< 0,000001	0,000037	0,000086
B	< 0,000001	-0,000152	0,000090
C	< 0,000001	-0,000002	- 0,000004
D	0,000002	-0,008211	-0,005568
E	0,000004	-0,000994	-0,000080
F	< 0,000001	0,737264	0,764190
<b>R<sup>2</sup> = 0,9899</b>			

O ajuste matemático fornecido pela Equação 5.2 representa bem os dados experimentais, como pode ser observado pela Figura 5.2. Ainda por essa figura, nota-se que a densidade é fortemente influenciada por ambas as variáveis (pressão e temperatura), tanto para valores baixos quanto para os altos. Os erros relativos ficaram entre 0,34 e 0,005% e o desvio médio absoluto foi de 0,16%.

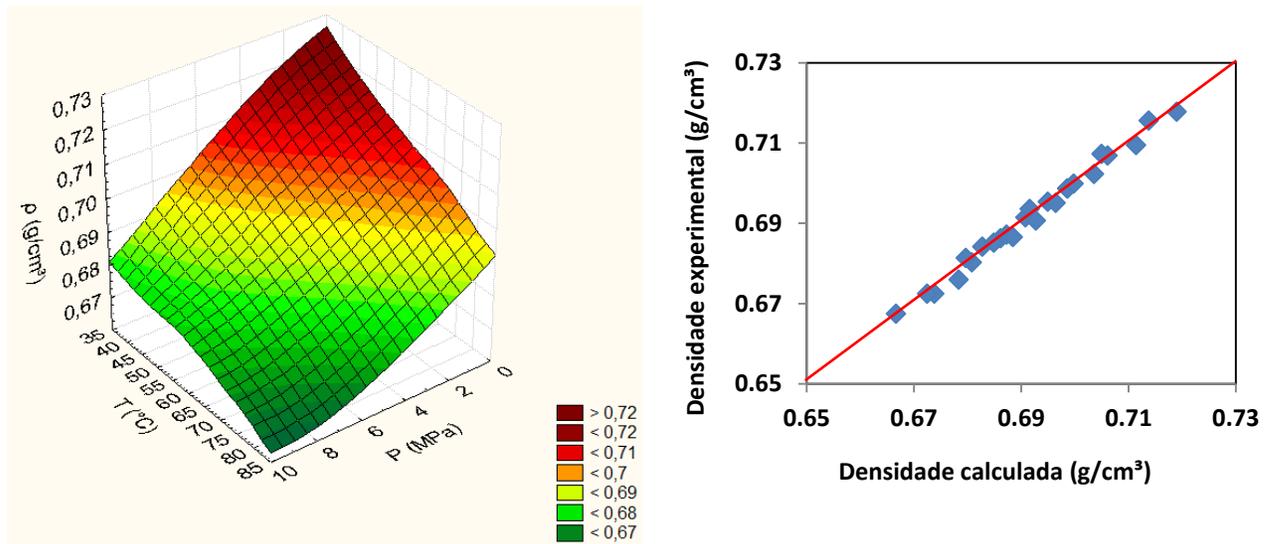


Figura 5.2 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para a densidade na pressão de saturação: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Para a densidade na zona de subsaturação, os dados foram ajustados segundo o modelo apresentado pela Equação 5.3, para cada temperatura estudada.

$$\rho = ax^3 + bx^2 + cx + dP + e \quad (5.3)$$

A comparação entre os valores experimentais e calculados através da Equação 5.3 para densidade na região de subsaturação é apresentada na Figura 5.3. É perceptível que o modelo matemático é bem representativo para os dados experimentais - os erros relativos estão entre 1,40 e 0,0005% e ao desvio médio absoluto é igual a 0,27%.

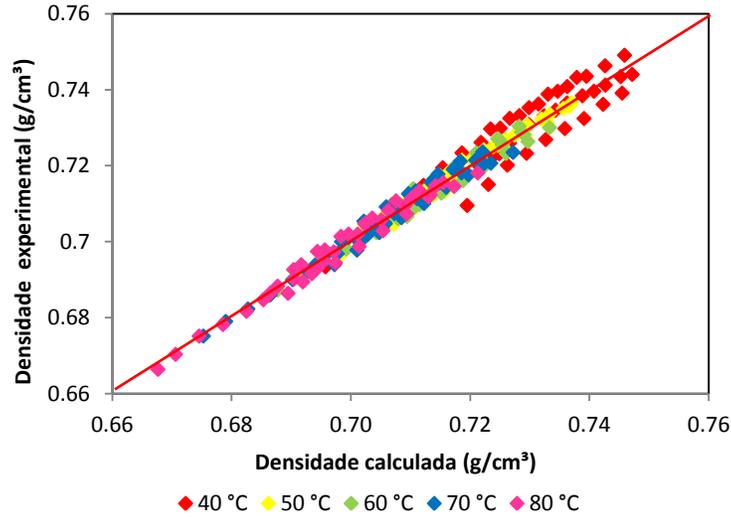


Figura 5.3 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para a densidade na região de subsaturação: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Para a razão de solubilidade, a Equação 5.4 apresenta essa propriedade como função da pressão e da temperatura do sistema. Os resultados estatísticos desse ajuste encontram-se na Tabela 5.3.

$$R_s = AP^B - CP - DPT \quad (5.4)$$

Tabela 5.3 - Resultados estatísticos para o ajuste razão de solubilidade: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

<b>Coefficiente</b>	<b>Valor-p</b>	<b>Lim. Inferior</b>	<b>Lim. Superior</b>
A	< 0,000001	99,8559	101,5896
B	0,000068	1,00689	1,03256
C	0,000589	- 98,5962	-73,7198
D	0,000034	- 0,215698	- 0,094236
<b>R<sup>2</sup> = 0,9749</b>			

O modelo matemático fornecido pela Equação 5.4 representa bem os dados experimentais, como pode ser observado pela Figura 5.4. Os erros relativos ficaram entre 20,5 e 0,11%, sendo o desvio médio absoluto igual a 6.53%.

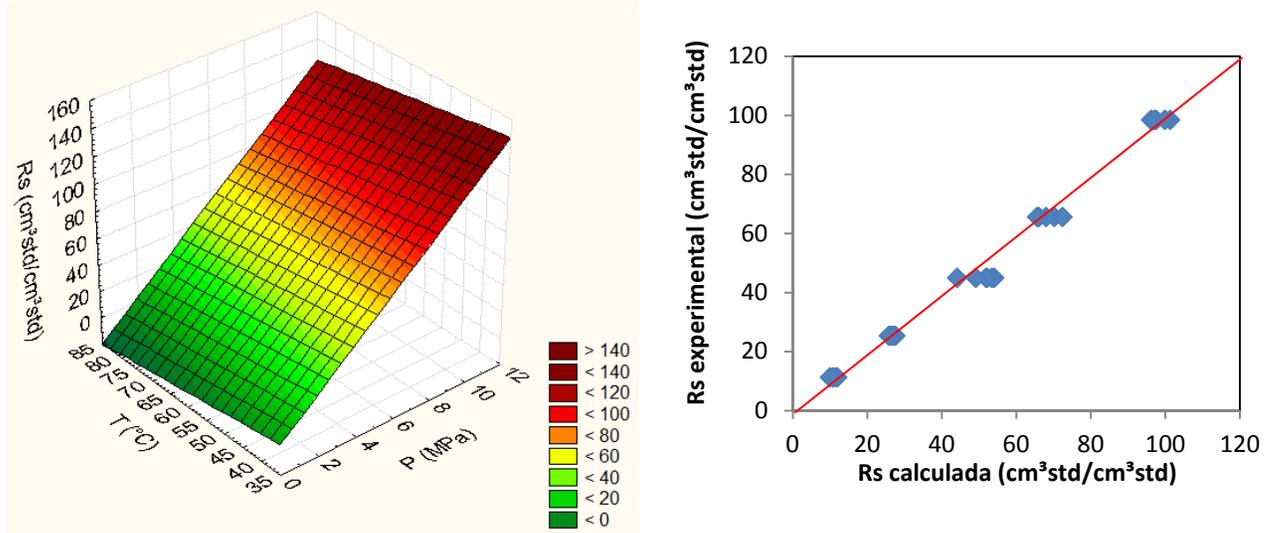


Figura 5.4 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para a razão de solubilidade: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Pela curva de superfície apresentada na Figura 5.4, nota-se que a razão de solubilidade do dióxido de carbono na n-parafina aumenta à medida que a pressão do sistema aumenta e a temperatura diminui. Destas duas variáveis, a pressão é a que tem maior influência na razão de solubilidade. Com relação ao fator de formação de volume de óleo, na pressão de saturação, a Equação 5.5 apresenta a sua dependência em relação à temperatura e à pressão. A Tabela 5.4 fornece os resultados estatísticos desse ajuste.

$$B_o = AP^2 + BP + CT^2 + DT + EPT + F \quad (5.5)$$

Tabela 5.4 - Resultados estatísticos para o ajuste do fator de formação de óleo na região de saturação: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Coeficiente	Valor-p	Lim. Inferior	Lim. Superior
A	0,010868	0,000501	0,003378
B	< 0,000001	0,047408	0,078826
C	0,025896	0,000012	0,000058
D	0,0009833	0,001029	0,002589
E	0,000098	- 0,000972	-0,000391
F	< 0,000001	0,885358	1,205365
$R^2 = 0,9875$			

O ajuste matemático pela Equação 5.5 representa bem os dados experimentais, como pode ser observado pela Figura 5.5. Por essa figura, nota-se também que o fator de formação de volume de óleo é mais fortemente influenciado pela pressão que pela temperatura do sistema. Os erros relativos ficaram entre 3,17 e 0,16% e o desvio médio absoluto foi de 0,98%.

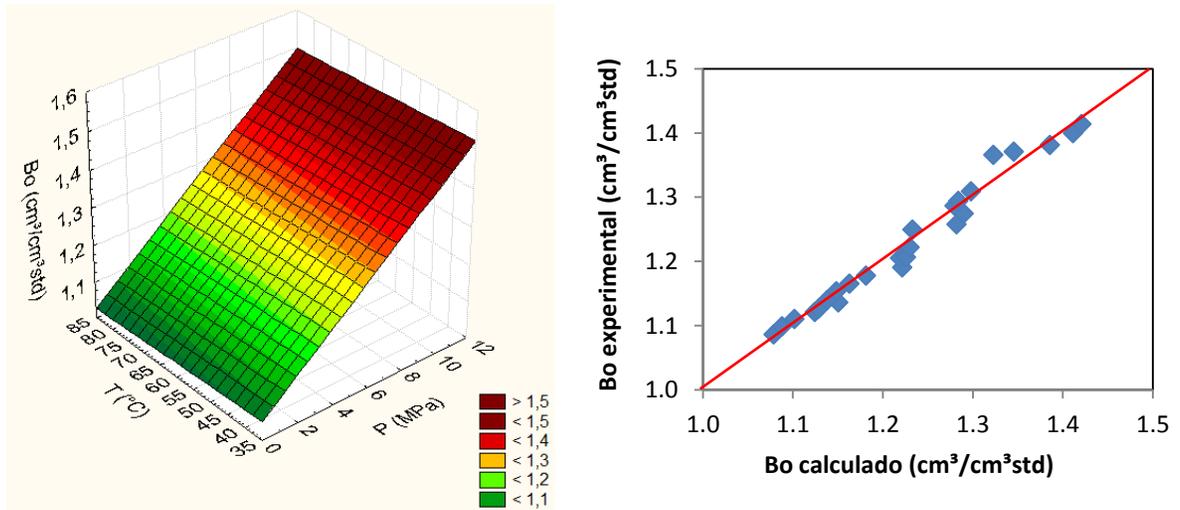


Figura 5.5 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para o fator de formação de volume de óleo: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

Para o fator de formação de volume de óleo na zona de subsaturação, os dados foram ajustados segundo o modelo apresentado pela Equação 5, para cada temperatura estudada.

$$B_o = ax^3 + bx^2 + cx + dP + e \quad (5.6)$$

A comparação entre os dados experimentais, na região de subsaturação, para o fator de formação de volume de óleo e os valores calculados pelo modelo - Equação 5.6 - é representada graficamente na Figura 5.6. Como pode ser observado, o modelo representa bem os pontos experimentais; os desvios relativos situaram-se entre 1,67 e 0,0007%, sendo o desvio médio absoluto igual a 0,48%.

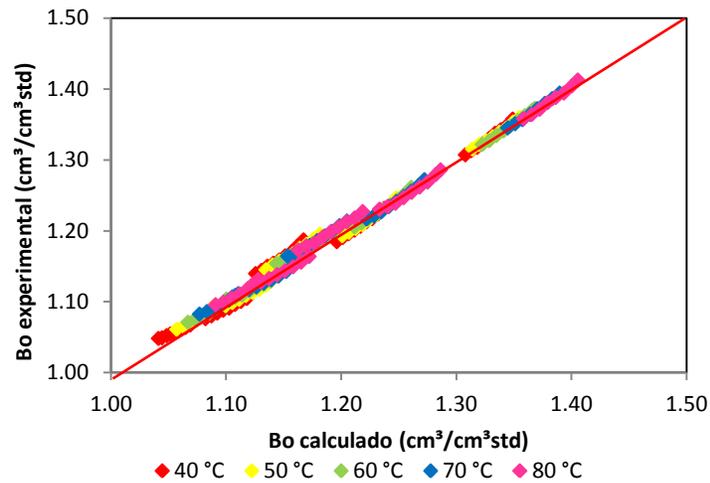


Figura 5.6 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para o fator de formação de volume de óleo na região de subsaturação: CO<sub>2</sub> + n-parafina.

### 5.3.2. Sistema CO<sub>2</sub> + Emulsão

O comportamento da pressão de saturação para o sistema CO<sub>2</sub> + emulsão foi ajustado pela Equação 5.7.

$$P = AT^{B \log(x)+C} + \frac{D}{x} \quad (5.7)$$

A Equação 5.7 tem forma similar à equação que representa a pressão de saturação para o sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina (Eq. 5.1). Os resultados da análise estatística de seus coeficientes seguem na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resultados estatísticos para o ajuste da pressão de saturação: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Coeficiente	Valor-p	Lim. Inferior	Lim. Superior
A	0,000093	0,4378	1,08407
B	0,000004	0,1301	0,25722
C	< 0,000001	0,3011	0,47447
D	0,003649	- 43,2434	- 9,76470
R <sup>2</sup> = 0,9908			

O modelo matemático fornecido pela Equação 5.7 consegue representar de maneira satisfatória os dados experimentais, como pode ser constatado na Figura 5.7. Nessa figura, ainda, nota-se que a pressão de saturação sofre forte influência da temperatura e da pressão. Os erros relativos do modelo matemático ficaram entre 16,2 e 0,76% e o desvio médio absoluto foi de 3,87%.

