

PHILIPE LABOISSIÈRE

HISTERESE DA PERMEABILIDADE RELATIVA AO GÁS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

CAMPINAS 2014



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

PHILIPE LABOISSIÈRE

HISTERESE DA PERMEABILIDADE RELATIVA AO GÁS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

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

Orientador: Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Philipe Laboissière e orientada pelo Prof. Dr. Osvair Widal Trevisan.

Ofientador

CAMPINAS 2014

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

Laboissière, Philipe, 1980-Histerese da permeabilidade relativa ao gás em rochas carbonáticas / Philipe Laboissière. – Campinas, SP : [s.n.], 2014. Orientador: Osvair Vidal Trevisan. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Reservatórios. 2. Petrofísica. 3. Histerese. 4. Recuperação avançada de petróleo. 5. Recuperação secundaria do petróleo. 6. Rochas carbonaticas. I. Trevisan, Osvair Vidal,1952-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Titulo em outro idioma: Gas relative permeability hysteresis in carbonate rocks Palavras-chave em inglês: Reservoir Petrophysics Hysteresis Enhanced oil recovery Secondary oil recovery Carbonate rocks Área de concentração: Reservatórios e Gestão Titulação: Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo Banca examinadora: Osvair Vidal Trevisan [Orientador] Denis José Schiozer Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno José Adilson Tenório Gomes Rodrigo Surmas Data de defesa: 31-01-2014 Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

TESE DE DOUTORADO

HISTERESE DA PERMEABILIDADE RELA TIVA AO GÁS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Autor: Philipe Laboissière
Orientador: Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan
A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta tese:
Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan, Presidente
DE/FEM/UNICAMP
- WILL
Prof. Dr. Denis José Schiozer
DE/FEM/UNICAMP
KBranoni
Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno
DE/FEM/UNICAMP
Africant
Dr. José Adilson Tenório Gomes /
PETROBRAS (/
Rochigefurmas

Dr. Rodrigo Surmas

Campinas, 31 de janeiro de 2014.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e ao Professor Dr. Trevisan.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Trevisan, pela orientação e incentivo diante dos desafios inerentes da pesquisa. Ao final de cada reunião, as metodologias desenvolvidas se tornaram mais sólidas. Com a devida orientação, o desenvolvimento deste trabalho foi eficaz e prazeroso.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, pelo acompanhamento e dedicação ao longo dos ensaios laboratoriais.

Ao Prof. Mestre Euclides Bonet, pela preciosa colaboração.

Aos colegas e profissionais do Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (LMMR) e do Laboratório de Métodos Térmicos de Recuperação: Washington, James, Nilo, Wellington, Pompeo, Alessandra, Érica, Marta, Leandro, Janeth, Elias, Eddy, Fred, Ricardo, Cíntia, Lucas e Erik. Obrigado pelo companheirismo e apoio durante as etapas deste trabalho.

À PETROBRAS, pela oportunidade de participar de um projeto desafiador e estratégico e apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de doutorado.

Ao Programa da Society of Petroleum Engineers (SPE) Internacional "STAR Scholarship and Fellowship", pela parceria e reconhecimento da relevância do tema.

Aos amigos, professores, funcionários e colaboradores do DEP, IG, UNISIM e do CEPETRO pelo apoio. Aos amigos Guilherme Avansi, Samuel, Carlos Barreto, Carlos Macel, Thiago Ayala, Márcio, Victor, Giselle, Camila, Goiano, Marcelo, Vinícius, Bosco e outros.

Aos meus irmãos, pelo constante apoio.

À Roberta, pelo carinho, presença e paciência ao longo de toda esta jornada.

Um agradecimento especial a Deus e aos meus pais pelo amor, educação e confiança.

"O esforço reflete a dimensão do desafio e permanecerá firme em boas lembranças"

Philipe Laboissière

RESUMO

No método de recuperação WAG, a alternância dos fluidos injetados promove alterações de saturações no meio poroso. Associados a estas alterações ocorrem dois fenômenos muito relevantes à movimentação de fluidos na rocha: (1) o trapeamento capilar de CO_2 durante o processo de embebição, e (2) a histerese nas curvas de permeabilidade relativa. As informações sobre o aprisionamento de CO_2 e os efeitos de histerese são chaves para a previsão de comportamento dos reservatórios carbonáticos submetidos à injeção alternada de água e dióxido de carbono (CO_2 -WAG) e estocagem de CO_2 .

Os objetivos deste trabalho foram divididos em duas partes. A primeira foi investigar, em escala de laboratório, a influência de diferentes propriedades rocha/fluido sobre a saturação de gás trapeada e a histerese de permeabilidade relativa ao gás em escoamento bifásico. A segunda foi investigar, também em escala de laboratório, os efeitos de histerese de permeabilidades relativas ao gás e à água em escoamento trifásico. Com esta finalidade, foram realizados testes em rochas carbonáticas, consideradas heterogêneas. As coquinas utilizadas são de afloramentos análogos ao do pré-sal, procedentes da Formação Morro do Chaves, da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil. Amostras semelhantes às utilizadas no trabalho tiveram sua composição mineralógica, geometria dos poros e propriedades petrofísicas caracterizadas por lâminas delgadas e por Tomografia Computadorizada de Raios-X.

Este trabalho consistiu no desenvolvimento de uma metodologia experimental para caracterização de experimentos em rochas carbonáticas, de forma a permitir adequada investigação do método WAG em escala de laboratório. O monitoramento das distribuições de saturações durante os ensaios de deslocamento foi realizado através de Tomografia Computadorizada de Raios-X, juntamente com criteriosos procedimentos de balanços de materiais. A metodologia é apresentada em duas etapas que contemplam, em uma primeira instância, a montagem de um aparato (A) para o estudo sobre trapeamento capilar de CO_2 em uma amostra (A) longa (76 cm); e, em uma segunda, a montagem de outro aparato (B) para

conduzir o teste de histerese trifásica em uma amostra (B) curta (21 cm). As amostras foram preparadas e os testes seguiram com os procedimentos considerados padrões para os estudos propostos. Para a investigação do trapeamento de gás em escoamento bifásico (gás-água), foram realizados deslocamentos de drenagens e embebições em diferentes condições de pressão (700 a 7000 psi) e temperatura (22°C e 65°C) para avaliar a influência das propriedades rocha/fluido sobre a saturação de gás residual. Para a investigação da histerese das permeabilidades relativas ao gás a à água em escoamento trifásico, foram realizadas sequências de deslocamentos de drenagem e embebição em meio poroso saturado com óleo e na condição de água irredutível.

Os resultados da investigação sobre a saturação de gás trapeada revelam que os efeitos combinados de aumento de viscosidade e densidade do gás em condições de pressão e temperatura elevadas aumentam a saturação máxima de gás trapeada. Os coeficientes de trapeamento de Land obtidos neste trabalho apresentaram variação local e global. Conclui-se que as variações dos coeficientes foram influenciadas pelas propriedades da rocha e dos fluidos incluindo a viscosidade e densidade. Eventos de dissolução-precipitação nos testes envolvendo CO₂ e salmoura carbonatada alteram a estrutura dos poros e podem modificar a capacidade de trapeamento da amostra, funcionando como um mecanismo auxiliar. Os efeitos de histerese em processo WAG foram observados na análise dos dados experimentais de permeabilidade relativa à água e ao gás do teste trifásico, destacando-se o comportamento da permeabilidade relativa ao gás. Através da adequada caracterização da histerese em regime permanente foi possível determinar o expoente (α) de redução da permeabilidade relativa ao gás do modelo de Larsen. Os efeitos de histerese de permeabilidades relativas no experimento WAG foram dependentes do processo e do histórico de saturações dos fluidos. Reduções das permeabilidades relativas ao gás e à água foram observadas durante os ciclos repetidos de injeção de gás e água. Os parâmetros de histerese devem ser medidos na pressão e temperatura de reservatório do campo em estudo, para assim, serem representativos em ajustes de histórico experimental e para uma adequada previsão do comportamento do processo WAG em escala de campo.

Palavras-Chave: Reservatório, Petrofísica, WAG, Trapeamento residual de CO₂, Histerese de permeabilidade relativa.

ABSTRACT

In the WAG recovery method, alternating the injected fluids promotes changes in the saturation of the porous media. Associated with these changes, two phenomena occur, which are very relevant to the movement of fluids in the rock: (1) capillary trapping of CO_2 during an imbibition process, and (2) hysteresis in the relative permeability curves. Information regarding CO_2 trapping and cyclic hysteresis effects is key for predicting the behavior of the carbonate reservoirs subjected to water alternating gas (CO₂-WAG) and CO₂ storage processes.

The objectives of this study were divided in two parts. First was to investigate, at laboratory scale, the dependence of trapped (residual) gas saturation and gas relative permeability hysteresis on several fluid/rock properties in two-phase flow. The second was to investigate, also at laboratory scale, the hysteresis effects on the gas and water relative permeabilities in three-phase flow. To this end, tests were conducted on carbonate samples that were considered to be heterogeneous. The samples used were coquinas from outcrops that are analogous to pre-salt samples, coming from the Morro do Chaves formation, in the Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. The mineralogical composition, pore geometry and petrophysical properties of samples similar to those used in this study were characterized by thin sections and X-ray Computed Tomography.

In this study, an experimental methodology was developed to characterize carbonate rocks in such a way as to allow adequate investigation of the WAG method at laboratory scale. Monitoring of the saturation distributions during the displacement tests was conducted through X-ray Computed Tomography (CT), along with detailed procedures for obtaining material balances. The methodology is presented in two steps that include, first, the assembly of an apparatus (A) for studying in-situ capillary trapping of CO_2 in a long sample (A) (76 cm) and, second, the assembly of another apparatus (B) to conduct the three-phase hysteresis test on a short sample (B) (21 cm). The samples were prepared, and the tests followed the procedures considered to be standard for the proposed studies. To investigate the trapping of the non-wetting phase (gas) in two-phase flow (gas-water), drainage and imbibition displacements were carried out under different levels of pressure (700 to 7000 psi) and temperature (22°C and 65°C) in order to evaluate the influence of the rock/fluid properties on the residual saturation of the non-wetting phase (gas) in the porous media. To investigate the hysteresis of water and gas relative permeabilities in three-phase flow, sequences of multiphase drainage and imbibition displacements were carried out in porous media saturated with oil and irreducible water.

The results of the investigation on the amount of the non-wetting phase trapped saturation show that the combined effects of increased viscosity and density of the gas in high pressure and temperature conditions increase the maximum gas trapped saturation. The Land trapping coefficients obtained in this study, presenting a global and local variation of the coefficients. It was concluded that the variation of the coefficients were controlled by rock properties and fluid properties including viscosity and density. Dissolution-precipitation events involving CO₂ and carbonated brine altered the pore structure and can modify the sample's trapping capacity, serving as an auxiliary mechanism. Hysteresis effects on the WAG process were observed when analyzing the experimental data in both water and gas relative permeability from the three-phase test, in particular the behavior of the gas relative permeability. Through proper characterization of hysteresis in steady state, it was possible to determine the reduction exponent (α) of the gas relative permeability using the Larsen and Skauge model. The hysteresis effects of relative permeabilities in the WAG experiment were found to be dependent upon saturation path and saturation history. Both the gas and water relative permeabilities decrease for repeated cycles of gas and water injection. The hysteresis parameters should be measured under the conditions of the reservoir in study in order to be a representative in adjustments of experimental history matching and to properly predict realistic behavior of the WAG process at field scale.

Keywords: Reservoir, Petrophysics, Water alternating gas (WAG), Residual CO₂ trapping, Relative permeability hysteresis.

SUMÁRIO

LISTA	DE FIGURAS xxii
LISTA	DE TABELAS xxxi
LISTA	DE ABREVEATURAS E SIGLAS xxxiii
1. II	NTRODUÇÃO1
1.1	Motivação 4
1.2	Objetivos6
2. R	EVISÃO DA LITERATURA9
2.1	Recuperação Avançada de Petróleo e Armazenamento Geológico de CO2 9
2.1.1	Injeção Alternada de Água e Gás (Water Alternating Gas - WAG) 10
2.1.2	Captura e Armazenamento Geológico de CO ₂ 12
2.2	Tomografia Computadorizada e Aplicação na Engenharia de Petróleo 15
2.3	Interação CO ₂ -Rocha-Fluido e Alterações de Propriedades Petrofísicas 19
2.4	Características de Reservatórios da Camada Pré-sal
2.4.1	Características dos Afloramentos da Formação Morro do Chaves 24
2.4.2	Descrições Macro e Microscópicas das Coquinas25
2.4.3	Análise de Intrusão de Mercúrio (Amostra: AT5) 27
2.5	Importância do Trapeamento Capilar Bifásico e Trifásico
2.5.1	Trapeamento Capilar Bifásico
2.5.2	Trapeamento Capilar Trifásico
2.6	Modelos de Trapeamento da Fase não Molhante

	2.6.1	Modelo de Trapeamento de Naar e Henderson	33
	2.6.2	Modelo de Trapeamento de Agarwal	33
	2.6.3	Modelo de Trapeamento de Land	35
	2.6.4	Modelo de Trapeamento de Ma e Youngren	36
	2.6.5	Modelo de Trapeamento de Jerauld	36
	2.6.6	Modelo de Trapeamento de Kleppe	36
	2.6.7	Modelo de Trapeamento de Aissaoui	37
	2.6.8	Modelo de Trapeamento de Spiteri	37
	2.7	Histerese de Permeabilidade Relativa	38
	2.7.1	Modelo de Histerese de Land	41
	2.7.2	Modelo de Histerese de Carlson	43
	2.7.3	Modelo de Histerese de Killough	44
	2.7.4	Modelo de Histerese de Larsen e Skauge	46
	2.7.5	Modelo de Histerese de Egermann	48
	2.7.6	Modelo de Histerese de Spiteri	49
	2.8	Impacto do Coeficiente de Trapeamento de Land em Simulação WAG	51
	2.9	Impacto dos Modelos de Histerese em Simulação WAG	54
3.	FUI	NDAMENTAÇÃO TEÓRICA	57
	3.1	Propriedades Petrofísicas	57
	3.1.1	Porosidade	57
	3.1.2	Permeabilidade Relativa Bifásica e Trifásica	58
	3.1.3	Número Capilar	62
	3.1.4	Molhabilidade	64
	3.1.5	Razão de Mobilidade	66

	3.1.6	Pressão Capilar	. 67
	3.2	Mecanismos de Trapeamento de CO ₂	. 67
4.	ME	ΓΟDOLOGIA E APLICAÇÕES	. 73
	4.1	Deslocamento de Fluidos Supercríticos em Rochas Carbonáticas	. 73
	4.2	Equipamentos Utilizados	. 74
	4.3	Aparato Experimental (A) - Testes Bifásicos com a Coquina (A)	. 75
	4.3.1	Sistema de Injeção	. 76
	4.3.2	Sistema de Produção	. 78
	4.3.3	Sistema de Aquisição Automática de Dados	. 80
	4.4	Aparato Experimental (B) - Teste Trifásico com a Coquina (B)	. 81
	4.5	Caracterização das Rochas Carbonáticas	. 84
	4.5.1	Análise Petrofísica e Preparação das Coquinas (A) e (B)	. 84
	4.5.2	Procedimento de Limpeza e Secagem das Coquinas (A) e (B)	. 87
	4.6	Caracterização dos Fluidos	. 87
	4.6.1	Critério de Estabilização	. 89
	4.6.2	Solubilidade do Nitrogênio em Solução Salina	. 90
	4.6.3	Solubilidade do Dióxido de Carbono em Solução Salina	. 91
	4.7	Procedimento de Saturação das Coquinas com Solução Salina	. 94
	4.7.1	Saturação da Coquina (A) para os Testes com N ₂ – Procedimento A	. 94
	4.7.2	Saturação da Coquina (A) para os Testes com N_2 – Procedimento B	. 95
	4.7.3	Saturação da Coquina (A) para os Testes com CO ₂ – Procedimento C	. 96
	4.8	Informações Quantitativas via TC e Balanço de Massa	100
	4.8.1	Protocolos de Tomografia Computadorizada	100
	4.8.2	Determinação da Porosidade via Tomografia Computadorizada	102

4.8.3	Determinações de Saturações em Escoamento Bifásico via TC 102	3
4.8.4	Determinações de Saturações no Escoamento Trifásico via TC 10	5
4.8.5	Determinações de Saturações via Balanço de Materiais 108	8
4.9	Testes de Deslocamento para os Experimentos Bifásicos e o Trifásico 110	0
4.9.1	Testes de Deslocamento para os Experimentos Bifásicos - Coquina (A) 110	0
4.9.2	Teste de Deslocamento para o Experimento WAG – Coquina (B) 112	2
5. RES	SULTADOS E DISCUSSÕES 11:	5
5.1	Escoamento Bifásico com N ₂ e Solução Salina – Coquina (A) 11:	5
5.1.1	Experimento Bifásico 3: (N ₂ , H ₂ O-NaI, 700 psi, 22°C) 110	6
5.1.2	Experimento Bifásico 4: (N ₂ , H ₂ O-NaI, 2000 psi, 22°C) 119	9
5.1.3	Experimento Bifásico 5: (N ₂ , H ₂ O-NaI, 4500 psi, 22°C) 12	3
5.1.4	Experimento Bifásico 6: (N ₂ , H ₂ O-NaI, 700 psi, 65°C) 120	6
5.1.5	Experimento Bifásico 7: (N ₂ , H ₂ O-NaI, 7000 psi, 22°C) 130	0
5.2	Escoamento Bifásico com CO ₂ e Solução Salina – Coquina (A) 133	3
5.2.1	Experimento Bifásico 8: (CO ₂ , CO ₂ -H ₂ O-NaI, 700 psi, 22°C) 13:	3
5.2.2	Experimento Bifásico 9: (CO ₂ , CO ₂ -H ₂ O-NaI, 2000 psi, 22°C) 13	8
5.2.3	Experimento Bifásico 10: (CO ₂ , CO ₂ -H ₂ O-NaI, 4500 psi, 22°C) 142	2
5.2.4	Experimento Bifásico 11: (CO ₂ , CO ₂ -H ₂ O-NaI, 4500 psi, 65°C) 14	7
5.3	Pressões Efetivas durante os Experimentos Bifásicos 15	1
5.4	Saturação de Água durante as Embebições dos Experimentos Bifásicos 152	2
5.5	Produção de Gás durante as Embebições dos Experimentos Bifásicos 154	4
5.6	Análise da Amostra após os Testes Bifásicos – Coquina (A) 15'	7
5.6.1	Alteração de Porosidade após os Testes Bifásicos – Coquina (A) 160	0
5.6.2	Alteração de Permeabilidade após os Testes Bifásicos – Coquina (A) 16	1

	5.6.3	Análise da Concentração de Minerais do Efluente Líquido – Coquina (A) 162
	5.7	Trapeamento de Gás nos Experimentos Bifásicos – Coquina (A) 164
	5.8	Escoamento Trifásico WAG – Coquina (B) 178
	5.8.1	Porosidade via Tomografia Computadorizada – Coquina (B) 178
	5.8.2	Caracterização das Saturações do Teste Trifásico – Coquina (B) 179
	5.8.3	Permeabilidade Relativa ao Gás no Processo WAG – Coquina (B) 181
	5.8.4	Permeabilidade Relativa à Água no Processo WAG – Coquina (B) 182
	5.8.5	Permeabilidade Relativa ao Gás em Escoamento Bifásico e Trifásico 183
	5.8.6	Trapeamento de Gás em Escoamento Bifásico e Trifásico 184
6.	CO	NCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 187
6.	1 CO	NCLUSÕES 187
6.	2 RE	COMENDAÇÕES 189
R	EFERÊN	ICIAS 191
A	PÊNDIC	E A – Número capilar

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da oferta mundial de energia primária (IEA, 2011) 1
Figura 2. Evolução da qualidade da imagem em Tomografia Computadorizada (Filler, 2009) 15
Figura 3. Alteração da geometria dos grãos de esparita e micrita durante dissolução de rocha calcária (Noiriel <i>et al.</i> , 2009)
Figura 4. Alteração da estrutura porosa induzida por injeção de CO ₂ em rocha carbonática (Luquot e Gouze <i>et al.</i> , 2009)
Figura 5. Alteração da estrutura porosa e conectividade induzida por injeção de CO ₂ em carbonato (Gharbi <i>et al.</i> , 2013)
Figura 6. Mapa integrado representando o limite da área pré-sal, representado pelo polígono marrom versus o limite dos reservatórios pré-sal, linha pontilhada em azul, segundo Formigli (2008). (<i>fonte de dados: ANP/BDEP; fev. 2010</i>)
Figura 7. Amostra selecionada para descrição geológica, marcadas por diferenças nos tamanhos dos bioclastos e no conteúdo de lama. A cor azul indica maior conteúdo de lama e menor porosidade, enquanto que a cor amarela indica menor conteúdo de lama e maior porosidade Dal'Bó (2012)
Figura 8. Porosidade de textura seletiva sob forma intergranular (interagregado) e forma intercristalina Dal'Bó (2012)
Figura 9. Porosidade de textura seletiva sob forma intracristalina e móldica Dal'Bó (2012) 26
Figura 10. Porosidade de textura não seletiva sob forma de fratura e vulgular Dal'Bó (2012) 26
Figura 11. Intrusão de mercúrio – amostra AT5 (CENPES, Comunicação Pessoal) 27
Figura 12. Saturação residual <i>versus</i> saturação inicial da fase não molhante para ensaios bifásicos (gás-água e gás-óleo)

Figura 13. Saturação residual <i>versus</i> saturação inicial da fase não molhante para ensaios trifásicos
Figura 14. Saturação residual de gás calculada por Naar-Henderson e Agarwal para arenito consolidado, adaptado de Agarwal, (1997)
Figura 15. Histerese do ângulo de contato, adaptado de Ursin e Zolotukhin, (2000)
Figura 16. Permeabilidade relativa à água durante o ensaio de drenagem óleo-água, adaptado de Oak (1990)
Figura 17. Permeabilidade relativa ao gás durante o ensaio óleo-gás na condição de água conata, adaptado de Oak (1990)
Figura 18. Efeito de histerese de permeabilidade relativa ao gás, adaptado de Carlson (1981) 43
Figura 19. Histerese de permeabilidade relativa ao gás, adaptado de Killough, (1976) 45
Figura 20. Efeito de histerese durante escoamento trifásico com redução da permeabilidade relativa ao gás, adaptado de Larsen e Skauge, (1998)
Figura 21. Histerese da permeabilidade relativa ao gás (Egermann et al., 2000) 49
Figura 22. Distribuição da saturação de água após 50 anos de injeção de CO ₂ 50
Figura 23. Coeficientes de trapeamento de Land calculados a partir de dados bifásicos de Oak (1990), com diferentes pares de fluidos e permeabilidades das rochas (Spiteri, 2005)
Figura 24. Fator de recuperação do processo WAG utilizando o modelo de histerese de Larsen e Skauge (1998), o modelo de <i>Stone I</i> e diferentes coeficientes de Land (Spiteri, 2005)
Figura 25. Fator de recuperação da simulação WAG, utilizando o modelo de histerese de Larsen, o modelo de <i>Segregated</i> e diferentes coeficientes de Land (Pegoraro, 2012)
Figura 26. Fator de recuperação do processo WAG utilizando diferentes modelos de histerese e o modelo de <i>Stone I</i> (Spiteri, 2005)
Figura 27. Curvas típicas de permeabilidade relativa água - óleo
Figura 28. Número capilar em função das saturações da fase molhante e não molhante residuais normalizadas, adaptado de Camileri, (1983)

Figura 29. Regiões de molhabilidade fracionária e mista, adaptado de Dixit et al., (1999) 65
Figura 30. Interface entre dois fluidos imiscíveis e o correspondente ângulo de contato com a parede do poro
Figura 31. Aumento da segurança nos processos de estocagem, adaptado de IPCC (2005) 69
Figura 32. Dependência do tempo nos mecanismos de trapeamento, adaptado de IPCC (2005). 69
Figura 33. Três possíveis modelos indicando como a fase molhante pode trapear o gás através de variações da geometria dos poros, adaptado de Chatzis <i>et al.</i> , (1981)
Figura 34. Configuração do aparato (A) para todos os ensaios de embebição utilizando N ₂ e salmoura (Laboissière <i>et al.</i> , 2013)
Figura 35. Configuração do aparato (A) para todos os ensaios de embebição utilizando CO ₂ e salmoura (Laboissière <i>et al.</i> , 2013)
Figura 36. Conexão entre a serpentina e o sistema de injeção do aparato (A)
Figura 37. Bombas utilizadas no sistema de injeção do aparato (A)
Figura 38. Configuração do sistema de produção do aparato (A)79
Figura 39. Sistema de produção para as embebições do aparato (A)
Figura 40. Sistema de produção para as drenagens do aparato (A) 80
Figura 41. Sistema automático de aquisição de dados do aparato (A)
Figura 42. Configuração do aparato (B) para o ensaio WAG
Figura 43. Coreholder e cilindros de nitrogênio e de óleo do aparato (B)
Figura 44. Cilindros de óleo, salmoura e nitrogênio do aparato (B)
Figura 45. Sistema de injeção do difusor do aparato (B)
Figura 46. Coquina (A) e difusores utilizados para os experimentos bifásicos
Figura 47. Preparação da coquina (A) para os experimentos bifásicos
Figura 48. Coquina (B) utilizada no experimento trifásico WAG
Figura 49. Porosímetro Ultra-pore 300 e Permeabilímetro Ultra-perm 500

Figura 50. Solubilidade do N ₂ em função da concentração de soluto, calculado a partir do modelo de Duan e Mao, (2006)
Figura 51. Aumento da solubilidade do N_2 em solução salina (3,42 mol) com o aumento de pressão, calculado a partir do modelo de Duan e Mao, (2006)
Figura 52. Solubilidade do CO ₂ em função da concentração de soluto, calculado a partir do modelo de Duan e Sun (2003)
Figura 53. Aumento da solubilidade do CO_2 em solução salina (3,42 mol) com o aumento de pressão em sistemas a 22°C e 65°C, calculado a partir do modelo de Duan e Sun (2003)
Figura 54. Solubilidade do CO_2 e N_2 em solução salina dos experimentos 11 (CO_2 , 4500 psi, 65°C) e 7 (N_2 , 7000 psi, 22°C), calculada através dos modelos de Duan e Sun (2005) e Duan e Mao (2006).
Figura 55. Seção transversal (3 cm) da coquina (A) em diferentes procedimentos de saturação. 97
Figura 56. Aparato para carbonatar a solução salina
Figura 57. Cilindros e mantas de aquecimento utilizadas para carbonatar a salmoura (cilindro B) e para a etapa de drenagem (cilindro A) no teste a 65°C
Figura 58. Aparatos utilizados para agitação do cilindro com a solução salina carbonatada 99
Figura 59. Atenuação das fases aquosas e oleosas em função da concentração de dopantes preparados para o experimento trifásico, adaptado de Machado (2013)
Figura 60. Posicionamento entre duas imagens obtidas por TC para o cálculo das saturações. 102
Figura 61. Relação linear entre o número CT e saturação da rocha com cada fluido, adaptado de Holleben (1993)
Figura 62. Saturação de água e de óleo via balanço de massa e via TC (130 KeV e 80KeV) 108
Figura 63. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 3 116
Figura 64. Saturação de N ₂ para o experimento 3 117
Figura 65. Histórico de pressões da drenagem do experimento 3 117
Figura 66. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 3 118

Figura 67. Histórico de pressões da embebição do experimento 3	118
Figura 68. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 3	119
Figura 69. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 4	120
Figura 70. Saturação de N ₂ durante a drenagem do experimento 4	120
Figura 71. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 4	121
Figura 72. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 4	121
Figura 73. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 4	122
Figura 74. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 4	122
Figura 75. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 5	123
Figura 76. Saturação de N_2 durante a drenagem do experimento 5	124
Figura 77. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 5	124
Figura 78. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 5	125
Figura 79. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 5	125
Figura 80. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 5	126
Figura 81. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 6	126
Figura 82. Saturação de N_2 durante a drenagem do experimento 6	127
Figura 83. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 6	128
Figura 84. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 6	128
Figura 85. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 6	129
Figura 86. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 6	129
Figura 87. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 7	130
Figura 88. Saturação de N_2 durante a drenagem a drenagem do experimento 7	131
Figura 89. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 7	131
Figura 90. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 7	132

Figura 91. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 7 132
Figura 92. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 7 133
Figura 93. Densidade da água e do CO ₂ a 22°C em função da pressão 134
Figura 94. Saturação de CO ₂ durante a drenagem do experimento 8 135
Figura 95. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 8 136
Figura 96. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 8 136
Figura 97. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 8 137
Figura 98. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 8 137
Figura 99. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 9 138
Figura 100. Irrupção parcial devido à solubilidade do CO ₂ em solução salina durante a drenagem do experimento 9
Figura 101. Saturação de CO ₂ durante a drenagem do experimento 9 139
Figura 102. Histórico de pressões da drenagem do experimento 9 140
Figura 103. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 9 141
Figura 104. Histórico de pressões da embebição do experimento 9 141
Figura 105. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 9 142
Figura 106. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 10 143
Figura 107. Saturação do CO ₂ durante a drenagem do experimento 10 143
Figura 108. Caminho preferencial observado no experimento 10 (ICO ₂ , 4500 psi, 22°C) 144
Figura 109. Distribuição uniforme dos fluidos $L = 26cm$ logo após o caminho preferencial do experimento 10 (ICO ₂ , 4500 psi, 22°C)
Figura 110. Histórico de pressões da drenagem do experimento 10 145
Figura 111. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 10 145
Figura 112. Histórico de pressões da embebição do experimento 10 146

Figura 113. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 10 147
Figura 114. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 11 148
Figura 115. Saturação de CO ₂ durante a drenagem do experimento 11 148
Figura 116. Histórico de pressões da drenagem a do experimento 11 149
Figura 117. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 11 149
Figura 118. Histórico de pressões da embebição do experimento 11 150
Figura 119. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 11 150
Figura 120. Saturações de água obtidas via TC durante as embebições dos ensaios bifásicos 154
Figura 121. Produção acumulada de gás (g) para os experimentos envolvendo N ₂ -salmoura 154
Figura 122. Produção de gás (g) para todos os experimentos envolvendo CO ₂ -salmoura 155
Figura 123. Coquina (A) parcialmente revestida com papel alumínio e totalmente revestida com material termo retrátil. A seta vermelha indica o sentido de injeção
Figura 124. Coquina (A) após todos os ensaios bifásicos. As setas vermelhas mostram a borracha, utilizada para aplicar a sobre pressão, aderida juntamente com o material termo retrátil em poros vugulares da rocha
Figura 125. Região de injeção e produção da coquina (A) após todos os testes. O encapsulamento foi removido manualmente nas duas regiões
Figura 126. Face de injeção da coquina (A) após todos os testes. É evidente a formação de um caminho preferencial dominante (seta vermelha), mas também há indícios de "pits" e aumento de conectividade em outras regiões (seta verde)
Figura 127. Face de produção da coquina (A) após todos os testes mostrando algumas regiões danificadas
Figura 128. Porosidade de coquina (A) medida por tomografia computadorizada antes de todos os ensaios e após o experimento 11: CO ₂ (4500 psi, 65°C) 160
Figura 129. Carbonato de Cálcio coletado após o Experimento 10: CO ₂ a (4500 psi, 22°C) 162

Figura 130. Concentrações de íons de Cálcio nas correntes de saída coletado nos experimentos 9, 10 e 11
Figura 131. Concentrações de íons de Magnésio nas correntes de saída coletado nos experimentos 9, 10 e 11
Figura 132. Saturações iniciais e residuais de N2 obtidas via TC dos experimentos 3 e 6 165
Figura 133 Saturações iniciais e residuais de N2 obtidas via TC dos experimentos 3 e 7 166
Figura 134 Saturações iniciais e residuais de nitrogênio e dióxido de carbono obtidas via TC dos experimentos 4,5,9 e 10
Figura 135. Produção de gás e salmoura durante as drenagens dos experimentos 10 e 11 169
Figura 136 Saturações iniciais e residuais de CO2 obtidas via TC dos experimentos 10 e 11. 169
Figura 137. Seções transversais da coquina (A) na posição 7 e 35 cm da última tomografia de embebição dos experimentos 9 (ICO_2 , 2000 psi, 22°C) e 11 ($scCO_2$, 4500 psi, 65°C). É apresentado o CO ₂ trapeado (azul) em diferentes regiões da seção: (a) e (b) do exp. 9, (c) e (d) do exp. 11, (e) e (f) regiões ampliadas de (b) e (d), respectivamente
Figura 138. Seções transversais da coquina (A) do exp. 11 (scCO ₂ , 4500 psi, 65°C) em três instantes diferentes de uma mesma posição. Em (a) é apresentado a tomografia da amostra seca; em (b) a última tomografia do processo de drenagem; em (c) a última tomografia do processo de embebição
Figura 139. Comparação entre o trapeamento de N_2 e CO_2 de cada ensaio bifásico medido por TC e os modelos empíricos disponíveis na literatura
Figura 140. Máxima saturação de gás residual <i>Sgrmáx</i> e coeficientes de Land <i>C</i> obtidos via TC dos experimentos bifásicos - Coquina (A)
Figura 141. Máxima saturação de gás residual <i>versus</i> saturação de gás inicial do experimento 3 (scN ₂ , 700 psi, 22°C) e 11 (scCO ₂ , 4500 psi, 65°C) - Coquina (A). Os marcadores são dados de saturações máximas residuais via TC e que são dados de entrada nos modelos de Land
Figura 142. Permeabilidade relativa ao gás nos pontos terminais de drenagem e embebição do experimento bifásico 11 (scCO ₂ , 4500 psi, 65°C) - Coquina (A)

Figura 143. Coeficiente de Land local obtidos via TC dos experimentos 3 (scN ₂ , 700 psi, 22°C),
10 (lCO ₂ , 4500 psi, 22°C) e 11 (scCO ₂ , 4500 psi, 65°C) - Coquina (A) 177
Figura 144. Porosidade média por seção da coquina (B) medida por TC (130 KeV e 80 KeV). 178
Figura 145. Saturações de água, gás e óleo do experimento WAG obtidas via TC ao final da
injeção de G1(a), W1(b), G2(c) e W2(d) - Coquina (B) 180
Figura 146. Permeabilidade relativa ao gás medida e calculada com o modelo de Larsen e Skauge
(1998) do experimento WAG - Coquina (B)
Figura 147. Curvas de permeabilidade relativa à água em diferentes ciclos (W1, W2) de injeção
do experimento WAG - Coquina (B) 183
Figura 148. Permeabilidade relativa ao gás dos experimentos bifásicos (3, 4, 5, 9, 10 e 11) -
Coquina (A) e a krg na primeira injeção de gás (G1) do experimento WAG - Coquina (B) 184
Figura 149. Trapeamento de gás em escoamento bifásico e trifásico. As curvas tracejadas
representam o modelo de Land ajustado com os dados dos experimentos bifásicos 3 e 11 -
Coquina (A). Os marcadores azul e vermelho representam a saturação de gás trapeada em W1 e
W2 do experimento WAG - Coquina (B)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Projetos em escala industrial de armazenamento de carbono (CCS). 13
Tabela 2. Experimentos relacionados com o aprisionamento de CO2
Tabela 3. Estudos experimentais sobre trapeamento bifásico na literatura. 30
Tabela 4. Coeficientes de regressão para o cálculo da saturação residual de gás
Tabela 5. Fenômenos observados em experimentos WAG implementados nos modelos de histerese de kr . Experimentos em rocha molhada por água, adaptada de Element <i>et al.</i> , (2003). 51
Tabela 6. Fenômenos observados em experimentos WAG implementados nos modelos de
histerese de kr. Experimentos em rocha de molhabilidade intermediária, adaptada de Element et
<i>al.</i> , (2003)
Tabela 7. Distribuição da molhabilidade, adaptado de Treiber et al., (1972)
Tabela 8. Lista dos materiais e equipamentos utilizados
Tabela 9. Propriedades das coquinas (A) e (B) antes dos ensaios
Tabela 10. Propriedades do N ₂ para as condições experimentais - Coquina (A) 88
Tabela 11. Propriedades do CO ₂ para as condições experimentais - Coquina (A) 89
Tabela 12. Densidade e viscosidade dos fluidos a 22°C para o teste trifásico - Coquina (B) 89
Tabela 13. Número capilar para as drenagens e embebições dos experimentos bifásicos
Tabela 14. Protocolos de TC para todos os experimentos
Tabela 15. Condições para todos os experimentos bifásicos - Coquina (A) 112
Tabela 16. Ciclos de injeção WAG para o experimento trifásico - Coquina (B) 113
Tabela 17. Pressões médias para todos os experimentos bifásicos
Tabela 18. Saturações médias obtidas através de balanço de materiais e por TC - Coquina (A).156
Tabela 19. Permeabilidade absoluta (média) ao gás e volume poroso - Coquina (A) 161

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	American Petroleum Institute
BM	Balanço de Materiais
BT	Breakthrough
CCS	Carbon Capture and Storage
DICOM	Digital Imaging and Communication in Medicine
EOR	Enhanced Oil Recovery
FR	Fator de Recuperação
IOR	Improved Oil Recovery
IEA	International Energy Agency
IRR	Índice de Reposição de Reservas
MEOR	Microbial Enhanced Oil Recovery
MMC	Miscíveis por Múltiplos Contatos
MPC	Miscíveis ao Primeiro Contato
PMM	Pressão Mínima de Miscibilidade
TC	Tomografia Computadorizada
VPI	Volume poroso injetado
WAG	Water Alternating Gas
G1	Primeira injeção de gás (crescimento da taxa de injeção de gás)
W1	Primeira injeção de água (crescimento da taxa de injeção de água)
G2	Segunda injeção de gás (crescimento da taxa de injeção de gás)
W2	Segunda injeção de água (crescimento da taxa de injeção de água)
G3	Terceira injeção de gás (crescimento da taxa de injeção de gás)

<i>CT_R</i> Número	de	CT	da rocha	
------------------------------	----	----	----------	--

CT_1	Número de CT	do fluido 1

 CT_2 Número de CT do fluido 2

- CT_3 Número de CT do fluido 3
- CT_{R1} Número de CT da rocha completamente saturada com o fluido 1
- CT_{R2} Número de CT da rocha completamente saturada com o fluido 2
- CT_{R3} Número de CT da rocha completamente saturada com o fluido 3
- CT_{R12} Número de CT da rocha completamente saturada com o fluido 1 e 2
- CT_{R123} Número de CT da rocha completamente saturada com o fluido 1, 2 e 3

CT_{R1A}	Número de CT da rocha saturada com o fluido 1 no nível 1 de energia
CT_{R1B}	Número de CT da rocha saturada com o fluido 1 no nível 2 de energia
CT_{R2A}	Número de CT da rocha saturada com o fluido 2 no nível 1 de energia
CT_{R2B}	Número de CT da rocha saturada com o fluido 2 no nível 2 de energia
CT _{R3A}	Número de CT da rocha saturada com o fluido 3 no nível 1 de energia
CT_{R3B}	Número de CT da rocha saturada com o fluido 3 no nível 2 de energia
CT_A	Número de CT da rocha saturada com os fluidos 1,2 e 3 no nível 1 de energia
CT_B	Número de CT da rocha saturada com os fluidos 1,2 e 3 no nível 2 de energia
A	Área
L	Comprimento em x
k	Permeabilidade
k _{rw}	Permeabilidade relativa à água
k _{ro}	Permeabilidade relativa ao óleo
k_{rg}	Permeabilidade relativa ao gás
k_{rog}	Permeabilidade relativa óleo-gás
k _{row}	Permeabilidade relativa óleo-água
Р	Pressão
r	Raio
r t	Raio Tempo
r t T	Raio Tempo Temperatura
r t T C	Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land
r t T C a	Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado
r t T C a N _c	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar
r t T C a N _c Q	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica
r t T C a N _c Q S	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação
r t T C a N_c Q S S_1	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1
r t T C a N_c Q S S_1 S_2	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2 Saturação do fluido 3
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3 S_{gf}	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2 Saturação do fluido 3 Saturação de gás móvel
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3 S_{gf} S_{gc}	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2 Saturação do fluido 3 Saturação de gás móvel Saturação de gás móvel
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3 S_{gf} S_{gc} S_{gi}	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2 Saturação do fluido 3 Saturação de gás móvel Saturação de gás crítica Saturação de gás inicial
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3 S_{gf} S_{gc} S_{gi} S_{gr}	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2 Saturação do fluido 3 Saturação de gás móvel Saturação de gás crítica Saturação de gás inicial Saturação de gás residual
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3 S_{gf} S_{gc} S_{gi} S_{gr} S_{gr} S_{oi}	 Raio Tempo Temperatura Coeficiente de trapeamento de Land Coeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeado Número capilar Vazão volumétrica Saturação Saturação do fluido 1 Saturação do fluido 2 Saturação do fluido 3 Saturação de gás móvel Saturação de gás inicial Saturação de gás residual Saturação inicial de óleo
r t T C a N_c Q S S_1 S_2 S_3 S_{gf} S_{gc} S_{gi} S_{gr} S_{gi} S_{gr} S_{oi} S_{or}	RaioTempoTemperaturaCoeficiente de trapeamento de LandCoeficiente linear de redução da saturação de óleo em relação ao gás trapeadoNúmero capilarVazão volumétricaSaturaçãoSaturação do fluido 1Saturação do fluido 2Saturação do fluido 3Saturação de gás móvelSaturação de gás residualSaturação de gás residualSaturação de gás residualSaturação inicial de óleo

S _{wi}	Saturação de água irredutível
S _{nmi}	Saturação inicial do fluido não molhante
S _{nmr}	Saturação residual do fluido não molhante
$S_{gi}(G1)$	Saturação máxima de gás na primeira injeção de gás
$S_{gi}(G2)$	Saturação máxima de gás na segunda injeção de gás
$S_{gi}(G3)$	Saturação máxima de gás na terceira injeção de gás
$S_{gr}(W1)$	Saturação residual de gás na primeira injeção de água
$S_{gr}(W2)$	Saturação residual de gás na segunda injeção de água
$S_{qi}^{máx(BM)}$	Saturação máxima de gás calculada via balanço de materiais
$S_{gr}^{máx(BM)}$	Máxima saturação residual de gás calculada via balanço de materiais
$S_{qi}^{máx(TC)}$	Máxima saturação de gás calculada na última TC de drenagem
$S_{gr}^{máx(TC)}$	Máxima saturação residual de gás calculada na última TC de embebição
$S_{grm \acute{a}x}$	Máxima saturação de gás residual
α	Expoente de redução da permeabilidade relativa ao gás
ΔP	Diferencial de pressão
λ	Índice de distribuição de poros
ψ	Coeficiente de atenuação linear
μ	Viscosidade
φ	Porosidade
ρ	Densidade
σ	Tensão interfacial
α e β	Coeficientes dependentes do ângulo de contato

1. INTRODUÇÃO

A expansão acentuada do consumo de energia mundial está correlacionada ao desenvolvimento econômico e reflete o nível de qualidade de vida do ser humano. Considerando os elevados investimentos exigidos na busca de novas fontes de energia, a distribuição da oferta de energia primária está em grande parte associada aos combustíveis fósseis. De acordo com a Figura 1, os combustíveis fósseis provêm 80,9% de toda a energia primária. O restante é provido por energia renovável (biomassa, hídrica, eólica e solar) e nuclear (IEA, 2011).



Figura 1. Distribuição da oferta mundial de energia primária (IEA, 2011).

Historicamente, o petróleo responde pela maior parte do consumo primário de energia no mundo. Para garantir, nos próximos anos, e até mesmo aumentar o potencial econômico de projetos de exploração e produção de petróleo no pré-sal, o Brasil vem implementando, eficazmente, um amplo e variado programa de investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) no setor de óleo e gás (O&G) para quantificar as incertezas de projetos de E&P em reservatórios carbonáticos.

O conhecimento da quantidade de fluido existente em uma jazida é realizado durante as estimativas das reservas possíveis, prováveis e provadas, de acordo com a diminuição do grau de incerteza do reservatório. As reservas provadas de petróleo no Brasil passaram de 7,1 bilhões de barris em 1998 para 15,1 bilhões de barris em 2011. Estas incluem os dados das áreas
exploratórias de Lula e Iracema referentes ao pré-sal da Bacia de Santos (ANP, 2012), sinalizando um grande potencial de aumento do Índice de Reposição de Reservas (IRR) após futura inclusão dos os campos de Libra, Iara, Parque das Conchas e outros.

A manifestação mais sensível do melhor aproveitamento da jazida está relacionada à submissão do reservatório de petróleo aos métodos adequados de recuperação. Assim, a produção de petróleo pode passar por três principais estágios: recuperação primária, secundária e terciária. A produção primária é relacionada à própria energia da rocha-reservatório e seus fluidos. Essa energia, obtida através da pressão do reservatório, promove uma alteração no balanço de energia quando, por exemplo, um poço produtor é colocado em operação. A produção secundária está relacionada com uma aplicação extra de energia no reservatório, geralmente obtida pela injeção de outros fluidos. A recuperação terciária torna-se necessária quando a produção de petróleo não atinge níveis satisfatórios através dos métodos convencionais. Os métodos especiais se dividem em químicos (injeção de polímeros, tensoativos, cáusticos), métodos de deslocamento miscível e imiscível (injeção de gás), microbiológicos e métodos térmicos (injeção de vapor e combustão *in situ*).

Nos reservatórios do pré-sal brasileiro, o piloto de Lula, por exemplo, os fluidos no reservatório apresentam significativos volumes de CO₂ em solução com o óleo. Portanto, projetos para reinjeção do CO₂ no reservatório estão sendo pesquisados no intuito de avaliar a aplicabilidade do CO₂ como método de recuperação avançada de petróleo CO₂-EOR (CO₂ – *Enhanced Oil Recovery*). O método de recuperação prevê a injeção alternada de água e gás (WAG – *Water Alternating Gas*) utilizando uma corrente de CO₂ puro ou enriquecido com hidrocarbonetos leves. Como alternativa para evitar que o CO₂ seja ventilado para a atmosfera, projetos de captura e armazenamento de carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*), também fazem parte da carteira de projetos em desenvolvimento (Almeida *et al.*, 2010).

A injeção de CO_2 nas operações de EOR tem sido largamente aplicada pela indústria de petróleo há mais de 50 anos. Ao prever a reinjeção de CO_2 com bancos alternados de água, a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo passa a se tornar valiosa para uma adequada previsão de comportamento do reservatório. Caso o processo seja miscível, o método de injeção WAG é ainda mais recomendado, ao promover melhor eficiência de deslocamento no ciclo de gás e melhor eficiência de varrido no ciclo de água (Christensen *et al.*, 2001). Entretanto, a

aplicação desse método em rochas carbonáticas oferece um desafio a mais devido à complexidade de caracterização das rochas, dos fluidos e das interações rocha-fluido. Diferentemente das rochas-reservatório siliciclásticas que são normalmente arenitos e conglomerados, os reservatórios carbonáticos são formados por carbonatos originados de processos biológicos e bioquímicos.

Propriedades antes vistas como constantes, sejam por motivos ligados à litologia das rochas ou por aplicação de mecanismo de recuperação secundário com o uso de apenas um fluido de injeção, passam a ser vistas como variáveis nos projetos de E&P da camada pré-sal. Os fenômenos de histerese associado ao trapeamento de CO₂ durante a injeção WAG, o escoamento reativo devido à injeção de CO₂ na formação, a perda de injetividade e a alteração de molhabilidade da rocha estão sendo amplamente pesquisados no âmbito experimental e computacional da engenharia de reservatórios. Assim, o rigor ao modelar e prever o comportamento do reservatório, mediante simulação numérica de reservatórios, deve-se levar em consideração o tempo computacional, o alívio ou a inclusão de alguns fenômenos envolvidos e uma coerente avaliação experimental.

O cálculo do volume poroso de um reservatório carbonático está sujeito às incertezas decorrentes das propriedades das rochas e dos fluidos. À medida que novos poços são perfurados trazendo novas informações, os dados já existentes são reinterpretados e, juntamente, com os dados de produção, as incertezas nos volumes calculados são diminuídas. Uma vez determinado o volume do reservatório, as características dos fluidos e os critérios para aplicação do método de injeção WAG, torna-se necessário definir os mecanismos e os principais parâmetros petrofísicos que deverão influenciar no desenvolvimento do projeto. Ao aplicar o método de injeção WAG, a alternância dos fluidos injetados e a preferência de molhabilidade da rocha promovem alterações de saturações em meio poroso. Durante o ciclo de drenagem (aumento da saturação da fase não molhante) e durante a embebição (aumento da saturação da fase molhante), o trapeamento capilar de CO_2 promove o efeito físico de histerese de curvas de permeabilidades relativas. A histerese de permeabilidade relativa durante a injeção WAG e a determinação de reservatórios seguros para armazenamento de CO_2 são influenciados pela saturação trapeada de CO_2 . Com informações sobre os mecanismos de trapeamento de CO_2 em carbonatos e da capacidade prévia do volume

máximo de gás que pode ficar retido em meio poroso, será possível a acurada previsão de comportamento dos reservatórios carbonáticos.

De forma geral, o trapeamento da fase não molhante pode ser caracterizado pela relação entre a saturação inicial e a residual, podendo ser medida nos pontos terminais das drenagens e embebições ou de acordo com o ponto de interesse. A grande variedade de métodos e modelos tornam as previsões experimentais limitadas até mesmo em rochas siliciclásticas. Em rochas carbonáticas, o desenvolvimento de uma metodologia experimental para medir o trapeamento, considerando diferentes geometrias dos poros, escoamento de dióxido de carbono e salmoura saturada com CO₂ em condições de reservatório, é um desafio ímpar para a petrofísica na caracterização dos efeitos de histerese. Uma previsão viável da saturação residual em condições de reservatório é ainda mais dificultada quando o sistema rocha-fluido apresenta complexa mineralogia e heterogeneidade incluindo o afastamento da distribuição normal de porosidade (podendo ser bimodal ou até trimodal), o complexo equilíbrio de fases e escoamento reativo devido à interação rocha-fluido. Por exemplo, os estudos das alterações de porosidade e permeabilidade devido ao processo de dissolução e precipitação podem dificultar a dissipação da pressão no reservatório, modificar a pressão de fratura e microfratura e alterar a capacidade de retenção de CO₂ em meio poroso.

1.1 Motivação

O estudo da petrofísica pode ser realizado na escala de campo, por meio da perfilagem geofísica, ou na escala de laboratório. A investigação das propriedades físicas dos minerais, rochas e fluidos nelas contidos vem ganhando profundidade com a complexidade de reservatórios carbonáticos. Muitos dos métodos de interpretação foram desenvolvidos para rochas siliciclásticas, que normalmente apresentam uma porosidade intergranular, por vezes agravada por porosidade de fratura e argilas. Em reservatórios carbonáticos, o sistema de porosidade primária compreende a porosidade de interpartículas, que coexiste com um sistema secundário altamente variável, como móldica ou por fratura. Como consequência, reservatórios carbonáticos são em sua maioria heterogêneos desde a escala de poro à escala de reservatório.

Dada complexidade, a medida de parâmetros petrofísicos passa por elaborados estudos experimentais para prover informações adequadas ao aplicar o método WAG. O processo

envolve o controle de mobilidade dos fluidos no reservatório a cada ciclo de injeção, sendo susceptível às interações entre os fluidos como miscibilidade, inchamento, redução de viscosidade do óleo, interações rocha-fluidos e efeitos de histerese. Ensaios de permeabilidade relativa, trapeamento de fase não molhante (gás), histerese de permeabilidade relativa, e outros, estão sendo investigados em condições próximas às encontradas nos reservatórios do pré-sal brasileiro. Tais ensaios laboratoriais apresentam complexidade ímpar devido às interações rocha-fluido em sistemas carbonáticos com injeção de salmoura carbonatada devido a forte reação de dissolução da rocha. A dissolução da rocha pode ter efeitos positivos e negativos, promovendo mudanças significativas das propriedades petrofísicas. O processo de dissolução-precipitação pode alterar a capacidade de trapeamento da rocha, alterando o efeito de histerese das curvas de permeabilidades relativas.

Os mecanismos de trapeamento podem ser influenciados por parâmetros, tais como viscosidade, densidade, geometria dos poros, distribuição dos poros e das gargantas de poros, velocidade do escoamento, molhabilidade da superfície e propriedades termodinâmicas dos fluidos. Os modelos de trapeamento da fase não molhante foram desenvolvidos com limitado número de experimentos e em condições diferentes das reais. Assim, os modelos de histerese de permeabilidade relativa trifásica precisam de acurados dados de entrada, com ensaios cada vez mais exigentes.

Especificamente, este é o primeiro estudo em que o trapeamento de gás é medido em uma amostra longa de afloramento carbonático análogo ao do pré-sal brasileiro. Utilizando a técnica de tomografia computadorizada de Raios-X, a caracterização da distribuição dos fluidos na rocha em condições de reservatório é um desafio extra, devido à dificuldade de operar tais experimentos com injeção de CO_2 em condições próximas às de campo.

O modelo de histerese trifásico de Larsen e Skauge (1998) é muitas vezes referido como o modelo mais aplicado ao processo WAG. Os principais dados de entrada requeridos para o modelo são a máxima saturação de gás residual, o expoente de redução da permeabilidade relativa ao gás, o coeficiente linear de redução do óleo residual em função do trapeamento de gás e a curva de permeabilidade relativa à água após uma injeção de gás. A máxima saturação de gás residual ($S_{grmáx}$) é normalmente medida em um experimento de deslocamento de água por gás em rocha completamente saturada de salmoura seguida por deslocamento de gás por água, configurando uma drenagem e uma embebição respectivamente. Com a saturação máxima residual, pode-se calcular o coeficiente de trapeamento de Land (*C*), utilizado em modelos bifásicos e trifásicos de histerese de permeabilidade relativa. O expoente (α) de redução da permeabilidade relativa ao gás para as curvas de drenagens modela a irreversibilidade dos ciclos e a forma de como é alterada a curva de permeabilidade relativa ao gás nas drenagens. Normalmente este parâmetro é medido em um experimento de deslocamento em meio poroso saturado com óleo e água na condição irredutível (S_{wi}) por gás, salmoura e gás. O coeficiente (α) é normalmente medido em um experimento de deslocamento em meio poroso saturado com óleo e água na condição irredutível (S_{wi}) por salmoura, gás e salmoura. A curva (k_{rw}^{W3}) de permeabilidade relativa à água após uma injeção de gás. Essa é uma curva adicional, visto que normalmente utiliza-se uma curva de permeabilidade bifásica. Normalmente este parâmetro é medido em um experimento de reservatórios ao utilizar o método de recuperação WAG, visto a ocorrência dos fenômenos de histerese das permeabilidades relativas observados em diversos ensaios laboratoriais.

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são divididos em duas partes. A primeira é investigar, em escala de laboratório, a influência de diferentes condições de pressão e temperatura sobre a máxima saturação de gás residual (trapeada) e permeabilidade relativa ao gás em escoamento bifásico. A segunda é investigar, também em escala de laboratório, o efeito de histerese cíclica das permeabilidades relativas no processo WAG em escoamento trifásico. Com esta finalidade, foram realizados testes em rochas carbonáticas, consideradas heterogêneas. As coquinas utilizadas são coquinas procedentes de afloramentos, da Formação Morro do Chaves, Eocretáceo da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil. Desde a descoberta do pré-sal, esse afloramento vem sendo investigado devido a semelhança estrutural às formações lacustres recém descobertas. Amostras semelhantes às utilizadas neste trabalho tiverem sua composição mineralógica, geometria dos poros e propriedades petrofísicas caracterizadas por lâminas delgadas e por tomografia computadorizada.

Na primeira parte do trabalho, o objetivo é adquirir dados de histerese bifásica através de ensaios de drenagens e embebições, utilizando nitrogênio, dióxido de carbono e salmoura para

quantificar a máxima saturação residual de gás em diferentes condições de pressão e temperatura. Para atender a esse objetivo, foi elaborado e montado um aparato experimental alinhado com tomografia computadorizada (TC) para auxiliar nos cálculos de saturações das fases. O modelo de trapeamento de Land (1968) é investigado sob a perspectiva de diferentes condições de pressão e temperatura.

A metodologia utilizada neste trabalho experimental é apresentada em duas etapas que contemplam, em uma primeira instância, a montagem de um aparato para o estudo sobre trapeamento bifásico de N_2 ou CO₂ em uma amostra longa (76 cm); e, em uma segunda, a montagem de outro aparato para conduzir o teste de histerese trifásica em uma amostra curta (21 cm). As amostras foram preparadas e os testes seguiram com os procedimentos considerados adequados para os estudos propostos.

Para a investigação do trapeamento bifásico, utilizando o aparato (A) e a coquina (A), foram realizados deslocamentos de drenagens e embebições. Para a drenagem, fez-se a injeção da fase não molhante - nitrogênio ou dióxido de carbono – em meio poroso completamente saturado com solução salina - água destilada desaerada pura ou carbonatada e Iodeto de Sódio - resultando em condições de saturação máxima da fase não molhante $(S_{gi}^{máx})$ e salmoura irredutível (S_{wi}) . Para a embebição, fez-se a injeção de solução salina - pura ou carbonatada - resultando em condições de saturação máxima de gás trapeada $(S_{gr}^{máx})$. Vários valores de pressão (700, 2000, 4500 e 7000 psi) e temperatura (22°C e 65°C) foram utilizados para simular o efeito de diferentes propriedades dos fluidos no trapeamento de gás.

A segunda parte desta pesquisa tem como objetivo investigar os efeitos de histerese da permeabilidade relativa ao gás e à água em subsequentes ciclos de injeção alternada de solução salina - água destilada desaerada e Iodeto de Sódio - e gás em meio poroso. Para investigar a histerese trifásica, a permeabilidade relativa ao gás e à salmoura é calculada diretamente em um teste de regime permanente e os dados são utilizados no modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge (1998). Através das permeabilidades relativas medidas experimentalmente, a obtenção do coeficiente (α) de redução da permeabilidade relativa ao gás devido à presença de água móvel é investigada, para melhor caracterizar o processo de recuperação WAG em escala de laboratório.

Para a investigação da histerese trifásica, utilizando o aparato (B) e a coquina (B), foram realizados deslocamentos de drenagens e embebições, configurando dois ciclos WAG

(G1, W1, G2, W2) e uma terceira drenagem (G3). Para a primeira injeção de gás (G1), a injeção da fase não molhante - nitrogênio – em meio poroso saturado com óleo e na condição de (S_{wi}) , resultando em máxima saturação de gás $[S_{gi}(G1)]$ e saturações residuais de óleo água. Seguiu-se a primeira injeção de água (W1), resultando em condições de saturações residuais de óleo e gás $[S_{gr}(W1)]$. Depois, a segunda injeção de gás (G2), resultando em máxima saturação de gás $[S_{gi}(G2)]$ e residuais de óleo e água. Seguiu-se a segunda injeção de água (W2) resultando em condições de saturações residuais de óleo e gás $[S_{gi}(G2)]$ e residuais de óleo e água. Seguiu-se a segunda injeção de água (W2) resultando em condições de saturações residuais de óleo e gás $[S_{gi}(G2)]$ e residuais de óleo e água de seguiu-se a segunda injeção de água (W2) resultando em condições de saturações residuais de segui e gás $[S_{gi}(G3)]$ e residuais de óleo e gás [G3), resultando em máxima saturação de gás $[S_{gi}(G3)]$ e residuais de óleo e água.

A distribuição dos fluidos na amostra durante o teste WAG foi monitorada através da utilização da tomografia computadorizada helicoidal de alta velocidade em dois níveis de energia. A velocidade de aquisição das imagens é tal que os perfis de saturação podem ser considerados instantâneos. O monitoramento e coleta dos dados de pressão, massa, volume que caracterizam a dinâmica do escoamento em meio poroso foram desenvolvidos através de aquisição automática de dados. Entretanto, os módulos de aquisições foram separados em módulos de dados de pressão e dados de massa. Essa aquisição modular de dados tornou o processamento dos dados mais demorado, juntamente com o processamento completo das imagens para os cálculos de saturações bifásicas e trifásicas via tomografia computadorizada.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Recuperação Avançada de Petróleo e Armazenamento Geológico de CO₂

A nova fronteira exploratória em águas profundas e ultraprofundas, precisamente no pré-sal brasileiro, proporciona novos desafios em todas as escalas do setor de Exploração e Produção (E&P). Embora os reservatórios carbonáticos detenham significativa parcela das reservas de petróleo do mundo, novos desafios relacionados à interação rocha-fluido ganham notoriedade devido à complexa mineralogia da rocha e geometria dos poros.

Nesse ambiente offshore, os reservatórios contém significativa proporção de CO_2 em solução com óleo, e o destino do gás nos projetos de exploração e desenvolvimento desses campos precisa ser planejado com antecedência (Pizarro *et al.*, 2012).

A combinação do uso do dióxido de carbono em recuperação avançada de petróleo (CO_2 -EOR) e armazenamento geológico de CO_2 (CCS) nos reservatórios carbonáticos tem o potencial de fornecer uma solução para a redução de gases de efeito estufa e para atingir elevados fatores de recuperação. No entanto, a exploração de reservatórios carbonáticos apresenta desafios inerentes a suas litologias e, devido a uma geometria complexa dos poros e a variação de permeabilidade, é necessário um vasto e variado uso de tecnologias para caracterização da rocha.

A aplicação do armazenamento geológico pode ser antecipada caso a recuperação avançada compense os custos de captação e desenvolvimento de infraestrutura de transporte e compressão de CO_2 . No entanto, questões importantes precisam ser tratadas para garantir que o armazenamento de CO_2 através de métodos de EOR seja eficaz na retenção do gás injetado no reservatório.

De acordo com (Hustad e Austell, 2003), o método EOR tem o potencial de recuperar adicionalmente de 6 a 15% do óleo original *in situ*, aumentando entre 10-30% da produção total de um reservatório de petróleo.

Métodos de recuperação utilizando o dióxido de carbono (CO₂) têm sido considerados um dos mais importantes processos aplicados em reservatórios carbonáticos nos E.U.A. desde 1980 (Manrique *et al.*, 2007). A indústria de petróleo e gás dos Estados Unidos tem uma longa

experiência no transporte, na injeção e no armazenamento do CO₂ em operações de recuperação avançada.

Segundo Rocha *et al.*, (2002), os principais mecanismos associados à EOR por injeção de CO₂ incluem: a redução da densidade do óleo; controle da viscosidade para otimizar a mobilidade; a vaporização de componentes intermediários do óleo; redução da tensão interfacial CO₂-óleo; redução da tensão interfacial água-óleo e controle da pressão nas proximidades dos poços produtores.

De acordo com Metcalfe (1982), Wang (1998) e Holtz *et al.* (2001), a PMM (Pressão Mínima de Miscibilidade) depende da composição e densidade do óleo, da temperatura e pressão do reservatório e da pureza do CO₂. Entretanto, a injeção pura de CO₂ não é um cenário realista para diversos projetos de estocagem e recuperação avançada. Em um projeto miscível, se a tensão interfacial entre o óleo e o fluido deslocante é eliminada, a saturação de óleo residual (S_{or}) pode ser acentuadamente reduzida (Stalkup, 1984).

O sucesso de um projeto de CO_2 -EOR e CCS dependem fortemente da capacidade do reservatório responder aos estímulos gerados pela injeção do gás. Os parâmetros de histerese necessários para a modelagem e simulação do processo WAG podem ser utilizados em projetos de armazenamento de CO_2 , visto que estes compartilham a mesma necessidade de entendimento dos mecanismos de trapeamento de gás e dos efeitos de histerese de permeabilidade relativa. Na última década, embora muitas instituições acadêmicas tenham investigado os diversos mecanismos de trapeamento, mais estudos são requeridos para melhorar o entendimento e otimizar o trapeamento capilar de CO_2 em reservatórios carbonáticos em escala de campo.

2.1.1 Injeção Alternada de Água e Gás (Water Alternating Gas - WAG)

A injeção alternada de água e gás (WAG) é uma técnica de EOR concebida de modo a compensar a tendências de segregação gravitacional do gás e da água dentro do reservatório através da injeção descontínua dos fluidos. Esta abordagem foi originalmente proposta por Caydle e Dyes (1958). Além disso, caso o processo seja utilizado com CO₂, a ação como excelente solvente pode ser determinante na aplicação do processo. De acordo com Waldie (2003), a recuperação pode chegar a 70% do óleo original *in situ*.