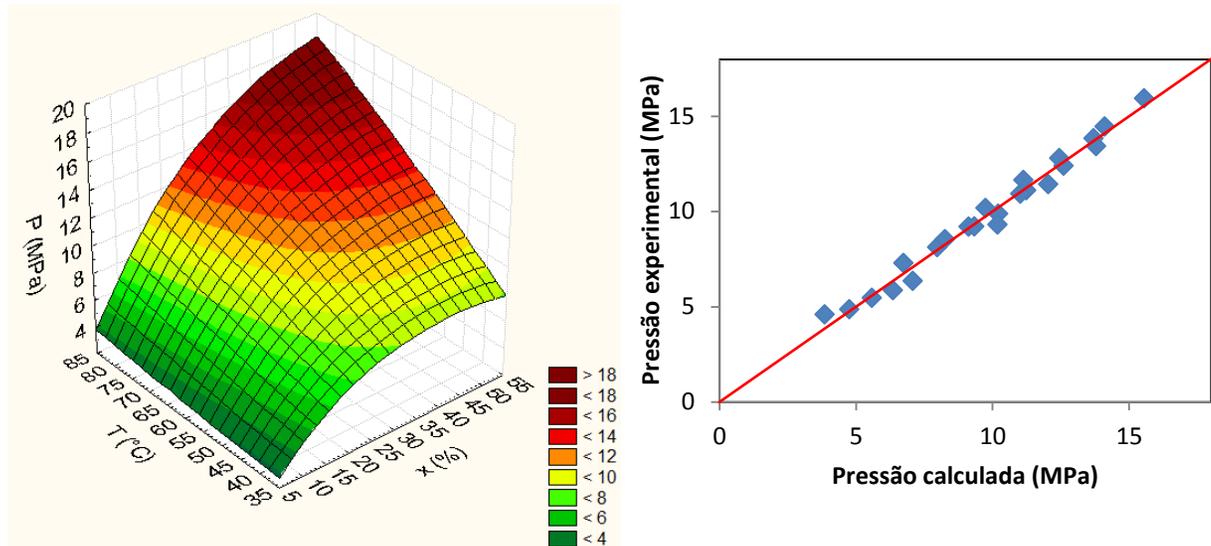


Figura 5.7 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para a pressão de saturação: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Para a densidade do sistema CO<sub>2</sub> + emulsão, na região de saturação, a Equação 5.8 representa o modelo matemático que mais se ajustou aos dados experimentais. Os resultados estatísticos dos seus coeficientes seguem na Tabela 5.6.

$$\rho = AP + BP^2 + CT^2 + DT + EPT + F \quad (5.8)$$

Tabela 5.6 - Resultados estatísticos para o ajuste da densidade na região de saturação: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Coefficiente	Valor-p	Lim. Inferior	Lim. Superior
A	0,038489	-0,001990	0,003270
B	0,000378	- 0,000707	- 0,000318
C	0,000006	- 0,000003	- 0,000005
D	0,025638	- 0,001711	0,000109
E	< 0,000001	0,000043	0,000146
F	< 0,000001	0,872320	0,926851
$R^2 = 0,9861$			

A comparação entre os dados observados experimentalmente e aqueles calculados pelo modelo matemático - Equação 5.8 - é apresentada na Figura 5.8. Pela análise da curva de superfície também presente nesta figura, é possível perceber que a densidade do sistema, na região de saturação é sobremaneira influenciada pela pressão e pela temperatura do sistema. Como já discutido na seção Resultados Experimentais, a queda brusca na densidade do sistema é consequência da alta solubilização do dióxido de carbono na emulsão.

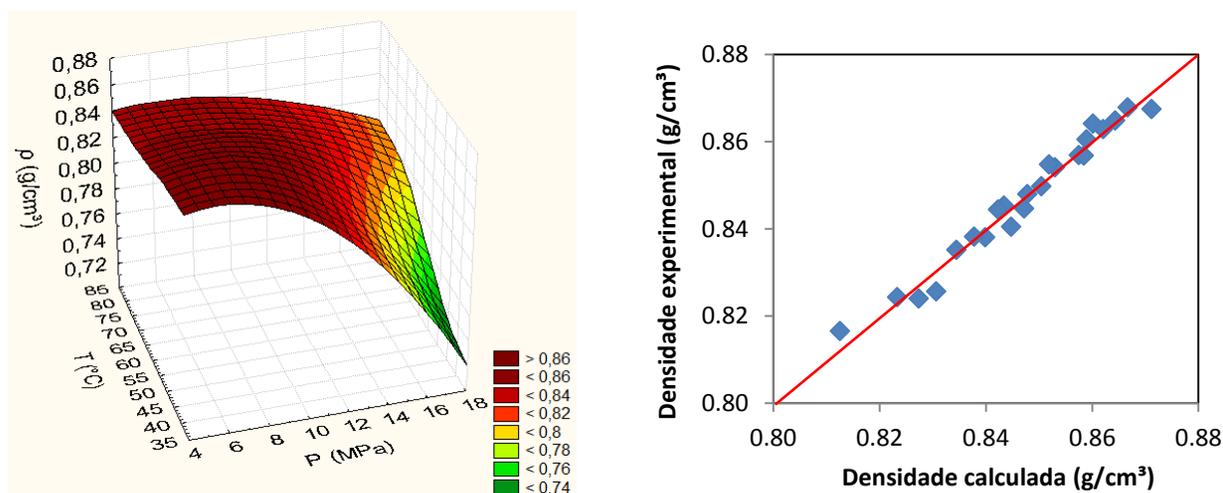


Figura 5.8 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para a densidade na região de saturação: CO<sub>2</sub> + emulsão.

A Equação 5.8 reproduz bem os dados experimentais, possuindo desvios relativos entre 0,60 e 0,025% e desvio médio absoluto de 0,21%.

Para densidade na região de subsaturação, , para cada temperatura estudada, o modelo matemático toma a forma da Equação 5.9. Todos os coeficientes possuíram significância estatística, com os valores-p menores que 0,0027.

$$\rho = ax^3 + bx^2 + cx + dP + e \quad (5.9)$$

A comparação entre os dados experimentais de densidade, na região de subsaturação, e os valores calculados pela Equação 5.9 é apresentada graficamente na Figura 5.9. Pode ser observado que o modelo representa bem os pontos experimentais apresentando desvios relativos entre 1,93 e 0,004% e sendo o desvio médio absoluto igual a 0,33%.

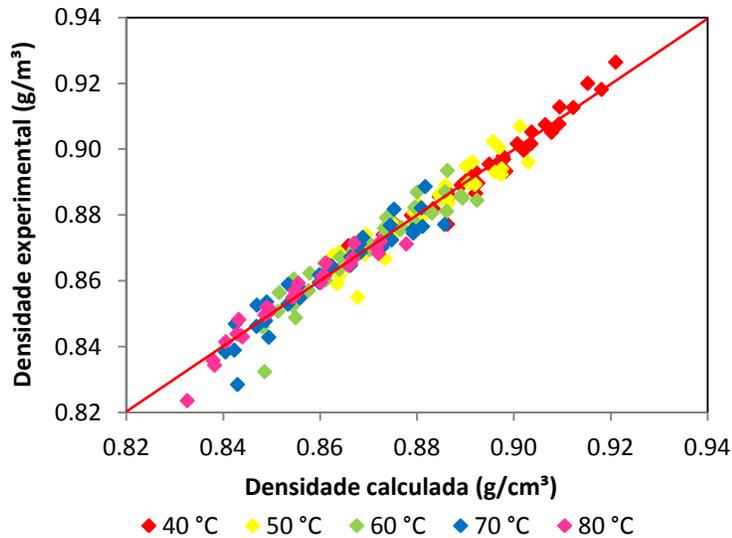


Figura 5.9 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para densidade na região de subsaturação: CO<sub>2</sub> + emulsão.

A razão de solubilidade do dióxido de carbono na emulsão foi ajustada segundo o modelo fornecido pela Equação 5.10. Os resultados da análise estatística dos seus coeficientes encontram-se na Tabela 5.7.

$$Rs = AP^B T^C + D \quad (5.10)$$

Tabela 5.7 - Resultados estatísticos para o ajuste da razão de solubilidade: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Coefficiente	Valor-p	Lim. Inferior	Lim. Superior
A	0,030550	101539	171253
B	< 0,000001	5,00000	9,30000
C	< 0,000001	- 8,00000	- 4,40000
D	0,000044	41,0000	94,3000
$R^2 = 0,9758$			

A representação gráfica tridimensional do modelo apresentado pela Equação 5.10 e a comparação entre os valores de razão de solubilidade calculados por ela e os valores medidos experimentalmente encontram-se na Figura 5.10. Nessa comparação, os desvios relativos ficaram situados entre 17,2 e 0,85% e o desvio médio absoluto foi igual a 7,19%.

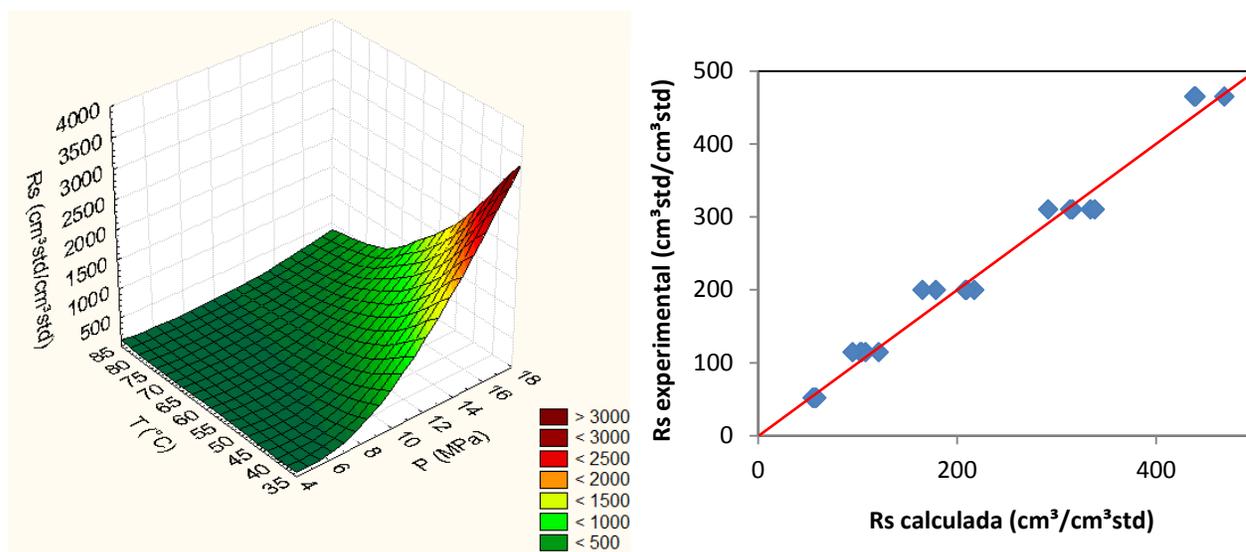


Figura 5.10 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para a razão de solubilidade: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Pela Figura 5.10 é possível notar que a razão de solubilidade do dióxido de carbono na emulsão é fortemente dependente da temperatura e da pressão do sistema. O aumento de pressão age de forma contributiva no processo de solubilização, como se pode constatar pela Figura 5.10 e pelo expoente positivo na Equação 5.10. Por sua vez, o aumento na temperatura age de forma depreciativa na solubilização do dióxido de carbono - notável na Figura 5.10 e no expoente negativo na Equação 5.10.

Para o fator de formação de volume, o modelo matemático que mais se ajustou aos dados experimentais foi o representado pela equação 5.11, sendo todos os seus coeficientes significantes estatisticamente, como apresentado pela Tabela 5.8.

$$Bo = AP^BT^C + D \quad (5.11)$$

Tabela 5.8 - Resultados estatísticos para o ajuste do fator de formação de volume de óleo: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Coeficiente	Valor-p	Lim. Inferior	Lim. Superior
A	0,029891	93,5689	125,4896
B	0,000001	5,15800	9,23770
C	0,000001	- 7,39000	- 4,06920
D	< 0,000001	1,05600	1,18430
$R^2 = 0,9737$			

A comparação gráfica entre os valores calculados pela Equação 5.10 e os observados experimentalmente é fornecida na Figura 5.11. Os desvios relativos se situaram entre 8,09 e 0,14% e o desvio absoluto médio foi igual a 3,53%.

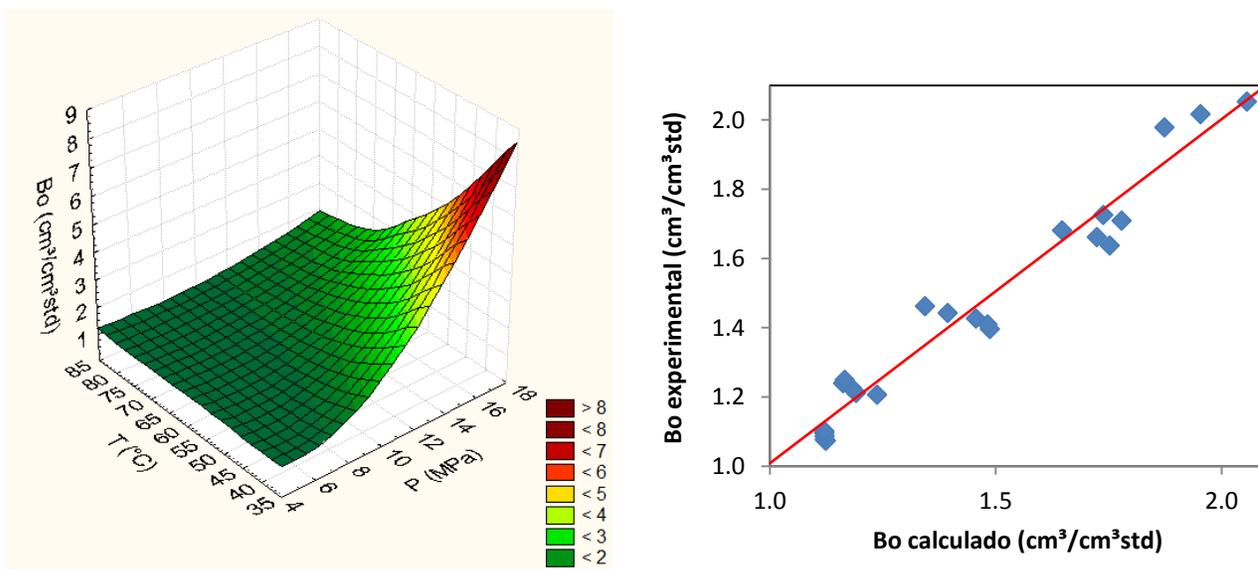


Figura 5.11 - Curva de superfície e comparação entre os dados experimentais e calculados para o fator de formação de volume de óleo: CO<sub>2</sub> + emulsão.

Para a zona de subsaturação, em cada temperatura estudada, os dados experimentais do fator de formação de volume de óleo foram regredidos segundo o modelo apresentado pela Equação 5.12. Todos os coeficientes do modelo possuem significância estatística, com os valores-p menores que 0,0028.

$$B_o = ax^3 + bx^2 + cx + dP + e \quad (5.12)$$

A comparação entre os dados experimentais, na região de subsaturação, e os valores calculados pelo modelo matemático - Equação 5.12 - é representada graficamente na Figura 5.12. Tal modelo representa bem os pontos experimentais, tendo desvios relativos entre 2,35 e 0,08% e sendo o desvio médio absoluto igual a 0,61%.