No processo WAG, durante o ciclo de gás, a condição física entre dois ou mais fluidos pode permitir a formação de uma mistura sem a existência de uma interface, o que caracteriza a miscibilidade (Holm, 1987). Dependendo do grau de transferência de massa entre as fases de CO_2 e de óleo, o processo pode variar entre imiscível e miscível, resultando em alterações favoráveis de viscosidade e densidade do óleo (Christensen, *et al.*, 2001; Dong, *et al.*, 2005). A dificuldade em manter a pressão do reservatório também é um fator que determina a oscilação entre o tipo de deslocamento, se miscível ou imiscível. O deslocamento miscível está divido em deslocamento miscível de primeiro contato ou de múltiplos contatos. Caso os fluidos de injeção se misturem diretamente em todas as proporções com o óleo do reservatório, formando uma única fase, é designado como deslocamento miscível de primeiro contato. Caso a miscibilidade seja obtida no local por transferência de massa entre os componentes, através de repetidos contatos entre o óleo e o gás injetado, o deslocamento é denominado miscível de múltiplos contatos (Green e Willhite, 1998).

Os processos WAG podem ser classificados baseados na pressão de injeção e na injeção simultânea de água e gás. Caso o gás seja injetado com pressão acima da (PMM), o processo se denomina (MWAG), ou seja, WAG miscível (Rogers e Grigg, 2000). Caso a miscilidade não seja atingida, o processo se domina WAG imiscível (IWAG). Caso sejam injetados água e gás simultaneamente, sejam através de completações separadas ou comos fluidos misturados na superfície, é denominado como (SWAG) (Quijada, 2005).

Projetos *offshore* utilizando o método WAG estão ganhando espaço, como nos campos de Ekofisk, Malásia e outros do Mar do Norte (Hermansen *et al.*, 1997). De acordo com Christensen, *et al.*, (2001), apenas 7 dos 60 projetos de injeção WAG foram aplicados em ambiente *offshore*. Os projetos em que utilizaram CO_2 no processo resultaram em maiores recuperações, com o aumento de cerca de 5 a 10%.

Na última década, relativamente houve um aumento no número de pesquisas realizadas para o desenvolvimento de procedimentos numéricos acurados em problemas de escoamentos trifásicos, sejam eles validados em experimentos utilizando rochas siliciclásticas ou carbonáticas. A dificuldade na modelagem de escoamentos multifásicos em meios porosos é inerente dos fenômenos envolvidos, os quais ainda não são completamente entendidos (Chavent e Jaffré, 1986; Chen e Ewing 1997; Pegoraro, 2012; Shahverdi, 2012).

Pegoraro (2012) apresentou um estudo do escoamento trifásico em meio poroso, por meio de dados experimentais e simulações numéricas do processo WAG. O autor avaliou uma metodologia para caracterização de experimentos em rochas, de forma a permitir uma previsão adequada do método WAG em escala de laboratório e de campo. Levando em consideração o efeito de histerese de permeabilidades relativas, claramente observados nos dados produção de óleo e nos diferenciais de pressões envolvidos, concluiu-se que o fenômeno é essencial para um adequado ajuste de histórico experimental e para uma coerente previsão do comportamento do método WAG em escala de campo.

Shahverdi (2012) apresentou um estudo de uma série de deslocamentos bifásicos e de experimentos WAG para investigar o comportamento das permeabilidades relativas trifásicas e efeitos de histerese no processo de WAG. Os experimentos foram realizados em duas amostras diferentes, com diferentes características e condições de molhabilidade. Os resultados mostraram que os modelos existentes de cálculos de permeabilidades relativas trifásicas a partir de experimentos bifásicos não são representativos, além de levar a erros no ajuste de histórico experimental caso seja escolhido um modelo não apropriado. O autor desenvolveu uma metodologia para obter as permeabilidades relativas trifásicas diretamente dos experimentos WAG, criando um algoritmo genético que estimou satisfatoriamente as curvas de k_r trifásicas através de ajustes de histórico dos dados de produção de óleo, gás e água e do diferencial de pressão dos experimentos trifásicos.

2.1.2 Captura e Armazenamento Geológico de CO₂

Há uma crescente preocupação com as emissões industriais de CO_2 para a atmosfera e as consequências sobre as mudanças climáticas. Muitos estudos têm relatado que a temperatura média da superfície da Terra aumentou entre 0,3 e 0,6 °C (IPCC, 2001).

O termo sequestro se refere ao processo total desde a captura até o armazenamento em local seguro e aceitável ambientalmente. E caso a intenção seja capturar o gás no ponto de geração antes de ser emitido para a atmosfera, o termo passa a se chamar sequestro direto. A idéia é injetar o CO_2 em reservatórios de aquíferos salinos ou de óleo e gás depletados, em camadas de carvão, oceanos e em formações geológicas juntamente com projetos de EOR (Ravagnani, 2007).

O CO₂, uma vez injetado, pode sofrer alterações de estado, dependendo da natureza da formação em que está armazenado. Estas alterações de estado vão de CO₂ na fase livre, de CO₂ dissolvido na água e CO₂ formando minerais ao longo de milhares de anos. As mudanças são descritas como mecanismos de trapeamento, que evita que o CO₂ alcance a superfície.

Vários estudos estão direcionados para prever a extensão da pluma de CO_2 por sísmica 4D, compreender as mudanças físico-químicas que ocorrem na formação após o CO_2 ser injetado e determinar a saturação residual de CO_2 através dos diversos mecanismos de trapeamento. Estas informações são fundamentais para medir a capacidade de trapeamento da formação em projetos de CCS, e trazem valiosas informações na investigação do método CO_2 -WAG em projetos de recuperação avançada.

A primeira proposta de armazenamento de CO_2 em formações geológicas foi lançada no final de 1970 (Holloway *et al.*, 1993). Um lento progresso tem sido realizado desde a década de 1990, quando os primeiros projetos de armazenamento foram iniciados (Benson *et al.*, 2006). Muitos projetos de armazenamento em diferentes locais em todo o mundo estão agora em operação, como o projeto Sleipner no Mar do Norte, na Noruega (Torp *et al.*, 2003), o projeto Weyburn, no Canadá (Yamamoto, 2004), e o projeto In Salah, na Argélia (Sengul, 2006) e outros. A Tabela 1 resume a taxa de sequestro de vários projetos ao redor do mundo.

Projeto	País	Início	Estocado/ano
Sleipner	Noruega	1996	1,01 Mt
Fenn Big Valley	Canadá	1998	17,34 Kt
Weyburn	Canadá	2000	0,5 Mt
Spectra	Canadá	2003	190,00 Kt
In Salah	Algéria	2004	1,2 Mt
Salt Creek	USA	2006	2,09 Mt
Otway	Austrália	2008	104,72 Kt
Schwarze Pumpe	Alemanha	2008	100,00 Kt
Snøhvit	Noruega	2008	665,00 Kt
Lacq	França	2010	60,00 Kt

Tabela 1. Projetos em escala industrial de armazenamento de carbono (CCS).

Na última década, vários estudos experimentais foram realizados para quantificar a saturação inicial e residual de CO₂ em diferentes tipos de rochas.

A Tabela 2 apresenta uma lista de estudos experimentais importantes relacionados ao trapeamento e consequentemente ao armazenamento geológico de CO₂, com os respectivos parâmetros e técnicas utilizadas em diferentes condições experimentais. Os pesquisadores utilizaram os métodos de regime transiente e permanente em escoamento em meio poroso para medir a saturação inicial e residual de CO₂. A microtomografia e a tomografia computadorizada (TC) aplicada na engenharia de petróleo foram as técnicas utilizadas para a caracterização das rochas e das distribuições de saturações dos fluidos com base na atenuação dos Raios-X. Sendo uma análise não destrutiva, os estudos avaliaram a estrutura interna do meio poroso, desde a petrografia aos estudos de estocagem de CO₂.

ltem	Referência	Tipo de amostra	Fluidos	Condições Experimentais	Parâmetros	Método	Processo	Técnica
1	Okabe <i>et al.</i> (2008)	Carbonato	scCO₂, Salmoura (Nal)	40°C, 1421,4 Psi	Saturação inicial e Residual	Transiente	Drenagem Embebição	Medidas In-situ
2	Suekane <i>et</i> <i>al</i> . (2008)	Berea (siliciclásticas)	scCO₂, Água destilada	35-50°C, 1102,3-1450,4 Psi	Saturação Residual	Transiente	Drenagem Embebição	Expansão Isotérmica
3	Bennion e Bachu (2008)	Cardium (siliciclásticas)	scCO₂, Salmoura 27096 ppm	35-56°C, 1247,3-2523,6 Psi	Saturação inicial e Residual	Transiente	Drenagem Embebição	Balanço de Massa
4	Perrin <i>et al</i> . (2010)	Berea (siliciclásticas)	scCO₂, Salmoura	50 and 60°C, 1798,5 Psi	Saturação Residual	Permanente	Drenagem	Medidas In-situ
5	Krevor <i>et al</i> . (2011)	Mt. Simon (siliciclásticas)	scCO₂, Água	50°C, 1305,3 Psi	Saturação inicial e Residual	Permanente	Drenagem Embebição	Medidas In-situ
6	Pentland <i>et</i> <i>al</i> . (2011)	Berea (siliciclásticas)	scCO ₂ , n-Decano, Salmoura	70°C, 1305,3 Psi	Saturação inicial e Residual	Transiente	Drenagem Embebição	Expansão Isotérmica
7	Akbarabadi e Piri (2013)	Berea Nugget (siliciclásticas)	gCO ₂ , scCO ₂ , Salmoura (Nal, NaCl) 174400 ppm	Gás: 20°C, 500,4 Psi Supercrítico: 55°C, 1595,4 Psi	Saturação inicial e Residual	Transiente	Drenagem Embebição	Medidas In-situ

Tabela 2. Experimentos relacionados com o aprisionamento de CO₂.

Vários outros autores mostram que o processo é melhor descrito com a inclusão dos fenômenos de histerese, o que resulta em uma maior saturação de gás trapeada no reservatório, ou seja, maior capacidade de estocagem de CO₂ (Qian 2004; Spiteri 2005; Kumar *et al.*, 2005; Dale 2008; Ghomian 2008; Juanes *et al.*, 2006; Deepanshu Kumar 2007; Kumar 2008; Knappskog 2012).

2.2 Tomografia Computadorizada e Aplicação na Engenharia de Petróleo

O primeiro sistema para aquisição de imagens via TC foi inventado em 1972 por Godfrey Hounsfield do Laboratório EMI, o qual foi instalado no Hospital Atkinson Morley em Wimbledom, Inglaterra, e as imagens produzidas tinham relativamente baixa resolução, com 80x80 *pixels* (Filler, 2009). Durante vários anos de pesquisa, muitos avanços foram realizados na melhora da capacidade de imagem com a menor dosagem necessária, com a melhora da resolução, como pode ser observada na Figura 2. A Figura da esquerda é uma imagem original com uma matriz de 128x128 *pixels* e a da direita com uma matriz de 512x512 *pixels*.





A capacidade de distinguir quantitativamente pequenas diferenças de atenuação dos Raios-X é relacionada com as diferenças de densidades de cada elemento do objeto em análise. A atenuação de uma determinada fase pode ser aumentada com o uso de dopantes, proporcionando maior contraste entre as atenuações. A imagem gerada preserva a informação espacial completa da amostra e posteriormente é reconstruída com o auxílio de um algoritmo computacional.

O coeficiente de atenuação linear de todos os materiais depende do número atômico dos elementos de cada material e da energia do fóton presente no feixe. O coeficiente de atenuação de massa é geralmente caracterizado por (μ/ρ) , já que a atenuação é dada pela massa do material. O coeficiente de atenuação linear é o produto da densidade pelo coeficiente de atenuação de massa, e sua unidade é o inverso do comprimento. A interação dos Raios-X com o meio e os elementos básicos do tomógrafo pode ser verificada em maiores detalhes no trabalho de Holleben (1993).

Cada geração de tomógrafos é determinada pela configuração do tubo de Raios-X e de seus detectores. A primeira geração era constituída de uma fonte de Raios-X e um detector. Uma nova detecção era realizada após o detector ser rotacionado em um grau. A segunda geração utiliza vários detectores e o feixe de emissão em forma de leque, atravessando maior extensão do objeto. A terceira geração possui um maior número de detectores, além de não mais ser necessário transladar o tubo e os detectores, pois eram rotacionados dentro do *gantry*. A quarta geração possui uma bateria de detectores fixos em torno de todo o *gantry*, sendo necessário apenas o giro do tubo em torno do objeto. Gomes (1997) apresenta detalhadamente a evolução de cada geração.

Wellignton e Vinegar (1987) apresentaram uma metodologia para o cálculo de porosidade, saturações bifásicas e saturações trifásicas em meio poroso. Eles introduziram o conceito da utilização de dois níveis de energia e fluidos dopantes, com diferentes níveis de absorção de Raios-x. Os autores relatam que a medição de saturações obtidas a partir de imagens de Raios-X é precisa, desviando-se somente em 2% em média das saturações obtidas a partir do balanço de materiais convencional. Entre os parâmetros observados, destacam-se também: estudo do efeito da invasão de filtrado, compressibilidade, digitação viscosa e presença de fraturas.

Withjack (1988), também encontrou um desvio máximo de 2,4% nas saturações de água em um teste de permeabilidade relativa em regime permanente em uma amostra de arenito Berea em um sistema bifásico água-óleo.

MacAllister *et al.*, (1990) conduziram experimentos trifásicos usando TC e investigaram a influência da distribuição de fluidos no estudo da permeabilidade relativa gás-água. Observaram que os métodos tradicionais de medida da permeabilidade relativa poderiam estar apoiados em premissas erradas e sugeriram mais investigações.

Withjack *et al.*, (1991) ao analisar ensaios miscíveis, investigou a relação entre heterogeneidades de pequenas escala e a permeabilidade e obteve uma correlação.

Demiral *et al.*, (1992) utilizaram a técnica de TC juntamente com medições de temperatura e pressão para acompanhar a frente de vapor em um modelo tridimensional de injeção de vapor. Eles concluíram que as medições de saturação local são muito úteis para ajudar a identificar os mecanismos de escoamento e que a ferramenta é bastante útil também em pesquisas sobre recuperação térmica.

Eleri *et al.*, (1995) realizaram comparações entre as medidas de permeabilidades obtidas com o uso de minipermeâmetro e aquelas obtidas via TC, correlacionada através de mapas de porosidade. No mesmo ano, Honarpour e outros, caracterizaram um meio poroso via TC, comparando os resultados com os obtidos através de lâminas delgadas (microscópico).

Mogensen (1997) verificou que as saturações com três fluidos podem ser determinadas evitando o uso de dois níveis de energia. Se a saturação irredutível de água (1) for conhecida e considerada imóvel, as expressões para o gás (2) e óleo (3) podem ser escritas como:

$$S_2 = \frac{CT_A - CT_{R3}}{\Phi(CT_{R2} - CT_{R3})} - S_{wi} \frac{CT_1 - CT_3}{\Phi(CT_2 - CT_3)}$$
(1)

$$S_{3} = \frac{CT_{A} - CT_{R2}}{\Phi(CT_{R2} - CT_{R3})} - S_{wi} \frac{CT_{1} - CT_{2}}{\Phi(CT_{2} - CT_{3})}$$
(2)

$$S_1 + S_2 + S_3 = 1 \tag{3}$$

Entretanto, para os experimentos em que há a injeção alternada de fluidos, a presença de água móvel impossibilita o uso deste método.

Sharma *et al.*, (1997) observaram um desvio máximo de 3% entre as saturações medidas através do balanço de massa e as saturações medidas via TC.

Gomes (1997) realizou uma extensa investigação utilizando tomografia computadorizada para visualizar e analisar o deslocamento imiscível e instável em meio poroso consolidado arenítico. Através da ferramenta utilizada foi possível formular uma nova metodologia para o cálculo de permeabilidade relativa, independentemente das condições de estabilidade do fluxo.

Akin e Kovscek (2003) determinaram a porosidade ao longo da amostra e utilizaram dois conjuntos de imagens: as imagens da amostra seca, quando os poros são preenchidos com ar e as imagens com a amostra totalmente saturada com solução salina em condições de reservatório.

Niu (2010) apresentou um estudo experimental sobre a injeção de CO_2 com a aplicação da técnica de tomografia computadorizada para identificar as saturações das fases em rocha calcária em condições de reservatório. O autor desenvolveu um novo método experimental para tal investigação e apresentou resultados coerentes da saturação da fase óleo obtida via tomografia computadorizada e pelo balanço de massa.

Machado (2013) investigou os efeitos de histerese nas curvas de permeabilidades relativas trifásicas em carbonato utilizando tomografia computadorizada. Os resultados indicaram efeitos histeréticos tanto nas curvas de permeabilidade relativa ao gás quanto nas à água. Observou-se também que a saturação residual de óleo é consideravelmente reduzida ao longo dos clicos de injeção WAG.

No presente trabalho, as amostras carbonáticas foram submetidas à Tomografia Computadorizada (SOMATON Spirit[®], Siemens, Alemanha), realizadas no Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (LMMR), localizado no Centro de Estudos de Petróleo (CEPETRO). O tomógrafo (SOMATON Spirit[®]) de quarta geração dispõe de detectores fixos em toda a circunferência de medição, ao contrário das anteriores que não variam a posição de cada detector em relação à fonte. Assim, o ângulo de incidência do raio no detector, nestas gerações, será sempre o mesmo. Com isso, os detectores podem ser altamente colimados para manter baixo o nível de ruído devido ao espalhamento *Compton*. Uma alta colimação dos detectores permitiria a sensibilização dos mesmos apenas quando estivessem em posição diametralmente oposta. Consequentemente, isto poderia causar uma redução do número de direções exploradas. Para contornar este problema, aumentou-se a abertura dos detectores (diminui-se a colimação) e, durante a rotação da fonte ocorre uma variação instantânea do sinal num mesmo detector, diferenciando com mais precisão as direções contíguas de exploração.

Para o processamento de dados, inicialmente deve-se calcular ou identificar o logaritmo da razão de cada sinal para o sinal de referência. Normalmente não se utiliza os valores absolutos do coeficiente de atenuação linear, ou seja, os valores são normalizados para uma escala coerente ao estudo, como os de números tomográficos (números CT) com valores de 0 (zero) para a água e 1000 (mil negativo) para o ar. Cada unidade Hounsfield (unidade padrão para tomógrafo médico) é equivalente a 0,1% da atenuação da água e se relaciona à atenuação de Raios-X pela equação abaixo (Hounsfield, 1973):

$$HU_{(x,y)} = \frac{\mu_{(x,y)} - \mu_{w}}{\mu_{w}} * 1000$$
(4)

onde, $HU_{(x,y)}$ é a unidade Hounsfield como função da posição e $\mu_{(x,y)}$ é coeficiente de atenuação para Raios-X do material, também como função da posição. Portanto, o número de CT da água pura é considerado zero.

Como o número de CT é uma função de todos os materiais presentes na seção inspecionada, o número de CT para vários fluidos na amostra é dado como:

$$CT_{R1} = (1 - \Phi)CT_R + \Phi CT_1 \tag{5}$$

onde, os subscritos (R) e (1) referem-se à rocha e ao fluido respectivamente. Quando a amostra é saturada com dois fluidos (1) e (2), o número de CT total é dado como:

$$CT_{R12} = (1 - \Phi)CT_R + \Phi S_1 CT_1 + \Phi S_2 CT_2$$
(6)

onde, S_1 e S_2 são as saturações para cada fluido respectivamente. Quando a amostra apresenta três fluidos (1), (2) e (3), o número de CT total é dado como:

$$CT_{R123} = (1 - \Phi)CT_R + \Phi S_1 CT_1 + \Phi S_2 CT_2 + \Phi S_3 CT_3$$
(7)

onde, S_1 , S_2 e S_3 são as saturações para cada fluido respectivamente.

2.3 Interação CO₂-Rocha-Fluido e Alterações de Propriedades Petrofísicas

A caracterização de rochas carbonáticas em experimentos envolvendo escoamento de CO₂ e solução salina tem sido um grande desafio para aprimorar o método de recuperação WAG. Além de proporcionar alterações de porosidade e permeabilidade, as interações rocha-fluido causam anormalidades na injetividade durante ciclos WAG (Rogers e Grigg, 2000).

As interações químicas entre a rocha reservatório e os fluidos são igualmente importantes em projetos de recuperação avançada tipo CO_2 -WAG e em projetos de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS). Injetar CO_2 para fins de EOR tem sido prática há várias décadas e é um método muito conhecido na indústria. No entanto, a modelagem das interações é complexa, pois geralmente envolve uma abordagem composicional clássica considerando reações geoquímicas homogêneas e heterogêneas.

O CO_2 possui a capacidade de formar um ácido, quando dissolvido em solução salina. Em altas pressões, o ácido é muito agressivo e pode induzir uma forte reação de dissolução com os carbonatos. Especificamente, quando a rocha reservatório é um estromatólito formado em um ambiente de alta salinidade, pode haver mudanças significativas das propriedades petrofísicas devido às interações rocha-fluido.

A compreensão dos mecanismos *in-situ* requer experimentos complexos e análises detalhadas ao investigar as interações entre CO₂-rocha-salmoura. As interações químicas entre os componentes são influenciados pela salinidade da salmoura, a taxa de injeção de CO₂, o tipo de rocha, e as condições de pressão e temperatura (Grigg *et al.*, 2005; Izgec *et al.*, 2005; Zecri *et al.*, 2009; Luquot *et al.*, 2009; Bacci *et al.*, 2010; Yatsuda *et al.*, 2013; Laboissière *et al.*, 2013).

Kamath *et al.*, (1998) concluíram que essas interações podem ser responsáveis por variações na injetividade dos poços e que este fenômeno tem sido investigado por diversos grupos de pesquisa, mas com resultados variados.

Ngheim (2004) calculou a alteração de porosidade considerando a precipitação dos minerais que podem ocupar os espaços porosos das gargantas dos poros e dos próprios poros. A alteração de porosidade que inclue esse efeito pode ser observada abaixo:

$$\phi_p^* = \phi^* - \sum_{\beta=1}^{n_m} \left(\frac{N_\beta}{\rho_\beta} - \frac{N_\beta^0}{\rho_\beta} \right) \tag{8}$$

$$\phi = \phi_p^* [1 + c(p - p^*)]$$
(9)

onde

 ϕ é a porosidade

 ϕ_p^* é a porosidade de referência incluindo precipitação mineral

 ϕ^* é a porosidade de referência sem precipitação mineral

 N_{β} é o total de moles do mineral β por volume poroso no tempo atual

 N_{β}^{0} é o total de moles do mineral β por volume poroso no tempo inicial

 ρ_{β} é a densidade molar do mineral β

c é compressibilidade da rocha

 p^* é a pressão de referência

Omole *et al.*, (1983), considerando apenas o conceito de transporte de solutos, concluíram que a permeabilidade deverá aumentar na região próxima ao poço e depois diminuir gradualmente ao longo do reservatório, após a injeção de salmoura ácida.

A permeabilidade absoluta também pode ser alterada devido à dissolução e precipitação e pode ser estimada pela equação de Kozeny-Carman:

$$\frac{k}{k^0} = \left(\frac{\phi}{\phi^0}\right)^3 \left(\frac{1-\phi^0}{1-\phi}\right)^2 \tag{10}$$

onde $k^0 e \phi^0$ são a permeabilidade e a porosidade iniciais respectivamente.

Golfier *et al.*, (2002) investigaram as interações rocha-fluido em estudos de estimulação de poços de petróleo. Neste caso, houve uma reação positiva entre o aumento local de diâmetro de poro e da capacidade de renovação do líquido nos poros dilatados. Observação semelhante também é encontrada no trabalho de Hoefner e Fogler, (1988).

Noiriel *et al.*, (2009) utilizaram microtomografia de Raios-X (micro-CT) para avaliar a área de superfície reativa de rocha calcária. A Figura 3 apresenta a alteração da geometria dos grãos de esparita e micrita durante dissolução de rocha calcária. A Figura 3a apresenta uma imagem antes de iniciar a injeção de CO₂. A Figura 3b apresenta maior dissolução da micrita e enlargamento do poro de esparita. A Figura 3c apresenta a dissolução que ocorre em áreas onde a conectividade dos poros é a mais elevada. Os autores concluíram que o tamanho do grão de calcita, a distribuição espacial dos minerais e a conectividade dos poros influenciam fortemente nas mudanças de área da superfície reativa durante o experimento de dissolução.



Figura 3. Alteração da geometria dos grãos de esparita e micrita durante dissolução de rocha calcária (Noiriel *et al.*, 2009).

Luquot e Gouze *et al.*, (2009) realizaram quatro experimentos de injeção de CO₂ em carbonatos e analisaram as imagens através de microtomografia de Raios-X (micro-CT). A Figura 4 apresenta uma mesma seção transversal da amostra, sendo a imagem inicial (acima) gerada pelo micro-CT antes e após (abaixo) a injeção de CO₂. Observa-se que as imagens binarizadas (direita) mostram a dissolução da calcita e o aumento do espaço vazio (região em preto).



Figura 4. Alteração da estrutura porosa induzida por injeção de CO_2 em rocha carbonática (Luquot e Gouze *et al.*, 2009).

Gharbi *et al.*, (2013) investigaram as interações rocha-fluido em escala de poros em estudos de armazenamento de carbono (CO₂) em aqüíferos carbonáticos salinos. Microtomografia de Raios-X (micro-CT) com resolução de 8µm foi utilizado para investigar a estrutura porosa antes e após os experimentos. Os autores simularam experimentalmente apenas as regiões próximas à do poço de injeção, utilizando vazões relativamente altas. Para elevados números de Damkholer e Péclet, as observações experimentais confirmam a formação de canais preferenciais, representado em preto na Figura 5b. A geração de novas conexões em regiões longe dos caminhos preferenciais é realçada através dos quadrados tracejados vermelhos.



Figura 5. Alteração da estrutura porosa e conectividade induzida por injeção de CO₂ em carbonato (Gharbi *et al.*, 2013).

2.4 Características de Reservatórios da Camada Pré-sal

O *Play* Pré-sal é definido como modelo conceitual de acumulação de hidrocarbonetos em reservatórios carbonáticos, de origem microbial e localizado abaixo de camadas de sal do Aptiano (Gomes *et al.*, 2008). Os microbialitos consistem em depósitos orgânico-sedimentares formados entre sedimentos detríticos e comunidades microbiais bentônicas (Burne e Moore, 1987). Essa interação é proveniente de progressivos trapeamentos e ligamentos de sedimentos detríticos, calcificação inorgânica e biogênica. Tendo a calcita e a dolomita como componentes mineralógicos essenciais, as diferentes proporções podem ser classificadas em calcários onde há predomínio da calcita [(CaCO₃)] ou onde há predomínio da dolomita [CaMg (CO₃)₂].

Vários sistemas de porosidade têm sido identificados, como por exemplo, os formados entre os grãos ou cristais e os desenvolvidos por processos diagenéticos, induzindo a porosidades secundárias. O processo mais importante é o da dissolução, onde a calcita ou a dolomita é lixiviada pelas águas subterrâneas, resultando em cavidades maiores que as micro-dimensões (Moore, 1989) e (Lucia, 1995).

Os reservatórios do pré-sal estendem-se, no mínimo, por uma área que abrange o litoral do Estado do Espírito Santo até Santa Catarina, ao longo de mais de 800 km de extensão por até 200 km de largura. Com profundidade de lâmina d'água entre 1500 e 3000 metros e soterramento entre 3000 e 4000 mil metros, sendo assim classificados como reservatórios ultraprofundos.

O projeto de Lei 5938/2009 dispõe sobre a exploração e a produção de petróleo, de gás natural e de outros hidrocarbonetos sob o regime de partilha de produção, em áreas do pré-sal e em áreas estratégicas, apresenta um novo polígono delimitado pela Figura 6 como a "área do Pré-sal". A delimitação com linha pontilhada azul, segundo Estrela (2008) e Formigli (2008), sofreu adequação para um novo limite representado pelo polígono marrom segundo Anexo do Projeto de Lei anteriormente mencionado. Os polígonos em verde e amarelo representam, respectivamente, blocos exploratórios e campos em concessão. As linhas finas pretas pontilhadas representam a batimetria, a linha em vermelho o "Limite Leste do Sal", a linha azul claro o "Limite Oeste do SAG Carbonático", e as linhas pretas escuras pontilhadas os limites geotectônicos das bacias sedimentares, adaptado de Papaterra 2010. (*fonte de dados: ANP/BDEP; fev. 2010*).



Figura 6. Mapa integrado representando o limite da área pré-sal, representado pelo polígono marrom versus o limite dos reservatórios pré-sal, linha pontilhada em azul, segundo Formigli (2008). (*fonte de dados: ANP/BDEP; fev. 2010*).

2.4.1 Características dos Afloramentos da Formação Morro do Chaves

As amostras de rocha utilizadas neste trabalho foram obtidas de afloramento do Membro Morro do Chaves, Formação Coqueiro Seco da Bacia Sergipe-Alagoas. São provenientes da pedreira Atol do município de São Miguel dos Campos do Estado de Alagoas.

Este afloramento carbonático é constituído por rochas coquinas compostas por bivalves de ambiente lacustre, apresentando descontinuidade devido ao processo de diagênese, além de apresentar similaridades a alguns reservatórios carbonáticos com a seção rifte do Pré-sal brasileiro (Dal'Bó, 2012).

Segundo Azambuja *et al.*, (1998), a Formação Morro do Chaves corresponde a uma sedimentação em um ambiente de lago que durante a fase rifte sofreu um forte controle tectônico e climático. Estes depósitos foram submetidos, com frequência, a altas oscilações climáticas. A fauna da Formação Morro do Chaves consiste principalmente de bivalves e de pequenos

gastrópodes nas coquinas (Borges, 1937; Souza-Lima *et al.*, 2002). Os calcilutitos são, localmente, ricos em fragmentos de peixes muito bem preservados. Os ostracodes são também, localmente, muito comuns (Souza-Lima *et al.*, 2002).

2.4.2 Descrições Macro e Microscópicas das Coquinas

A caracterização geológica das rochas do afloramento de Morro do Chaves foi realizada por Dal'Bó (2012). As amostras selecionadas de onde foram retirados os plugues deste trabalho apresentam granulação de grossa a muito grossa e são constituídas principalmente por conchas de pelecípodes. Na Figura 7 é apresentada uma diferença nos tamanhos dos bioclastos e no conteúdo de lama. A cor azul indica maior conteúdo de lama e menor porosidade, enquanto que a cor amarela indica menor conteúdo de lama e maior porosidade.

A porosidade das amostras foi classificada segundo Choquette e Pray (1970) e pode ser separada em porosidade de textura seletiva, de textura não seletiva e não determinante. A porosidade de textura seletiva ocorre sob a forma de poros intergranulares (Figura 8a), intercristais (Figura 8b), intracristais com dimensões desde 1 µm até mais de 2 mm de diâmetro (Figura 9a) e de moldes (Figura 9b). A porosidade de textura não seletiva é formada por poros de fraturas com diâmetro de abertura de até 0,8 mm (Figura 10a), vulgulares (Figura 10b) e poros de dissolução por pressão.



Figura 7. Amostra selecionada para descrição geológica, marcadas por diferenças nos tamanhos dos bioclastos e no conteúdo de lama. A cor azul indica maior conteúdo de lama e menor porosidade, enquanto que a cor amarela indica menor conteúdo de lama e maior porosidade Dal'Bó (2012).





(a) Porosidade intergranular (interagregado)

(b) Porosidade intercristalina

Figura 8. Porosidade de textura seletiva sob forma intergranular (interagregado) e forma intercristalina Dal'Bó (2012).



(a) Porosidade intracristalina



(b) Porosidade móldica

Figura 9. Porosidade de textura seletiva sob forma intracristalina e móldica Dal'Bó (2012).



(a) Porosidade de fratura





Figura 10. Porosidade de textura não seletiva sob forma de fratura e vulgular Dal'Bó (2012).

2.4.3 Análise de Intrusão de Mercúrio (Amostra: AT5)

Também de forma a bem caracterizar a rocha em estudo, reportamos um teste de intrusão de mercúrio realizado em amostra semelhanteàs utilizadas neste trabalho, retirada do mesmo bloco de rocha, pelo Cenpes. Com base nesse traballho, pode ser feito a estimativa da distribuição do tamanho das gargantas de poros em relação ao mercúrio. O resultado é apresentado na Figura 11, através do qual nota-se que, para este sistema poroso, há uma distribuição de 10% para microporosidade, 14% para mesoporosidade e 76% para macroporosidade.



Figura 11. Intrusão de mercúrio - amostra AT5 (CENPES, Comunicação Pessoal).

2.5 Importância do Trapeamento Capilar Bifásico e Trifásico

Na literatura, existe uma grande quantidade de dados sobre trapeamento aplicado a reservatórios de óleo e gás (Kyte *et al.*, 1956; Jerauld, 1997; Kralik *et al.*, 2000; Skauge *et al.*, 2002; Caubit *et al.*, 2004). Além disso, existem modelos empíricos para predizer o trapeamento de gás em função da saturação máxima de gás (Land, 1971), mas não é evidente que estes modelos possam ser aplicados de forma confiável em estudos de injeção WAG e de armazenagem de CO₂. Em reservatórios de petróleo submetidos à injeção alternada de água e gás, a presença de três fluidos torna a situação mais complexa, uma vez que não é conhecida a quantidade de gás que é trapeada na presença de óleo e água para todos os processos possíveis de

deslocamento. Dessa forma, vários estudos experimentais de trapeamento bifásico e trifásico da fase não molhante (gás) estão sendo realizados para aplicação em CO₂-WAG e CCS.

2.5.1 Trapeamento Capilar Bifásico

Vários trabalhos foram dedicados a encontrar uma tendência de comportamento entre o trapeamento da fase não molhante e os parâmetros básicos descritos na seção anterior.

Geffen *et al.*, (1952) mostraram que a saturação residual do gás variou entre 15 e 50% para diferentes meios porosos. Nos experimentos realizados, a areia não consolidada apresentou S_{gr} em torno de 16%, enquanto arenitos consolidados apresentaram valores entre 25 e 38%. Os autores constataram também o efeito de histerese das curvas de permeabilidade relativa quando é invertida a direção de saturação de drenagem para embebição.

Chierici *et al.*, (1963) apresentaram 251 medidas em pequenas amostras de diferentes tipos de litologia (areia consolidada e não consolidada, arenito e calcário bioclástico), onde a S_{gr} variou entre 10 e 40% do volume poroso. Os autores também mediram a S_{gr} média durante um teste de depleção em condições de reservatório. Para amostras não consolidadas, a S_{gr} média aumentou com o aumento do diferencial de pressão de injeção. No entanto, as amostras consolidadas não mostraram este efeito.

Legatski *et al.*, (1964) descobriram que havia uma tendência fraca entre o volume de gás trapeado e a porosidade, e não apresentam uma tendência clara entre o trapeamento e a permeabilidade. As medições mostraram que quando a porosidade diminui as saturações residuais também diminuem.

Crowell *et al.*, (1966) e Katz *et al.*, (1966) estudaram o efeito da saturação de água inicial (S_{wi}) na S_{gr} . Suas conclusões foram semelhantes às encontradas pelos autores anteriormente citados.

Firoozabadi *et al.*, (1987) realizaram três testes diferentes em três amostras de um reservatório de areias não consolidadas. O primeiro teste foi realizado para estabelecer a S_{gr} com injeção de água a partir do fundo da amostra na posição vertical, que foi inicialmente saturada com metano e água imóvel. O segundo teste consistiu na depleção da amostra a partir da

extremidade superior, no término do primeiro ensaio. No terceiro ensaio, a água foi novamente injetada na extremidade inferior. A partir do primeiro, segundo e terceiro ensaio, a S_{gr} média foi medida em 30%, 52% e 40%, respectivamente. Eles concluíram que a S_{gr} aumenta à medida que aumenta a S_{wi} .

Kantzas *et al.*, (1988) realizaram uma série de experimentos utilizando injeção de nitrogênio ou ar em amostras consolidadas e incosolidadas fortemente molháveis a água. Os experimentos foram realizados para testar métodos de drenagem por gravidade com amostras posicionadas verticalmente. Os autores observaram que 99% do óleo nas condições de S_{wi} foi recuperado nas amostras não consolidadas, enquanto 80% foi recuperado nas amostras consolidadas. Outras experiências foram conduzidas com as amostras na condição de S_{or} . A recuperação de óleo em condições de óleo residual variou entre 70% e 94% para meios inconsolidados e entre 55 a 85% para os meios consolidados.

Jerauld (1997) realizou experimentos em amostras do reservatório de Prudhoe Bay. Os resultados experimentais mostraram que o trapeamento diminuia como o aumento de porosidade. Ele também sugeriu que a microporosidade desempenha um papel importante na quantificação do trapeamento no reservatório. Segundo o autor, quanto mais presente a microporosidade, menor foi o trapeamento de gás. Ao estudar os poros em um microscópio, Jerauld (1996) descobriu que para uma relação entre o raio de garganta de poro e o raio de poro pequena, o sistema apresentou baixo trapeamento do gás.

Pow *et al.*, (1997) abordaram a embebição de água em reservatórios fraturados. Os resultados experimentais e de campo apontaram que uma grande quantidade de gás foi trapeada pela rápida absorção de água através das fraturas. Entretanto não apresentou uma tendência relacionando a porosidade e a permeabilidade.

Mulyadi *et al.*, (2000) estudaram a S_{gr} para reservatórios de gás através da injeção de água utilizando os métodos de regime permanente, centrífuga, e embebição contra-corrente. A saturação residual de quatro amostras variou entre 18 e 46%. Os autores concluíram que o deslocamento em estado estacionário produziu valores mais representativos de S_{gr} para aplicações em reservatório.

Suzanne *et al.*, (2003) testaram um conjunto de amostras de arenito para apresentar sessenta relações experimentais entre S_{gi} e S_{gr} . Utilizaram amostras de diferentes tamanhos e mostraram que a S_{gr} é uma função de duas características da rocha: porosidade (ou permeabilidade) e da quantidade de microporos, além da S_{gr} . Eles também descobriram que os valores medidos de S_{gr} por evaporação no processo de embebição foram encontrados em estreita concordância com os obtidos por drenagem capilar e embebição.

Hamon *et al.*, (2001) fizeram experimentos para encontrar a saturação máxima de gás residual (S_{gr}) . Eles descobriram que há uma tendência entre a S_{gr} e porosidade, mas concluiu-se que não é possível prever tal saturação usando apenas a porosidade. Além disso, são necessários outros parâmetros, como a microporosidade. Os autores também descobriram que a S_{gr} diminui com o aumento do teor de argila e aumento da microporosidade.

Ding e Kantzas (2004) realizaram 47 experimentos em amostras. Ao investigarem a saturação de gás residual resultante para os plugues não encontraram uma tendência clara com a porosidade ou a permeabilidade. Em vez disso, eles descobriram uma leve tendência entre as propriedades combinadas: $ln(k/\varphi)$. As amostras foram divididas em diferentes grupos e observaram que a saturação de gás residual diminui com o aumento da porosidade para o arenito.

A Tabela 3 e a Figura 13 sumarizam os parâmetros associados a vários estudos envolvendo o trapeamento capilar em sistemas bifásicos (gás-água e gás-óleo) disponíveis na literatura. Observa-se que não há tendências claras que emergem dos estudos na Figura 13, uma vez que a saturação trapeada depende dos detalhes das propriedades dos fluidos, da estrutura de poros, do ângulo de contato entre as fases, dos fluidos utilizados e dos procedimentos experimentais. Para aplicações de CO_2 -WAG e armazenamento de CO_2 , não é a própria saturação residual que é de interesse, mas a fração do volume de rocha que contém fase trapeada.

Referência	Fluidos	Rocha
Geffen et al., (1952)	gás/água	arenito consolidado
Chierici et al., (1963)	gás/água	arenito consolidado e inconsolidado
Crowell et al., (1966)	gás/água	arenito consolidado
Land (1971)	gás/óleo	arenito consolidado e Alundum
McKay (1974)	gás/água	arenito consolidado
Delclaud (1991)	gás/água	arenito consolidado e inconsolidado

Tabela 3. Estudos experimentais sobre trapeamento bifásico na literatura.

Ma & Youngren, (1994)	gás/água	arenito consolidado
Kleppe et al., (1997)	gás/água	material artificial consolidado (Aerolithe)
Jerauld (1997)	gás/água e gás/oleo	arenito consolidado
Kralik et al., (2000)	gás/água	arenito consolidado
Kantzas et al., (2001)	gás/água	arenito consolidado
Skauge et al., (2002)	gás/água	areia consolidada
Maloney et al., (2002)	gás/água	areia consolidada
Suzanne et al., (2003)	gás/água	arenito consolidado
Caubit et al., (2004)	gás/água	areia consolidada
Plug (2007)	gás/água	areia consolidada
Al Mansoori (2009)	gás/água e gás/oleo	areia inconsolidada
Pentland (2011)	gás/água e gás/oleo	areia inconsolidada



Figura 12. Saturação residual *versus* saturação inicial da fase não molhante para ensaios bifásicos (gás-água e gás-óleo).

2.5.2 Trapeamento Capilar Trifásico

Sistemas trifásicos têm sido estudados por diversos autores para medir a saturação de gás residual durante deslocamentos com três fluidos em meio poroso. A Figura 13 mostra a saturação de gás trapeada em função da saturação inicial durante o escoamento de três fases em meios

porosos consolidados. De todos os dados levantados, apenas no estudo de Maloney *et al.*, (2002), o trapeamento foi medido em amostra carbonática.

Blunt *et al.*, (1995) apresentaram um tratamento teórico e experimental de escoamento trifásico em meios porosos molháveis à água. Através do deslocamento por gravidade, vários experimentos de drenagem foram realizados em amostras de areia em alta e baixa tensão superficial. Os autores concluíram que a saturação de óleo residual na condição de S_{wi} pode ser nula em circunstância favorável.



Figura 13. Saturação residual *versus* saturação inicial da fase não molhante para ensaios trifásicos.

Com base nestes dados apresentados sobre o trapeamento bifásico e trifásico, vários modelos foram propostos para prever a tendência de saturação da fase não molhante trapear. Land (1968), tomando como base o trabalho de Geffen *et al.* (1952), Naar e Henderson (1961) e Agarwal (1967), propôs uma relação entre a saturação de gás trapeado e a saturação de gás inicial.

Na seção seguinte, o modelo de trapeamento de Land e outros são apresetados para melhor relacionar e comparar os modelos propostos com os resultados de saturação residual máxima de N_2 e CO₂ obtidos neste trabalho.

2.6 Modelos de Trapeamento da Fase não Molhante

Muitos métodos têm sido propostos para estimar a saturação residual da fase não molhante em experimentos bifásicos e trifásicos. Nesta seção, são apresentados os modelos de trapeamento de gás desenvolvidos por Naar e Henderson, Agarwal, Land, Ma e Youngren, Jerauld, Kleppe, Aissaoui e Spiteri.

Alguns estudos utilizaram análises de regressão múltipla entre a saturação residual de gás e os parâmetros como porosidade, permeabilidade e saturação inicial de gás. De acordo com a base de dados de cada modelo, em alguns casos apresentam razoável ajuste e em outros indicam que não é possível desenvolver uma correlação geral com boa acurácia.

2.6.1 Modelo de Trapeamento de Naar e Henderson

Em 1961, Naar e Henderson concluíram que a saturação de gás residual no final do processo de embebição deve ser cerca de metade da saturação da fase não molhante inicial. A equação a seguir, descreve o comportamento da correlação:

$$S_{gr} = \frac{1}{2} S_{gi} \tag{11}$$

2.6.2 Modelo de Trapeamento de Agarwal

Em 1967, Agarwal desenvolveu uma correlação usando 320 valores obtidos de dados experimentais a partir de fontes publicadas e não publicadas. As análises dos resultados foram separadas para cada tipo de rocha. Os tipos de rochas foram: arenito consolidado, calcários, arenitos não consolidados, e areias não consolidadas. Para o caso de areias não consolidadas e arenitos, os parâmetros de correlação foram a porosidade e a saturação inicial de gás. Já para os calcários, além da saturação inicial e da porosidade, a permeabilidade também foi considerada.

Agarwal aplicou vários métodos de análise de regressão e obteve as equações para estimar a saturação de gás residual da seguinte forma:

Para arenitos consolidados:

$$S_{gr} = A_1 S_{gi} - A_2 S_{gi}^2 \tag{12}$$

Para calcário:

$$S_{gr} = A_1 \varphi + A_2 logk + A_3 S_{gi} + A_4 \tag{13}$$

Para arenito não consolidado:

$$S_{gr} = A_1 S_{gi} + A_2 (S_{gi} \varphi) + A_3 \varphi + A_4$$
(14)

Areia não consolidada:

$$S_{gr} = A_1 S_{gi} + A_2 (S_{gi})^2 + A_3 (S_{gi}\varphi) + A_4 \varphi^2 + A_5$$
(15)

Os coeficientes da regressão são apresentados na Tabela 4.

		<u> </u>		3	0
Equação	A_1	A_2	A ₃	A_4	A_5
12	0,808412	-0,63869x10 ⁻²			
13	-0,534822	0,335552x10	0,154586	$0,144040 \times 10^2$	
14	-0,512560	$0,260972 \times 10^{-1}$	-0,267696	$0,147965 \times 10^2$	
15	0,493616x10	-0,300445x10 ⁻¹	-0,201340x10 ⁻¹	0,161539x10 ⁻¹	$-0,144827 \times 10^3$

Tabela 4. Coeficientes de regressão para o cálculo da saturação residual de gás

Agarwal comparou os dados dos experimentos de Chierici, Crowell, Kruger, e Elliott com a Equ. 18 (linha tracejada) e com o modelo de Naar e Henderson (linha contínua). A Figura 14 apresenta a saturação residual de gás (S_{gr}) versus $(\frac{1}{2}S_{gi})$ para arenito consolidado. Pode-se observar que os dados de Crowell, Kruger e Elliott concordam com o modelo de Narr e Henderson, enquanto os dados do Chierici mostram uma tendência muito diferente. Na verdade, os dados de Chierici parecem ser uma população separada, que não apresenta nenhuma tendência, além de descer abaixo da linha tendência exibida pelos outros três grupos. Isso indica que a correlação não é precisa e não deve ser utilizada para a determinação da saturação residual de gás.



Figura 14. Saturação residual de gás calculada por Naar-Henderson e Agarwal para arenito consolidado, adaptado de Agarwal, (1997).

2.6.3 Modelo de Trapeamento de Land

Land (1968), tomando como base os trabalhos de Geffen *et al.*, (1952), Naar e Henderson (1961) e Agarwal (1967) realizados em amostras molháveis a água, notou que os dados poderiam ser ajustados por uma relação empírica.

O coeficiente de trapeamento de Land é apresentado como:

$$C = \frac{1}{S_{gr}} - \frac{1}{S_{gi}} \tag{16}$$

onde S_{gi} é a máxima saturação da fase não molhante obtida no processo de drenagem, S_{gr} é saturação trapeada da fase não molhante no final do processo de embebição, e *C* é o coeficiente de Land e que depende do tipo de rocha.

Quando o processo de embebição inicia-se com a amostra totalmente saturada com gás, a saturação residual de gás é a máxima possível $(S_{gr})_{max}$.

$$C = \frac{1}{\left(S_{gr}\right)_{max}} - 1 \tag{17}$$

O autor também desenvolveu um modelo analítico de histerese de permeabilidade relativa ao gás durante a embebição com base em seu modelo, que será discutido na seção de histerese de permeabilidade relativa.

2.6.4 Modelo de Trapeamento de Ma e Youngren

Ma e Youngren (1994) propuseram outra adaptação com base em um conjunto de dados experimentais obtidos de Kuparuk River no Alasca, apresentando molhabilidade preferencialmente ao óleo. Ma e Youngren observaram que em altas saturações iniciais de gás houve um nivelamento fora da saturação de gás trapeado. Isto conduziu à introdução de duas constantes obtidas empiricamente através de ajustes das curvas. Os parâmetros foram designados como, (a) e (b), em que se b = 1 e a = C, a equação volta ao modelo original de Land, como pode ser observado na equação abaixo.

$$S_{gr} = \frac{S_{gi}}{1 + a(S_{gi})^b}$$
(18)

2.6.5 Modelo de Trapeamento de Jerauld

Jerauld (1997), extendendo a relação de Land, avaliou 50 mostras de arenito e propôs uma adaptação para ajustar os dados de saturação residual de gás a partir do campo de Prudhoe Bay no Alasca, de molhabilidade mista. Jerauld introduziu um segundo ajuste de parâmetros (*b*), além do parâmetro de Land. Se esse parâmetro for ajustado para zero, o modelo de Jerauld reduz-se ao modelo de trapeamento de Land. Neste modelo, a saturação residual da fase não molhante é relaciona por:

$$S_{gr} = \frac{S_{gi}}{1 + C(S_{gi})^{1 + \frac{bS_{gr}}{1 - S_{gr}}}}$$
(19)

2.6.6 Modelo de Trapeamento de Kleppe

Kleppe *et al.*, (1997) e Suzanne *et al.*, (2003) questionaram a validade da aplicação do modelo de Land para sistemas (rocha-fluido) diferentes daqueles analisados por Land - sistemas

com rocha consolidada e fortemente molhável a água, onde a saturação inicial foi estabelecida por evaporação, ao invés de por deslocamento.

Uma deficiência da equação de Land é que ela se baseia somente no "ponto final" $(S_{gi}^{máx}, S_{gr}^{máx})$. Não há qualquer possibilidade de ajustar a própria forma da curva. Nos modelos de Jerauld e de Ma e Youngren foram adaptados alguns fatores de ajuste de maneira a sobrepor esta limitação. Os dados de Kleppe, com base em uma amostra artificial (Aerolith 10, com 43% de porosidade) não se ajustavam à curva de Land e uma relação linear foi proposta para ajustar os dados medidos:

$$S_{gr} = \frac{S_{gi}}{S_{gi}^{m\acute{a}x}} S_{gr}^{m\acute{a}x}$$
(20)

2.6.7 Modelo de Trapeamento de Aissaoui

Aissaoui (1983) propôs uma relação de trapeamento que possui dois componentes lineares, após analisar os resultados de 20 amostras de arenito de Fontainebleau. Primeiramente, de acordo com a saturação crítica do fluido envolvido, há um aumento da saturação residual (S_{gr}) com um aumento linear da S_{gi} até o platô de saturação máxima residual $(S_{gr}^{máx})$ localizada na intersecção das duas retas, caracterizando a saturação de gás crítica (S_{gc}) . Após a saturação crítica, o trapeamento não mais ocorre e permanece constante.

Se
$$S_{gi} < S_{gc}$$
 então $S_{gr} = \frac{S_{gr}^{máx}}{S_{gc}} S_{gi}$ (21)

Se
$$S_{gi} > S_{gc}$$
 então $S_{gr} = S_{gr}^{max}$ (22)

2.6.8 Modelo de Trapeamento de Spiteri

Spiteri *et al.*, (2005) apresentaram uma modelagem em escala de poro para a predição de saturação residual da fase não molhante. O modelo foi desenvolvido por Valvatne e Blunt (2004) para prever a saturação residual, em função da saturação inicial e ângulo de contato médio. O modelo mostrou bom ajuste com a saturação residual medida em um arenito Berea, obtido do
trabalho de Oak (1990). Eles correspondiam à tendência simulada da saturação residual para uma distribuição de ângulo de contato dado como uma função quadrática da saturação inicial. Na equação do modelo, (α) e (β) são coeficientes dependentes dos ângulos de contatos.

$$S_{or} = \alpha \cdot S_{oi} - \beta \cdot S_{oi}^2 \tag{23}$$

2.7 Histerese de Permeabilidade Relativa

Do ponto de vista de escala de poro, a histerese tem pelo menos duas fontes principais. A primeira causada pelo trapeamento da fase não molhante e a segunda devido à variação do ângulo de contato em processos de drenagem e embebição (Gennes *et al.*, 2004). No trapeamento da fase não molhante durante um processo de embebição, uma fração desse fluido torna-se imóvel em formas de bolhas ou gânglios devido ao trapeamento capilar em diferentes geometrias, morfologias e grau de cimentação dos poros (Honarpour *et al.*, 1987; Suzanne *et. al.*, 2003).

Dificuldades adicionais são impostas quando uma geometria de poros complexa proporciona um contato com determinado fluido que antes não tinha preferência de molhabilidade por este fluido. As irregularidades dos poros (asperezas) podem deixar essa superfície propícia para adesão de um novo fluido. Assim, a rugosidade passa a ter papel importante na obtenção correta do ângulo de contato (Abdallah *et al.*, 2007).

A histerese do ângulo de contato pode ser mais facilmente compreendida ao observar a Figura 15 (a e b). Quando a placa superior entra em movimento, a gota de óleo entra em movimento e o ângulo depende da direção desse movimento. Assim, quando a fase molhante desloca uma fase não molhante, há um avanço no ângulo de contato. Este ângulo é maior do que o ângulo de contato de recuo devido à rugosidade das superfícies e heterogeneidade dos sistemas (Figura 15b).



(a) Gota de óleo em equilíbrio(b) Avanço e recuo do ângulo de contatoFigura 15. Histerese do ângulo de contato, adaptado de Ursin e Zolotukhin, (2000).

Esses efeitos de histerese são mais notáveis em métodos de recuperação terciária, em que há mais de um fluido deslocante, e em processos cíclicos, como na injeção WAG. Na injeção alternada, o gás é trapeado durante a injeção de água, após a primeira drenagem. Portanto, a compreensão do fenômeno de histerese é dificultada em sistemas envolvendo três fases porque o espalhamento da fase intermediária pode ter diferentes configurações, ocasionando uma distribuição complexa dos fluidos na rocha (Radke *et al.*, 1993; Larsen e Skauge 1998).

De forma particular, os efeitos de histerese entre o processo de drenagem e embebição em escala de poro são compartilhados nas curvas de permeabilidades relativas e pressões capilares. A dependência do histórico de saturação e da ciclagem dos fluidos se manifesta na histerese das curvas de permeabilidades relativas. Muitos experimentos foram realizados para entender esse fenômeno, que geralmente é conveniente em abordagens bifásicas, como observado por Land (1971). Entretanto, mesmo sendo os experimentos de histerese trifásica despendiosos e complexos, a investigação do fenômeno vem ganhando destaque devido à importância e impactos no comportamento do reservatório.

Dependendo do rigor nos que diz respeito aos fenômenos envolvidos e desconsiderados, e do método de recuperação proposto para o reservatório, pode-se aplicar a histerese utilizando uma abordagem bifásica (Land 1968; Killough 1976; Carlson 1981) ou utilizar modelos específicos de histerese trifásica desenvolvidos para injeção WAG (Larsen e Skauge 1998; Egermann *et al.*, 2000; Blunt *et al.*, 2000; Element *et al.*, 2003; Shahverdi, 2012).

Efeitos de histerese são comumente encontrados nas curvas de permeabilidades relativas, bem como nas curvas de pressões capilares. O comportamento das curvas de permeabilidades relativas, bifásicas ou trifásicas, depende dos históricos de saturação e apresentam valores distintos para uma dada condição de saturação. Essa diferença é relacionada com o tipo de rocha, considerando as características petrofísicas inerentes a cada formação, e também relacionada com um aumento ou diminuição de saturação de alguma fase em relação à outra, como observado por Larsen e Skauge, (1998) e Element *et al.*, (2003).

Oak (1990) estudou experimentalmente as permeabilidades relativas bifásicas e trifásicas em arenito Berea molhável à água utilizando o método estacionário. As saturações da fase água, óleo e gás foram medidas por um método de absorção de Raios-X. Foram investigados dois históricos de saturações e os resultados experimentais mostraram diferentes permeabilidades

relativas *versus* saturação, dependendo de cada histórico de saturação. O autor apresentou as permabilidades relativas gás-óleo, óleo-água e água-gás em ensaios bifásicos. Oito casos de históricos de saturação foram investigados e comparados com as previsões através do modelo de Stone. Os modelos de Stone não conseguiram prever seus dados com precisão. A k_{rw} do experimento de drenagem é apresentada na Figura 16. Em oposição à água, a permeabilidade relativa ao gás é fortemente dependente do histórico de saturação. A permeabilidade relativa ao gás é medida em um experimento óleo-gás na saturação de água irredutível.



Figura 16. Permeabilidade relativa à água durante o ensaio de drenagem óleo-água, adaptado de Oak (1990).

A Figura 17 apresenta a histerese de permeabilidade relativa ao gás em função da saturação de gás e o trapeamento do mesmo de aproximadamente 35%.



Figura 17. Permeabilidade relativa ao gás durante o ensaio óleo-gás na condição de água conata, adaptado de Oak (1990).

Na seção seguinte, alguns dos diversos modelos de histerese de permeabilidade relativa serão apresentados (Land, 1971; Killough, 1976; Carlson, 1981; Jerauld, 1997; Larsen e Skauge, 1998; Egermann *et al.*, 2000; Blunt, 2000; Kjosavik *et al*, 2002; Spiteri *et al.*, 2006; Shahverdi *et al.*, 2012).

Os modelos de histerese bifásicos consideram o trapeamento da fase não molhante pela fase molhante e a redução da k_{rg} quando a direção da saturação é alterada. No entanto, não consideram a redução adicional de k_{rg} quando há uma sequência de ciclos. A curva 'scanning' de embebição, chamada aqui de curva de varredura, calculada pelo modelo de histerese a partir das curvas de k_{rg} medidas, é utilizada como curva de drenagem nos ciclos subsequentes, e não mais a k_{rg} bifásica medida. Portanto, os modelos bifásicos não contemplam a histerese de ciclo. No modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge, (1998), as k_{rg} e k_{rw} dependem do histórico de saturações das outras fases entre os ciclos, representando uma abordagem mais coerente do processo WAG. Mais detalhes serão apresentdos na seção seguinte, ao descrever a evolução de cada modelo de histerese.

2.7.1 Modelo de Histerese de Land

Carlson S. Land (1968), apesar de não ter sido o primeiro a pesquisar sobre o tema, propôs um método para determinar a histerese de permeabilidade relativa na direção da embebição. Segundo Land, primeiramente é necessário predizer a saturação da fase não molhante que permanece móvel em qualquer saturação.

Considere um meio poroso na condição inicial de S_{gi} obtido através de drenagem. Se na embebição, a saturação de água aumenta de S_{wi} até o máximo valor $(1 - S_{gr})$, a saturação de gás S_g assume valores entre S_{gi} e S_{gr} enquanto a saturação $(S_{gi} - S_{gr})$ é preenchida por água. Durante essa mudança de saturação, a saturação de gás que vem sendo trapeada (S_{gt}) aumenta de zero na condição de $(S_g = S_{gi})$ para o valor de S_{gr} quando $(S_g = S_{gr})$. Em qualquer saturação de gás S_g , a saturação de gás trapeada não contribui para o escoamento e é diferente da saturação de gás que é mantida móvel ou livre (S_{gf}) . Assim, a saturação total de gás em qualquer instante $(S_g = S_{gt} + S_{gf})$ varia de S_{gi} para S_{gr} . Retomando o modelo de trapeamento de Land, a saturação residual aumenta com um aumento na saturação inicial de gás.

$$S_{gr} = \frac{S_{gi}}{1 + C \cdot S_{gi}} \tag{24}$$

No caso em que há um aumento de saturação de água e a saturação de gás variar entre S_{gi} e S_g , a saturação $(S_{gi} - S_g)$ será preenchida por água, S_{gi} se torna trapeada e S_{gf} não é afetada pelo aumento da saturação de água. Se S_g é reduzida a S_{gr} , a contribuição da S_{gf} para a saturação residual pode ser encontrada aplicando S_{gf} como a saturação inicial da Equação 40. A saturação de gás que é trapeada S_{gt} em qualquer saturação de gás S_g somada à fração que será trapeada devido à contribuição de S_{gf} durante a redução de S_g para S_{gr} deve ser igual à saturação residual S_{gr} associada à fração móvel S_{gf} . Assim, a saturação de gás trapeada pode ser expressa como:

$$S_{gt} = S_{gr} - \frac{S_{gf}}{1 + C \cdot S_{gf}} \tag{25}$$

Realizando a substituição da equação $(S_{gt} = S_g - S_{gf})$ e resolvendo a Equação 41 para S_{gf} , temos a saturação de gás, que continua móvel após a saturação de gás ter sido reduzida de S_{gi} para S_g .

$$S_{gf} = \frac{1}{2} \left[\left(S_g - S_{gr} \right) + \sqrt{\left(S_g - S_{gr} \right)^2 + \frac{4}{C} \left(S_g - S_{gr} \right)} \right]$$
(26)

Com base na saturação de gás móvel S_{gf} calculada a partir da Equação 42 e com um fator de distribução de poros determinado empiricamente (\in), Land propôs que o novo efeito de histerese de permeabilidade relativa ao gás pode ser encontrado por:

$$k_{rg} = S_{gf}^{2} \left[1 - \left(1 - S_{gf} \right)^{\epsilon - 2} \right]$$
(27)

As Equações 42 e 43 também são utilizadas em outros dois modelos de histerese, de Killough (1976) e de Carlson (1981).

2.7.2 Modelo de Histerese de Carlson

Carlson, (1981) propôs um procedimento para as curvas de histerese que fosse facilmente implementável em uma rotina computacional. Dessa forma, seu modelo exige apenas a determinação da curva de drenagem, o histórico de saturação máxima da fase não-molhante, o coeficiente de Land e pelo menos um ponto na curva de embebição.

O modelo de Carlson foi proposto para ilustrar a natureza mais simplificada da histerese na curva de permeabilidade relativa da fase óleo. No entanto, ele pode ser estendido e aplicado na curva de permeabilidade de qualquer fluido, desde que este seja a fase não molhante. Caso haja alterações de saturação, entre a drenagem e a embebição, as curvas de varredura são produzidas paralelamente à curva de embebição estimada. A curva de embebição é simplesmente deslocada até interceptar com a curva de drenagem no ponto de mudança de sentido de saturação, como pode ser observado na Figura 18.

O envelope de permeabilidade relativa, mostrado na Figura 18 é construído através de uma máxima drenagem conectado a sua subsequente curva de embebição. Sempre que um processo de drenagem terminar, uma embebição subsequente seguirá uma curva de varredura. Após o início de um processo de embebição todos os outros processos são assumidos reversíveis, e a curva de varredura é seguida de volta para o ponto de inflexão da primeira drenagem atingindo um novo histórico máximo de saturação de gás. Se o processo de drenagem pára em uma curva de varredura, a embebição é calculada ao longo da mesma curva de varredura.



Figura 18. Efeito de histerese de permeabilidade relativa ao gás, adaptado de Carlson (1981).

No modelo de Carlson, a construção da curva de varredura, baseia-se em assumir que a permeabilidade relativa da curva de varredura é igual à permeabilidade relativa na curva de drenagem, avaliada para a saturação de óleo livre (S_{of}) , representada abaixo:

$$k_{row}^{scan}(S_o) = k_{row}^{dre}(S_{of})$$
⁽²⁸⁾

Onde (S_{of}) é obtido a partir da equação:

$$S_{of} = S_{orw} + \frac{1}{2} \left[(S_o - S_{ocrt}) + \sqrt{(S_o - S_{ocrt})^2 + \frac{4(S_o - S_{ocrt})}{C}} \right]$$
(29)

e

$$S_{ocrt} = S_{orw} + \frac{S_{ohmax} - S_{orw}}{1 + C(S_{ohmax} - S_{orw})}$$
(30)

Segundo Spiteri (2005) as curvas de varredura obtidas através do método de Carlson têm uma geometria muito simplificada, uma vez que o único parâmetro que pode ser alterado é a saturação máxima de óleo trapeado. Esse valor, utilizado como dado de entrada irá determinar o formato das curvas de varredura durante a simulação. Dessa forma, a saturação máxima de óleo trapeado está entre a saturação de óleo residual para a curva de drenagem e seu valor máximo $(1 - S_{wc})$.

2.7.3 Modelo de Histerese de Killough

Killough (1976) apresentou um modelo similar ao de Land. A partir da determinação do ponto extremo para as curvas de embebição, seu modelo aplica uma interpolação parametrizada por um expoente para determinar o formato das curvas de histerese (ou curva de varredura). As curvas de embebição-drenagem delimitam um envelope reversível, onde são estimadas as curvas de varredura (Figura 19).



Figura 19. Histerese de permeabilidade relativa ao gás, adaptado de Killough, (1976).