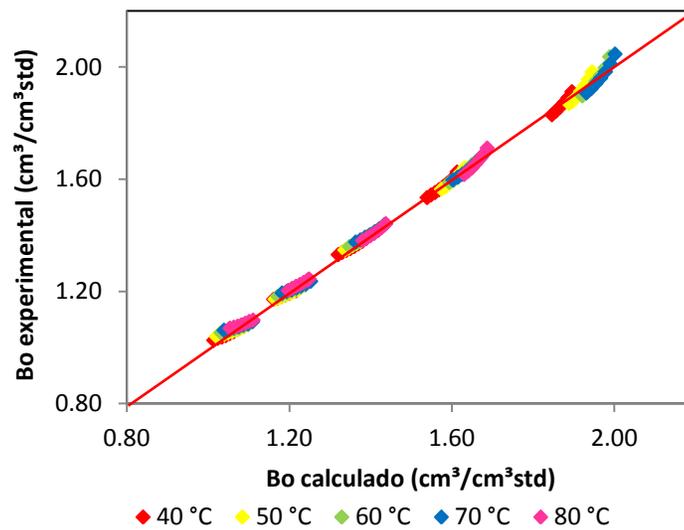


Figura 5.12 - Comparação entre os dados experimentais e calculados para o fator de formação de volume de óleo na região de subsaturação: CO<sub>2</sub> + emulsão.

## 6. EXEMPLOS APLICADOS A CONTROLE DE POÇO

Nesta seção, as correlações obtidas na seção anterior foram aplicadas em exemplos de controle de poço de forma a se avaliar a influência da presença do CO<sub>2</sub> no controle e circulação de um *kick* de gás. Três abordagens foram analisadas: cálculo do volume ganho no tanque de lama (*pit gain*) para um determinado volume de gás, estimativa do volume de gás necessário para acionar quatro níveis de alarme e aplicação de um modelo transiente simplificado para acompanhar as variáveis ao longo do tempo.

### 6.1. Volume ganho nos tanques de lama

A influência da presença do dióxido de carbono no gás invasor sobre o controle do *kick* foi primariamente avaliada através do cálculo do volume ganho nos tanques de lama (*pit gain*).

A presença de gás no poço provoca dois efeitos principais que causam aumento no *pit gain*: quando em solução, o gás aumenta o volume do fluido contaminado (que pode ser expresso pelo fator de formação de volume) ; e quando fora de solução sob a forma de gás livre, há a sua expansão no trajeto até a superfície. Esses dois fatores, em concomitância ou isolados, provocam o aumento do volume do sistema gás-fluido dentro do poço e, uma vez que este possui geometria fixa, ocasionam um aumento no volume de fluido limpo que retorna ao tanque de lama (*pit gain*). O *pit gain* é um dos principais parâmetros operacionais na sonda que indicam a ocorrência de um *kick*. Todavia, outros parâmetros também são acompanhados, tais como: vazão de retorno de fluido, pressão na linha de retorno e velocidade das bombas.

O cálculo do *pit gain* foi realizado para quatro poços diferentes, como detalhado na Tabela 6.1. O Poço I é representativo de um poço *onshore*, o Poço II representa um ambiente *offshore* com lâmina d'água rasa, o Poço III está situado num ambiente *offshore* com lâmina d'água profunda e, por fim, o Poço IV é representativo de uma operação de perfuração num cenário de exploração da camada pré-sal. Para cada poço, foram analisadas 5 composições de gás: 4, 8, 12,

20 e 100% de CO<sub>2</sub> em mistura com metano; sendo as porcentagens expressas em fração volumétrica.

Tabela 6.1 - Poços estudados.

	Poço I	Poço II	Poço III	Poço IV
Lâmina d'água	-	200 m	1000 m	2100 m
Profundidade	1000 m	3400 m	4000 m	5000 m
Temperatura	70 °C (158 °F)	80 °C (176 °F)	80 °C (176 °F)	70 °C (158 °F)
Densidade do fluido	10 lbm/gal	11 lbm/gal	11 lbm/gal	11,5 lbm/gal
Gradiente de poros	10,5 lbm/gal	11,5 lbm/gal	11,5 lbm/gal	12 lbm/gal
Pressão hidrostática	1715 psi	6756 psi	9384 psi	13913 psi
Pressão na formação	1801 psi	7063 psi	9810 psi	14519 psi
Fração de óleo no fluido	70%	70%	70%	70%
Vazão do fluido de perfuração	9 stb/min	10 stb/min	10 stb/min	21 stb/min
Vazão de gás	1000 scf/min	5000 scf/min	9000 scf/min	15000 scf/min
Tempo de fechamento	10 min	10 min	10 min	10 min

A metodologia aplicada para a estimativa do *pit* foi adaptada daquela proposta por Atolini (2008); seu esquema encontra-se na Figura 6.1. Em termos gerais, a partir da vazão de gás e do tempo de fechamento do poço, calcula-se o volume de gás invasor. Com a composição volumétrica desse, é possível saber o volume de metano e o volume de dióxido de carbono que adentrou o poço. A partir da vazão de perfuração e do tempo de fechamento, calcula-se o volume de fluido perfuração contaminado. Com o volume de gás invasor e o volume de fluido contaminado, as frações de metano e CO<sub>2</sub> no sistema são calculadas, e, a partir destas, é possível calcular o fator de formação de volume do fluido. Finalmente, o *pit gain* pode ser estimado.

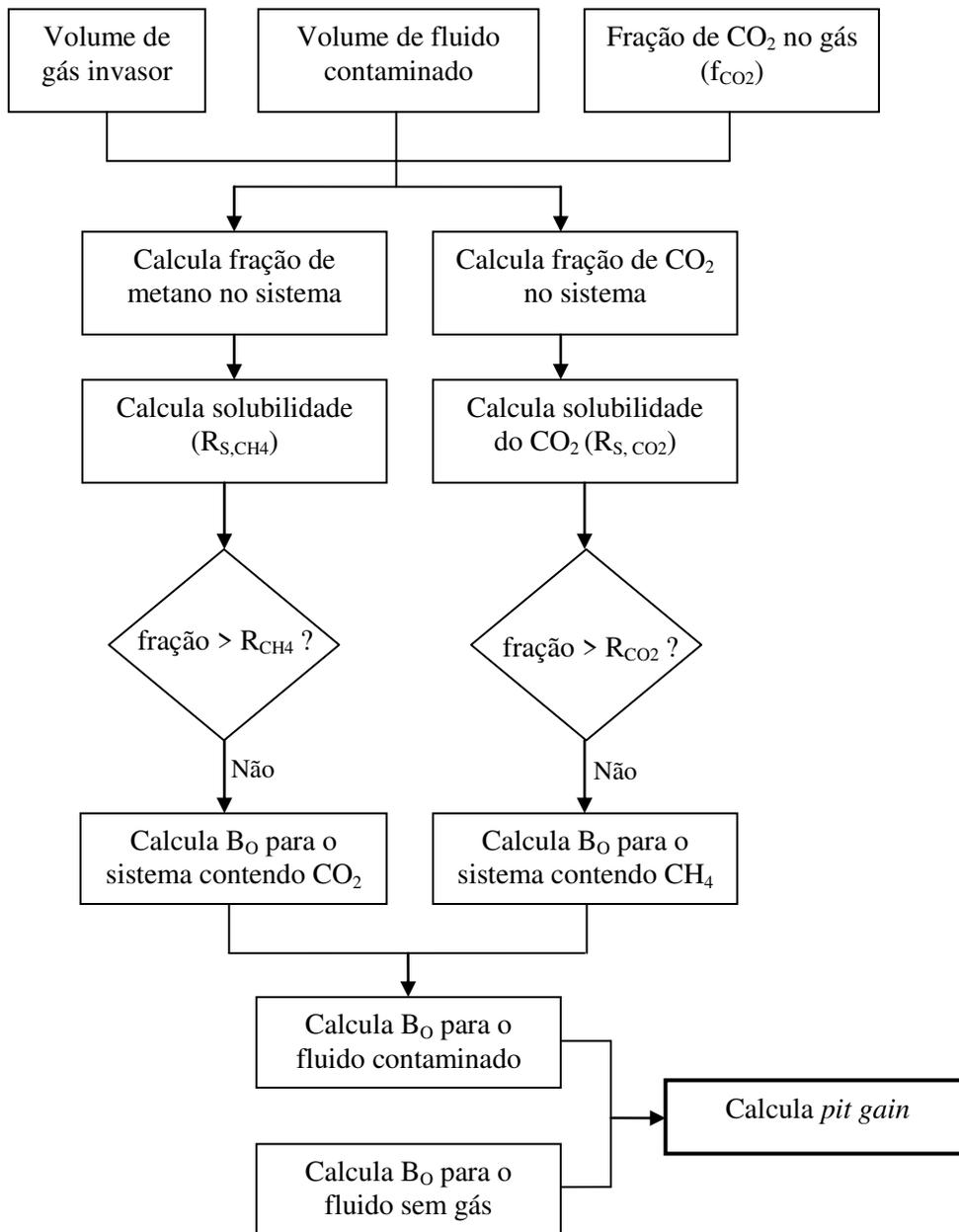


Figura 6.1 - Esquema para cálculo do *pit gain*.

Como exemplo, procedamos ao cálculo do *pit gain* para o Poço I, considerando o gás com composição volumétrica de 4% de CO<sub>2</sub> e 96% de metano ( $f_{CO_2} = 0,04$ ). Considerando-se a vazão de gás e o tempo de fechamento, sabe-se que o volume de gás no poço será:

$$V_{gás,poço} = Q_{gás}t = (1000 \text{ scf}/\text{min}).(10 \text{ min}) = 10000 \text{ scf}$$

Logo, os volumes de CO<sub>2</sub> e metano no poço serão, respectivamente:

$$V_{CO_2} = V_{gás,poço} f_{CO_2} = (10000 \text{ scf}).(0.04) = 400 \text{ scf}$$
$$V_{CH_4} = V_{gás,poço}(1 - f_{CO_2}) = (10000 \text{ scf}).(0.96) = 9600 \text{ scf}$$

De forma semelhante ao realizado para o volume de gás no poço, o volume de fluido contaminado será:

$$V_{cont} = Q_{perf} t = (9 \text{ stb}/\text{min}).(10 \text{ min}) = 90 \text{ stb}$$

A fração de CO<sub>2</sub> e de metano no fluido contaminado será então:

$$x_{CO_2,fluido} = \frac{V_{CO_2}}{V_{cont}} = \frac{400 \text{ scf}}{90 \text{ stb}} = 4,44 \text{ scf}/\text{stb}$$
$$x_{CH_4,fluido} = \frac{V_{CH_4}}{V_{cont}} = \frac{9600 \text{ scf}}{90 \text{ stb}} = 106,6 \text{ scf}/\text{stb}$$

A partir destas frações de gás, procede-se a verificação da região em que o sistema se encontra através do cálculo da razão de solubilidade de cada gás. Para a pressão de 1715 psi, à temperatura de 158 °F para a emulsão contendo 70% de parafina tem-se, respectivamente, para o CO<sub>2</sub>, através da Equação 5.11, e para o metano, através da equação correspondente fornecida no trabalho de Atolini (2008):

$$Rs_{CO_2} = 749,38 \text{ scf}/\text{stb}$$

$$Rs_{CH_4} = 221,52 \text{ scf}/\text{stb}$$

Uma vez que ambas as frações dos gases são menores que suas respectivas razões de solubilidade, conclui-se que o sistema encontra-se na região subsaturada. Dessa forma, para cálculo dos fatores de formação de volume correspondentes à solubilização de cada gás a 158 °F, utilizar-se-ão a Equação 5.13 para o dióxido de carbono e a equação correspondente para o metano, extraída de Atolini (2008), resultando em:

$$Bo_{CO_2} = 1,0052 \text{ bbl/stb}$$

$$Bo_{CH_4} = 1,0832 \text{ bbl/stb}$$

O fator de formação para a fluido de perfuração contaminado com CO<sub>2</sub> e metano será, portanto, a multiplicação dos fatores para cada gás. Essa premissa assumida aqui admite uma superposição de efeitos independente e aditiva, assim sendo, a solubilização de um gás não interfere na solubilização do outro e os seus efeitos são aditivos.

$$Bo_m = Bo_{CO_2} \cdot Bo_{CH_4} = 1,0888 \text{ bbl/stb}$$

Utilizando, ainda, a Equação 5.13, calcula-se o fator de formação de volume do fluido sem gás solubilizado ( $x_{gás} = 0$ ), ou seja, a mudança de volume que o fluido sofrerá no seu trajeto até a superfície como resultado apenas do alívio de pressão em relação à pressão de fundo de poço.

$$Bo_m^{s/gás} = 1,0018 \text{ bbl/stb}$$

Desta forma, o *pit gain*, para o Poço I considerando que gás da formação contém 4% de dióxido de carbono em base volumétrica, será:

$$V_{pit} = V_{cont} (Bo_m - Bo_m^{s/gás}) = 7,83 \text{ bbl}$$

Da mesma forma, pode ser calculado o *pit gain* para cada poço da Tabela 6.1, variando a fração de CO<sub>2</sub> no gás do *kick*. Estes resultados encontram-se na Figura 6.2. Nessa mesma figura, os resultados para o *kick* contendo CO<sub>2</sub> foram comparados os de um *kick* contendo 100% de metano e um *kick* de metano num fluido base água, ambos disponíveis no trabalho de Atolini (2008).

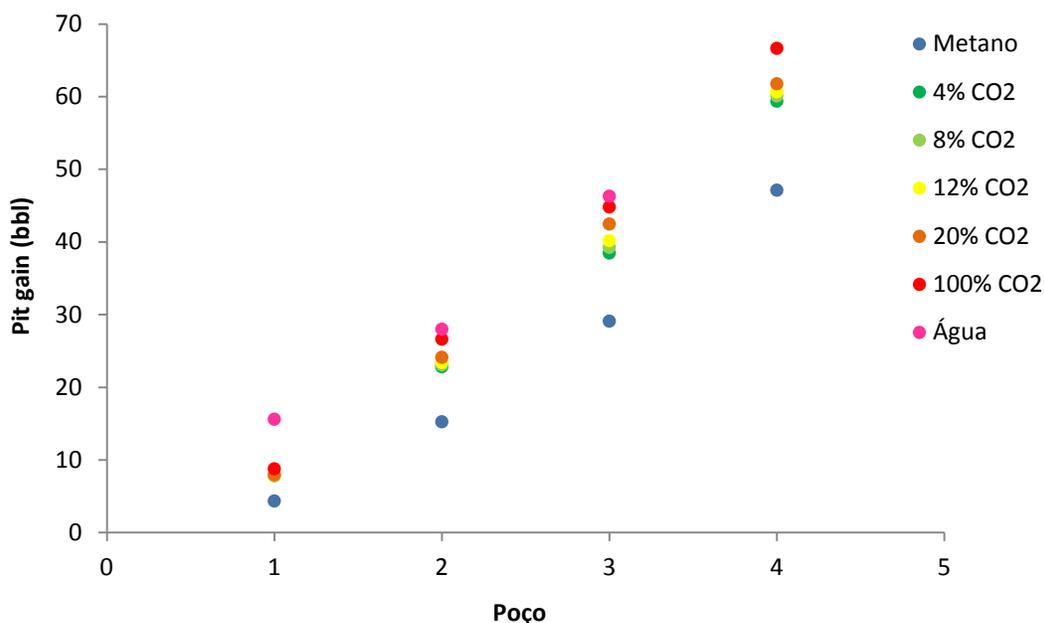


Figura 6.2 - Volume ganho nos tanques de lama por poço e composição de gás.

É notável, a partir da Figura 6.2, que, a depender da composição do gás do *kick*, os resultados do *pit gain* são bem diferentes. O *kick* contendo 100% de metano é aquele que causa os menores valores de *pit gain*, uma vez que o metano é solúvel na emulsão e este fenômeno provoca pouco aumento de volume. À medida que a quantidade de CO<sub>2</sub> no gás aumenta, o *pit gain* provocado pela solubilização do gás também aumenta uma vez que, como destacado na seção 4.2.4, a solubilização do dióxido de carbono tem como consequência altos valores para o fator de formação de volume do líquido. Já o *kick* de metano no fluido de base aquosa é aquele que possui o maior valor de *pit gain* uma vez que não há a solubilização do gás no fluido de perfuração.

Para investigar o efeito da pressão sobre o *pit gain*, decidiu-se simular seis poços adicionais. Nestes, todos os parâmetros, exceto a pressão de fundo de poço, foram considerados constantes, como apresentado nas tabelas 6.2 e 6.3. Os resultados encontram-se na Figura 6.3.

Tabela 6.2 - Parâmetros constantes - influência da pressão.

Fração de óleo	Temperatura	Tempo do kick	Vazão de perfuração	Vazão de gás
70%	70°C	10 min	10 stb/min	2000 scf/min

Tabela 6.3 - Pressão dos poços - influência da pressão.

Poço A	Poço B	Poço C	Poço D	Poço E	Poço F
3000 psi	5000 psi	7000 psi	9000 psi	11000 psi	13000 psi

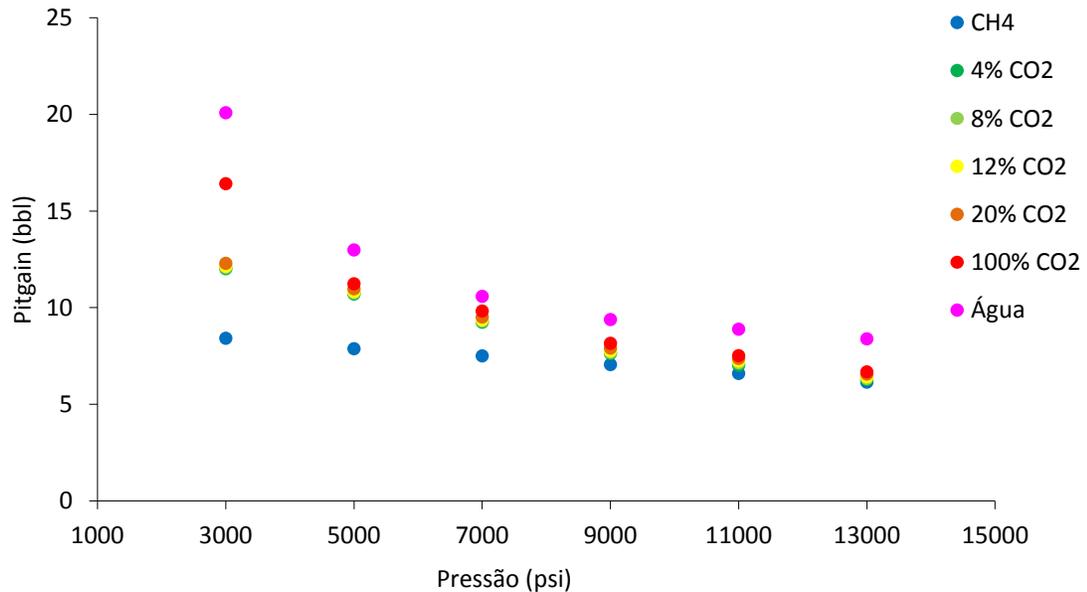


Figura 6.3 - Volume ganho nos tanques de lama - influência da pressão.

A análise da influência da pressão mostra que à proporção que a pressão aumenta, a diferença entre os volumes ganhos no tanque de lama diminui. Assim como salientado por Atolini (2008), é necessário notar que a taxa com que o *pit gain* diminui com o aumento de pressão decresce a depender do gás do *kick*. Para o *kick* de metano no fluido de base aquosa, a taxa decresce mais acentuadamente em virtude da compressibilidade do gás livre (já que não solubiliza no fluido). No *kick* com 100% de metano e nos *kicks* contendo CO<sub>2</sub>, a redução do *pit gain* é resultado da solubilização do gás e do fator de formação de volume consequente.

## 6.2. Alarme da sonda

Os exemplos anteriores lidavam com uma situação e que eram conhecidos a vazão de gás no fundo do poço e o tempo de exposição do fluido de perfuração ao *kick*. Entretanto, em situações cotidianas da operação de perfuração, assim que um *kick* é detectado, aquelas variáveis são incertas ou até mesmo desconhecidas. Assim, torna-se importante realizar o caminho inverso do que se realizou anteriormente; em outras palavras: determinar, a partir do *pit gain* detectado na superfície, o volume de gás que adentrou o poço.

Quatro alarmes de sonda (valor de *pit gain* predeterminado que alerta a equipe da sonda para a ocorrência de um *kick*) foram estudados: 20, 10, 5 e 2 bbl. Os poços investigados foram os mesmos apresentados na Tabela 6.1 assim como as frações de CO<sub>2</sub> consideradas foram as mesmas (4, 8, 12, 20 e 100%). A metodologia utilizada também é similar àquela apresentada na seção anterior, à diferença que, enquanto que ali utilizou-se uma vazão de gás conhecida, aqui variou-se esse parâmetro até que o *pit gain* fosse igual ao alarme considerado. A partir desse valor de vazão e do tempo de exposição ao *kick* (Tabela 6.1), o volume de gás dentro do poço foi calculado. Os resultados encontram-se nas Figuras 6.4 a 6.7.

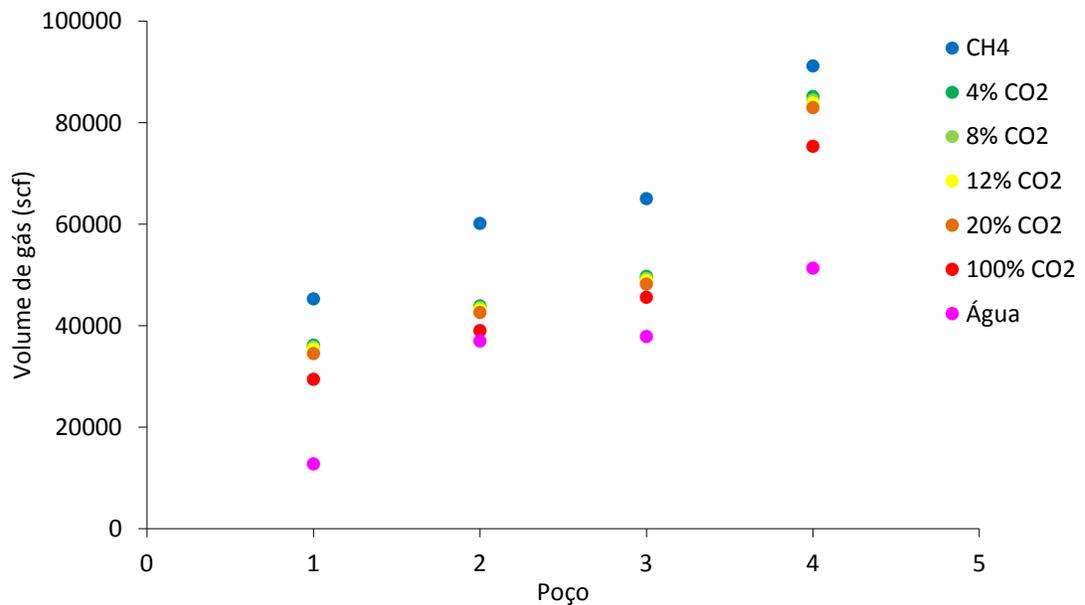


Figura 6.4 - Volume de gás no poço - alarme de 20 bbl.

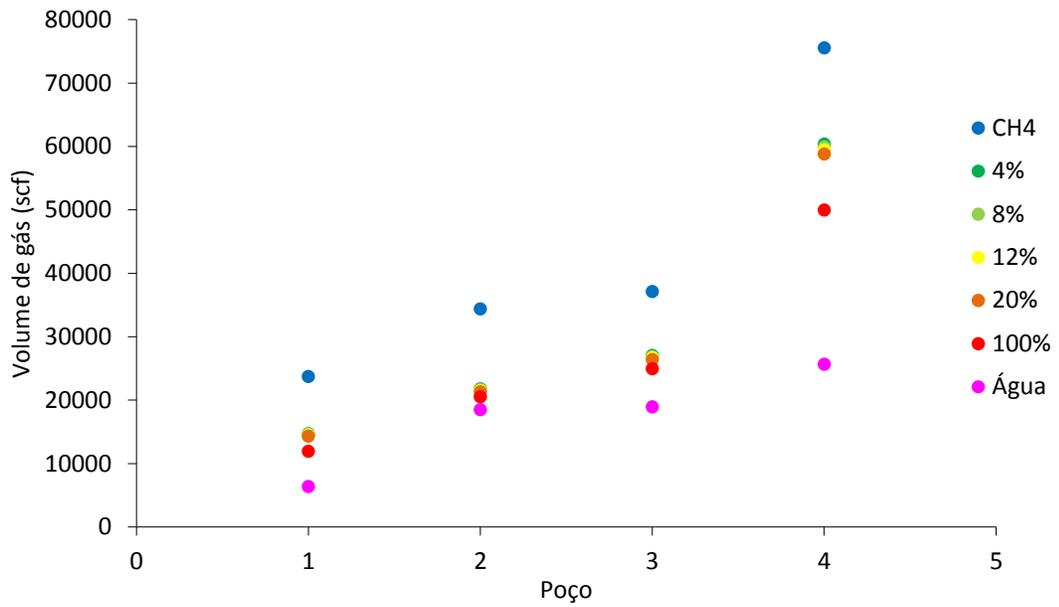


Figura 6.5 - Volume de gás no poço - alarme de 10 bbl.

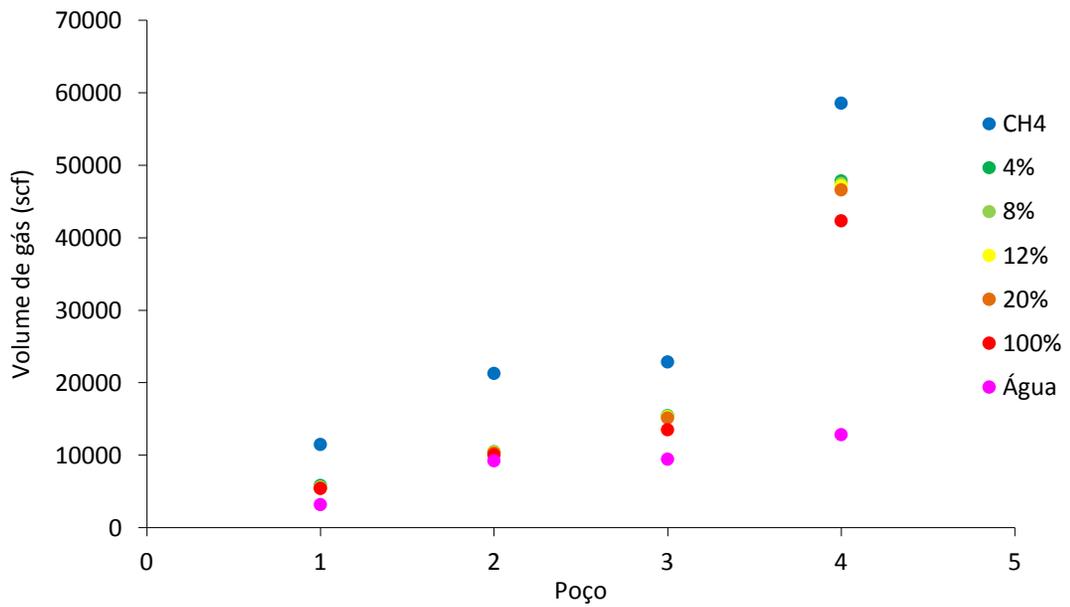


Figura 6.6 - Volume de gás no poço - alarme de 5 bbl.

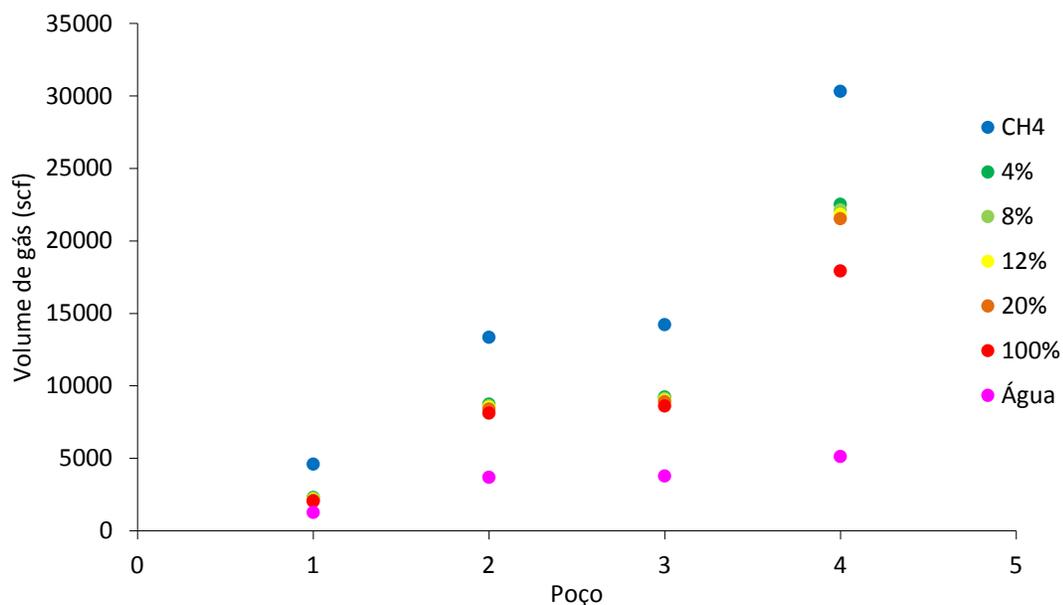


Figura 6.7 - Volume de gás no poço - alarme de 2 bbl.