Analogamente ao modelo de Carlson, este se utiliza das mesmas equações para determinar a saturação de trapeamento (S_{ocrt}), mas a permeabilidade na curva de varredura é calculada por uma interpolação na permeabilidade relativa:

$$k_{row}^{scan}(S_o) = k_{row}^{dre}(S_{ohmax}) \times \frac{k_{row}^{emb}(\bar{S}_o)}{k_{row}^{dre}(S_{omax})}$$
(31)

Ou por interpolação de saturações:

$$k_{row}^{scan}(S_o) = k_{row}^{dre}(S_{ohmax}) \times \left(\frac{S_o - S_{ocrt}}{S_{ohmax} - S_{ocrt}}\right)^{hyexo}$$
(32)

E \overline{S}_o é calculada como:

$$\bar{S}_o = \frac{(S_o - S_{ocrt}) \times (S_{ohmax} - S_{otmax})}{(S_{ohmax} - S_{ocrt})} + S_{otmax}$$
(33)

Este modelo propicia um ajuste mais fino nas curvas de varredura. Apesar de (S_{ocrt}) ser determinada da mesma forma que no modelo anterior, a introdução do expoente (hyexo) na Equação 48 ajusta a curvatura desejada para a curva de varredura. Quanto maior o expoente, mais distante a curva estará da curva de drenagem original (maior a curvatura). Quanto menor o expoente, menor a curvatura, e mais próxima à curva gerada estará da curva de drenagem.

Segundo Spiteri e Juanes (2006), o modelo de Killough assume que a curva de embebição intermediária será representativa após outros processos de drenagem. Sendo essa reversibilidade das curvas não condizente com os resultados experimentais observados.

Resumidamente, o modelo de histerese proposto por Killough para fase não molhante é semelhante ao modelo de Carlson e é fundamentado na relação empírica de Land para estimar o trapeamento de gás em função do ponto de inflexão. Este modelo também precisa da curva de drenagem e da constante de Land como dados de entrada, e calcula as curvas de embebição a partir da curva de drenagem utilizando um método de interpolação paramétrico ou experimental normalizado.

2.7.4 Modelo de Histerese de Larsen e Skauge

Larsen e Skauge (1998) propuseram um modelo numérico capaz de reproduzir qualitativamente o comportamento da histerese nas fases não molhante e molhante. Este modelo utiliza diferentes curvas de varreduras durante o aumento ou diminuição da saturação de gás durante os ciclos. A curva de varredura da embebição (diminuição da saturação de gás) é calculada a partir da curva de varredura de drenagem (aumento da saturação de gás) no mesmo ciclo de histerese. O modelo é implementado no simulador composicional de reservatórios GEM da CMG (Computer Modeling Group) e no simulador Eclipse 100 da Schlumberger.

O modelo trifásico de histerese de Larsen e Skauge (1998) é muitas vezes referido como o modelo mais aplicado ao processo WAG e é baseado no coeficiente de trapeamento de Land (C), no expoente (α) de redução da mobilidade do gás durante o ciclo de histerese na presença de água móvel, além de levar em consideração o efeito do trapeamento de gás na redução da saturação de óleo residual através de um coeficiente linear (α).

A Figura 20 apresenta o efeito de histerese durante o escoamento trifásico, considerando a redução da permeabilidade relativa ao gás. As curvas de varredura da permeabilidade relativa ao gás durante o aumento da saturação de gás da segunda ou demais drenagens são calculadas por:

$$\left[k_{rg}^{drain}\left(S_{g}, S_{w}^{l}, S_{g}^{start}\right)\right]_{n} = \left\{\left[k_{rg}^{input}\left(S_{g}\right) - k_{rg}^{input}\left(S_{g}^{start}\right)\right] \cdot \left(\frac{S_{wi}}{S_{w}^{l}}\right)^{\alpha}\right\}_{n} + \left[k_{rg}^{imb}\left(S_{g}^{start}\right)\right]_{n-1}$$
(34)

Sendo, o termo $k_{rg}^{drain}(S_g, S_w^I, S_g^{start})$ refere-se à permeabilidade relativa calculada para segunda drenagem no ciclo atual; o termo $k_{rg}^{input}(S_g)$ é um dado de entrada e representa a permeabilidade relativa ao gás primária; o termo $k_{rg}^{input}(S_g^{start})$ é um dado de entrada e representa a permeabilidade relativa ao gás em função da saturação de gás no início da segunda drenagem; S_w^I é a saturação de água no início da segunda curva de drenagem; o termo $k_{rg}^{imb}(S_g^{start})$ é a permeabilidade relativa ao final da curva de embebição anterior; e (α) é o expoente de redução da permeabilidade relativa ao gás na presença de água móvel.



Figura 20. Efeito de histerese durante escoamento trifásico com redução da permeabilidade relativa ao gás, adaptado de Larsen e Skauge, (1998).

Os autores modelaram as curvas intermediárias de permeabilidade relativa ao gás no processo de embebição em função da saturação de gás móvel (S_{gf}) , considerando a irreversibilidade das mesmas, ou seja:

$$k_{rg}^{emb}(S_g) = k_{rg}^{dre}(S_{gf}) \tag{35}$$

A saturação de gás móvel é calculada utilizando a mesma equação proposta por Land:

$$S_{gf} = S_{gcrit} + \frac{1}{2} \left(S_g - S_{gr} \right) + \frac{1}{2} \left[\sqrt{\left(S_g - S_{gr} \right)^2 + \frac{4 \left(S_g - S_{gr} \right)}{C}} \right]$$
(36)

Para a fase água (molhante), a redução da permeabilidade relativa está conectada com a saturação de gás no início do processo e com a saturação de gás móvel. Além da curva bifásica de permeabilidade à água medida, uma segunda curva é necessária como dado de entrada, representando uma curva trifásica de permeabilidade à água após uma injeção de gás. A partir das duas curvas, serão interpoladas as permeabilidades de cada ciclo subsequente, de acordo com a saturação de gás inicial de cada ciclo de injeção de água.

$$k_{rw}^{imb} = k_{rw}^{W2} \left(1 - \frac{S_g^l}{S_g^{max}} \right) + k_{rw}^{W3} \left(\frac{S_g^l}{S_g^{max}} \right)$$
(37)

sendo o termo k_{rw}^{imb} , a permeabilidade relativa calculada; k_{rw}^{W2} a permeabilidade relativa lida da curva bifásica; k_{rw}^{W3} a permeabilidade relativa lida da curva trifásica; S_g^{max} a máxima saturação de gás atingível $(1 - S_{wr} - S_{org})$; S_g^I a saturação de gás no início do processo de embebição.

Para a fase óleo (molhabilidade intermediária), e se o modelo de *Stone1* for utilizado, a mínima saturação de óleo é modificada por uma relação empírica entre a saturação residual de óleo trifásica (S_{or}), a saturação residual de óleo após a injeção de água e a saturação de gás trapeada.

$$S_{or} = (S_{or})_{S_{at=0}} - a \cdot (S_{gt})$$
(38)

2.7.5 Modelo de Histerese de Egermann

Egermann *et al.*, (2000) utilizaram um modelo fractal de poros descrito por Lenormand *et al.*, (1990) e Vizika (1993). O modelo baseia-se no princípio de imageamento de poros obtido da curva de pressão capilar. Assume-se que os fluidos fluem em camadas concêntricas no interior do poro fractal e que as fases são distribuídas de acordo com sua molhabilidade (água na parede do poro, o gás na maior parte do poro e óleo entre os fluidos). O modelo foi utilizado com sucesso para modelar as permeabilidades relativas trifásicas obtidas durante experimentos de drenagem

de gás em amostras molháveis à água (Kalaydjian *et al.*, 1993) e em amostras de molhabilidade intermediária (Moulu J-C *et al.*, 1999). O modelo então foi estendido por Egermann para levar em conta a histerese trifásica. A abordagem da Land também é considerada para a histerese entre a drenagem e a embebição. Para a histerese de ciclos, diferentes coeficientes de Land são incorporados para atingir a redução da k_{rg} no decorrer dos ciclos de drenagens, ou seja, durante o aumento de saturação de gás.

A Figura 21 apresenta a importância da histerese na permeabilidade relativa ao gás. Na Figura 21a, durante as duas primeiras injeções D1 e I1, um ciclo clássico de histerese é observado com um aumento de k_{rg} , medida experimentalmente, durante a drenagem e uma forte queda durante a embebição. Na Figura 21b, é apresentada a evolução da k_{rg} implementado e validado no simulador de reservatório GENESYS[©]. Não foi observada nenhuma reversibilidade da permeabildiade relativa ao gás durante os ciclos.



Figura 21. Histerese da permeabilidade relativa ao gás (Egermann et al., 2000).

2.7.6 Modelo de Histerese de Spiteri

Spiteri e Juanes (2006) avaliaram diferentes modelos de interpolação para permeabilidade relativa trifásica, e modelos para determinar a saturação trapeada da fase não molhante. Os testes foram realizados em diferentes condições de molhabilidade da rocha e buscaram estabelecer os limites de validade para cada um dos modelos.

Os resultados encontrados foram: os modelos de interpolação geram resultados muito distintos, principalmente em regiões de baixas saturações de óleo; o coeficiente de Land pode apresentar grandes variações dependendo do ângulo de contato em condições não estáticas; os modelos superestimam a k_{rg} durante injeções WAG e que as curvas de k_{rw} não apresentam comportamento significativo de histerese em rochas preferencialmente molháveis a água. Assim, um novo modelo de trapeamento e de histerese de k_r foi proposto baseado em modelagem em escala de poro. Os autores concluíram que a histerese é fenômeno mais importante na predição da migração e distribuição de CO₂ (Figura 22). Eles também investigaram duas estratégias de injeção favoráveis para melhorar o trapeamento de CO₂, operando a altas vazões de injeção ou, aplicando a injeção alternada de água e CO₂ (WAG).



Figura 22. Distribuição da saturação de água após 50 anos de injeção de CO₂.

Diversos modelos de histerese trifásica têm sido desenvolvidos recentemente para incluir estes efeitos durante os ciclos de injeções. Embora nem todos estejam disponíveis em simuladores comerciais, um bom modelo deve incluir a maioria dos fenômenos observados em estudos experimentais (Element *et al.*, 2003). São eles:

- ✓ Trapeamento de gás pela água
- ✓ Variação no coeficiente de trapeamento de Land ao longo dos ciclos
- ✓ Redução da k_{rg} e k_{rw} na presença do gás trapeado
- ✓ Redução da S_{or} devido ao trapeamento de gás por água

- ✓ Irreversibilidade dos ciclos de saturação
- ✓ Variações de fluxo fracionário com a saturação de gás trapeado, resultante das mudanças de k_{rg} e k_{rw}

As Tabelas 5 e 6 apresentaram em quais modelos de histerese estão implementados os principais fenômenos de histerese.

Tabela 5. Fenômenos observados em experimentos WAG implementados nos modelos de histerese de k_r .
Experimentos em rocha molhada por água, adaptada de Element et al., (2003).

Característica \ Modelo de histerese	Killough (1976)	Carlson (1981)	Larsen e Skauge (1998)	Blunt (2000)	Egermann (2000)
Trapeamento do gás pela água	•	•	•	•	•
Redução da K_{rw} na presença do gás	Х	Х	٠	•	•
Redução da k_{rg} após seu trapeamento	Х	Х	•	•	•
Redução da S _{or} com o trapeamento do gás	Х	Х	•	•	•
Irreversibilidade dos ciclos de histerese	Х	Х	•	•	•
Variação no fluxo fracionário com o trapeamento do gás	•	•	•	•	•
Variação do coeficiente de Land entre os ciclos	Х	Х	Х	Х	Х

Tabela 6. Fenômenos observados em experimentos WAG implementados nos modelos de histerese de k_r . Experimentos em rocha de molhabilidade intermediária, adaptada de Element *et al.*, (2003).

Característica \ Modelo de histerese	Killough (1976)	Carlson (1981)	Larsen e Skauge (1998)	Blunt (2000)	Egermann (2000)
Trapeamento do gás pela água	•	•	•	•	•
Redução da K _{rw} na presença do gás	Х	Х	•	•	•
Redução da k_{rg} após seu trapeamento	Х	Х	•	•	•
Redução da S _{or} com o trapeamento do gás	Х	Х	•	•	•
Variação no fluxo fracionário com o trapeamento do gás	•	•	•	•	•
Variação do coeficiente de Land entre os ciclos	Х	Х	Х	Х	Х

2.8 Impacto do Coeficiente de Trapeamento de Land em Simulação WAG

Spiteri (2005) investigou a validade do modelo de trapeamento de Land (1968) de acordo com curvas de drenagem e embebição dos experimentos bifásicos de Oak (1990). Os valores dos coeficientes de trapeamento de Land para diferentes experimentos são plotados na Figura 23. Os experimentos foram agrupados de acordo com o par de fluidos utilizados (água-gás, óleo-gás ou água-óleo) e permeabilidade das amostras de arenito Berea (200 mD, 800 mD ou 1000 mD).

Como pode ser observado, o coeficiente de trapeamento de Land depende crucialmente do par de fluidos utilizados, da permeabildiade do meio poroso e do processo de deslocamento. Nos experimentos de Oak, o coeficiente de trapeamento de Land variou entre 0,7 a 2,2.



Figura 23. Coeficientes de trapeamento de Land calculados a partir de dados bifásicos de Oak (1990), com diferentes pares de fluidos e permeabilidades das rochas (Spiteri, 2005).

O efeito de diferentes coeficientes de trapeamento de Land foi verificado em processo WAG, utilizando um reservatório sintético, homogêneo e bidimensional, através do simulador comercial *black-oil* Eclipse 100. Para verificar o efeito do trapeamento foram utilizados o modelo de interpolação *Stone I*, o modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge (1998) e diferentes coeficientes de Land entre 0,5 e 2,0.

A Figura 24 apresenta o fator de recuperação utilizando diferentes coeficientes de trapeamento de Land. De acordo com a formulação de Land, quanto menor o coeficiente, maior a saturação de gás trapeada durante a embebição, melhorando a eficiência de varrido e a recuperação de óleo. O incremento na recuperação de óleo a partir do caso base (sem histerese) foi de 9% e 16%, para os coeficientes de Land de 2,0 e 0,5, respectivamente.



Figura 24. Fator de recuperação do processo WAG utilizando o modelo de histerese de Larsen e Skauge (1998), o modelo de *Stone I* e diferentes coeficientes de Land (Spiteri, 2005).

Pegoraro (2012) investigou a capacidade do simulador composicional GEM e CMOST da CMG de representar experimentos de injeção WAG em escala de laboratório. Foi utilizado o modelo trifásico de permeabilidade *Segregated* (Baker, 1988), o modelo de histerese de permeabilidade relativa trifásica de Larsen e Skauge (1998) e seus respectivos parâmetros de entrada.

A Figura 25 apresenta o fator de recuperação de óleo da simulação experimental WAG (experimento B) de acordo com diferentes saturações máximas de gás residual e, consequentemente diferentes coeficientes de Land. Observa-se que a produção de óleo é antecipada e aumentada com o aumento da saturação máxima de gás residual.



Figura 25. Fator de recuperação da simulação WAG, utilizando o modelo de histerese de Larsen, o modelo de *Segregated* e diferentes coeficientes de Land (Pegoraro, 2012).

De acordo com o autor, o modelo de permeabilidade relativa, desconsiderando os efeitos de histerese, não foi capaz de captar toda a produção incremental de óleo observada no experimento. Os parâmetros $S_{grmáx}$ e α mostraram ser mais significativos para a representação dos fenômenos de histerese. O ajuste dos parâmetros que minimizaram o erro em relação aos dados experimentais, principalmente a máxima saturação de gás residual, consegui descrever tanto o aumento na produção de óleo quanto à variação da pressão durante os ciclos, que pode refletir diretamente na injetividade do processo. A produção adicional de óleo pode tornar o método WAG atrativo e promissor para aplicação em escala de campo, mas necessita de bons parâmetros de entrada no modelo de histerese trifásico implementado no simulador composicional.

2.9 Impacto dos Modelos de Histerese em Simulação WAG

Spiteri (2005) investigou o impacto de diferentes modelos de histerese de permeabilidade relativa na simulação WAG. Foram inclusos na análise os modelos de histerese de Killough (1976) e Carlson (1981), bem como o modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge (1998).

Utilizaram-se os mesmos dados de permeabilidade bifásica de Oak (1990). Foram utilizados também diferentes coeficientes de Land (0,5, 0,78, 1 e 2) e o expoente (α) de redução da k_{rg} de 0,01. Foram analisadas todas as combinações possíveis de modelos de histerese para a fase gasosa (Killough, Carlson e Larsen) e os modelos trifásicos de permeabilidade (Stone I, Stone II e Baker).

Os resultados das simulações apresentados na Figura 26 indicam que a simulação WAG é bastante sensível de acordo com o modelo de histerese de permeabilidade relativa utilizado. Dependendo do modelo de histerese, as previsões de recuperação de petróleo podem ser até 15% maior do que a simulação sem histerese. Segundo a autora, entre os diversos modelos normalmente disponíveis em simuladores de reservatório, são obtidas melhores previsões de recuperação com o modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge (1998), combinado com o modelo trifásico de permeabilidade *Stone I* de interpolação. Essa combinação ajustou de maneira satisfatória os dados experimentais.



Figura 26. Fator de recuperação do processo WAG utilizando diferentes modelos de histerese e o modelo de *Stone I* (Spiteri, 2005).

Uma observação comum aos trabalhos de Spiteri (2005) e Pegoraro (2012) é que durante o ciclo inicial de WAG, todos os modelos de histerese ou de permeabilidade trifásica deram resultados semelhantes, pois o sistema ainda não havia alterado o ciclo de injeção. Foram observadas diferenças significativas entre os modelos considerando o efeito de histerese e sem histerese no início do segundo ciclo de WAG, pois o processo é influenciado pelo aprisionado de gás durante a injeção de água. Sendo assim, os modelos bifásicos e trifásicos, no entanto, fornecem as mesmas previsões até que haja a segunda fase de injeção. Este não é o caso, após a segunda fase de injeção de gás, porque o modelo de histerese trifásico de Larsen e Skauge (1998) é responsável pela redução da permeabilidade relativa ao gás, enquanto que os modelos bifásicos de Killough (1976) e Carlson (1981) não representam esse fenômeno.

Esta investigação da histerese de permeabilidade relativa ao gás, frente ao modelo de trapeamento bifásico água-gás de Land (1968) e ao modelo de histerese trifásico de Larsen e Skauge (1998), é realizada para prover os principais parâmetros de histerese utilizados na modelagem do processo WAG.

O coeficiente (*C*) de trapeamento de Land (1968), geralmente medido em rocha siliciclática preferencialemte molhável à água e em condição ambiente, é investigado pela primeira vez utilizando CO_2 e solução salina carbonatada em uma coquina de afloramento e em diferentes condições de pressão e temperatura. Sendo o coeficiente de Land um parâmetro de entrada no modelo de histerese trifásico de Larsen e Skauge (1998), tal coeficiente é investigado em diferentes condições para avaliar a variação do mesmo e torná-lo mais representativo em condições próximas às de campo.

O expoente (α) de redução da permeabilidade relativa ao gás do modelo de histerese trifásico de Larsen e Skauge (1998), normalmente medido em arenito, é investigado em uma rocha de afloramento carbonático em condições ambiente e em regime permanente. Este é um importante parâmetro que mede a redução da mobilidade do gás, o qual é calculado após dois ciclos completos de injeção WAG e utilizado para predizer a redução da permeabilidade relativa ao gás da terceira drenagem, também medida experimentalmente.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo trata da importância dos parâmetros petrofísicos que se relacionam com o trapeamento de gás e seus modelos, juntamente com a histerese de permeabilidade relativa. De acordo com aprimorados estudos experimentais sobre trapeamento da fase não molhante em ensaios bifásicos e trifásicos, novos e melhores modelos de histerese trifásica têm sido desenvolvidos, incorporando mais parâmetros petrofísicos aos modelos. Como mencionado anteriormente, na introdução, a fase inicial na modelagem da histerese de permeabilidade relativa é de prever a quantidade de gás aprisionado em meio poroso através dos processos de embebições.

3.1 Propriedades Petrofísicas

Esta seção é iniciada com a descrição das principais propriedades petrofísicas que estão relacionadas com o tema proposto. A retenção de uma fração dos fluidos em meio poroso, como saturação residual ou imóvel, está relacionada com a porosidade, permeabilidade, distribuição de poros, a razão entre o diâmetro do poro e garganta de poro, a molhabilidade, tensões interfaciais e forças viscosas e capilares.

3.1.1 Porosidade

Uma das propriedades petrofísicas mais importante do reservatório é porosidade. Especialmente em reservatórios carbonáticos, o conhecimento do sistema poroso é ainda mais requisitado, devido à complexa litologia e textura das rochas.

Inúmeras classificações de carbonatos têm sido utilizadas desde Archie (1852), Folk (1959), Dunham (1962) e Lucia (1999). As classificações se diferem em utilizar componentes texturais e diagenéticos distintos ao mapear específicas fáceis deposicionais. Como o presente trabalho apresenta estreita relação entre as diferentes geometrias dos poros e o trapeamento de gás, algumas classificações serão abordadas quando necessário para melhor entender o sistema poroso e o escoamento multifásico nas coquinas.

A classificação desenvolvida por Archie (1952) relaciona a textura da rocha com suas propriedades petrofísicas, permitindo classificar a porosidade visível de acordo com o tamanho de poro.

A classificação da porosidade segundo Choquette & Pray (1970), é dividida em estrutura seletiva e não seletiva. A estrutura seletiva é subdividida em porosidade primaria e porosidade secundária. A porosidade primária com estrutura seletiva se divide em:

- ✓ Porosidade interpartícula: aspecto irregular e se localiza nos contornos entre os grãos residuais e a matriz
- ✓ Porosidade intrapartícula: são espaços porosos dentro dos grãos
- Porosidade fenestral: poros cujo tamanho é maior que o espaço intergranular que a rocha apresenta
- Porosidade geopetal (ou shelter): porosidade interpartícula resultante da proteção do preenchimento de cavidades por partículas relativamente grandes
- ✓ Porosidade por crescimento de estrutura: resultante do crescimento da estrutura carbonática

A porosidade secundária com estrutura seletiva se divide em:

- ✓ *Porosidade intercristalina:* porosidade dentro de cristais individuais
- ✓ Porosidade móldica: formado pela dissolução seletiva de um constituinte da rocha

A porosidade secundária com estrutura não seletiva se divide em:

- ✓ Porosidade de fratura: normalmente de origem tectônica
- Porosidade em canais: formado pelos poros compridos e contínuos em uma ou duas direções (de comprimento 10 vezes maior do que a largura)
- Porosidade tipo vuggy: provavelmente um dos tipos mais comuns de porosidade em rochas carbonáticas. Os poros medem mais do que 62 microns e, portanto, o sistema se divide em meso, macro ou megaporos.

3.1.2 Permeabilidade Relativa Bifásica e Trifásica

A permeabilidade de um meio poroso quantifica a capacidade do meio de escoamento dos fluidos através dos poros. Darcy (1856) considerou a permeabilidade como sendo um valor

constante, (k). Isso é verdade se o meio poroso estiver completamente saturado com um fluido e este parâmetro é chamado permeabilidade absoluta. A equação de Darcy para escoamento horizontal de um fluido incompressível é dada como:

$$q = \frac{kA}{\mu} \left(\frac{dP}{dx}\right) \tag{39}$$

onde (q) é a vazão de escoamento, (k) é a permeabilidade absoluta, (A) é a área da seção transversal do meio poroso, (μ) é a viscosidade do fluido, (dP) é a pressão diferencial e (dx) é o comprimento diferencial do meio poroso.

Se mais do que um fluido está presente em meio poroso, a capacidade de escoamento de cada fluido é descrito por uma permeabilidade efetiva. A soma dos valores de permeabilidade efetiva é muitas vezes menor que a permeabilidade absoluta. A permeabilidade relativa para um fluido (i) é expressa como a relação entre a permeabilidade efetiva de um fluido (k_i) e a permeabilidade absoluta (k), sendo escrita como:

$$k_{ri} = \frac{k_i}{k} \tag{40}$$

A permeabilidade relativa do óleo e da água plotados contra a saturação de água é exemplificada na Figura 27. Em saturações de água abaixo do valor irredutível, (S_{wi}) , a água está imóvel e a permeabilidade relativa à água é zero. A permeabilidade relativa à água aumenta em direção a saturação máxima de água. A permeabilidade relativa ao óleo é zero na saturação de óleo residual (S_{or}) e aumenta no sentido oposto da saturação de água.

Correlações empíricas para as permeabilidades relativas são uma ferramenta importante para a criação de curvas de permeabilidade relativa quando nenhum dado de laboratório está disponível. Se a permeabilidade relativa é utilizada como um parâmetro de ajuste de histórico em simulação do reservatório, as correlações tornam mais fáceis à manipulação das curvas de permeabilidade relativa entre cada simulação. Uma das correlações de permeabilidade relativa mais conhecida é a de Corey (1954). Entretanto, as equações de Corey apenas podem ser aplicadas em sistemas homogêneos com distribuição de poros normal, além de negligenciar os efeitos de histerese.



Figura 27. Curvas típicas de permeabilidade relativa água - óleo.

Quando mais de um fluido deslocante está presente em um meio poroso contendo as fases água, óleo e gás ao mesmo tempo, as quantificações das permeabilidades relativas trifásicas se tornam mais complexas e ainda mais importantes. Geralmente são requisitadas nos métodos de recuperação avançada, como na injeção de fluidos aquecidos e no método WAG.

A medida de permeabilidades relativas para um sistema trifásico (água, óleo e gás) é complexa e interpolações dos dados bifásicos são normalmente utilizadas para estimar os dados trifásicos. Supõe-se frequentemente que a permeabilidade relativa à água e ao gás é uma função apenas da sua própria saturação, e permeabilidades relativas bifásicas (água e gás) podem, por conseguinte, ser utilizadas para casos trifásicos. A permeabilidade relativa trifásica ao óleo é assumida como sendo uma função da saturação de gás e água.

Muitas correlações são utilizadas para a permeabilidade relativa ao óleo (Corey, Stone I e II, Dietrich, Fayers, Alemán, Baker, Maini, Hustad, Balbinski, Moulu). Vários autores fizeram correlações para as permeabilidades relativas trifásicas.

Os modelos de Stone I (1970) e Stone II (1973) para estimar as permeabilidades relativas trifásicas são bastante utilizados. Stone introduziu as saturações normalizadas:

$$S_{o}^{*} = \frac{S_{o} - S_{orm}}{1 - S_{wi} - S_{orm}}$$
(41)

$$S_{w}^{*} = \frac{S_{w} - S_{wi}}{1 - S_{wi} - S_{orm}}$$
(42)

$$S_g^* = \frac{S_g}{1 - S_{wi} - S_{orm}} \tag{43}$$

onde (S_{orm}) é mínima saturação de óleo após injeção de água e gás.

No modelo de Stone I, a permeabilidade relativa ao óleo é definida como:

$$k_{ro} = S_o^* \beta_w \beta_g \tag{44}$$

 $\beta_w e \beta_g$ são dados como:

$$\beta_w = \frac{k_{row}}{1 - S_w^*} \tag{45}$$

e

$$\beta_g = \frac{k_{rog}}{1 - S_g^*} \tag{46}$$

onde (k_{row}) é a permeabilidade relativa bifásica ao óleo em um sistema óleo-água e (k_{rog}) a permeabilidade relativa bifásica ao óleo em um sistema gás-óleo. Assume-se assim que as permeabilidades relativas à água e ao gás são dependentes unicamente de suas próprias saturações são similares para sistema bifásico e trifásico.

O modelo de Stone II define a permeabilidade relativa ao óleo como:

$$k_{ro} = (k_{row})_{S_{wi}} \left[\left(\frac{k_{row}}{(k_{row})_{S_{wi}}} + k_{rw} \right) \left(\frac{k_{rog}}{(k_{row})_{S_{wi}}} + k_{rg} \right) - \left(k_{rw} + k_{rg} \right) \right]$$
(47)

onde $(k_{row})_{S_{wi}}$ é a permeabilidade relativa ao óleo na condição de água irredutível a partir do sistema bifásico óleo-água.

Baker (1988) utiliza uma interpolação ponderada entre os dados de óleo/água e óleo/gás para obter a permeabilidade relativa trifásica do óleo (Equação 48). O mesmo autor, em 1998, também propôs equações similares ao modelo anterior para estimar as permeabilidades relativas trifásicas da água e do gás (Equações 49 e 50), mas ainda utilizando dados bifásicos. As permeabilidades relativas ao óleo, água e gás são determinadas em função de duas saturações independentes.

$$k_{ro}(S_g, S_w) = \frac{S_g k_{rog} + (S_w - S_{wirr}) k_{row}}{S_g + S_w - S_{wirr}}$$
(48)

$$k_{rw}(S_o, S_g) = \frac{S_o k_{rwo} + S_g k_{rwg}}{S_g + S_w}$$

$$\tag{49}$$

$$k_{rg}(S_w, S_o) = \frac{S_o k_{rog} + (S_w - S_{wirr}) k_{rgw}}{S_o + S_w - S_{wirr}}$$
(50)

As simplificações feitas no modelo de Stone I e II, em que a fase intermediária é função das saturações das outras duas fases e pode ser calculada a partir das medidas bifásicas, acarreta grande incerteza no ajuste de histórico de medidas experimentais (Shahverdi *et al.*, 2011, Pegoraro 2012).

A dificuldade imposta por haver mais de um fluido deslocante resulta em diferentes históricos de saturações e a forte dependência dos fenômenos capilares tornam as medidas de permeabilidades relativas trifásicas ainda mais difíceis de serem obtidas em laboratório. Os possíveis caminhos de saturações em um sistema trifásico também são um complicador ao medir esses parâmetros (Shahverdi, 2012).

Em 2005, Piri e Blunt descreveram um modelo de molhabilidade mista tridimensional. Este modelo foi desenvolvido para simulações bifásica e trifásica para qualquer sequência de injeção, seja óleo, água ou gás. As permeabilidades relativas bifásicas e trifásicas modeladas foram comparadas com sucesso aos experimentos realizados por Oak (1990).

Os modelos de permeabilidades relativas trifásicas foram desenvolvidos a partir de interpolações de dados bifásicos, em sistemas preferencialmente molháveis a água, com fluidos sintéticos e em condições atmosféricas. Existem outros modelos para prever as permeabilidades relativas trifásicas em sistemas de molhabildiade mista, como o de Egermann *et al.*, (2000) e Spiteri *et al.*, (2006).

3.1.3 Número Capilar

Em um sistema bifásico imiscível, o (N_c), é um número adimensional que é utilizado para descrever a relação entre as forças capilares e as forças viscosas. Na escala microscópica, as S_{or} e

 S_{gr} dependem do número capilar, sendo um indicador da eficiência do trapeamento da fase não molhante em meios porosos.

A fase não molhante residual é uma função do N_c , e esta não apresenta produção adicional quando o N_c apresenta um valor abaixo do valor crítico (10^{-5}) para a maioria das rochas (Green e Willhite, 1998). Poucos autores investigaram o efeito da vazão na saturação de gás residual, entretanto os números capilares críticos se divergem entre alguns estudos. Sendo da ordem de 10^{-5} nos trabalhos de Mulyadi *et al.*, (2000) e Peters *et al.*, (1998) e na ordem de 10^{-6} a 10^{-7} no de Ding *et al.*, (2005).

Há uma diversidade de parâmetros petrofísicos que podem ser associados ao número capilar, como a permeabilidade efetiva do fluido deslocado (k), a viscosidade do fluido deslocante (μ_d), a velocidade de Darcy (v), a tensão interfacial (σ) e gradiente de pressão ($\Delta p/L$). O número capilar pode ser representado por uma razão entre as forças viscosas e as forças capilares, descrito como:

$$N_c = \frac{\mu_d \nu}{\sigma} = \frac{k \Delta p}{\sigma L} \tag{51}$$

Para sistemas contendo dois fluidos imiscíveis, obtidos através de meios porosos sintéticos e arenitos, o número capilar crítico varia de 10⁻⁵ para a fase não molhante e 10⁻³ para a fase molhante (Lake, 1984). Ponto crítico semelhante da fase molhante também foi encontrado na ordem de grandeza de 10⁻³ (Dombrowski e Brownell, 1954). Em escoamento em meio poroso com números capilares superiores aos críticos, a as forças viscosas passam a ter influência no deslocamento.