Pode ser observado que a composição do gás do *kick* influencia sobremaneira no volume de gás necessário para acionar o alarme da sonda e que os quatro níveis de alarme obtiveram o mesmo comportamento para os quatro poços. Para o metano no fluido de base aquosa, o volume de gás é o menor observado já que, uma vez que o gás não solubiliza no fluido, o *pit gain* é reflexo apenas da compressibilidade do metano como gás livre nas condições de fundo de poço. Quando o gás contém CO<sub>2</sub>, quanto maior a porcentagem desse componente, menor é o volume de gás uma vez que a solubilização do CO<sub>2</sub> aumenta de forma notória o fator de formação de volume da mistura. Quando o gás é o metano, os volumes observados são os maiores, refletindo a solubilização do gás no fluido de perfuração e o aumento modesto do seu fator de formação de volume se comparado ao sistema contendo CO<sub>2</sub>.

Para um alarme fixo, o volume de gás necessário para acioná-lo cresce em relação ao aumento no número do poço, uma vez que a pressão do sistema também cresce nesse sentido (Tabela 6.1). Sob outra óptica, considerando um mesmo poço, à medida que o alarme diminui, o volume de gás para acioná-lo também diminui.

### 6.3. Modelo transiente

Nos dois casos apresentados anteriormente, duas premissas foram consideradas. A primeira declara que o gás entra no poço à vazão constante. Já a segunda considera que todo gás que entra no poço está submetido à pressão de fundo inicial do poço. Esses dois princípios servem como base para cálculos iniciais, mas realisticamente não são satisfatórios. Ao entrar no poço, o gás (solubilizando-se ou não no fluido de perfuração) reduz a pressão hidrostática sobre a formação, aumentando assim o diferencial de pressão poço-formação. O aumento nesse diferencial favorece ainda mais a entrada de gás, ocasionando um efeito cíclico e cumulativo que, se não controlado propriamente, compromete a segurança do poço e das facilidades na superfície.

Dessa forma, uma simulação através de um modelo transiente foi empregada para representar mais realisticamente a entrada de um *kick* em um poço e os seus efeitos no volume ganho nos tanques de lama. A metodologia empregada foi adaptada daquela apresentada no trabalho de Galves (2013) e está esquematizada na Figura 6.8.

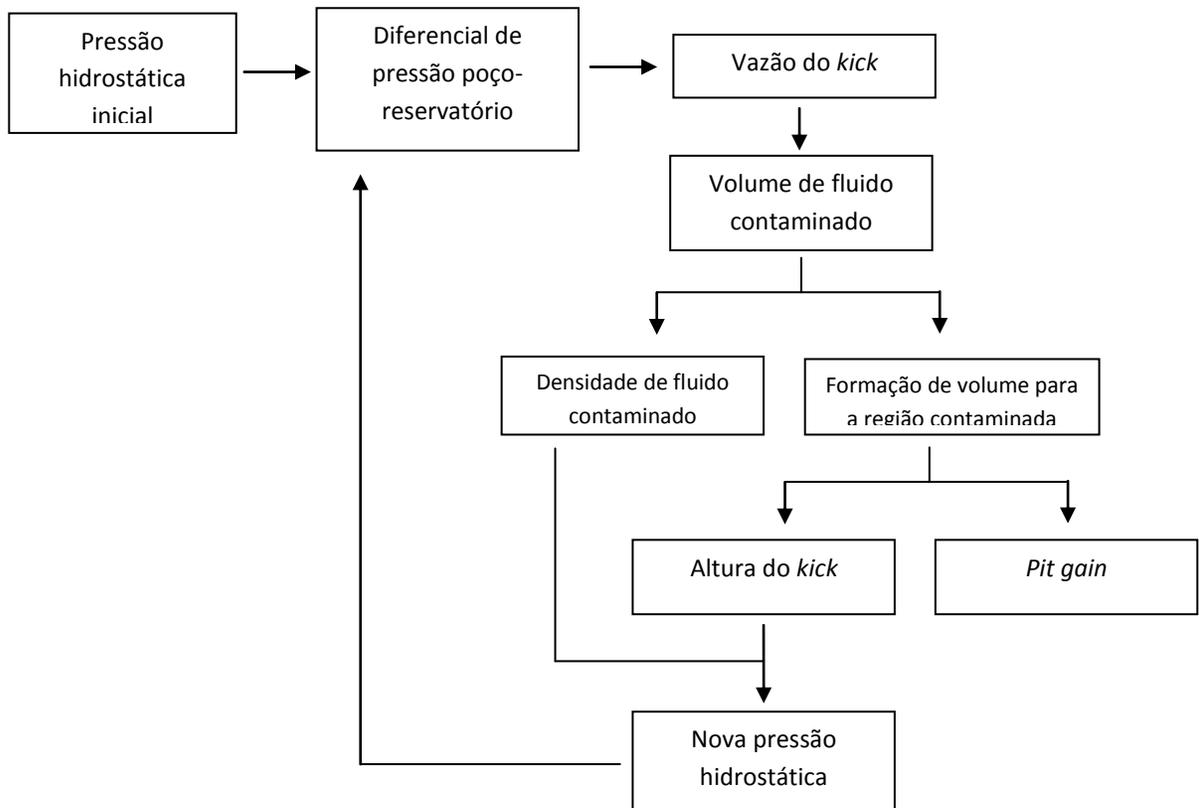


Figura 6.8 - Esquema da metodologia para o modelo transiente.

Os dados de entrada referidos na Figura 6.7 referem-se à geometria do poço, aos parâmetros operacionais da operação de perfuração e do reservatório e demais que se façam necessários. Um esquema - fora de escala - do poço estudado é apresentado na Figura 6.9 e os demais parâmetros de entrada do modelo encontram-se na Tabela 6.4.

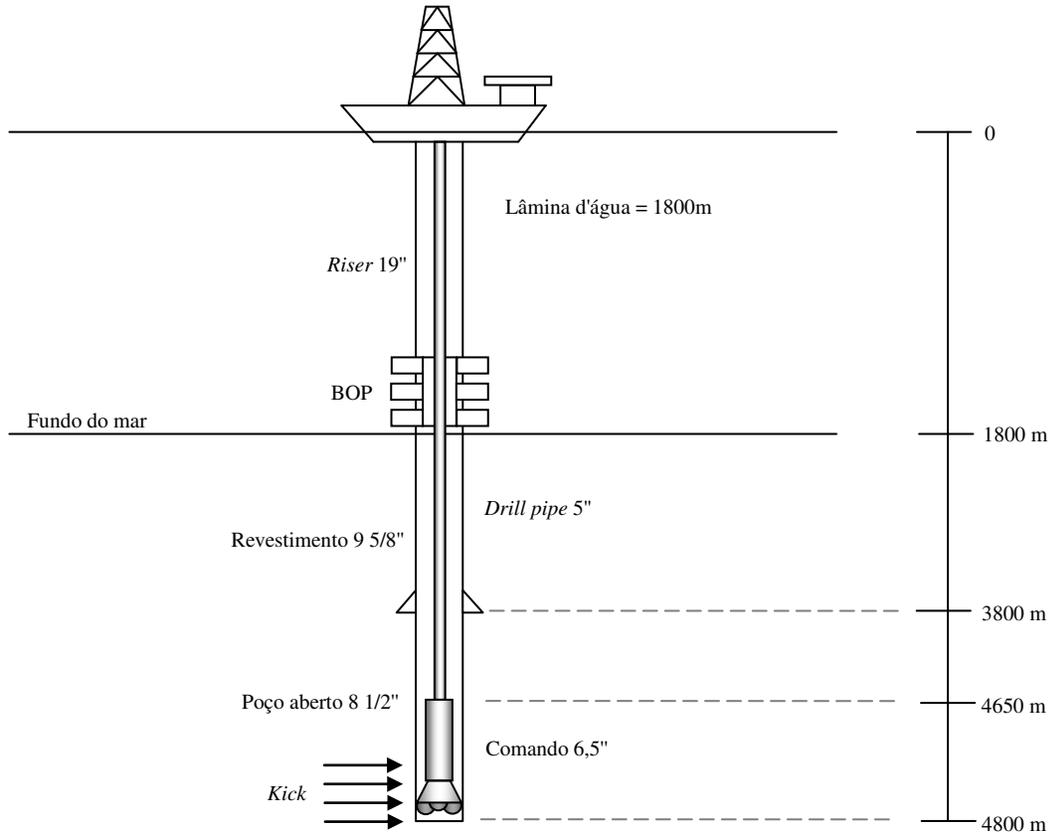


Figura 6.9 - Esquema geométrico do poço estudado - modelo transiente.

Tabela 6.4 - Parâmetros de entrada.

Parâmetro	Valor
Densidade do fluido	11 lbm/gal
Densidade do gás no fundo do poço	2 lbm/gal
Fração de óleo no fluido	70%
Pressão da formação	9810 psi
Pressão no fundo do poço inicial	9384 psi
Viscosidade do gás	0,03 cP
Permeabilidade da formação	30 mD
Taxa de penetração	10 m/h
Porosidade	0,20
Constante de Euler	1,78

O modelo de reservatório utilizado para estimar a vazão do *kick* a partir do diferencial de pressão poço-reservatório e das propriedades do escoamento é representado pela Equação 6.1, extraída do trabalho de Galves (2013).

$$q_w = (P_i^2 - P_w^2) \frac{2\pi \cdot k \cdot ROP \cdot \Delta t}{\ln\left(\frac{4 \cdot k \cdot \Delta t}{\gamma \cdot \mu_G \cdot \phi \cdot c_G \cdot r_w^2}\right) \cdot \mu_G \cdot P_w} \quad (6.1)$$

O modelo de reservatório representado pela Equação 6.1 permite estimar a vazão de gás a partir dos valores de pressão no fundo do poço e no reservatório (todas as outras variáveis são fixas no tempo). Uma vez que a entrada de gás provoca a redução na densidade da porção de fluido contaminado e a conseqüente redução na pressão hidrostática exercida por essa porção, tem-se que a pressão de fundo de poço irá variar ao longo do tempo. A partir dessa variação, é fácil perceber que a vazão de gás - Equação 6.1 - também será uma variável transiente com relação ao tempo.

Ademais, é válido salientar que outras hipóteses, adaptadas do trabalho de Galves (2013), foram assumidas para a simulação. São elas:

- Solubilização total e instantânea do gás no fluido de perfuração;
- Perdas de carga desprezíveis no escoamento;
- Produção de cascalhos insuficiente e sem influência sobre as propriedades do fluido;
- ROP (taxa de perfuração) influente apenas sobre o valor da vazão de gás;
- Poço isotérmico.

Foram simulados dois *kicks*: um de dióxido de carbono e outra de metano. Para o primeiro caso, a densidade da mistura e o fator de formação de volume foram calculados com as correlações obtidas neste trabalho - Seção Ajuste Matemático e Análise Estatística. Para o caso de um *kick* de metano, as correlações utilizadas foram as apresentadas no trabalho de Atolini (2008). Quando oportuno, essas duas simulações foram comparadas com os resultados apresentados no trabalho de Galves (2013).

As Figuras 6.10 e 6.11 apresentam, respectivamente, os resultados para o volume de gás que entra no poço em relação ao *pit gain* provocado por ele e a altura da região contaminada em relação ao tempo.

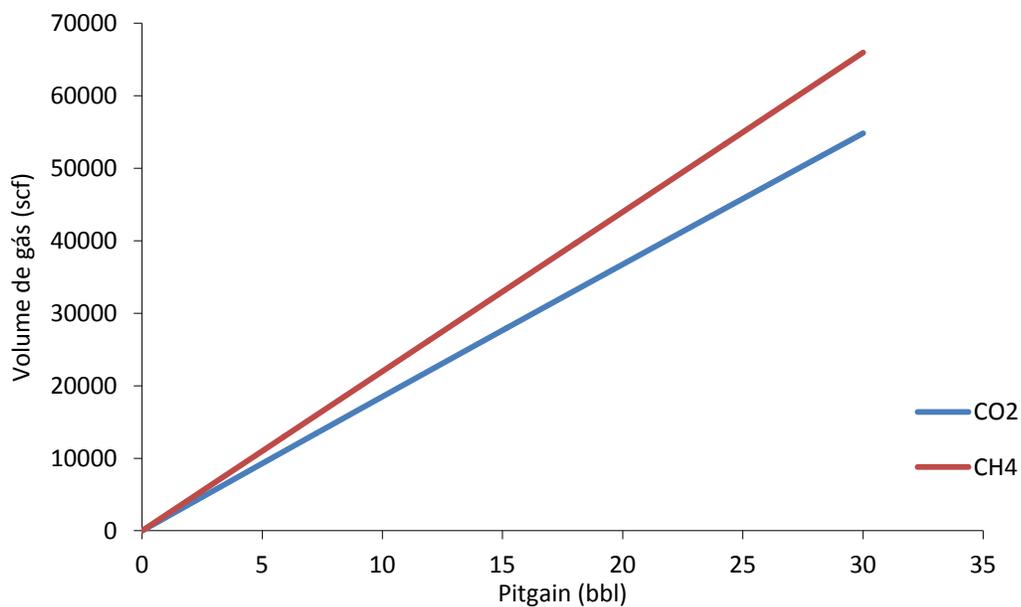


Figura 6.10 - Volume de gás que entra no poço para o modelo transiente.

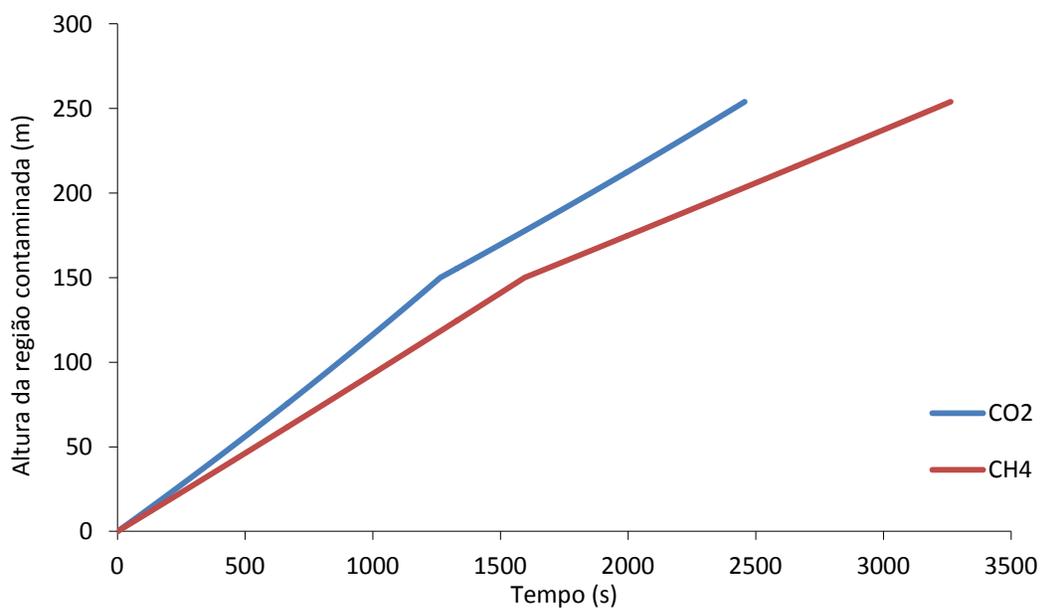


Figura 6.11 - Altura da região contaminada para o modelo transiente.