A maioria dos dados publicados foi obtida de ensaios realizados em plugues de rochas consolidadas, normalmente de arenitos (Chatzis e Morrow, 1984; Chatzis *et al*, 1988; Kantzas *et al*, 2001; Ding e Kantzas, 2007; Bachu e Bennion, 2008; Suekane *et al*, 2009; Shen *et al*, 2010). Entretanto, o trapeamento da fase não molhante em rochas inconsolidades não segue a mesma tendência das rochas consolidades (Al Mansoori *et al.*, 2009; Pentland *et al.*, 2010). Conclusões mais precisas não são garantidas devido à variedade de definições do número capilar, de tipos de rocha e diferentes condições experimentais (Lake, 1989). A Figura 28 apresenta uma compilação de vários trabalhos, com uma definição comum de número capilar para a fase molhante e não molhante.



Figura 28. Número capilar em função das saturações da fase molhante e não molhante residuais normalizadas, adaptado de Camileri, (1983).

3.1.4 Molhabilidade

A molhabilidade pode ser definida como a tendência de um fluido aderir a uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível (Craig, 1971). Na superfície de contato entre os fluidos, a tensão de adesão com a rocha caracteriza o processo de drenagem (diminuição da saturação da fase não molhante) e de embebição (aumento da saturação da fase molhante). No contexto de engenharia de reservatórios, o sistema poroso pode ser ainda mais complexo e apresentar características de ser preferencialmente molhável a um determinado fluido em um sistema bifásico e com outro comportamento em um sistema trifásico.

A molhabilidade pode variar entre os extremos de fortemente molhável à água até fortemente molhável ao óleo, passando por uma situação intermediária. No caso do sólido ser fortemente molhável à água, uma gota de óleo não ficaria aderida ao sólido, resultando em um ângulo de contato de aproximadamente 0°. No outro extremo, com o sólido sendo fortemente molhável ao óleo, a gota de óleo se espalharia formando um ângulo de contato de aproximadamente 180°. O ângulo de contato é definido em função do equilíbrio das tensões interfaciais (óleo e água, rocha e óleo, rocha e água), representadas como: γ_{ow} , γ_{so} e γ_{sw} ,

respectivamente. Alternativamente, a Tabela 7 mostra a definição de molhabilidade em sistemas óleo-água de acordo com Treiber *et al.*, (1972).

Tabela 7. Distribuição da molhabilidade	e, adaptado de Treiber et al., (1972).
Molhabilidade	θ (graus)
Preferencialmente à água	0 a 75
Intermediária	75 a 105
Preferencialmente ao óleo	105 a 180

Uma rocha pode ter molhabilidade mista quando os poros grandes são molhados por óleo, formando caminhos contínuos, e a água fica nos poros pequenos onde o processo de migração de óleo não consegue deslocar a água (Salathiel, 1973). Este tipo de molhabilidade ocorre quando o óleo desloca a água dos poros maiores e a água fica nos poros de menor diâmetro devido às forças capilares. Com o passar do tempo e as interações rocha-fluido, aqueles poros grandes onde o óleo deslocou a água, tornam-se molháveis ao óleo. Este tipo de molhabilidade de fato pode ser considerado como um tipo de molhabilidade fracionária. Dixit *et al.* (1999) apresentaram um possível esquema para os casos de molhabilidade mista e fracionária (Figura 29).



Figura 29. Regiões de molhabilidade fracionária e mista, adaptado de Dixit et al., (1999).

Caubit *et al.*, (2004) apresentaram resultados experimentais sobre a influência da molhabilidade em escoamento bifásico e trifásico em meio poroso de 25 cm e 100 cm. Foram realizados testes de deslocamento forçado de gás através de água e óleo sobre as amostras curtas. Nas amostras longas foram realizadas as drenagens de gás e óleo por gravidade, na condição de (S_{wi}) , seguido por injeção de água. Os autores observaram que as medições de perfis locais de saturação no final da drenagem por gravidade dependem da molhabilidade. No entanto, eles

também observaram que não houve qualquer efeito da molhabilidade na medida da (S_{gr}) trifásica.

A grande maioria dos reservatórios carbonáticos são preferencialemente molháveis ao óleo, direcionando as pesquisas de escoamento em meio poroso para condições de molhabilidade mista ou intermediária. Para isso, alguns trabalhos realizam o devido envelhecimento da rocha com óleo morto de acordo com o parâmetro investigado. Alguns produtos químicos aceleram a etapa de restauração de molhabilidade, mas deixam dúvidas em relação à estabilidade da molhabilidade (Shahverdi *et al.*, 2012).

3.1.5 Razão de Mobilidade

A razão de mobilidade (M) é a relação entre a mobilidade do fluido deslocante e a mobilidade do fluido deslocado. A relação evidencia o impacto da molhabilidade nas curvas de permeabilidades relativas e consequentemente na recuperação de petróleo (Muskat, 1937; Aronofsky, 1952; Craig, 1971).

$$M = \frac{k_{rw}/\mu_w}{k_{ro}/\mu_o} \tag{52}$$

onde,

M é a razão de mobilidade,

 k_{ro} e k_{rw} são as permeabilidades relativas ao óleo e à água, e

 $\mu_o e \mu_w$ são as viscosidades do óleo e da água.

Analisando o impacto da viscosidade, a razão de mobilidade água/óleo é normalmente maior que a unidade, visto que a água apresenta viscosidade menor do que o óleo. Analisando o impacto da molhabilidade, caso a rocha seja preferencialmente molhável ao óleo, maior será a k_{rw} , ocupando os caminhos mais permeáveis, maior será a razão de mobilidade e menor será o varrido no reservatório.

A razão de mobilidade é muitas vezes utilizada como um método de comparar o efeito relativo das viscosidades das fases não molhante e molhante no estudo de trapeamento em meio poroso. Como o número capilar, existem várias definições para a relação de mobilidade, e uma

delas utiliza apenas as relações de viscosidades da equação anterior (Lenormand *et al.*, 1988; Zhang *et al.*, 2011).

3.1.6 Pressão Capilar

A pressão capilar é a diferença de pressão entre dois fluidos imiscíveis no estado de equilíbrio e é uma consequência das tensões interfaciais na presença de uma superfície sólida. Pressupondo que os fluidos estão em equilíbrio estático, a pressão capilar pode ser encontrada pela equação de Young-Laplace. Caso seja utilizada para determinar a diferença de pressão em formas esféricas, tais como bolhas ou gotículas, os raios de curvatura podem ser considerados equivalentes ($R_x = R_y = R$) e a equação pode ser descrita como:

$$P_c = \sigma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y}\right) = \frac{2\sigma}{R}$$
(53)

A maneira mais simples de determinar o tamanho do poro é assumindo que o raio dos poros corresponde ao raio do maior círculo inscrito que pode ser incluso dentro do poro, como pode ser observado na Figura 30. Neste caso, a pressão capilar é uma função da tensão interfacial e da geometria do poro, sendo reescrita como:

$$P_{c} = 2\sigma cos\theta/r$$
(54)

Figura 30. Interface entre dois fluidos imiscíveis e o correspondente ângulo de contato com a parede do poro.

3.2 Mecanismos de Trapeamento de CO₂

Há vários mecanismos de trapeamento de CO_2 , e estes podem ser divididos em trapeamento físico (estrutural), trapeamento capilar, trapeamento por solubilidade e trapeamento mineral, como pode ser observado na Figura 31.

O trapeamento estrutural é o mecanismo primário pelo qual os hidrocarbonetos se acumulam no subsolo. Este mecanismo poderia ser aplicado nos casos de sequestro de CO_2 , em que este, pode ser menos denso e devido às forças atuantes, ficaria preso na rocha capeadora (Bachu *et al.*, 1994). Este processo depende da existência de uma barreira que impeça o gás escapar para a superfície.

O trapeamento capilar é quando o CO_2 torna-se imóvel na escala de poros através de forças capilares. Este processo ocorre à medida que o CO_2 é deslocado pelo escoamento das águas subterrâneas naturais ou pela injeção de água após ciclos alternados de água e gás. Trata-se de um mecanismo de captura eficaz e rápido que elimina a necessidade de garantir a integridade das rochas capeadoras (Qi *et al.*, 2009; Hesse *et al.*, 2006; Juanes *et al.*, 2006; Kumar *et al.*, 2005; Obi *et al.*, 2006; Lindeberg *et al.*, 1997).

O trapeamento por solubilidade ocorre quando há dissolução de CO_2 na salmoura do aquífero. A solução salina saturada com CO_2 , mais densa que a salmoura circundante do reservatório, promoverá a convecção onde a mistura mais densa que a salmoura migra mais profundamente na formação (Ennis-King *et al.*, 2005; Lindeberg *et al.*, 1997; Qi *et al.*, 2009).

O trapeamento mineral ocorrerá após longo prazo comparado aos outros mecanismos. Conforme o CO₂ se dissolve na solução salina da formação carbonática, ácido é formado (H_2CO_3) , se dissocia e pode posteriormente reagir com a rocha ou salmoura para gerar minerais sólidos ao longo de milhares a centenas de milhões de anos. É o mais seguro dos mecanismos e o CO₂ torna-se parte do sólido após reagir com o reservatório (Gunter *et al.*, 1993 e 1997).

A Figura 32 apresenta o aumento da segurança nos processos de estocagem de CO₂ em função do tempo. Devido à importância do mecanismo de trapeamento residual, este pode ser incorporado aos projetos de recuperação avançada (CO₂-WAG) e armazenagem segura de CO₂ como mecanismo de contribuição comum, promovendo no tempo de concessão elevado fator de recuperação e posteriormente elevado grau de estocagem.



Figura 31. Aumento da segurança nos processos de estocagem, adaptado de IPCC (2005).



Figura 32. Dependência do tempo nos mecanismos de trapeamento, adaptado de IPCC (2005).

Em um processo de embebição o fluido molhante penetra no meio poroso alojando-se junto às paredes dos poros e nos capilares de menor diâmetro, deslocando o fluido que não molha para os capilares de maior diâmetro, nos quais existe uma corrente contínua desse fluido. Esse processo continua até que a saturação da fase não molhante seja reduzida a um valor residual, deixando de fluir, devido ao efeito Jamin e outros mecanismos que serão discutidos nas seguintes seções. Em um processo de drenagem, o fluido que não molha penetra inicialmente no meio poroso através dos capilares de maior diâmetro, ocupando preferencialmente as partes centrais dos canais.

A dependência da geometria dos poros pode descrever três possíveis modelos de trapeamento (Figura 33). Moore e Slobod (1956) propuseram um modelo em que poros paralelos e com diferentes tamanhos resultam em diferentes pressões capilares. Este tipo de trapeamento é relacionando com uma pobre distribuição dos tamanhos dos grãos ou rochas com dupla porosidade (Figura 33a).

Oh e Slattery (1979) propuseram um modelo em que os poros são conectados por gargantas de poros muitos menores que eles mesmos. A razão do raio do poro e raio da garganta de poro, quando alta, afeta a curvatura da interface do fluido fazendo com que a fase molhante circule através das paredes dos poros, seguindo para a garganta do poro. Ao desconectar a fase não molhante, esta fica efetivamente retida no poro (Wardlaw, 1982). O autor ainda mostrou como pode ocorrer o aumento da saturação da fase não molhante com o aumento da razão dos raios de poros e gargantas (Figura 33b). Quando o trapeamento ocorre em micro trapas, devido à diferença de densidades das fases, uma geometria peculiar dos poros pode deixar a fase não molhante na forma imóvel (Figura 33c).



Figura 33. Três possíveis modelos indicando como a fase molhante pode trapear o gás através de variações da geometria dos poros, adaptado de Chatzis *et al.*, (1981).

Estes mecanismos de trapeamento se diferem em termos das quantidades de CO_2 retido e das escalas de tempo associado a estes mecanismos. Kumar *et al.*, (2005) realizaram um estudo do processo de sequestro de CO_2 , que incluiu todos os principais mecanismos de trapeamento. Eles apresentaram resultados que indicam que a quantidade de CO_2 trapeado pelo mecanismo de trapeamento residual é muito mais significativa do que a do trapeamento mineral ou por solubilidade. Juanes *et al.*, (2006) forneceu evidências adicionais de que o mecanismo de trapeamento residual, de facto, resulta no aprisionamento de CO_2 em grandes quantidades como uma fase imóvel, e que este mecanismo pode ser explorado para garantir um armazenamento geológico seguro de CO_2 .

4. METODOLOGIA E APLICAÇÕES

Neste capítulo é apresentada uma nova metodologia experimental para caracterização de experimentos em rochas carbonáticas, de forma a permitir adequada investigação do método WAG em escala de laboratório. Assim, é descrito o método desenvolvido para saturar as amostras com solução salina carbonatada ou não na pressão e temperatura de reservatório, os materiais e equipamentos utilizados e uma metodologia para carbonatar a solução salina quando testes utilizando CO_2 são requisitados.

O monitoramento das distribuições de saturações durante os ensaios de deslocamento foi realizado através de tomografia computadorizada, juntamente com criteriosos procedimentos para obtenção dos balanços de materiais. A metodologia é apresentada em duas etapas. Em uma primeira instância, a montagem de um aparato (A) para o estudo sobre trapeamento bifásico de N_2 ou CO₂ em uma coquina (A) longa (76 cm) utilizando o método de regime transitório.

Em uma segunda, a montagem de outro aparato (B) para conduzir o teste de histerese trifásica em uma coquina (B) curta (21 cm) utilizando o método de regime permanente. Neste método, injeta-se simultaneamente uma determinada razão de vazões dos dois fluidos na coquina saturada. A injeção é mantida até que o escoamento entre em regime estável, ou seja, a razão de entrada seja igual a razão de saída dos fluidos. Foi escolhido este método para a coquina (B), pois é necessário muito tempo para a estabilização.

4.1 Deslocamento de Fluidos Supercríticos em Rochas Carbonáticas

O propósito de realizar os ensaios de trapeamento de nitrogênio em meio poroso antes dos testes de trapeamento de CO_2 é justamente acelerar a curva de aprendizado utilizando um fluido não reativo e ter como base as medidas de saturações iniciais e residuais da fase não molhante nas mesmas condições experimentais às aplicadas aos testes com CO_2 . A utilização do gás inerte (N₂) simula o comportamento de deslocamento de gás em meio não reativo, o que isola uma das classes de fenômenos possivelmente presentes no escoamento real no reservatório. Os desafios encontrados nos testes com CO_2 são expressivamente aumentados quando comparados aos testes utilizando N₂. O CO_2 é um fluido agressivo às partes que constituem a célula de teste, os
componentes com elastômeros e a própria rocha. As condições de equilíbrio termodinâmico do CO₂ e a transferência de massa entre fluidos e a rocha durante os experimentos, são complicações que foram investigadas para que as distribuições das fases na amostra pudessem ser monitoradas utilizando tomografia computadorizada. O objetivo aqui é investigar os parâmetros petrofísicos inerentes ao escoamento, deixando os problemas termodinâmicos para próximas oportunidades.

4.2 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos e materiais utilizados nos experimentos são apresentados na Tabela 8.

Provetas graduadas	10 ml; 250 ml; 500 ml; 1 L
Becker graduado	2 L
Mariotte	2 L
Kitasato	2 L
Bomba HPLC	PU 2086 Plus, máx. vazão: 20 ml/min, 3500 psi
Bomba Quizix 5000	Máx. Vazão: 7,5 ml/min, 10000 psi
Bomba Isco 260D	Máx. Vazão: 107 ml/min, 7000 psi
Bomba de vácuo	Oerlic Trivac – Leybold Vacuum dos EUA
Gasômetro	3,5 L
Erlenmeyer	1 L
Válvula de contra pressão	Faixa de operação: 100 - 15000 psi
Tubos	¹ / ₄ de polegada, material: aço inox
Balança digital	Ohaus, modelo Adventurer, faixa: 0-4100 g, 0,01 g por divisão
Tomógrafo Siemens	Somaton Spirit [®]
Cilindros (garrafas)	Aço inox, volume: 500 ml, 1 L, 2,5 L, pressão máxima: 10000 psi
Permeabilímetro	Ultra-perm 500 - CoreLab Instruments (EUA)
Porosímetro	Ultra-pore 300 - CoreLab Instruments (EUA)
Densímetro	Anton Paar DMA 4500
Transdutor de pressão	Transdutor diferencial - Crystal Engineering Corporation (EUA)
Transdutores de pressão	Valydines calibrados para 1500, 5000 e 10.000 psi

Tabela 8. Lista dos materiais e equipamentos utilizados

4.3 Aparato Experimental (A) - Testes Bifásicos com a Coquina (A)

O aparato é construído em aço resistente à corrosão, com exceção do porta-testemunhos, e com elevada resistência mecânica. É projetado para atender a pressão de trabalho de 10.000 psi e ser aquecido até 150°C. O aparato experimental apresentam três subsistemas: o sistema de injeção, de produção e de aquisição de dados. O sistema de injeção é dividido em duas partes: uma parte configurada para os ensaios com nitrogênio e outra configurada para os ensaios envolvendo dióxido de carbono. Os sistemas de produção e o de aquisição de dados durantes os ensaios de drenagem são idênticos para os dois grupos de ensaios, pois se utiliza um separador gás-líquido de 250 ml. Para os ensaios de embebição se utiliza um separador gás-líquido de maior volume (2L). Na Figura 34 é apresentada a configuração do aparato (A) para todos os ensaios de embebição utilizando N_2 e salmoura. Observa-se que a seta azul indica o sentido de injeção, enquanto a seta vermelha pontilhada indica o sentido de recarga da salmoura desaerada para o cilindro de injeção. Em cada procedimento é realizado a drenagem do ar dentro das linhas de aço para evitar a entrada do mesmo no cilindro de injeção.



Figura 34. Configuração do aparato (A) para todos os ensaios de embebição utilizando N_2 e salmoura (Laboissière *et al.*, 2013).

A segunda configuração para os ensaios com dióxido de carbono é apresentada na Figura 35. Nessa etapa é necessário realizar o procedimento de carbonatação da solução salina para os ensaios com CO_2 , que requer o uso de cilindros dedicados ao invés de recirculação de salmoura em sistema praticamente fechado nos ensaios com N_2 . Durante as embebições utilizando dióxido de carbono, é sempre necessária a preparação de um cilindro reserva com a solução CO_2 -H₂O-NaI termodinamicamente equilibrado na condição de pressão e temperatura de cada ensaio. Mais detalhes serão apresentados na seção de preparação da solução salina considerando a solubilidade do CO_2 em solução aquosa.



Figura 35. Configuração do aparato (A) para todos os ensaios de embebição utilizando CO₂ e salmoura (Laboissière *et al.*, 2013).

4.3.1 Sistema de Injeção

A configuração do sistema de injeção para os ensaios com nitrogênio é apresentada na Figura 27. Nesse subsistema de injeção, há uma serpentina com 0,3175 cm de diâmetro, que permite a entrada e saída da mesa do tomógrafo no *gantry*, interligando-se as diferentes bombas utilizadas no sistema de injeção à válvula de entrada do testemunho (Figura 36).

Em todas as drenagens, tanto para injeção de N_2 quanto para injeção de CO_2 , uma bomba de deslocamento positivo (Isco[®] ou Quizix 5000[®]) injeta água à vazão constante na extremidade de um cilindro, e a fase não molhante é injetada de forma indireta utilizando um cilindro com água destilada e o respectivo gás, separados por um pistão (Figura 37).

Nos processos de embebição para os casos com injeção de nitrogênio, um cilindro (2,5 L) é preparado com a solução H₂O-NaI e caso haja a necessidade de injetar mais que 2,5 L, o cilindro (2,5 L) é novamente carregado com a solução de H₂O-NaI (desaerada) através de uma bomba de deslocamento positivo (Jasco[®]), realizada a devida drenagem no sentido inverso e consequentemente preenchendo novamente o cilindro (2,5L) para continuar a embebição.



Figura 36. Conexão entre a serpentina e o sistema de injeção do aparato (A).

Assim, ao final do processo de saturação da amostra na condição de pressão e temperatura de cada ensaio, as válvulas de injeção e produção são fechadas. Em seguida, realiza-se a devida drenagem na linha de injeção (serpentina) para iniciar a injeção de gás com a linha totalmente seca. O cilindro de gás é então conectado na linha de injeção e pressurizado (50 psi) acima da pressão de trabalho do procedimento anterior, para evitar o fluxo reverso no início do ensaio.



Figura 37. Bombas utilizadas no sistema de injeção do aparato (A).

4.3.2 Sistema de Produção

O sistema de produção apresenta duas configurações: uma configuração para todas as drenagens e outra para todas as embebições. Esquematicamente, como pode ser observada na Figura 38a, a configuração apresenta os seguintes equipamentos: válvula (1), válvula reguladora de pressão (2), cilindro de gás para a válvula reguladora de pressão (3), separador gás-líquido (4), balança eletrônica (5), gasômetro (6), transdutor de pressão (7). A Figura 38b apresenta uma proveta invertida para coletar a produção inicial de gás no processo de embebição. Esse sistema de coleta de gás é conectado entre os ponto 4 e 6 da Figura 38a, tornando-se o sistema de produção durante a embebição. Assim, os gases em solução são contabilizados durante todo o ensaio.

O sistema de produção para todas as drenagens é semelhante, utilizando uma proveta (250 ml) como separador gás-líquido. Durante a drenagem, após os fluidos passarem pela válvula reguladora de pressão, estes são separados e a coleta de gás é realizada com o gasômetro.

A partir dos ensaios que validaram a metodologia e prodecimentos, observamos que apenas com o gasômetro não houve boa senbilidade para a medição da produção inicial de gás. Para uma maior sensibilidade da medida, o gasômetro foi acoplado a um sistema de proveta invertida, como pode ser observado na Figura 38b. A produção de gás é direcionada através de uma válvula para o gasômetro somente após a proveta ser preenchida pelo gás. Para a coleta do líquido durante as drenagens, utilizou-se uma proveta de 250 ml como separador bifásico e uma vidraria de 2 L durante as embebições.

Para o sistema de produção de todas as embebições, devido ao grande volume de solução salina produzida, utilizou-se um separador gás-líquido de maior volume, como pode ser observado da Figura 39.



Figura 38. Configuração do sistema de produção do aparato (A).



Figura 39. Sistema de produção para as embebições do aparato (A).

O sistema de produção do aparato utilizado em todos os ensaios bifásicos pode ser observado na Figura 40.



Figura 40. Sistema de produção para as drenagens do aparato (A).

4.3.3 Sistema de Aquisição Automática de Dados

O sistema de aquisição de dados é composto por transdutores de pressão, um conversor de dados RS232 para USB (NI) utilizado no sistema de aquisição de dados da balança *Adventurer* da Ohaus, um sistema de controle de temperatura utilizado para monitorar as mantas de aquecimento dos cilindros e da célula de teste e um computador *notebook* em que os sistemas de aquisição de dados e as bombas são conectados e gerenciados.

Os transdutores de pressão para a pressão de sobrecarga, para o sistema de contra pressão (à jusante) e para o sistema de injeção (à montante) transformam os dados analógicos em digitais de acordo com os respectivos diafragmas de cada Valydine (Figura 41). Em duplicidade com o transdutor de pressão do sistema de injeção, a pressão também é monitorada utilizando o sistema

de aquisição de dados próprio da bomba (Isco ou Quizix). O próprio sistema de aquisição da bomba Quizix também registra o volume injetado, funcionando como dado extra ao medido pelo sistema de aquisição da balança. A aquisição dos dados é realizada por um sistema LabView da National Instruments.



Figura 41. Sistema automático de aquisição de dados do aparato (A).

4.4 Aparato Experimental (B) - Teste Trifásico com a Coquina (B)

Para a realização do experimento de histerese trifásica utilizando a coquina (B), foi montado outro aparato experimental (Figura 42), similar ao usado por Machado (2013). Duas bombas foram utilizadas na montagem, uma bomba cromatográfica Jasco de vazão constante e uma bomba de dois pistões Quizix 5000. Novamente de forma indireta, a Jasco foi utilizada para preencher dois cilindros de 1L: um de salmoura e um cilindro de óleo (Figura 44). O cilindro de N_2 foi admitido diretamente do suprimento de nitrogênio do laboratório.

Um transdutor diferencial de pressão de alta precisão (1 psi), nVision Reference Recorder da Crystal Engineering Corporation (EUA), foi acoplado na terceira entrada da célula de teste, além da utilização de dois transdutores de pressão, calibrados para 3200 psi, em cada linha de injeção. Como vaso separador, foi utilizada uma proveta de 250 ml sobre uma balança digital analítica modelo Adventurer da Ohaus em condição ambiente. Tomografia Computadorizada de Raios-X foi utilizada em dois níveis de energia (130 keV e 80 keV) para determinação das saturações trifásicas e análise quantitativa da porosidade da amostra.



Figura 42. Configuração do aparato (B) para o ensaio WAG.



Figura 43. Coreholder e cilindros de nitrogênio e de óleo do aparato (B).



Figura 44. Cilindros de óleo, salmoura e nitrogênio do aparato (B).

Os valores de saturações durante o experimento de medição de permeabilidade relativa são quantificados a partir das tomografias computadorizadas. Como separador utilizou-se provetas de vidro graduadas de 100 ml e 250 ml. Para garantir uma aquisição do volume mais eficiente, o volume de líquido sempre era checado pela massa provida por uma balança. Há uma dificuldade considerável de utilizar provetas menores (de maior precisão), em função do tempo de estabilização de cada ponto de equilíbrio e em também em função do volume produzido.

Na Figura 45a é apresentada a imagem tomográfica da face do difusor de injeção com as respectivas vias, por onde três fluidos distintos podem ser injetados simultaneamente. Na Figura 45b é apresentada a configuração da geometria do difusor de injeção. Gomes (1997) concluiu que a geometria das ranhuras do difusor pode comprometer a distribuição da injeção do fluido na face da amostra, devido a não garantia de contato entre as regiões lisas do difusor e a face da amostra. Neste trabalho não foi observado problema na distribuição da injeção dos fluidos.



Figura 45. Sistema de injeção do difusor do aparato (B).

4.5 Caracterização das Rochas Carbonáticas

4.5.1 Análise Petrofísica e Preparação das Coquinas (A) e (B)

Inicialmente, antes de qualquer ensaio, é necessária uma escolha adequada das amostras a serem utilizadas nos experimentos. Duas amostras de coquina, uma para os ensaios bifásicos (coquina A) e outra para o ensaio trifásico (coquina B), foram caracterizadas com informações iniciais como a medida da massa, comprimento e diâmetro antes dos ensaios. Novamente, essas informações foram coletadas somente ao final de todos os ensaios de cada coquina, devido à complexidade de encapsulamento das amostras. Após cada amostra encapsulada em sua respectiva célula de teste, iniciou-se a fase de testes de pressão de sobrecarga (*overburden*) para detectar possíveis vazamentos. Em total concordância com o trabalho de Gomes (1997), essa etapa de preparação e caracterização das amostras foi umas das mais delicadas, pois qualquer falha poderia comprometer todas as demais etapas. Principalmente neste trabalho, pois os testes de deslocamento de CO₂ em alta pressão em rochas carbonáticas apresentam fenômenos como a perda de injetividade, dissolução e precipitação, podendo ocasionar a obstrução do escoamento e aumento da pressão acima da pressão limite da linha de aço inox.

A Figura 46 mostra a coquina (A) utilizada nos experimentos bifásicos. A Figura 47 mostra as etapas para acondicionamento adequado da coquina (A) de acordo com as dimensões projetadas. Primeiramente, a amostra é envolta com teflon (1), papel alumínio (2), novamente teflon (3), posteriormente revestida com material plástico termo retrátil (4) seguido de aquecimento do mesmo. Em seguida um elastômero especial é utilizado para possibilitar uma pressão de sobrecarga de até 15.000 psi (5) e finalmente a rocha é condicionada na célula de teste (6). A célula de teste é preparada com um sistema de controle de temperatura que pode chegar até 80 °C.



Figura 46. Coquina (A) e difusores utilizados para os experimentos bifásicos.



Figura 47. Preparação da coquina (A) para os experimentos bifásicos.

A Figura 48 mostra a coquina utilizada no ensaio trifásico A metodologia para adequação da coquina (B) ao seu respectivo porta-testemunho é aparentemente mais simples, entretanto Machado, (2013) relatou dificuldades durante a montagem e realização de ensaios análogos.



Figura 48. Coquina (B) utilizada no experimento trifásico WAG.

A amostra é encapsulada com uma borracha em uma célula de teste com três linhas no sistema de injeção. Cada linha é dedicada para um fluido específico e se conecta a um difusor na entrada da célula de teste. A pressão de confinamento (2000 psi) foi obtida utilizando água destilada, deionizada e desaerada como fluido hidráulico.

A célula de teste é constituída por alumínio, e todas as suas peças fabricadas em outros metais mais densos tiveram novamente que ser confeccionadas em alumínio, para garantir a visualização da rocha no seu interior através das imagens de Raios-X. Após esta montagem, foram determinadas as porosidades, pela técnica de expansão de gás com nitrogênio utilizando um porosímetro Ultra-pore 300 da CoreLab Instruments dos EUA, e as permeabilidades absolutas com um permeabilímetro Ultra-perm 500 da CoreLab Instruments com ar comprimido (Figura 49).



(a) Porosímetro Ultra-pore 300
 (b) Permeabilímetro Ultra-perm 500
 Figura 49. Porosímetro Ultra-pore 300 e Permeabilímetro Ultra-perm 500.

A Tabela 9 apresenta as propriedades físicas das amostras, determinadas antes dos ensaios.

Amostra (seca)	Φ (%)	K (mD)	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)	Massa (g)
Coquina (A)	14,7	71,0	5,1	76,0	3195,2
Coquina (B)	15,8	43,6	3,5	21,0	529,8

Tabela 9. Propriedades das coquinas (A) e (B) antes dos ensaios.

4.5.2 Procedimento de Limpeza e Secagem das Coquinas (A) e (B)

Os procedimentos de limpeza e secagem são fundamentais para obter atenuações coerentes de TC da amostra seca. Por não ter utilizado nenhum tipo de óleo nos testes de deslocamento da coquina (A), a limpeza se procede com a injeção de etanol para remoção dos compostos orgânicos, seguido de nitrogênio seco para auxiliar na drenagem e secagem da amostra.

A adequação da metodologia passou por pequenas alterações onde foram determinadas as vazões, volumes injetados e investigada a necessidade de injetar nitrogênio aquecido devido à dificuldade de inserir a célula de teste na estufa. Várias vazões foram testadas e a escolhida foi a de 3 ml/min. Não foi observada alteração de coloração dos efluentes durante a limpeza. Em seguida, ar comprimido (6 bar) é injetado por 48 horas para fazer a drenagem do etanol para auxiliar na secagem da amostra. Posteriormente, nitrogênio aquecido (78°C) foi injetado, contribuindo para evaporação do etanol residual dentro da amostra. Após a secagem, é realizada a tomografia, obtendo-se assim os dados de atenuação da amostra seca.

O procedimento de limpeza da coquina (B) foi constituído por uma injeção sequencial em temperatura ambiente (22°C) de metanol (1ml/min) para a retirada dos sais da amostra, de tolueno (1ml/min) para a remoção de compostos orgânicos, e de nitrogênio seco para auxiliar a secagem da amostra. Em seguida, ar comprimido (6 bar) foi injetado por 48 horas para auxiliar a drenagem. Posteriormente, a coquina (B) foi mantida numa estufa por 72 horas a 80°C.

4.6 Caracterização dos Fluidos

Para a realização dos experimentos foram utilizados dois grupos de fluidos. Um grupo para os testes bifásicos de trapeamento e outro para o teste de histerese trifásica. Durante os experimentos, a fase aquosa foi dopada com Iodeto de Sódio (NaI) com 99,0% de pureza (Sync).

Esse sal possui a propriedade de inibição de inchamento de possíveis argilas no meio poroso (Gomes, 1997).

Os fluidos utilizados para testes bifásicos foram os seguintes:

- 1. Água destilada, deionizada e desaerada de alta salinidade (200.000 ppm NaI);
- 2. Nitrogênio;
- 3. Dióxido de carbono;

Os fluidos utilizados no teste trifásico foram os seguintes:

- Água destilada, deionizada e desaerada de alta salinidade (100.000 ppm NaI e 100.000 ppm NaCl);
- 2. Nitrogênio;
- 3. Óleo mineral EMCA sem dopante;

Dispondo do modelo termodinâmico de Duan e Mao (2006), as densidades da fase líquida N_2 -H₂O-NaI foram calculadas e utilizadas nos cálculos de balanço de massa para cada ensaio utilizando nitrogênio e salmoura. Os valores calculados proporcionaram uma melhor estimativa das densidades à elevada pressão, vista a dificuldade de realizar a medida de densidade em sistemas pressurizados.

As propriedades do nitrogênio para cada condição de pressão e temperatura dos testes bifásicos estão apresentadas na Tabela 10. Os dados foram obtidos do National Institute of Standards and Technology (NIST).

rabela 10. Prophedades do N_2 para as condições experimentais - Coquina (A)					
Temperatura	Pressão	Densidade ^b	Viscosidade ^b	$\rho(N_2 - salmoura)$	Fase ^b
(°C)	(psi)	(g/ml)	(cp)	(g/ml) ^a	(g/l/sc)
22	700	0,0566	0,01855	1,122	supercrítico
65	700	0,0488	0,02035	1,100	supercrítico
22	2000	0,1563	0,02086	1,125	supercrítico
22	4500	0,3084	0,02712	1,131	supercrítico
22	7000	0,4099	0,03392	1,137	supercrítico
^a densidade da fase líquida calculada a partir do modelo de Mao and Duan (2006).					
^b dados obtidos do NIST.					

Tabela 10. Propriedades do N_2 para as condições experimentais - Coquina (A)

As propriedades do dióxido de carbono para cada condição de pressão e temperatura dos testes bifásicos estão apresentadas na Tabela 11. Os dados também foram obtidos do NIST.

1	- 1	3	1	1 \
Temperatura	Pressão	Densidade ^b	Viscosidade ^b	Fase ^b
(°C)	(psi)	(g/ml)	(cp)	(g/l/sc)
22	700	0,1283	0,01649	gás
22	2000	0,8829	0,08736	líquido
22	4500	0,9816	0,11511	líquido
65	4500	0,8169	0,07465	supercrítico
^b dados obtidos do NIST.				

Tabela 11. Propriedades do CO₂ para as condições experimentais - Coquina (A)

As propriedades dos fluidos do teste trifásico estão apresentadas na Tabela 12. A densidade da salmoura foi medida através do densímetro (Anton Paar DMA 4500). O óleo sintético utilizando neste trabalho foi o mesmo utilizado em Machado (2013), e apresenta a densidade e viscosidade na tabela abaixo.

Tabela 12. Densidade e viscosidade dos fluidos a 22°C para o teste trifásico - Coquina (B)

Fluidos	Viscosidade (cP)	Densidade (g/m ³)
Nitrogênio	0,0177	-
Salmoura (200.000 <i>ppm</i>)	1,2	1,135
Óleo mineral (Emca)	18,4	0,871

4.6.1 Critério de Estabilização

O critério de estabilização na escala microscópica é importante para determinar tanto o óleo quanto o gás aprisionado. Embora não haja dados suficientes na literatura para números capilares em rochas carbonáticas, a maioria foi obtido em arenito e com o número capilar crítico da ordem de 10⁻⁵, este valor é normalmente utilizado como valor base (Stegemeier, 1977). O número capilar de cada experimento foi calculado de acordo com a Equação 3. Para maiores detalhes, ver apêndice A.

Para os testes de drenagem utilizando N_2 , o número capilar foi da ordem de 10^{-8} . Para os testes de drenagem utilizando CO_2 , o número capilar se encontra entre 10^{-8} a 10^{-7} (Tabela 13). Para os testes de embebição utilizando N_2 e CO_2 , o número capilar foi da ordem de 10^{-6} . As propriedades dos fluidos utilizadas para os cálculos foram obtidas de NIST (Tabelas 10 e 11) e as tensões interfaciais entre CO_2 e salmoura em cada pressão e temperatura foram obtidas nos trabalhos de Chiquet *et al.*, (2007), Bachu *et al.*, (2009), Chalbaud *et al.*, (2009) e Shariat *et al.*, (2012).

Processo (drenagem/embebição)	Número Capilar (N_c)
Drenagem com N ₂	10 ⁻⁸
Drenagem com CO ₂	$10^{-8} a 10^{-7}$
Embebição com salmoura	10 ⁻⁶

Tabela 13. Número capilar para as drenagens e embebições dos experimentos bifásicos.

4.6.2 Solubilidade do Nitrogênio em Solução Salina

A solubilidade de uma substância depende da natureza do soluto e do solvente, assim como das condições de pressão e temperatura às quais o sistema é submetido. A solubilidade do nitrogênio em água pura e em soluções aquosas é muito baixa comparada à solubilidade do CO_2 nas mesmas condições.

Na literatura ainda não há um modelo termodinâmico que prediz as condições de equilíbrio em sistemas envolvendo N₂-H₂O-NaI, no entanto o modelo desenvolvido por Duan e Mao (2006) prediz a solubilidade e densidade em sistema semelhante (N₂-H₂O-NaCl). Este modelo termodinâmico calcula a solubilidade e densidade do nitrogênio em água pura (0-316°C e entre 1-600 bar) e em soluções aquosas de NaCl (0-126°C, de 1-600 bar e entre 0-6 mol kg⁻¹). Os dados de entrada no modelo termodinâmico para o cálculo das propriedades foram: pressão, temperatura e concentração do soluto. A concentração do soluto foi calculada considerando uma solução salina de NaCl (200.000 ppm).

A Figura 50 apresenta o efeito da salinidade na solubilidade do N_2 (7000 psi e 22°C), onde o marcador laranja representa a concentração de 3,42 mol/L calculado a partir de 200.000 *ppm* NaCl. Observa-se a diminuição da solubilidade do nitrogênio com o aumento da salinidade do sistema.

A Figura 51 apresenta a solubilidade do N_2 em solução salina em cada condição experimental. Observa-se que a solubilidade do gás na solução salina aumenta com o aumento da pressão do sistema. A curva de solubilidade do N_2 foi determinada mantendo a temperatura constante em 22°C e 65°C e a salinidade da salmoura mantida em 3,42 mols NaCl/kg salmoura.



Figura 50. Solubilidade do N_2 em função da concentração de soluto, calculado a partir do modelo de Duan e Mao, (2006).



Figura 51. Aumento da solubilidade do N_2 em solução salina (3,42 mol) com o aumento de pressão, calculado a partir do modelo de Duan e Mao, (2006).

4.6.3 Solubilidade do Dióxido de Carbono em Solução Salina

A solubilidade do CO_2 em sistemas aquosos é de extrema importância nos estudos de deslocamento multifásico em recuperação avançada, sendo também fundamental em pesquisas envolvendo os mecanismos de trapeamento capilar, por solubilidade e de sequestro e estocagem de CO_2 . Durante todos os ensaios com CO_2 , os fluidos foram pré-equilibrados na condição

termodinâmica de cada ensaio, de modo a evitar a transferência de massa durante as drenagens e embebições.

Durante a investigação experimental do trapeamento de CO_2 em carbonato, utilizaram-se os modelos mais completos desenvolvidos até o momento, sendo o de Duan e Sun (2003) e Duan *et al.*, (2005). Este modelo termodinâmico permite calcular a solubilidade do CO_2 na água pura e em soluções aquosas de NaCl (0-270 °C, de 0-2000 bar e entre 0-4,3 mol kg⁻¹). De acordo com o autor, o modelo pode se utilizado para predizer a solubilidade de dióxido de carbono em outros sistemas, como por exemplo, o sistema proposto neste trabalho (CO_2 -H₂O-NaI). Assim, utilizando este modelo para calcular a solubilidade do CO_2 no sistema com solução salina, foi desenvolvida uma nova metodologia experimental para a dissolução do CO_2 na salmoura em cada condição experimental. Sendo esse procedimento fundamental para evitar a transferência de massa entre CO_2 e a salmoura durante o deslocamento e ao promover a alteração do ciclo de injeção de drenagem para a embebição.

A Figura 52 apresenta o efeito da salinidade na solubilidade do CO_2 (4500 psi e 65°C), onde o marcador laranja representa a concentração de 3,42 mol/L calculado a partir de 200.000 *ppm* NaCl. Observa-se a diminuição da solubilidade do dióxido de carbono com o aumento da salinidade do sistema.



Figura 52. Solubilidade do CO₂ em função da concentração de soluto, calculado a partir do modelo de Duan e Sun (2003).

A Figura 53 apresenta o aumento da solubilidade do CO₂ com o aumento de pressão, calculado a partir do modelo de Duan e Sun (2003) e Duan *et al.*, (2006). Cada curva de solubilidade do CO₂ foi determinada mantendo a temperatura constante em 22°C e 65°C e a salinidade da salmoura mantida em 3,42 mol NaCl/kg salmoura. Observa-se um aumento rápido da solubilidade do CO₂ quando a pressão aumenta de 14,7 psi a 1100 psi, então o aumento passa a ser moderado para as pressões seguintes. Para a curva de solubilidade do CO₂ a 65°C se observa a diminuição da solubilidade quando há o aumento de temperatura.



Figura 53. Aumento da solubilidade do CO_2 em solução salina (3,42 mol) com o aumento de pressão em sistemas a 22°C e 65°C, calculado a partir do modelo de Duan e Sun (2003).

A Figura 54 apresenta os gráficos de solubilidade do CO_2 e N_2 em solução salina (3,42 mol) dos experimentos 11 (CO_2 , 4500 psi, 65°C) e do experimento 7 (N_2 , 7000 psi, 22°C), considerados críticos. A solubilidade foi calculada através dos modelos de Duan e Sun (2005) e Duan e Mao (2006). Observa-se que a solubilidade do CO_2 em solução salina é da ordem de sete vezes maior comparada a solubilidade do N_2 . Mesmo havendo um pequeno aumento da solubilidade do N_2 quando a pressão aumenta de 14,7 psi para 7000 psi, a solubilidade de N_2 foi negligenciada durante a preparação da salmoura dos ensaios envolvendo nitrogênio.



Figura 54. Solubilidade do CO_2 e N_2 em solução salina dos experimentos 11 (CO_2 , 4500 psi, 65°C) e 7 (N_2 , 7000 psi, 22°C), calculada através dos modelos de Duan e Sun (2005) e Duan e Mao (2006).

4.7 Procedimento de Saturação das Coquinas com Solução Salina

4.7.1 Saturação da Coquina (A) para os Testes com N2 – Procedimento A

Em uma primeira avaliação do procedimento de saturação da amostra para os ensaios utilizando nitrogênio, chamada aqui de "Procedimento de saturação A", as seguintes etapas para a saturação inicial foram as seguintes:

- 1. Com a amostra limpa e seca encapsulada dentro da célula de teste, esta foi posicionada horizontalmente na plataforma do tomógrafo;
- 2. Tomografia computadorizada com a amostra seca;
- Drenagem do ar presente na tubulação por onde seria produzida a solução salina desaerada era feito aplicando vácuo até atingir a pressão de 1 mbar;
- Admissão de 1 volume poroso de solução aquosa previamente destilada, deionizada e desaerada com 200.000 *ppm* de *NaI* através de vácuo;

- Circulação de 2 volumes porosos da solução salina em condições ambiente através da extremidade oposta para preencher todo o meio poroso e, inclusive, a tubulação para tomadas de pressão;
- 6. Tomografia computadorizada com a amostra saturada com a solução salina.

Dispondo da tomografia computadorizada para verificar e validar a qualidade da saturação das amostras, verificou-se que utilizando o procedimento tradicional (A), se observa que ainda há a presença de ar em algumas regiões (cor preta), como pode ser verificado na Figura 55a.

A secão utilizada na respectiva figura refere-se apenas uma mesma seção transversal para efeito de comparação, mas foi observada a presença de gás em outras regiões da amostra. Esse gás remanescente do processo de saturação inviabilizou o cálculo das saturações via balanço de materiais e a validação da metodologia de que a rocha deveria estar completamente saturada de salmoura antes de iniciar o processo de drenagem. Assim, houve a necessidade de melhorar o procedimento de saturação das coquinas.

4.7.2 Saturação da Coquina (A) para os Testes com N₂ – Procedimento B

Uma nova metodologia para saturação da coquina foi desenvolvida com base nas observações do procedimento anterior. Neste estudo, essa nova metodologia de saturação foi chamada de "Procedimento de saturação B" e as seguintes etapas para a saturação inicial dos testes envolvendo N_2 foram as seguintes:

- 1. Com a amostra limpa, seca e encapsulada dentro da célula de teste, esta era posicionada horizontalmente na plataforma do tomógrafo;
- 2. Tomografia computadorizada com a amostra seca;
- Drenagem do ar presente na tubulação por onde seria produzida a solução salina desaerada aplicando vácuo até atingir a pressão de 1 mbar;
- Admissão de 1 volume poroso de solução salina com 200.000 ppm de NaI através de vácuo;
- Circulação de 2 volumes porosos a 0,5 ml/min da solução salina em condições de reservatório através da extremidade oposta para preencher todo o meio poroso e, inclusive, a tubulação para tomadas de pressão;
- 6. Tomografia computadorizada com a amostra saturada com a solução salina.

4.7.3 Saturação da Coquina (A) para os Testes com CO₂ – Procedimento C

Para os ensaios de deslocamento utilizando CO_2 e salmoura saturada com CO_2 , foram necessárias algumas alterações no procedimento *B* devido à necessidade de evitar a transferência de massa entre o CO_2 e a salmoura. Assim, a metodologia para saturação da amostra passa a ser chamada de "Procedimento C" de saturação. As seguintes etapas para a saturação inicial dos testes envolvendo CO_2 foram as seguintes:

- 1. Com a amostra limpa, seca e encapsulada dentro da célula de teste, esta era posicionada horizontalmente na plataforma do tomógrafo;
- 2. Tomografia computadorizada com a amostra seca;
- Drenagem do ar presente na tubulação por onde seria produzida a solução salina desaerada era feito aplicando vácuo até atingir a pressão de 1 mbar;
- Admissão de 1 volume poroso de água previamente destilada, deionizada e desaerada através de vácuo;
- Admissão espontânea de 1 volume poroso de solução salina com 200.000 ppm de Nal através de vácuo;
- Injeção de 2 volumes porosos a 0,5 ml/min da solução salina em condições de reservatório através da extremidade oposta para preencher todo o meio poroso e, inclusive, a tubulação para tomadas de pressão;
- 7. Tomografia computadorizada com a amostra saturada com a solução salina.

A Figura 55 apresenta a mesma seção transversal de dois procedimentos distintos de saturação da amostra. A Figura 55a apresenta o procedimento "A" e observa-se que a amostra não está completamente saturada, havendo gás trapeado e representado pela região escura no interior da amostra. Caso haja o prosseguimento do ensaio nessas condições, a saturação inicial de gás (S_{gi}) no ciclo de drenagem é alterada e ao final do ciclo de embebição, a saturação de gás residual (S_{gr}) pode ficar comprometida. Assim, o uso da contra pressão auxilia na saturação, evitando que fique gás residual no procedimento de saturação inicial. A Figura 55b apresenta o procedimento "B" e observa-se que há uma melhor uniformidade na saturação da amostra.



(a) Procedimento de saturação "A"(b) Procedimento de saturação "C"Figura 55. Seção transversal (3 cm) da coquina (A) em diferentes procedimentos de saturação.

Na Figura 56 pode-se observar o diagrama esquemático utilizado para carbonatar a solução salina. Os equipamentos utilizados para realizar o procedimento de saturação da salmoura com CO₂ foram: um cilindro com capacidade de 2,5 L (B), um cilindro com capacidade de 500 ml (A), sistema de aquisição de dados, válvulas e uma bomba de alta precisão. Os cilindros podem ser verificados na Figura 57. A técnica baseia-se na injeção de volume conhecido de CO₂ em volume conhecido de salmoura. Como a solubilidade é calculada em cada condição de pressão e temperatura do ensaio, os cilindros foram preparados com pistões para possibilitar a pressurização indireta dos fluidos. Utilizaram-se mantas de aquecimento em ambos os cilindros caso fosse o experimento a 65°C. O comprimento e diâmetro das linhas que conectam os cilindros foram medidos para auxiliar na contabilização dos volumes.

Com a solução salina devidamente desaerada e o cilindro (B) com o pistão totalmente recuado após injetar água desaerada e destilada na extremidade oposta, inicia-se o procedimento de transferência de 2,1 L da solução (H₂O-NaI) para o cilindro (B). Ao término da transferência, o sistema é pressurizado através da extremidade com água até a pressão de trabalho de cada ensaio. A baixa variação de volume devida a compressibilidade da água é também contabilizada através da bomba Quizix para maior precisão no cálculo exato do volume de CO₂ necessário para saturar a solução. Assim, tem-se 2,1 L da solução pressurizada e 450 ml de água na outra extremidade, descontando o volume do pistão. Sabido o volume da salmoura pressurizada e a solubilidade do CO₂ na condição específica de cada ensaio, calcula-se o volume exato de CO₂ puro que deve ser transferido para a salmoura.

Para a preparação do CO_2 puro que deve ser injetado na salmoura, o cilindro (A) é totalmente preenchido e pressurizado com CO_2 puro na condição do ensaio. Este cilindro é conectado ao segundo cilindro contendo a salmoura pressurizada através de tubulações, válvulas, conexões, e um manômetro para conferir a pressão dos cilindros junto à pressão da bomba. Ao conectar, a linha é drenada, os volumes contabilizados e inicia-se a transferência do CO_2 para a salmoura. Vale lembrar que a transferência ocorre lentamente (0,1 ml/min) e daí a importância de ter determinado volume de controle de água (450 ml) no cilindro (B) para realizar a drenagem caso haja o aumento abrupto de pressão. Após a injeção, o sistema é agitado por aproximadamente 20 horas até atingir o equilíbrio. Os aparatos utilizados para agitação estão apresentados na Figura 58.



Figura 56. Aparato para carbonatar a solução salina.



Figura 57. Cilindros e mantas de aquecimento utilizadas para carbonatar a salmoura (cilindro B) e para a etapa de drenagem (cilindro A) no teste a 65°C.



Figura 58. Aparatos utilizados para agitação do cilindro com a solução salina carbonatada.

4.8 Informações Quantitativas via TC e Balanço de Massa

Neste tópico, são apresentados os protocolos do tomógrafo utilizados em cada grupo de ensaios e a metodologia de cálculos de porosidade e distribuições das saturações dos fluidos em meio poroso através de Tomografia Computadorizada.

4.8.1 Protocolos de Tomografia Computadorizada

Para os ensaios com a coquina (A) foram obtidos cortes volumétricos axiais, no modo helicoidal, com espessura de 1,0 cm, 1,0 mm de incremento e *pitch* de 1,0. Os fatores energéticos empregados foram de 130 KV e 82 mA.s, com filtro de osso adaptado para rochas. O FOV (*field of view*) foi inferior a 60 mm e não houve inclinação do gantry. As imagens foram exportadas no formato DICOM (*Digital Imaging and Communication in Medicine*) para uma mídia (CD-ROM), onde foram arquivadas.

Machado (2013) propôs uma metodologia para avaliar a concentração dos dopantes em cada líquido (água e óleo) a partir de uma análise gráfica da atenuação (número CT) de cada líquido versus a sua concentração de dopante (medidas em dois recipientes, um para cada líquido, nos quais a cada varredura se adicionava uma quantidade de dopante), comparada com a atenuação do nitrogênio e da rocha no nível de energia escolhido. Em seus experimentos, foram utilizados dois níveis de energia, o nível de 130 keV com intensidade de 40 mA.s e o nível de 80 keV com 40 mA.s. Porém verificou-se que a concentração de dopante não era adequada para tal nível de energia, não sendo possível obter um contraste satisfatório entre a salmoura e a rocha.

Para melhorar o contraste entre os fluidos, o óleo utilizado no experimento trifásico neste trabalho não foi dopado. Assim, o número de CT do óleo ficou próximo de zero, como pode ser observado através da seta vermelha indicada na Figura 59. A Tabela 14 mostra a configuração dos protocolos de tomografia aplicados em todos os ensaios.



Figura 59. Atenuação das fases aquosas e oleosas em função da concentração de dopantes preparados para o experimento trifásico, adaptado de Machado (2013).

Parâmetro	Exp. bifásicos - Coquina (A)	Exp. trifásico - Coquina (B)
Corrente do tube (mA.s)	82	40/40
Voltagem do tubo (keV)	130	130/80
Modo da tomografia	Helicoidal	Helicoidal
Número de imagens	76	100
Número de pixels em uma imagem	512x512	512x512

Tabela 14. Protocolos de TC para todos os experimentos.

Os arquivos obtidos, salvos no formato DICOM em mídia eletrônica, foram processados nos *softwares*: OsiriX Imaging Software[®] (Pixmeo SARL, Genebra, Suíça) e Onis-Viewer[®] (DigitalCore, Co. Ltd, Tóquio, Japão), para obtenção das reconstruções bidimensionais da coquina. Em cada programa, as etapas para geração das reconstruções foram padronizadas, e não incluíram novas variáveis de segmentação, refinamento e suavização superficiais. O processamento, visualização e aferição das medidas foram realizados num computador *desktop*, em ambiente do Windows 7[®] (Microsoft Corp., EUA).

A seção mapeada matricialmente origina uma imagem composta por pixels e *voxels* é chamada matriz de reconstrução. Para calcular a porosidade e as saturações dos fluidos, além dos *softwares* mencionados acima, os arquivos foram pré-processados para então serem processados no Matlab[®]. Maschio (2001), juntamente com o Prof. Bonet desenvolveram uma rotina de cálculo

para calcular a diferença entre duas imagens, delimitando a região apenas onde ocorre o escoamento em meio poroso. Com a devida adaptação da rotina neste estudo, são realizadas as diferenças entre dois conjuntos de dados, os quais representam normalmente a varredura com a amostra totalmente saturada solução aquosa, seca e as varreduras dinâmicas durante os ensaios de deslocamento. Na rotina, há uma séria de parâmetros como deslocamento vertical e horizontal, centralização do raio de cálculo, todos para garantir a correta superposição das imagens e assim realizar a diferença entre as sequências. Neste trabalho, foi realizado um ajuste fino destes parâmetros para obter acurada precisão nos cálculos da distribuição de saturação de cada fluido em meio poroso. A Figura 60a apresenta uma diferença entre duas imagens em que há um deslocamento no eixo y. Esse deslocamento promove uma alteração no valor médio da atenuação da seção, influenciando nas saturações dos fluidos. O processo de superposição correta das imagens e os resultados podem ser vistos na Figura 60b. Ressalte-se que mesmo utilizando os mesmos parâmetros de tomografia entre os experimentos, o correto posicionamento da amostra na mesa do tomógrafo é essencial nos cálculos das saturações, seja em processo de deslocamento bifásico.



Figura 60. Posicionamento entre duas imagens obtidas por TC para o cálculo das saturações.

4.8.2 Determinação da Porosidade via Tomografia Computadorizada

A determinação da porosidade através da tomografia computadorizada é realizada através do conhecimento da atenuação linear da rocha saturada com dois fluidos distintos e o conhecimento da atenuação linear de cada fluido puro. Assim, para uma fonte monoenergética de

Raios-X, a atenuação da matriz de reconstrução é independente dos fluidos que ocupam o espaço poroso da rocha. Portanto, para um *voxel* qualquer, as atenuações da rocha saturada com o fluido 1 e depois com o fluido 2 podem se escritas como:

$$CT_{R1} = (1 - \Phi)CT_R + \Phi CT_1$$
(55)

$$CT_{R2} = (1 - \Phi)CT_R + \Phi CT_2 \tag{56}$$

Combinando as equações 55 e 56, podemos obter a equação da porosidade:

$$\Phi = \frac{CT_{R1} - CT_{R2}}{CT_1 - CT_2}$$
(57)

onde, CT_{R1} e CT_{R2} são obtidos através da tomografias da rocha completamente saturada com cada um dos fluidos (1 para a fase molhante e 2 para a fase não molhante). CT_1 e CT_2 são os números de CT puros de cada fluido e obtidos através de duas tomografias. Normalmente em condições de pressão e temperatura ambiente, teoricamente os números de CT dos fluidos puros são aproximadamente -1000 para o ar e 0 para a água. Neste trabalho, a saturação de cada fluido foi medida juntamente com a rocha e em cada condição de pressão e temperatura do ensaio.

Para as medidas de porosidade em condições de reservatório, os números de CT devem ser medidos em alta pressão e alta temperatura. Principalmente nos ensaios com CO_2 onde há considerável variação da densidade com o aumento de pressão, alterando a atenuação do sistema.

Neste trabalho, a porosidade foi avaliada através da Equação 57. Os fluidos utilizados para saturar a rocha foram ar e uma solução salina com 200.000 *ppm* de NaI.

4.8.3 Determinações de Saturações em Escoamento Bifásico via TC

A premissa para a determinação de saturações em escoamento bifásico e trifásico é a de haver contraste suficiente entre a atenuação de cada fase. Holleben (1993) descreve dois métodos para a avaliação das saturações, apresentando uma discussão entre eles.

Neste trabalho, o cálculo das saturações leva em consideração as atenuações da rocha saturada com cada fluido. Na determinação das saturações dos fluidos em sistema bifásico, utilizando o nível de energia de 130 KeV, foram necessários três conjuntos de dados:

- A tomografia da rocha completamente saturada com salmoura em cada condição de pressão e temperatura.
- ✓ As tomografias da rocha completamente saturada com N₂ ou CO₂ em cada condição de pressão e temperatura.
- ✓ As tomografias, contendo duas fases, durante os ensaios dinâmicos no instante de interesse.

Quando a amostra está saturada com dois fluidos, sendo a salmoura representada pelo índice 1 e o índice 2 representando a fase não molhante (gás), as saturações e o número de CT total do sistema pode ser escrito como:

$$S_1 + S_2 = 1 (58)$$

$$CT_{R12} = (1 - \Phi)CT_R + \Phi S_1 CT_1 + \Phi S_2 CT_2$$
(59)

Substituindo as equações 55, 56 e 58 na equação 59, podemos obter:

$$S_1 = \frac{CT_{R12} - CT_{R2}}{CT_{R1} - CT_{R2}} \tag{60}$$

A outra equação pode ser obtida de forma semelhante, ao combinar as equações ou através do balanço de materiais na equação 58.

A análise das incertezas nas saturações de cada fluido pode ser obtida derivando a equação que descreve a saturação de cada fluido em função das atenuações. Para o fluido 2, temos então:

$$\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R12}} = \frac{1}{CT_{R2} - CT_{R1}}$$
(61)

$$\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R1}} = \frac{CT_{R12} - CT_{R2}}{(CT_{R2} - CT_{R1})^2}$$
(62)

$$\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R2}} = \frac{CT_{R1} - CT_{R12}}{(CT_{R2} - CT_{R1})^2}$$
(63)

Assim a incerteza de S_2 , utilizando as regras de propagação de erros, é:

$$dS_2^2 = \left[\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R12}}dCT_{R12}\right]^2 + \left[\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R1}}dCT_{R1}\right]^2 + \left[\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R2}}dCT_{R2}\right]^2 \tag{64}$$

4.8.4 Determinações de Saturações no Escoamento Trifásico via TC

Para a determinação das saturações dos fluidos do experimento contendo três fluidos, foram utilizados dois métodos. O primeiro método utiliza-se dois níveis de energia para tomografar a amostra em cada instante de interesse, obtendo assim duas imagens distintas, uma em função da densidade e outra do número atômico. Para o segundo método, a determinação das saturações trifásicas é realizada através do uso da saturação inicial de óleo obtida a partir do balanço de materiais.

Para o primeiro método, os índices 1, 2 e 3 se referem aos fluidos: água, gás e óleo respectivamente; R se refere à rocha; $A \in B$ aos níveis de energia de 130 KeV e 80 KeV, respectivamente. Aqui são necessárias tomografias da rocha completamente saturada com cada um dos três fluidos, nos dois níveis de energia, para a determinação das atenuações. E também da amostra saturada com os três fluidos nos dois níveis de energia para obtenção de $CT_A \in CT_B$.

As seguintes equações são utilizadas para determinar as saturações de cada fase:

$$S_1 + S_2 + S_3 = 1 \tag{65}$$

$$CT_{A} = CT_{R123}^{nivel \ de \ energia \ 1} = \emptyset CT_{R1A}S_{1} + \emptyset CT_{R2A}S_{2} + \emptyset CT_{R3A}S_{3} + \emptyset CT_{R}$$
(66)

$$CT_B = CT_{R123}^{nivel\ de\ energia\ 2} = CT_{R1B}S_1 + CT_{R2B}S_2 + CT_{R3B}S_3$$
(67)

Resolvendo as três equações acima, obtemos:

$$S_{2} = \frac{(CT_{A} - CT_{R1A})(CT_{R3B} - CT_{R1B}) - (CT_{B} - CT_{R1B})(CT_{R3A} - CT_{R1A})}{(CT_{R2A} - CT_{R1A})(CT_{R3B} - CT_{R1B}) - (CT_{R2B} - CT_{R1B})(CT_{R3A} - CT_{R1A})}$$
(68)

$$S_{3} = \frac{(CT_{A} - CT_{R1A})(CT_{R2B} - CT_{R1B}) - (CT_{B} - CT_{R1B})(CT_{R2A} - CT_{R1A})}{(CT_{R2B} - CT_{R1B})(CT_{R3A} - CT_{R1A}) - (CT_{R2A} - CT_{R1A})(CT_{R3B} - CT_{R1B})}$$
(69)

Similarmente à análise de incerteza para a saturação de gás (2) no sistema bifásico anteriormente descrito, os erros para um sistema trifásico podem ser encontrados diferenciando a Equação 68:

$$\frac{\partial S_2}{\partial CT_{R2A}} = \frac{\left[(CT_A - CT_{R1A})(CT_{R3B} - CT_{R1B}) - (CT_B - CT_{R1B})(CT_{R3A} - CT_{R1A})\right](CT_{R2B} - CT_{R3B})}{\left[(CT_{R2A} - CT_{R1A})(CT_{R3B} - CT_{R1B}) - (CT_{R2B} - CT_{R1B})(CT_{R3A} - CT_{R1A})\right]^2}$$
(70)

Na metodologia de determinação das saturações em escoamento bifásico e trifásico, utilizam-se somente tomografias do meio poroso com cada um dos fluidos e com todos os fluidos conforme descrito nas Equações 68 e 69. A vantagem em utilizar esse procedimento é que qualquer efeito de endurecimento do feixe é comum a todas as tomografias utilizadas para o cálculo da saturação (Gomes, 1997). Assim, ao realizar as devidas subtrações das imagens, os efeitos de endurecimento de feixe se cancelam. De acordo com a configuração do programa utilizado para calcular as saturações, MATLAB[®], o programa altera a matriz de dados adicionando o valor 1000 em cada *pixel*. Esse efeito também é cancelado após as subtrações devido a todas as tomografias contabilizarem uma mesma variação de atenuação.

Machado (2013) encontrou dificuldades em obter as saturações dos três fluidos utilizando dois níveis de energia. Em sua metodologia, foi introduzida uma informação da saturação inicial de óleo do balanço volumétrico bifásico para completar o sistema de equações trifásico. Devido à utilização do mesmo protocolo de TC, neste trabalho também se constatou a mesma dificuldade no cálculo das saturações dos três fluidos.

A partir da imagem da rocha com saturação de óleo conhecida, neste caso através da condição de (S_{oi}) obtido por balanço volumétrico, a imagem da amostra completamente saturada com óleo é calculada segundo a correlação proposta por Wellington e Vigenar (1987).

A Figura 61 ilustra o processo de obtenção da condição inicial de reservatório para o ensaio de escoamento trifásico. No ponto inicial, a rocha se encontra completamente saturada com salmoura e o número de CT nesta condição é representado por (CT_{RW}) . O número de CT entre o início e o final da injeção de óleo é representado por (CT_{Roi}) . No último ponto de equilíbrio, a rocha se encontra na condição de óleo inicial (S_{oi}) e de salmoura irredutível (S_{wirr}) e o número de CT é representado por (CT_{Roi}) . Por fim, calcula-se a atenuação da rocha completamente saturada com óleo (CT_{RO}) .



Figura 61. Relação linear entre o número CT e saturação da rocha com cada fluido, adaptado de Holleben (1993).

A distribuição da saturação de óleo pode ser determinada como:

$$S_{wirr} + S_{oi} = 1 \tag{71}$$

$$S_{oi} = \frac{CT_{Roi}^{f} - CT_{RW}}{CT_{RO} - CT_{RW}}$$
(72)

e portanto,

$$CT_{RO} = \frac{CT_{ROi} - CT_{RW}}{S_{oi}} + CT_{RW}$$
(73)

A partir dos cálculos das saturações de salmoura e óleo antes da primeira injeção de gás (G1), utilizando dois níveis de energia, observou-se que a saturação de salmoura à 80 KeV é menor do que a calculada à 130 KeV. Comparada com o balanço volumétrico, a saturação de salmoura com menor nível de energia apresenta erro superior a 14% (Figura 62a).