Pela Figura 6.10 pode-se perceber que, para um mesmo volume de gás, o *kick* de metano provoca um *pit gain* menor que um *kick* de dióxido de carbono, o que é justificado pelo maior fator de formação de volume do CO<sub>2</sub> em relação ao metano. Dessa forma, também é possível notar que, para provocar um mesmo *pit gain*, o volume de CO<sub>2</sub> no poço é menor que o volume de metano. Pela Figura 6.11, é possível notar uma influência direta do maior fator de formação de volume do CO<sub>2</sub>: a altura da região contaminada cresce a uma taxa mais alta que a do metano. A mudança nessa taxa (a 150 metros), para os dois gases, deve-se à aumento na área da seção transversal de escoamento em decorrência da passagem do anular comando-poço para o anular *drill pipe* e a parede do poço.

A Figura 6.12 mostra a comparação entre o *pit gain* ao longo do tempo para o *kick* de dióxido de carbono, o *kick* de metano e os resultados apresentados por Galves (2008).

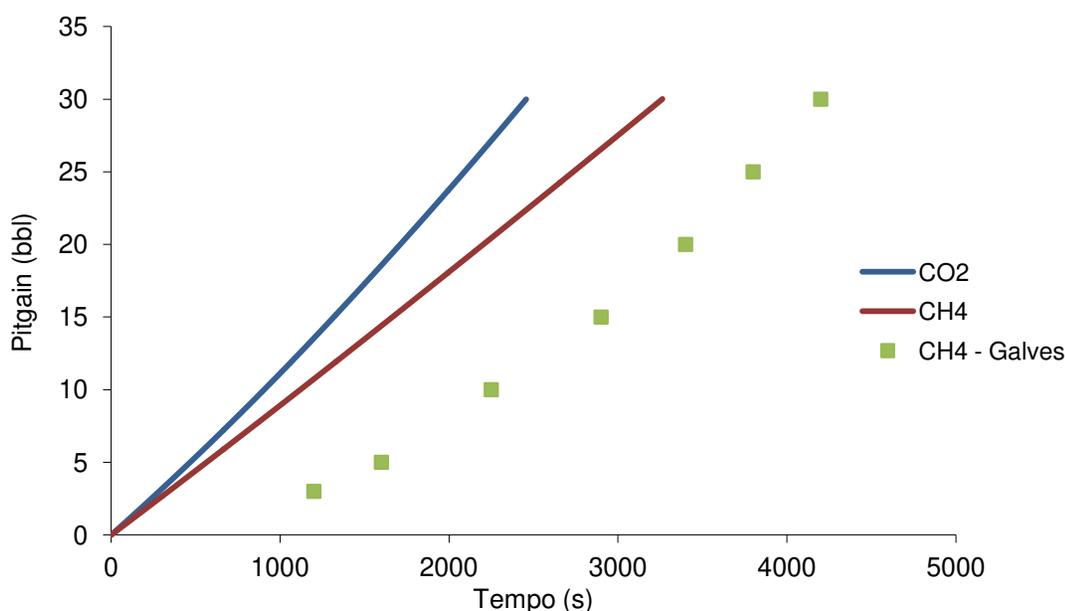


Figura 6.12 - *Pit gain* em relação ao tempo.

Quando comparados, o *kick* de CO<sub>2</sub> provoca um *pit gain* maior que o *kick* de metano pela diferença nos fatores de formação de volume para os dois sistemas, como já discutido anteriormente. Como consequência, o *kick* de CO<sub>2</sub> é mais facilmente (rapidamente) detectado que o *kick* de metano.

Especificamente para o *kick* de metano, quando se compara a metodologia aplicada aqui com a aplicada por Galves (2008), percebe-se que há uma diferença nos resultados. Essa

discrepância é devida à diferença entre as premissas assumidas: no trabalho de Galves (2013), o autor considera perdas de carga no escoamento, possibilidade de formar gás livre e gradiente de temperatura na coluna; neste trabalho essas hipóteses não foram contempladas.

## 7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nesta seção são apresentadas as conclusões por ora extraídas do trabalho e recomendações para objetos de pesquisa em trabalhos futuros visando preencher alguns pontos que não foram contemplados neste trabalho ou aperfeiçoar outros aqui apresentados.

### 7.1. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica realizada teve como principal objetivo analisar o estado da arte acerca do fenômeno de solubilização do gás da formação em fluidos de perfuração, bem como as variáveis que o afetam. O levantamento do equilíbrio de fases desse sistema tem aplicação direta na operação de perfuração de um poço de petróleo e gás quando da invasão de um *kick*.

A maior parte dos trabalhos publicados na literatura tem como foco o estudo da solubilização do metano em líquidos utilizados como base para fluidos de perfuração. Neste caso, o metano possui solubilidade maior em fluidos à base de óleo do que em fluidos à base de água. Trabalhos experimentais também demonstram que a solubilidade à temperatura constante do metano no fluido à base de óleo, a partir de certo valor de pressão, torna-se praticamente ilimitada. Os trabalhos considerados na revisão da literatura abordando a solubilização do metano foram importantes não só como ponto de partida para o planejamento desse trabalho, mas também como fornecedores de dados e perfis de comportamento utilizados quando da comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

No tocante à solubilização do CO<sub>2</sub>, a literatura ainda apresenta pouca informação para o sistema contendo líquidos utilizados como base para fluidos de perfuração. Em geral, os trabalhos atestam que o dióxido de carbono pode ser solubilizado em diversos líquidos (água, salmoura, fluidos de perfuração à base de óleo, líquidos com estrutura química apresentando funções oxigenadas, etc). Especificamente no caso de fluidos de perfuração à base de óleo, constata-se que o dióxido de carbono tem solubilidade maior que a do metano e que a tendência de solubilidade infinita a partir de um determinado valor de pressão, à temperatura constante, é

mantida. Trabalhos pontuais sobre efeitos de um *kick* de CO<sub>2</sub> foram encontrados e demonstram que a solubilização desse gás tem efeitos sobre propriedades importantes como densidade, viscosidade e resistividade. Todavia, como salientado em momento anterior, os resultados apresentados por tais trabalhos devem ser analisados de forma cautelosa uma vez que não é fornecida nenhuma informação sobre a razão entre os volumes de fluido e gás injetado e que as análises experimentais foram realizadas em intervalos muito longos.

Ainda pela revisão bibliográfica é possível delinear um cenário da evolução dos métodos experimentais para medição do equilíbrio de fases de sistemas gás-líquido. Tais métodos evoluem constantemente já que cada vez mais medidas mais precisas são necessitadas e sistemas mais complexos são encontrados. O aparato experimental utilizado neste trabalho encontra-se na vanguarda do seu segmento uma vez que proporciona a visualização o sistema em concomitância com a medição das suas propriedades e ainda possibilita, se assim desejado, a retirada de amostra para análise físico-química.

## 7.2. Resultados experimentais

Ensaio PVT foram realizados para dois sistemas: CO<sub>2</sub> + n-parafina e CO<sub>2</sub> + emulsão. Os testes foram realizados para composições de CO<sub>2</sub> iguais a 10, 20, 30 40 e 50% em fração molar e, para cada composição, às temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C. A partir destas medições experimentais foi possível obter a pressão de saturação da mistura, a densidade do sistema, a razão de solubilidade do CO<sub>2</sub> no líquido e os fatores de formação de volume de óleo e de gás para o sistema.

Para o sistema contendo CO<sub>2</sub> e n-parafina, a pressão de saturação cresce à medida que aumentam a temperatura do sistema e a composição em dióxido de carbono. Uma simulação através de *software* comercial foi realizada e os dados experimentais concordaram com as curvas simuladas, podendo-se concluir que a modelagem termodinâmica através da Equação de Estado de Peng-Robinson e da Regra de Mistura Clássica é representativa para o sistema estudado. A região crítica não foi observada já que, de acordo com a simulação, os pontos críticos se situam num valor de temperatura maior que o limite operacional do equipamento utilizado.

Percebeu-se que a densidade do sistema saturado CO<sub>2</sub> + n-parafina decresce à medida que aumentam a composição molar em dióxido de carbono e a temperatura. Quando comparado ao

sistema contendo metano (dados retirados da literatura), a mistura contendo CO<sub>2</sub> apresenta maior densidade nos menores valores de temperatura (40 e 50 °C) e menor densidade nas maiores temperaturas (70 e 80°C).

Ao examinar a solubilidade do CO<sub>2</sub> na n-parafina, percebe-se que ela cresce com o aumento da pressão e que o dióxido de carbono é bem mais solúvel no líquido que o metano; a diferença entre as solubilidades, para o intervalo de pressão e temperatura examinado, pode chegar até 400%. Como consequência da solubilidade elevada, o CO<sub>2</sub> possui maiores fatores de formação de volume que o metano (diferenças entre 4 e 25%). Para o fator de formação de volume de gás, notou-se que ele aumenta com o acréscimo no valor de temperatura e o decréscimo no valor de pressão.

A emulsão utilizada neste trabalho foi composta por 70%, em base volumétrica, de n-parafina, 30% de salmoura (água destilada saturada com cloreto de sódio) e uma pequena parte de um emulsificante comercial. O sistema CO<sub>2</sub> + emulsão foi submetido aos mesmos ensaios que o sistema CO<sub>2</sub> + n-parafina.

A pressão de saturação do sistema com emulsão apresentou comportamento similar ao do sistema contendo n-parafina pura. Para a densidade do sistema, a tendência de comportamento também foi a mesma. Entretanto, ao serem comparados os sistemas com dióxido de carbono e com metano, notou-se que o primeiro apresentou valores de densidade maiores que o segundo.

A solubilidade do CO<sub>2</sub> na emulsão foi um dos principais resultados deste trabalho. Foi observada que ela aumenta vertiginosamente à medida que a pressão no sistema cresce, corroborando alguns resultados publicados na literatura. Quando comparada à solubilidade do metano, a solubilidade do dióxido de carbono é, no intervalo estudado, de 3 a 15 vezes maior, ratificando a importância do estudo do equilíbrio de fases envolvendo dióxido de carbono e fluidos de perfuração.

O fator de formação de volume de óleo para o sistema contendo emulsão, à semelhança do sistema contendo parafina, é uma consequência da razão de solubilidade do gás no líquido. Dessa forma, para a emulsão, o fator de formação de volume de óleo aumenta sobremaneira à medida que a fração de dióxido de carbono no sistema cresce; provocando um aumento de volume significativo na região líquida. Já o fator de formação de volume de gás apresentou comportamento inverso ao esperado, crescendo conforme o aumento na pressão no sistema

aumenta. Essa inversão pode ter sido fruto do estado supercrítico do CO<sub>2</sub> nas condições de fundo de poço.

Ao se fazer a comparação das propriedades dos dois sistemas estudados (contendo n-parafina e contendo emulsão como líquido) é possível analisar a influência da presença da salmoura sobre as propriedades do sistema. A densidade do sistema contendo emulsão é maior devido à presença de água (mais densa que a n-parafina pura). O fator de formação de volume de óleo apresenta, qualitativamente, valores próximos e a mesma tendência de comportamento para os dois sistemas.

Foram também comparadas a solubilidade do CO<sub>2</sub> na n-parafina pura, na emulsão, em água e em salmoura; sendo que, para estes dois últimos líquidos, os valores foram retirados da literatura. Foi percebido que a solubilidade na n-parafina e na emulsão apresenta valores próximos e a tendência de possuir solubilidade infinita em valores altos de pressão. Contrariamente, notou-se que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água e na salmoura atinge um ponto de saturação a partir do qual a solubilização não é mais possível, em termos práticos, mesmo mediante o aumento de pressão. Foi observado ainda que a presença do sal (cloreto de sódio) na água provoca redução significativa da capacidade de solubilização de CO<sub>2</sub>.

### **7.3. Ajuste matemático e análise estatística**

Dados experimentais pontuais são interessantes para se estabelecer tendências gerais de comportamento e observar realmente como o fenômeno se comporta. Contudo, para aplicações em *softwares* de controle de poço e outros códigos computacionais, tais dados devem ser representados por correlações matemáticas. Dessa forma, os dados experimentais obtidos foram regredidos e os coeficientes das correlações obtidas foram avaliados quanto a sua significância estatística.

As correlações obtidas representam bem os dados experimentais. Todos os coeficientes apresentados são estatisticamente significantes (valor-p menor que 0,05). Em geral, as melhores correlações foram as obtidas para a densidade, tanto para a região saturada quanto para a subsaturada (desvios médios entre 0,16 e 0,33%). Para a razão de solubilidade, apesar de as correlações obtidas apresentarem correspondência menos precisa dos dados experimentais

(desvios médios entre 6,53 e 7,19%), a representação do modelo matemático fornecido é satisfatória para cálculos de engenharia.

Uma vez que foi realizada apenas uma análise estatística das correlações, essas devem ser aplicadas somente nos intervalos de pressão, temperatura e composição estudados. Aplicações das correlações em valores muito distantes destes intervalos podem não ser precisas.

#### **7.4. Exemplos aplicados a controle de poço**

As correlações obtidas foram aplicadas em exemplos de controle de poço com o intuito de se ter uma ideia mais clara e real da influência da presença de dióxido de carbono no gás da formação sobre as variáveis de controle de *kick*. Três casos foram considerados: estimativa do *pit gain* a partir de um volume de gás conhecido (vazão de gás constante), estimativa do volume de gás no poço a partir do valor do *pit gain* (alarme da sonda) e aplicação de um modelo transiente com representação do reservatório para estimativa do *pit gain* ao longo do tempo.

Para o primeiro caso, quatro poços foram avaliados e cinco frações de CO<sub>2</sub> no gás da formação foram consideradas (4, 8, 12, 20 e 100%). Por essa análise concluiu-se que a depender da composição do gás do *kick* os resultados são bem diferentes. O *kick* de metano num fluido base água, de todos analisados, foi aquele que provoca os maiores *pit gains*, uma vez que a solubilização do gás no fluido é desprezível. À medida que o teor de CO<sub>2</sub> no sistema aumenta, o *pit gain* também cresce como reflexo do maior fator de formação de volume que a solubilização do CO<sub>2</sub> provoca. Ainda nesta primeira abordagem, o efeito da pressão sobre o *pit gain* foi investigado e constatou-se que quanto maior a pressão do sistema menor é a diferença entre os *pit gains* para os diferentes sistemas, indicando que em poços com elevada pressão a influência da composição do gás da formação torna-se secundária.

Para o segundo caso, considerou-se a existência de um alarme na sonda. Assim sendo, a partir do momento em que o alarme é acionado, necessita-se saber o volume de gás que invadiu o poço de modo que a operação de controle e circulação de *kick* seja planejada adequadamente. Foram considerados quatro alarmes: 2, 5, 10 e 20 bbl. Para os quatro alarmes, o comportamento foi equivalente: à medida que a fração de CO<sub>2</sub> no sistema diminui e que a pressão do sistema aumenta, maiores volumes de gás são necessários para acionar o alarme.

Já no terceiro caso, um modelo transiente foi aplicado para representação da entrada do gás no poço. Essa representação transiente é mais factual já que considera que a pressão de fundo de poço e a vazão de gás são variáveis com o tempo. No modelo transiente foi considerado, ainda, um modelo de reservatório para estimar a vazão de gás a partir das características do escoamento no meio poroso e do diferencial de pressão poço-reservatório. Pela aplicação do modelo transiente, percebeu-se, em termos qualitativos, a mesma diferença de um *kick* de dióxido de carbono para um *kick* de metano observada anteriormente.

## 7.5. Recomendações

Alguns pontos não foram contemplados neste trabalho e, portanto, são deixados aqui como recomendação de temas para estudos futuros.

- Estender a composição de dióxido de carbono no sistema, atingindo níveis de pressão mais elevados;
- Realizar testes com emulsões com frações de óleo diferentes para se ter uma ideia mais clara da influência da porcentagem de salmoura sobre as propriedades do sistema;
- Realizar testes com misturas de gases (dióxido de carbono e metano) com composições variáveis, no intuito de obter correlações e exemplos de controle de poço para essas misturas, comparando com os resultados deste trabalho;
- Realizar medidas experimentais em pontos axiais e repetições no ponto central para que se possa avaliar o comportamento das variáveis não somente no intervalo de pressão/temperatura/composição estudado mas também em limites consideráveis de extrapolação;
- Aperfeiçoar o modelo transiente, com discretização no espaço e implementação de perdas de carga na coluna, gradiente térmico e região de gás livre;

## REFERÊNCIAS

ABDERAFI, S., BOUNAHMIDI, T. Measurement and estimation of vapor-liquid equilibrium for industrial sugar juice using the Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v.162, pp. 225-240, 1999.

ADEBAYO, T.A., OLUWASEYI, H., OPEYEMI, O., AUGUSTA, I. Experimental study of the effects of CO<sub>2</sub> gas kick on the properties water-based drilling fluid. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 11, pp 129-133, 2011a.

ADEBAYO, T.A, OMOTOLA, B., AUGUSTA, I., OLUWASEYI, H. Alteration of oil-based drilling mud properties due to contact with CO<sub>2</sub> gas kick during drilling. **Asian Transactions on Engineering**, v. 01, pp 43-47, 2011b.

ADEYANJU, O.A., OLAFUYI, O.A. **The application of Peng-Robinson Equation of State to predict natural gas behavior in oil-based drilling fluid**. Disponível em: <<http://www.unilag.edu.ng>>. Acessado em: 30/07/2012.

ALMEIDA, A.S.; LIMA, S.T.C.; ROCHA, P.S.; ANDRADE, A.M.C. CCGS Opportunities in the Santos Basin pre-salt development. **Anais da SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**. Rio de Janeiro: Brasil, 2010.

ASHOUR, I., AL-RAWAHI, N., FATEMI, A., VAKILI-NEZHAAD, G. "**Applications of equations of state in the oil and gas industry**" em PIRAJÁN, J.C.M. (Ed.), 2011, "Thermodynamics- Kinetics of dynamic systems", Rijeka, Croácia: InTech.

ATOLINI, T.M. **Estudo do comportamento PVT de misturas de metano em emulsões base n-parafina a altas temperaturas, pressões e concentrações de metano**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AVELAR, C.S. **Modelagem do controle de poço por diferenças finitas**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AVELAR, C.S., RIBEIRO, P.R., SEPEHRNOORI, K. Deepwater gas kick simulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 67, pp. 13-22, 2009.

AVELAR, C.S., RIBEIRO, P.R. The study of well planning using the kick tolerance concept. **Anais do 18<sup>th</sup> International Congress of Mechanical Engineering**, Ouro Preto, 2005.

BAMBERGER, A., SIEDER, G., MAURER, G. High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 17, pp. 97-110, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Campinas: Editora da Unicamp, 1995.

BELTRÃO, R.L.C.; SOMBRA, C.L.; LAGE, A.C.V.M.; NETTO, J.R.F.; HENRIQUES, C.C.D. Challenges and new technologies for the development of the pre-salt cluster, Santos Basin, Brazil. **Anais da Offshore Technology Conference**. Houston: Estados Unidos, 2009.

BERTHEZENE, N., HEMPTINE, J.-C., AUDIBERT, A., ARGILLIER, J.-F. Methane solubility in synthetic oil-based drilling muds. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.23, pp. 71-81, 1999.

BEZERRA, E.M., RIBEIRO, P.R., LOMBA, R.F.T., SANTOS, O.L.A. Aspectos teóricos e experimentais sobre o controle de poços com fluidos de perfuração sintéticos. **Anais do I Encontro Nacional de Engenharia de Poços**. Pedra Azul: Brasil, 2006.

BOGATU, C.; VÎLCU, R.; DUTA, ANCA. Experimental methods for study high-pressure phase behaviour. Part I - static methods. **Analele Universitatii din Bucuresti**, 2005.

BROWN, J.S. Predicting performance of refrigerants using the Peng-Robinson equation of state. **International Journal of Refrigeration**, v. 30, pp. 1319-1328, 2007.

CARNAHAN, N.F., STARLING, K.E. Equation of state for non-attracting rigid spheres. **Journal of Chemical Physics**, v.51, pp. 635-636, 1969.

CARROLL, J.J., SLUPSKY, J.D., MATHER, A.E. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 20, 1201-1209, 1991.

CHAVES, J.B.P. **Planejamento Estatístico de Experimentos Científicos**, disponível em <<http://www.dta.ufv.br/artigos/planestat.htm>>, 2005.

COATS, K.H., THOMAS, L.K., PIERSON, R.G. Compositional and black oil simulation. **Anais do 13<sup>th</sup> SPE Symposium on Reservoir Simulation**, 1995.

DABROWSKA, B. The application of the Deiters equation of state to the calculations of the vapor-liquid phase equilibria in systems containing halogenhydrocarbons. **Cryogenics**, v. 40, pp. 221-227, 2000.

DEITERS, U. A new semiempirical equation of state for fluids – I. Derivation. **Chemical Engineering Science**, v. 36, pp. 1139-1146, 1981.

DUAN, Z. SUN, R. An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. **Chemical Geology**, v. 193, pp. 257-271, 2003.

FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. Santos Basin's Pre-salt reservoirs development - the way ahead. **Anais da Offshore Technology Conference**, Houston: Estados Unidos, 2009.

GALVÃO, A.C. **Estudo experimental da solubilidade do metano e do dióxido de carbono em glicóis a diferentes temperaturas e pressões e modelagem da solubilidade aplicando o potencial químico**. 2011. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GALVÃO, A.C., FRANCESCONI, A.Z. Experimental study of methane and carbon dioxide solubility in 1,4-butylene glycol at pressures up to 11 MPa and temperatures ranging from 303 to 423 K. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, pp. 123-127, 2009.

GALVES, L.V. Impact of gas solubility on kick detection in n-paraffin based drilling fluids. **Anais do V Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás**, Teresópolis: Brasil, 2013.

GODEFROY, S., KHOR, S.H., EMMS, D. Comparison and validation of theoretical and empirical correlations for black oil reservoir fluid properties, **Offshore Technology Conference**, Houston, 2012.

GUPTA, A. **Feasibility of supercritical carbon dioxide as a drilling fluid for deep underbalanced drilling operations**. 2003. Dissertação (Mestrado). Agricultural and Mechanical College, Louisiana State University, Louisiana.

HAN, J.M ., SHIN, H.Y., MIN, B.M., HAN, K.H., CHO, A. Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide + water system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 12, pp. 212-216, 2009.

HEILING, M., FRANCK, E.U. Phase equilibriums and PVT data for methane-methanol systems to 300 MPa. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, pp. 898-905, 1989.

IZGEC, B., BARRUFET, M.A. Performance analysis of compositional and modified black-oil models for a rich gas condensate reservoir. **Anais da SPE Western Regional Meeting**, 2005.

KELLAND, M.A., MØNIG, K., IVERSEN, J.E., LEKVAM, K. Feasibility study for the use of kinetic hydrate inhibitors in deep-water drilling fluids. **Energy & Fuels**, v. 22, pp. 2405-2410, 2008

LAZZÚS, J.A. Estimation of solid-vapor pressures from supercritical CO<sub>2</sub> + biomolecule systems using a PSO algorithm. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, pp.312-318, 2010.

KIM, N.R., RIBEIRO, P.R. PVT measurements and analysis of methane and ester emulsions mixtures at high pressures and high temperatures. **Anais da 10th PETROPHASE**. Rio de Janeiro: Brasil, 2009.

MELO, K.C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água**. 2008. 100p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MONTEIRO, E.N., RIBEIRO, P.R., LOMBA, R.T.F. Study of the PVT properties of gas-synthetic drilling fluid mixtures applied to well control. Paper SPE-116013. **Anais da SPE Annual Technical Conference & Exhibition**. Denver: Estados Unidos, 2008.

NING, F., ZHANG, L., TU, Y., JIANG, G., SHI, M. Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep water drilling. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, pp. 234-240, 2010.

NING, F., ZHANG, L., JIANG, G., TU, Y., WU, X., YU, Y. Comparison and application of different empirical correlations for estimating the hydrate safety margin of oil-based drilling fluids containing ethylene glycol. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, pp. 25-33, 2011.

O'BRIEN, T.B. Handling gas in an oil mud takes special precautions. **World Oil**, pp. 22-29, 1981.

O'BRYAN, P.L. **Well control problems associated with gas solubility in oil-based drilling fluids**. 1989. (Tese de Doutorado- PhD Thesis) - Agricultural and Mechanical College, Louisiana State University, Louisiana.

O'BRYAN, P.L., BOURGOYNE JUNIOR, A.T., MONGER, T.G., KOPSCO, D.P. **An experimental study of gas solubility in oil-based drilling fluids**, Society of Petroleum Engineers - Drilling Engineering, 1988.

OHARA, S., BOURGOYNE JUNIOR, A. T. Circulating kick tolerance for deepwater drilling, **Anais da IADC Well Conference of the Americas**, Caracas, Venezuela, 1998.

OZYURTKAN, M.H.; DETWILER, R.; RADONJIC, M. Image-based evaluation of the effect of CO<sub>2</sub>-rich brine on the pre-existing fracture system with wellbore cement under dynamic flow-through condition. **Anais do 46th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium**, Chicago: Estados Unidos, 2012.

PENG, D.Y., ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, pp.59-64, 1976.

QUEIROZ NETO, J.C. **Redução na pressão de rompimento da torta de filtração através de melhorias na composição do fluido de perfuração à base de polímeros**. 2006. Tese (Doutorado) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

REDLICH, O., KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, pp. 233-244, 1949.

RIBEIRO, P.R., PESSÔA-FILHO, P.A., LOMBA, R.F.T., BONET, E.J. Measurement and modeling of methane dissolution in synthetic liquids applied to drilling fluid formulation for deep and ultra-deep water wells. **Journal of Petroleum and Science Engineering**, v.51, pp. 37-44, 2006.

ROBINSON, D.B. Experimental methods for measurement of phase equilibria at high pressures. **Pure & Applied Chemistry**, v.65, n.5, p. 971-976, 1993.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, 1. ed. Campinas: Casa do Pão - Editora, 2005.

SANDLER, S.I. **Chemical and engineering thermodynamics**, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, 1989.

SANTOS, H.; CATAK, E.; VALLURI, S. Kick tolerance misconcepts and consequences to well design. **Anais da IADC Drilling Conference and Exhibition**, Amsterdam, 2011.

SANTOS, O.L.A., BARRAGAN, R.V. Well control concepts used for planning and executing deep water wells. **Anais da IADC Drilling Conference and Exhibition**, Houston, 1998.

SILVA, C. T. **Estudo da solubilidade de metano em líquidos orgânicos utilizados na formulação de fluidos de perfuração**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**, 7. ed., Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SOLÓRZANO-ZAVALA, M., BARRAGÁN-AROCHE, F., BAZÚA, E.R. Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria, **Fluid Phase Equilibria**, v. 122, pp. 99-116, 1996.

STANDING, M.B. A pressure-volume-temperature correlation for mixture of California oils and gases. **Drilling and Production Practice**, pp 275-287, 1947.

TAVARES, R.M. **Interpretação e análise de dados de perfuração em poços de petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

THOMAS, D.C., LEA JUNIOR, J.F., TUREK, E.A. Gas solubility in oil-based drilling fluids: effects on kick detection”, **Anais da 57th Annual Fall Technical Conference and Exhibition**, 1982.

THOMAS, J. E. (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**, 2. ed., Rio de Janeiro: Petrobras, 2004.

TOCHIGI, K., FUTUKUCHI, H., KOJIMA, K. Prediction of vapor-liquid equilibrium in polymer solutions using a Peng-Robinson group contribution model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 152, pp. 209-217, 1998.

VALDERRAMA, J.O. The state of the cubic equations of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, pp.1603-1618, 2003.

VAN DER WAALS, J.D.. **Over de Continuïteit van der Gas- en Vloeistofoestand**. 1873. Tese (Doutorado). Universiteit Leiden, Leiden.

VITU, S.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J.; MUTELET, F. Predicting the phase equilibria of CO<sub>2</sub>+hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and *kij* calculated through a group contribution method). **Journal of Supercritical Fluids**, v. 45, p. 1-26, 2008

WEBB, T. **WikiLeaks cables: BP suffered blowout on Azerbaijan gas platform**. The Guardian, disponível em: <<http://www.guardian.co.uk/world/2010/dec/15/wikileaks-bp-azerbaijan-gulf-spill>>, dezembro de 2010.

WINPROP. **Computer Modelling Group**. Calgary: Canada, 2011.

WONG, D.S., SANDLER, S.I.A. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **AIChE Journal**, v.38, pp.671-680, 1992.

WONG, T.W.; FIROOZABADI, A.; NUTAKKI, R.; AZIZ, K. A comparison of two approaches to compositional and black oil simulation. Society of Petroleum Engineers, **Anais da 9<sup>th</sup> SPE Symposium on Reservoir Simulation**, 1987.

ZHANG, Z.; FU, J.; LIN, Y.; SHI, T.; FAN, H.; XIA, B.; ZHANG, J. The mechanism of pressure control problem in High H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> gas wells. **Anais da CPS/SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition**. Beijing: China, 2010.

ZHENG, D., MA, W., WEI, R., GUO, T. Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 155, pp. 277-286, 1999.



## APÊNDICE A

Este anexo traz o detalhamento dos cálculos para obtenção das propriedades estudadas neste trabalho.

### A.1 Pressão de saturação

A pressão de saturação de uma mistura, a uma determinada temperatura e composição, é o valor de pressão para o qual um sistema em fase líquida ou gasosa encontra-se no seu limiar de saturação. Para um sistema monofásico líquido, a pressão de saturação é conhecida como pressão de bolha, já que uma ínfima diminuição no seu valor provocará o surgimento da fase gasosa e, portanto, aparecimento de uma primeira bolha. Já, para o caso de um sistema monofásico gasoso, a pressão de saturação é chamada de pressão de orvalho uma vez que qualquer aumento no seu valor provocará o surgimento de uma primeira gota como consequência da formação da fase líquida. Para um diagrama de fases genérico, a Figura I.1 mostra a localização das pressões de bolha ( $P_b$ ) e de orvalho ( $P_o$ ) para uma temperatura constante.

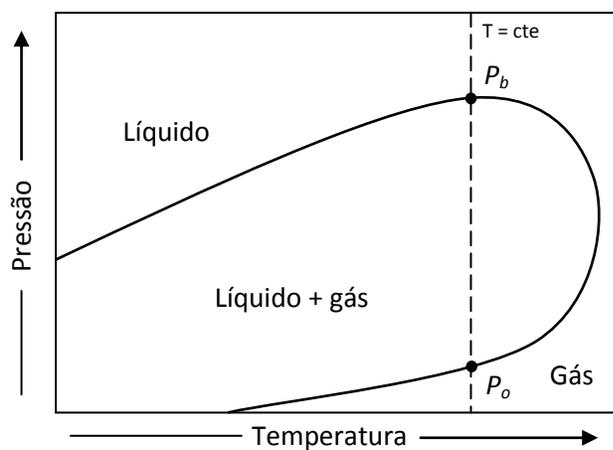


Figura A.1 - Localização das pressões de bolha e de orvalho para um diagrama de fases genérico.

Mantendo a temperatura e a composição constantes, os valores de pressão entre a pressão de bolha e a pressão de orvalho são característicos da região bifásica, onde há a coexistência das fases líquida e gasosa. A linha que une os pontos de bolha às diversas temperaturas se chama linha de bolha e delimita a passagem do sistema líquido monofásico para o sistema bifásico gás-líquido. De forma similar, a linha que une os diversos pontos de orvalho referentes aos possíveis valores de temperatura é chamada de linha de orvalho e demarca a passagem do sistema gasoso monofásico para o sistema bifásico. O ponto que une as linhas de bolha e de orvalho é chamado ponto crítico.

## A.2 Densidade

A densidade ( $\rho$ ) é a relação entre a massa de um sistema e o volume por ele ocupado:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Em unidades de campo, a densidade é expressa comumente em lbm/gal. Neste trabalho utilizou-se a unidade g/cm<sup>3</sup>. Desta forma, como exemplo, para o sistema CO<sub>2</sub>+n-parafina foram admitidos 28,63 g de líquido e 0,78 g de gás para se obter uma fração molar de 10% em CO<sub>2</sub>. A 4056 psi e 40°C, o sistema é líquido monofásico e apresenta volume igual a 39,53 cm<sup>3</sup>. Desta forma, a essa pressão e temperatura, a densidade do sistema será:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{28,63 + 0,78}{39,53} = 0,744 \text{ g/cm}^3$$

## A.3 Razão de solubilidade

A razão de solubilidade ( $R_s$ ) talvez seja um dos parâmetros de maior interesse para o entendimento da interação de um sistema gás-fluido. Ela representa o volume de gás, sob condições padrão, que se solubiliza em um volume padrão de líquido a pressão e temperatura constantes.

$$R_s = \frac{V_{G,SC}}{V_{L,SC}}$$

Admitem-se como condições padrão a temperatura de 15,5°C (60°F) e a pressão de 1 atm (14,7 psi). A unidade de campo usualmente utilizada para expressar a densidade é scf/stb; neste trabalho foi preferida a unidade de cm<sup>3</sup>std/cm<sup>3</sup>std.

Como exemplo, para o sistema CO<sub>2</sub>+n-parafina, com 10% em fração molar de CO<sub>2</sub>, 4056 psi e 40°C os dados de admissão foram:

- Massa de líquido admitida na célula (m<sub>L</sub>) = 28,63 g
- Massa de gás admitida na célula (m<sub>G</sub>) = 0,78 g
- Densidade do líquido a 15,5°C e 1 atm (ρ<sub>L,SC</sub>) = 0,76 g/cm<sup>3</sup>
- Densidade do gás a 15,5°C e 1 atm (ρ<sub>G,SC</sub>) = 0,00185 g/cm<sup>3</sup>

Os volumes dos dois componentes sob as condições de saturação será:

$$V_{G,SC} = \frac{m_G}{\rho_{G,SC}} = \frac{0,78}{0,00185} = 421,63 \text{ cm}^3\text{std}$$

$$V_{L,SC} \frac{m_L}{\rho_{L,SC}} = \frac{28,63}{0,76} = 37,67 \text{ cm}^3\text{std}$$

Desta forma, a razão de solubilidade do gás será:

$$R_s = \frac{V_{G,SC}}{V_{L,SC}} = \frac{421,63}{37,67} = 11,19 \text{ cm}^3\text{std/cm}^3\text{std}$$

#### A.4 Fator de formação de volume de óleo

Uma determinada quantidade de líquido (óleo, fluido de perfuração, etc.) sob as condições do reservatório usualmente tem o seu volume reduzido quando é transportada até a superfície. Neste trajeto, a pressão exercida sobre o líquido diminui à medida que ele ascende à superfície. Esta diminuição de pressão provoca a saída do gás que anteriormente se encontrava em solução e, por consequência, promove a diminuição de volume do líquido.

O fator de formação de volume de óleo é a propriedade utilizada na indústria de petróleo e gás para caracterizar o efeito supracitado. Isto posto, o fator de formação de volume de óleo ( $B_o$ ) representa a razão entre o volume de óleo (ou líquido) as condições de reservatório e o volume sob as condições padrão de superfície (1 atm, 15,5°C):

$$B_o = \frac{V_{L,RES}}{V_{L,SC}}$$

Em unidades de campo, o fator de formação de volume de óleo é expresso em bbl/stb, todavia o presente trabalho prefere sua expressão em  $\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ . Exemplificando, para o sistema  $\text{CO}_2$ +n-parafina, com 10% em fração molar de  $\text{CO}_2$ , 4056 psi e 40°C:

- $V_{L,SC} = 37,67 \text{ cm}^3\text{std}$  (calculado no exemplo de razão de solubilidade)
- $V_{L,RES} = 39,53 \text{ cm}^3$  (expresso no exemplo de densidade)

Logo, o fator de formação de volume de óleo será:

$$B_o = \frac{V_{L,RES}}{V_{L,SC}} = \frac{39,53}{37,67} = 1,048 \text{ cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$$

## APÊNDICE B

Equações de estado são sentenças matemáticas que expressam uma relação entre a pressão, o volume e a temperatura de um fluido; caracterizando, assim, o seu comportamento PVT. Para a determinação dos parâmetros dessas equações, para o caso de misturas, regras de misturas dependentes da composição do sistema são aplicadas. Este anexo traz uma breve apresentação das equações de estado e regras de misturas mais utilizadas em modelagem e simulação de solubilidade de gases em líquidos e equilíbrio de fases.

### B.1 Equações de estado

Virial

As equações do tipo Virial surgem da representação da isoterma de um diagrama PV através de uma série de potências em P, como segue:

$$PV = a + bP + cP^2 + dP^3 \dots \quad (\text{B.1})$$

Se  $b \equiv aB'$ ,  $c \equiv aC'$ ,  $d \equiv aD'$ , então,

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 \dots) \quad (\text{B.2})$$

O valor de  $a$ , quando a pressão do sistema tende ao valor nulo, aproxima-se do produto entre  $R$  e  $T$  ( $a \equiv RT$ ). Com a definição do fator de compressibilidade [Equação (B.3)], a Equação (B.2) passa à forma da Equação (B.4).

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{B.3})$$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 \dots \quad (\text{B.4})$$

Ou,

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (\text{B.5})$$

Essas duas últimas equações são chamadas de *expansões do tipo virial* e seus coeficientes ( $B'$ ,  $C'$ ,  $D'$ , ...,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , ...) são *os coeficientes do virial*. Os primeiros ( $B$  a  $B'$ ) são os segundos coeficientes do virial, os segundos ( $C$  e  $C'$ ) são os terceiros coeficientes do tipo virial, e assim por diante. Estes coeficientes são dependentes da temperatura do sistema e são facilmente encontrados na literatura para um grande número de substâncias.

Muitas outras equações foram propostas para gases, mas as equações do virial, quando expressas sob a forma de densidade, são as únicas que têm uma firme base na mecânica estatística, que fornece significado físico para os coeficientes do tipo virial. Assim, na expansão em  $1/V$ , o termo  $B/V$  surge em função das interações entre pares de moléculas; o termo  $C/V^2$  em função entre três moléculas, etc. Como as interações entre dois corpos são muitas vezes mais comuns do que as interações entre três corpos, e as interações entre três corpos são muitas vezes mais numerosas que as interações entre quatro corpos, etc., as contribuições para  $Z$  dos termos com ordens sucessivamente superiores diminuem gradativamente (adaptado de SMITH *et al.*, 2007). Em sistemas sob baixas pressões o truncamento no segundo termo, geralmente, fornece resultados acurados.

### Cúbicas

As equações de estado cúbicas são assim chamadas porque representam a pressão como função cúbica do volume molar. Dezenas de equações desse tipo foram propostas no último século, mas todas podem ser escritas sob a forma generalizada:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \kappa V + \lambda)} \quad (\text{B.6})$$

onde os parâmetros  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$  variam de acordo com a equação. Quando  $\theta = a$ ,  $\eta = b$  e  $\kappa = \lambda = 0$ , a Eq. (B.6) transforma-se na Equação de van der Waals (vdW):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{B.7})$$

Esta equação foi proposta por Johannes Diderik van der Waals em sua tese de doutorado (VAN DER WAALS, 1873) na Universidade de Leiden, Holanda. Até o começo do século XX, vdW dominou os estudos sobre líquidos e gases. Os estudos de van der Waals culminaram na Teoria dos Estados Correspondentes e em avanços significativos em diversos campos, como o estudo da tensão superficial e da Teoria de Misturas.

Se, na Equação (A.6),  $\theta = a$ ,  $\eta = b$ ,  $\kappa = 2b$  e  $\lambda = -b^2$ , a Equação de Peng-Robinson [Equação (2.2)] é obtida. Quando  $\theta = a/\sqrt{T}$ ,  $\eta = b$ ,  $\kappa = b$  e  $\lambda = 0$ , obtêm-se a Equação de Redlich-Kwong (REDLICH e KWONG, 1949):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (\text{B.8})$$

Muitas outras equações de estado cúbicas podem ser expressas substituindo diversos valores de  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  e  $\lambda$  na Equação (B.6). A tabela abaixo mostra alguns valores desses parâmetros e as equações resultantes.

**Tabela B.1:** Parâmetros da equação de estado cúbica genérica.

Autor	Ano	$\theta$	$\eta$	$\kappa$	$\lambda$
Clausius	1880	$a/T$	$b$	$2c$	$c^2$
Berthelot	1899	$a/T$	$b$	$0$	$0$
Soave	1972	$\theta_S(T)$	$b$	$b$	$0$
Lee-Erbar-Edmister	1973	$\theta_L(T)$	$\eta(T)$	$b$	$0$
Patel-Teja	1981	$\theta_{PT}(T)$	$b$	$b+c$	$-cb$

Fonte: SANDLER (1989).

## Não-cúbicas

As equações de estado não-cúbicas vêm a fornecer uma relação mais exata para o comportamento PVT de substâncias puras e misturas que a representação pelas equações cúbicas. Apesar de essa exatidão na predição dos resultados ser maior, o esforço computacional empregado na sua resolução também é igualmente maior.

Dentre as equações de estado não-cúbicas, a proposta por Carnahan e Starling (1972) é uma das mais estudadas. Ela é baseada na equação do tipo Virial, assume que os coeficientes do tipo virial são dados por números inteiros, representados por séries de potência, e é representada da seguinte forma:

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 + \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{RTV} \quad (\text{B.9})$$

onde

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{b}{V} \quad (\text{B.10})$$

A equação proposta por Heilig-Franck (1989) apresenta boa correlação para equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas a alta pressão. Ela é baseada na equação de Carnahan-Starling, sendo definida por:

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 + \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{B}{V - (C/B)} \quad (\text{B.11})$$

onde

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{b^C}{V} \left( \frac{T_C}{T} \right)^z \quad (\text{B.12})$$

Nas duas últimas equações acima,  $b^C$  é o covolume no ponto crítico,  $B$  e  $C$  são o segundo e o terceiro coeficientes do virial e  $z$  um parâmetro a ser ajustado.

Outra equação não-cúbica bem conhecida é a proposta por Deiters (1981). Por ser triparamétrica, essa equação representa bem dados de equilíbrio para sistemas de composição variada; entretanto, exige um esforço computacional considerável para resolução. Dąbrowska (2000) aplicou a equação de Deiters para estudar a solubilidade de substâncias solidificadas em nitrogênio líquido e o equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos halogenados a baixas temperaturas. Sistemas criogênicos deste tipo são escassamente estudados e a equação de Deiters se ajusta bem a tais condições.

## B.2 Regras de mistura

Clássicas

As primeiras regras de mistura propostas foram as regras clássicas de van der Waals. O modelo de van der Waals uniparamétrico (1PVDW) estabelece:

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (\text{B.13})$$

$$b_m = \sum_i z_i b_i \quad (\text{B.14})$$

sendo

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.15})$$

No 1PVDW, o parâmetro de interação,  $k_{ij}$ , é função apenas da estrutura química dos componentes da mistura. O modelo biparamétrico (2PVDW) considera esse parâmetro como função da composição do sistema.

$$k_{ij} = K_{ij}x_i + K_{ji}x_j \quad (\text{B.16})$$

As regras de mistura clássicas são utilizadas com relativa precisão em sistemas simples e com similaridade química. Para os casos de sistemas com assimetria mais acentuada ou próximos às condições críticas, os resultados são parcamente exatos.

Dependentes da energia livre de Gibbs

A regra de mistura proposta por Wong e Sandler (1992) foi desenvolvida, inicialmente, para ser aplicada a equações de estado biparamétricas. O covolume e o parâmetro de interação são definidos como segue:

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j z_i z_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 + \left(\frac{A_\infty^E(z)}{RT}\right) - \sum_i z_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right)} \quad (\text{B.17})$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.18})$$

$$a_m = b_m RT \left[ \frac{G_\gamma^{ex}(T, z_i)}{C^* RT} + \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (\text{B.19})$$

sendo a energia livre de Gibbs ( $G_\gamma^{ex}(T, z_i)$ ) avaliada por qualquer modelo de energia livre de excesso; UNIFAC, UNIQUAC, NRTL, por exemplo.

A regra de Huron-Vidal e suas modificações também possuem dependência com a energia livre de Gibbs. Na sua forma original, o covolume é calculado segundo as regras clássicas de van der Waals e o parâmetro de atração é determinado como segue:

$$a_m = b_m \left[ \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\gamma^{ex}(T, z_i)}{C^*} \right] \quad (\text{B.20})$$

Já sob a forma modificada, em primeira-ordem, o cálculo do parâmetro de atração é dado por:

$$a_m = (b_m RT) \left\{ \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{1}{q_1} \left[ \frac{G_V^{ex}(T, z_i)}{RT} + \sum_i z_i \ln \left( \frac{b_i}{b_m} \right) \right] \right\} \quad (\text{B.21})$$

Algumas outras modificações foram propostas à regra de Huron-Vidal; o detalhamento algébrico delas foge do escopo deste Anexo. Em todas, como já mencionado na Seção 2 para a regra de Wong-Sandler, o cálculo da energia livre de Gibbs pode ser efetuado por métodos conhecidos, como o UNIFAC, UNIQUAC e NRTL.