As saturações dos três fluidos são calculadas utilizando as informações dos dois níveis de energia ao final de cada processo de injeção (G1, W1, G2, W2 e G3). As saturações serão apresentadas em gráficos separados de cada processo no capítulo de resultados.



Figura 62. Saturação de água e de óleo via balanço de massa e via TC (130 KeV e 80KeV).

4.8.5 Determinações de Saturações via Balanço de Materiais

O procedimento de cálculo do balanço de materiais é desenvolvido sobre relevantes observações experimentais e de acordo com os modelos de solubilidade de N_2 e CO₂ em solução salina (NaCl), visto que a literatura não dispõe de modelos termodinâmicos envolvendo tais gases com solução salina (NaI). Considerando que o volume poroso da coquina (A) não se altera ao longo dos experimentos, este parâmetro foi considerado constante nos cálculos de balanço de materiais. Considera-se nestes experimentos que a amostra foi completamente saturada com a fase molhante antes do início de cada drenagem.

Devido à baixa solubilidade do nitrogênio em água, as drenagens assumem um balanço simplificado comparado às drenagens envolvendo dióxido de carbono. No final do processo de drenagem, a massa de nitrogênio pode ser dividida em duas partes, como se observa na Equação 74. Considerando o sistema em equilíbrio termodinâmico ao final do processo de drenagem, uma fração da massa de nitrogênio é dividida para a água conata irredutível (S_{wc}) e a outra permanece em estado supercrítico como fase não molhante (S_{ai}).

$$m_{inicial}^{N_2} = m_{S_{gi}}^{N_2} + m_{S_{wc}}^{N_2}$$
(74)

Ao iniciar a embebição, todo o volume de gás produzido em condições ambiente é proveniente de uma fração de gás móvel $[m_{m \acute{o}vel}^{N_2}]$ e uma fração que estava solubilizada na solução salina $[m_{(H_2O-NaI)}^{N_2}]$, como pode ser observado na equação abaixo:

$$m_{produzida}^{N_2} = m_{movel}^{N_2} + m_{(H_2O-NaI)}^{N_2}$$
(75)

Ao final do processo de embebição e considerando que não mais haverá o trapeamento, podemos supor um deslocamento linear horizontal de dois fluidos imiscíveis, e a massa residual de nitrogênio pode ser obtida através da aplicação do princípio da conservação da massa. A variação de massa entre a condição inicial e a massa produzida, pode ser observada na Equação 76.

$$m_{inicial}^{N_2} - m_{produzida}^{N_2} = m_{residual}^{N_2}$$
(76)

Expressando em termos gerais, o balanço de massa pode ser apresentado pela Equação 77 a seguir.

$$m_{S_{gi}}^{N_2} + m_{S_{wc}}^{N_2} - m_{m\acute{o}vel}^{N_2} - m_{(H_2O-NaI)}^{N_2} = m_{S_{gr}}^{N_2}$$
(77)

Nos experimentos com injeção de CO_2 , devido à alta solubilidade do dióxido de carbono em solução salina e a necessidade de injeção de água carbonatada para evitar a transferência de massa entre as fases, o balanço de massa considera a solubilidade do CO_2 em solução salina.

Seguindo as mesmas considerações iniciais do balanço anterior e com o sistema em equilíbrio e ao finalizar a drenagem, uma parte da massa de CO₂ está contida na água conata irredutível (S_{wc}) e a outra em estado supercrítico como fase não molhante (S_{gi}).

$$m_{inicail}^{CO_2} = m_{S_{gi}}^{CO_2} + m_{S_{wc}}^{CO_2}$$
(78)
Durante a embebição, o dióxido de carbono produzido pode ser representado por uma fração de gás móvel $[m_{móvel}^{CO_2}]$ e por uma fração solubilizada proveniente da solução salina injetada $[m_{prod. (CO_2-H_2O-NaI)}^{CO_2}]$. Reescrevendo as considerações feitas acima:

$$m_{produzida}^{CO_2} = m_{m\acute{o}vel}^{CO_2} + m_{prod.(CO_2 - H_2O - NaI)}^{CO_2}$$
(79)

O critério utilizado para finalizar a embebição procede da igualdade da variação de massa do dióxido de carbono produzido e da variação de massa de CO_2 solubilizado na solução salina injetada. Ou seja, quando toda a massa injetada é produzida, obtém-se o critério para considerar que não mais haverá trapeamento em meio poroso. Não havendo trapeamento e supondo-se o deslocamento linear horizontal de dois fluidos imiscíveis, o volume residual de dióxido de carbono pode ser obtido através da aplicação do princípio da conservação da massa. A massa de CO_2 que entra na amostra é somada às frações mássicas contidas na saturação inicial de gás e na saturação de água irredutível, como pode ser observado na Equação 80.

$$m_{entra}(CO_2) = m_{inj.(CO_2 - H_2O - Nal)}^{CO_2} + m_{inicial}^{CO_2}$$
(80)

A variação de massa entre a massa inicial de CO_2 e a massa produzida, como pode ser observado na Equação 81.

$$m_{entra}(CO_2) - m_{produzida}(CO_2) = m_{residual}(CO_2)$$
(81)

Aplicando o princípio da conservação de massa, podemos escrever:

$$m_{inj.(CO_2-H_2O-Nal)}^{CO_2} + m_{S_{gi}}^{CO_2} + m_{Swc}^{CO_2} - m_{movel}^{CO_2} - m_{prod.(CO_2-H_2O-Nal)}^{CO_2} = m_{S_{gr}}^{CO_2}$$
(82)

4.9 Testes de Deslocamento para os Experimentos Bifásicos e o Trifásico

4.9.1 Testes de Deslocamento para os Experimentos Bifásicos - Coquina (A)

Os experimentos foram realizados em regime transitório, em que se desloca um fluido do interior do meio poroso injetando outro fluido com vazão de injeção constante. Considerando que

na tomografia helicoidal, um segundo é capaz de monitorar um centímetro, não houve necessidade da correção dos tempos para esse monitoramento. O diferencial de pressão (entrada e a saída do meio poroso), os dados da massa injetada, da massa produzida foram monitorados por um sistema adequado de aquisição de dados.

O número capilar foi mantido na mesma ordem de grandeza dos valores fornecidos por Lake (1984). Em concordância com as vazões utilizadas em outros trabalhos, onde até 5ml/min foi injetado durante as embebições, o número capilar destes trabalhos ainda assim se encontra na faixa aceitável ($N_c < 10^{-5}$) para o estudo de trapeamento capilar (Al Mansoori *et al.*, 2009; Pentland *et al.*, 2011; Akbarabadi e Piri 2013).

Após o testemunho ser saturado com a solução salina seguindo os procedimentos de cada tipo de ensaio, foi iniciada a injeção da fase não molhante para o deslocamento de toda a água móvel contida na coquina em cada pressão e temperatura de reservatório. Ao longo de toda a drenagem, de tempos em tempos foi realizada uma tomografia, e ao final obtem-se a saturação de água irredutível (S_{wi}) e máxima saturação de gás ($S_{gi}^{máx}$), após não mais observar a produção da salmoura no sistema de produção. As saturações também foram obtidas via balanço de massa.

Os testes de deslocamento do gás pela salmoura foram realizados com vazão de injeção constante. Durante a embebição, foi feito o monitoramento da geometria do escoamento através da TC. Os tempos dimensionados para realizar as tomografias eram programados para que permitissem o acompanhamento da frente de avanço, inclusive no início da embebição. A obtenção da primeira tomografia da embebição no mesmo instante em que é iniciada a injeção da salmoura veio da necessidade de observar o avanço rápido da frente de avanço de salmoura. Após o início da produção de salmoura (BT), continuava-se com a injeção do fluido deslocante até que não mais era observado gás na linha de produção, caracterizando assim a saturação máxima residual de gás ($S_{grmáx}$ ou $S_{gr}^{máx}$).

A Tabela 15 apresenta todas as condições operacionais dos experimentos bifásicos realizados na coquina (A). Os experimentos 1, 2 e 3 foram atribuídos ao desenvolvimento da metodologia para melhoria dos procedimentos de saturação da amostra com a solução salina carbonatada, dos cálculos de balanço de materiais em determinada pressão e temperatura de reservatório. O experimento 7 foi repetido devido a queda de energia durante o experimento

(*período da noite*), desligando a bomba de deslocamento positivo. Cada experimento completo, desde a preparação dos fluidos, da amostra e dos deslocamentos de drenagem e embebição até uma análise preliminar dos dados, tem duração média de 30 dias.

Experimento	Pressão (psi)	Temperatura (°C)	Fase (N ₂ ou CO ₂)	Tipo	Vazão de drenagem (ml/min)	Vazão de embebição (ml/min)
1	700	22	gCO ₂	S _{gi} /S _{gr}	1,0	2,5
2	700	22	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
3	700	22	scN_2	Sgi/Sgr	1,0	2,5
3 (repetido)	700	22	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
4	2000	22	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
5	4500	22	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
6	700	65	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
7	7000	22	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
7 (repetido)	7000	22	scN_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
8	700	22	gCO_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
9	2000	22	lCO_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
10	4500	22	lCO_2	S_{gi}/S_{gr}	1,0	2,5
11	4500	65	$scCO_2$	S _{gi} /S _{gr}	1,0	2,5

Tabela 15. Condições para todos os experimentos bifásicos - Coquina (A)

Todos os experimentos foram conduzidos a 1 ml/min para as drenagens e 2,5 ml/min para as embebições. De modo que durante a saturação da amostra em cada condição de pressão e temperatura, procurou-se manter a mesma pressão de poros e assim diminuir as incertezas referentes à variação da porosidade da amostra entre os ensaios. Durante o processo de saturação da amostra, o valor da pressão de sobrecarga é ajustado de forma que durante os experimentos, as pressões médias sejam equivalentes. Assim, pode-se desconsiderar a variação de porosidade entre as diferentes pressões utilizadas em casa teste.

4.9.2 Teste de Deslocamento para o Experimento WAG – Coquina (B)

Para a investigação das distribuições de saturações no escoamento trifásico água-óleo-gás e dos efeitos de histerese de permeabilidade relativa ao gás e à água, utilizando o aparato (B) e a coquina (B), foram realizados deslocamentos de drenagens e embebições. Um experimento WAG é então configurado com dois ciclos completos de injeção (G1, W1, G2, W2) e uma terceira drenagem (G3) no meio poroso saturado com óleo e na condição de água irredutível (S_{wi}).

O experimento WAG foi realizado em regime permanente, em que injeta-se dois fluidos simultaneamente na coquina em diferentes proporções, mantendo-se constante a vazão total. Para cada proporção utilizada, ao atingir o estado estacionário de escoamento (diferencial de pressão e de produção de fluidos em proporção constante), a equação de Darcy é aplicada diretamente para cada uma das fases. As tomografias foram realizadas somente nas condições de regime permanente e em condições de pressão e temperatura ambiente. Em todos os ciclos foi mantida uma vazão volumétrica total de 0,25 ml/min e as vazões individuais de cada fluido em cada ponto de equilíbrio foram defasadas de 0,05 ml/min. Em cada ponto de estabilidade/equilíbrio foram necessários aproximadamente 1000 minutos para que se atingisse a estabilização da vazão de produção e do diferencial de pressão.

Para a primeira injeção de gás (G1), a injetou-se gás e óleo com aumento da vazão de injeção de gás e redução da vazão de óleo em cada ponto de estabilidade. Os dados obtidos foram a máxima saturação de gás $[S_{gi}(G1)]$, a saturação de óleo residual e a saturação de água irredutível, além dos valores de permeabilidade relativa ao gás (krgo). Seguiu-se a primeira injeção de água (W1), resultando em condições de saturações residuais de óleo e gás $[S_{gr}(W1)]$. Depois, a segunda injeção de gás (G2), resultando em máxima saturação de gás $[S_{gi}(G2)]$ e residuais de óleo e água. Seguiu-se a segunda injeção de água (W2) resultando em condições de saturações residuais de óleo e gás $[S_{gr}(W2)]$. Finalmente, a terceira injeção de gás (G3), resultando em máxima saturação de gás $[S_{gi}(G3)]$ e residuais de óleo e água. A tabela 16 apresenta os processos e os parâmetros obtidos no ensaio trifásico.

Ciclo	Índice	Descrição	Dados Gerados
-	W	Saturação da rocha com salmoura	S _w
-	0	Saturação com óleo	S_o, S_{wi}
1°	G1	1^{a} drenagem $\left(\uparrow \frac{q_{g}}{q_{t}} e \frac{q_{o}}{q_{t}} \downarrow\right)$	$S_{gi}(G1), S_{or}, S_{wi}^{(start)}, k_{rg}^{(imput)}$
	W1	1 ^a embebição $\left(\uparrow \frac{q_w}{q_t} e \frac{q_g}{q_t} \downarrow \right)$	$S_{gr}(W1), S_{or(i)}, k_{rg}^{emb}(S_g^{start}), k_{rw}$
2°	G2	2^{a} drenagem $\left(\uparrow \frac{q_{g}}{q_{t}} e \frac{q_{w}}{q_{t}} \downarrow \right)$	$S_{gi}(G2), S_{or(ii)}, k_{rg}, k_{rw}$
	W2	2 ^a embebição $\left(\uparrow \frac{q_w}{q_t} e \frac{q_g}{q_t} \downarrow \right)$	$S_{gr}(W2)$, $S_{or(iii)}$, k_{rg} , k_{rw}
3°	G3	3^{a} drenagem $\left(\uparrow \frac{q_{g}}{q_{t}} e \frac{q_{w}}{q_{t}} \downarrow \right)$	$S_{gi}(G3), S_{or(iv)}, k_{rg}, k_{rw}$

Tabela 16. Ciclos de injeção WAG para o experimento trifásico - Coquina (B).

Para ajustar uma curva de k_{rg} (G2) e uma curva de k_{rg} (G3) aos dados experimentais, seguindo o modelo de Larsen, os dados experimentais de k_{rg} (G1) foram aproximados à uma curva do tipo exponencial e transladados para o intervalo entre a saturação de gás residual da embebição do ciclo anterior (n - 1) e a saturação máxima de gás da drenagem atual (n). O termo $\left(\frac{S_{wi}}{S_w^{start}}\right)$ da Equação (34) é considerado uma constante e o último termo da mesma equação $\left[k_{rg}^{emb}(S_g^{start})\right]$ do ciclo anterior é nulo, visto que as drenagens iniciam-se a partir da saturação de gás residual de G1 e G2. Assim, a equação fica no formato: $Y = xC^{\alpha}$. Onde o termo $C = \left(\frac{S_{wi}}{S_w^{start}}\right)$, $x = k_{rg}^{imput}(S_g)$ e $Y = \left[k_{rg}^{drain}(S_g, S_w^{start}, S_g^{start})\right]_n$. Transladando a curva k_{rg} (G1) para o intervalo $\left[S_{gr}(W1); S_{gi}(G2)\right]$ e utilizando a formulação mencionada, apenas um valor do expoente (α) de redução da permeabilidade relativa ao gás, ajusta os dados experimentais de k_{rg} de G2. Seguindo o mesmo procedimento, investigou-se a possibilidade do ajuste dos dados experimentais de k_{rg} de G3 aplicando o mesmo expoente aos dados de k_{rg} de G2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, os resultados são apresentados em oito seções. As sete primeiras seções são referentes aos experimentos bifásicos realizado na coquina (A). A oitava seção apresenta os resultados e discussões do experimento WAG, subdividida em seis tópicos, realizado na coquina (B).

A primeira seção apresenta os resultados das drenagens e embebições utilizando N_2 e salmoura; a segunda apresenta os resultados das drenagens e embebições utilizando CO_2 e salmoura; a terceira apresenta os resultados das pressões efetivas durante os ensaios; a quarta apresenta as saturações de água durante as embebições; a quinta apresenta uma discussão sobre a produção dos gases em condição ambiente; a sexta apresenta uma análise das propriedades petrofísicas da amostra após os ensaios; a sétima apresenta uma análise do trapeamento da fase não molhante (gás).

A oitava seção apresenta os resultados da caracterização das saturações das três fases via tomografia computadorizada e do comportamento de histerese trifásica do experimento WAG na coquina (B). São apresentados nas subseções, os resultados obtidos dos cálculos de permeabilidade relativa ao gás e à água, uma comparação entre os resultados das permeabilidades relativas ao gás dos testes bifásicos e do trifásico; por último uma comparação entre os resultados obtidos dos cálculos de sobtidos dos testes bifásicos e nas subseções e o trifásico.

5.1 Escoamento Bifásico com N₂ e Solução Salina – Coquina (A)

Nos experimentos 1 (gCO₂, 700 psi, 22°C) e 2 (scN₂, 700 psi, 22°C) foi observada a necessidade de melhoria dos procedimentos de cálculos de balanço de materiais e dos procedimentos de saturação da amostra com solução salina pura ou carbonatada. No experimento 1, além de não proceder com a saturação da amostra na condição de pressão e temperatura de reservatório, a variação de pressão durante as etapas de drenagem e embebição foi suficiente para promover a transição de fase, fazendo com que o CO₂ passasse do estado gasoso para o líquido. A diferença de velocidade do CO₂ nas fases líquida e gasosa provocou uma instabilidade da frente de deslocamento, impedindo sua visualização através da distribuição de saturação de saturação de

calculada via tomografia computadorizada (TC). No experimento 2 foi observada uma diferença considerável entre os cálculos das distribuições de saturação obtidos por tomografia computadorizada e o balanço de materiais. Essa diferença foi atribuída à saturação da amostra com solução salina em condição ambiente e não adequada para a investigação proposta neste estudo.

5.1.1 Experimento Bifásico 3: (N₂, H₂O-NaI, 700 psi, 22°C)

Na Figura 63, são apresentados os gráficos de produção de gás e de solução salina *versus* o volume poroso injetado (VPI). A irrupção de gás ocorreu em 0,68 VPI. Ao final da drenagem, os cálculos de balanço de materiais indicaram uma produção de solução salina de 0,60 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 59,95% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$.





Na Figura 64 são apresentados os perfis de saturação de N_2 ao longo do comprimento da amostra, calculados via tomografia computadorizada (TC). Observa-se que, desde o início da drenagem, há um comportamento padrão das curvas e a semelhança nos formatos indicam excelente precisão no posicionamento da mesa do tomógrafo ao realizar cada avanço e recuo durante as tomografias. A irrupção de gás ocorreu entre 0,66 e 0,73 VPI, e está de acordo com o balanço de materiais (Figura 63). Ao final da drenagem, o perfil de saturação de N₂ da última tomografia apresenta um valor médio de 62,33% $\left[S_{gi}^{m\acute{a}x(TC)}\right]$.



Figura 64. Saturação de N2 para o experimento 3.

Na Figura 65, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão de injeção chega a 830 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 710 psi. A pressão efetiva apresenta uma média de 1450 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 2200 psi. Na Figura 66, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 65. Histórico de pressões da drenagem do experimento 3.



Figura 66. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 3.

Na Figura 67, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a embebição. Observa-se que a pressão de injeção se estabiliza em aproximadamente 1000 psi até 30 VPI, havendo uma redução para 830 psi. A pressão efetiva média foi 2508 psi, enquanto a pressão média de contra pressão foi de 697 psi. Na Figura 68, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 67. Histórico de pressões da embebição do experimento 3.



Figura 68. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 3.

5.1.2 Experimento Bifásico 4: (N₂, H₂O-NaI, 2000 psi, 22°C)

Na Figura 69, são apresentados os gráficos de produção de gás e de solução salina *verus* o volume poroso injetado (VPI). A irrupção de gás ocorreu entre 0,81 e 0,94 VPI. Ao final da drenagem, os cálculos de balanço de materiais indicaram uma produção de solução salina de 0,67 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 66,87% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$.

Na Figura 70, são apresentados os perfis de saturação de N₂ ao longo do comprimento da amostra, calculados via tomografia computadorizada (TC). A irrupção de gás ocorreu entre 0,58 e 0,72 VPI e está um pouco adiantada quando comparada ao balanço de materiais (Figura 69). Talvez o preenchimento irregular das linhas de saída pode explicar o atraso no balanço de materiais. Ao final da drenagem, o perfil de saturação de N₂ da última tomografia apresenta um valor médio de 63,36% $\left[S_{gi}^{máx(TC)}\right]$.

Na Figura 71, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão de injeção chega a 2984 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 1932 psi. A pressão efetiva apresenta uma média de 1404 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 3500 psi. Na Figura 72, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 69. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 4.

Na Figura 73, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a embebição. Observa-se que a pressão de injeção se estabiliza em aproximadamente 3000 psi até 30 VPI, havendo uma redução para uma pressão média de 2200 psi. A pressão efetiva média foi 2508 psi, enquanto a pressão média de contra pressão foi de 697 psi. Na Figura 74, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 70. Saturação de N₂ durante a drenagem do experimento 4.



Figura 71. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 4.



Figura 72. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 4.



Figura 73. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 4.



Figura 74. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 4.

5.1.3 Experimento Bifásico 5: (N₂, H₂O-NaI, 4500 psi, 22°C)

Na Figura 75, são apresentados os gráficos de produção de gás e de solução salina *verus* o volume poroso injetado (VPI). A irrupção de gás ocorreu em 0,75 VPI. Ao final da drenagem, os cálculos de balanço de materiais indicaram uma produção de solução salina de 0,67 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 66,77% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$.



Figura 75. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 5.

Na Figura 76, são apresentados os perfis de saturação de N₂ ao longo do comprimento da amostra calculado via tomografia computadorizada (TC). A irrupção de gás ocorreu em aproximadamente 0,72 VPI, e está de acordo com o balanço de materiais (Figura 75). Ao final da drenagem, o perfil de saturação de N₂ da última tomografia apresenta um valor médio de 65,20% $\left[S_{gi}^{máx(TC)}\right]$.

Na Figura 77, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão de injeção chega a 5010 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 4468 psi. A pressão efetiva apresenta uma média de 1612 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 6274 psi. Na Figura 78, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 76. Saturação de N₂ durante a drenagem do experimento 5.

Na Figura 79, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a embebição. Observa-se que a pressão de injeção se estabiliza em aproximadamente 5020 psi durante todo o experimento. A pressão efetiva média foi 2314 psi, enquanto a pressão média de contra pressão foi de 1932 psi. Na Figura 80, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 77. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 5.



Figura 78. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 5.



Figura 79. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 5.



Figura 80. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 5.

5.1.4 Experimento Bifásico 6: (N₂, H₂O-NaI, 700 psi, 65°C)

Na Figura 81, são apresentados os gráficos de produção de gás e de solução salina *verus* o volume poroso injetado (VPI). A irrupção de gás ocorreu em 0,74 VPI. Ao final da drenagem, os cálculos de balanço de materiais indicaram uma produção de solução salina de 0,69 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 68,93% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$.



Figura 81. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 6.

Na Figura 82, são apresentados os perfis de saturação de N₂ ao longo do comprimento da amostra calculado via tomografia computadorizada (TC). A irrupção de gás ocorreu entre 0,68 e 0,79 VPI, e está de acordo com o balanço de materiais (Figura 81). Ao final da drenagem, o perfil de saturação de N₂ da última tomografia apresenta um valor médio de 64,20% $\left[S_{ai}^{máx(TC)}\right]$.

Na Figura 83, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão de injeção chega a 930 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 720 psi. A pressão efetiva apresenta uma média de 1520 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 2302 psi. Na Figura 84, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.

Na Figura 85, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a embebição. Observa-se que a pressão de injeção se estabiliza em aproximadamente 844 psi durante todo o experimento. A pressão efetiva média foi 2493 psi, enquanto a pressão média de contra pressão foi de 726 psi. Na Figura 86, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 82. Saturação de N₂ durante a drenagem do experimento 6.



Figura 83. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 6.



Figura 84. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 6.



Figura 85. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 6.





Comparando os resultados das distribuições de saturações dos testes utilizando N_2 (700 psi, 22°C) e N_2 (700 psi, 65°C), observou-se desconsiderável diferença nas atenuações causada pelo uso da manta de aquecimento. Pois a manta é construída com uma resistência, e esta influencia com uma pequena seção transversal durante a varredura helicoidal.

5.1.5 Experimento Bifásico 7: (N₂, H₂O-NaI, 7000 psi, 22°C)

Na Figura 87, são apresentados os gráficos de produção de gás e de solução salina *verus* o volume poroso injetado (VPI). A irrupção de gás ocorreu em 0,65 VPI. Ao final da drenagem, os cálculos de balanço de materiais indicaram uma produção de solução salina de 0,62 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 62,12% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$.

Na Figura 88 são apresentados os perfis de saturação de N₂ ao longo do comprimento da amostra calculado via tomografia computadorizada (TC). A irrupção de gás ocorreu em 0,65 e está de acordo com o balanço de materiais (Figura 87). Ao final da drenagem, o perfil de saturação de N₂ da última tomografia apresenta um valor médio de 58,10% $\left[S_{gi}^{máx(TC)}\right]$.

Na Figura 89, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão de injeção chega a 8510 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 6983 psi. A pressão efetiva apresenta uma média de 1548 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 8814 psi. Na Figura 90, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 87. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 7.



Figura 88. Saturação de N_2 durante a drenagem a drenagem do experimento 7.



Figura 89. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 7.



Figura 90. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 7.

Na Figura 91 são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a embebição. Observa-se que a máxima pressão de injeção foi 8340 psi. A pressão efetiva média foi 2610 psi, enquanto a pressão média de contra pressão foi de 6777 psi. Na Figura 92, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 91. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 7.



Figura 92. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 7.

5.2 Escoamento Bifásico com CO₂ e Solução Salina – Coquina (A)

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos 8, 9, 10 e 11. A sequência dos resultados segue a ordem dos experimentos realizados nas condições de pressão (700, 2000 e 4500 psi) a 22°C e 4500 psi a 65°C respectivamente.

5.2.1 Experimento Bifásico 8: (CO₂, CO₂-H₂O-NaI, 700 psi, 22°C)

A preparação dos fluidos utilizados nos experimentos com CO₂ seguem uma rotina laboratorial única, na qual os cilindros de alta pressão e com elastômeros especiais são dedicados a essa etapa. Um cilindro de 1L de capacidade foi dedicado às drenagens e dois cilindros de 2,5L foram dedicados às embebições. Os cilindros utilizados nas embebições já foram previamente preparados e utilizados para saturar a amostra com a solução salina carbonatada na condição específica de pressão e temperatura de cada experimento. O cilindro extra de 2,5L é devidamente preparado previamente, pois caso haja a necessidade de prosseguir com a embebição, esse procedimento deve ser realizado rapidamente, evitando assim que o deslocamento em meio poroso sofra alguma influência ao ser interrompido para a troca de cilindros.

Durante o procedimento de saturação da amostra conectada à válvula de contra pressão (700 psi), há um aumento gradativo da pressão durante o deslocamento até estabilizar-se em aproximadamente 1000 psi.

Ao iniciar a drenagem há então uma incompatibilidade entre as pressões, pois a pressão média da amostra saturada com a solução salina carbonatada é aproximadamente 1000 psi e o cilindro de injeção contém CO_2 a 700 psi. Assim, ao conectar o cilindro de drenagem na válvula de injeção da célula de teste, o gás muda de fase, pois há a necessidade de sobrepor a pressão de reservatório para que haja o fluxo no sentido correto. Fato este bastante plausível, pois como pode ser observado na Figura 93, há uma transição de fase de gás para líquido do CO_2 justamente entre a pressão do cilindro de drenagem (700 psi) e a pressão do reservatório (1000 psi). Nessa região, a densidade do fluido não molhante aumenta consideravelmente, perdendo velocidade dentro da amostra. Com isso, observa-se uma demora considerável para iniciar a formação da frente de avanço de CO_2 , pois o cilindro teria que ganhar pressão até que de fato haja um diferencial para penetrar na amostra.



Figura 93. Densidade da água e do CO₂ a 22°C em função da pressão.

Podem ser observadas, na Figura 94, que foram realizadas três varreduras durante o início da drenagem e observa-se que somente na quarta há a formação da frente de avanço.



Figura 94. Saturação de CO₂ durante a drenagem do experimento 8.

No final da drenagem o sistema se encontra em aproximadamente 1000 psi e provavelmente houve uma mudança de fase do CO₂ na região de entrada da amostra, terminando o procedimento na condição de máxima saturação da fase não molhante $(S_{gi}^{máx})$ na fase líquida e na condição de salmoura carbonatada irredutível (S_{wi}) . Na Figura 96, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.

Ao iniciar a embebição, o mesmo cilindro utilizado durante a saturação é conectado ao sistema de injeção. Supostamente, o cilindro pressurizado a 1000 psi estaria a uma pressão próxima ao final da drenagem. No entanto, como pode ser observada na Figura 97, ao iniciar o teste observou-se uma pressão inicial de 790 psi e nessas condições o CO_2 gasoso avança rapidamente, já que apresenta duas fases com mobilidades bastante distintas no cilindro de embebição. Provavelmente o gás entra em solução com a solução salina no decorrer da injeção, já que não foi observada a produção de gás no gasômetro. Assim, a diferença de velocidade do CO_2 nas fases líquida e gasosa provoca instabilidade da frente de deslocamento, impedindo sua visualização através da tomografia computadorizada. Na Figura 98, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.

Conforme os resultados descritos anteriormente, o processo de deslocamento na embebição e na drenagem sofreram consideráveis alterações termodinâmicas durante o processo de drenagem e embebição. Este fato está provavelmente associado à variação de pressão no sistema devido ao bombeamento. O experimento foi então descartado e é reportado neste trabalho para mostrar a necessidade de se distanciar das condições de mudança de fase, vista a dificuldade de interpretação e visualização das distribuições de saturações via tomografia computadorizada.



Figura 95. Histórico de pressões durante a drenagem do experimento 8.



Figura 96. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 8.



1200 A DeltaP (psi) 1000 800 Pressão (psi) 600 400 200 0 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 Volume poroso injetado (VPI)

Figura 97. Histórico de pressões durante a embebição do experimento 8.

Figura 98. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 8.

5.2.2 Experimento Bifásico 9: (CO₂, CO₂-H₂O-NaI, 2000 psi, 22°C)

Na Figura 99, são apresentados os gráficos de produção de gás e salmoura de acordo com o volume poroso injetado de CO₂. A irrupção de gás ocorreu com aproximadamente em 0,54 VPI. Ao final da drenagem, a produção de salmoura corresponde a 0,60 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 59,85% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$. Em 1,70 VPI praticamente já é atingido a saturação de água irredutível.

Na Figura 100 é apresentada uma região específica da Figura 99 e pode ser observada a irrupção parcial do CO₂ devido à solubilidade do gás em solução salina no efluente produzido.

Na Figura 101, são apresentados os perfis de saturação de CO_2 versus comprimento da amostra, através do qual nota-se paralelas tipo pistão. No perfil obtido em 0,54 PVI (curva com marcador triângulo na cor verde) note-se que a irrupção de gás está de acordo com o balanço de materiais (Figura 99 e 100), e a saturação média de gás na última tomografia é de 54,45% $\left[S_{gi}^{máx(TC)}\right]$.



Figura 99. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 9.



Figura 100. Irrupção parcial devido à solubilidade do CO₂ em solução salina durante a drenagem do experimento 9.



Figura 101. Saturação de CO₂ durante a drenagem do experimento 9.

Na Figura 102 são apresentados os gráficos das pressões de injeção, de contra pressão, de pressão efetiva, de sobrecarga e diferencial durante o processo de drenagem. Observa-se que em 0,54 VPI há um aumento da pressão de injeção no instante em que ocorre a irrupção de gás. A variação de pressão do sistema, a 384 psi em 0,54 VPI, aumenta para 990 psi em 0,94 VPI. Provavelmente o gás desloca primeiramente a água dos poros maiores e, posteriormente, entra

nos poros menores aumentando a pressão do sistema. Na Figura 103, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.

Na Figura 104, são apresentados os gráficos das pressões ao longo da amostra para o processo de embebição. Observa-se que a pressão de injeção estabiliza em aproximadamente 4000 psi e há um decréscimo no meio do processo, retornando a um patamar normalmente observado de pressão efetiva (2500 psi).

A produção de sólidos observada no efluente líquido pode ser relacionada com a obstrução parcial da válvula de contra pressão, aumentando a pressão do sistema. Na Figura 105, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 102. Histórico de pressões da drenagem do experimento 9.



Figura 103. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 9.



Figura 104. Histórico de pressões da embebição do experimento 9.



Figura 105. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 9.

5.2.3 Experimento Bifásico 10: (CO₂, CO₂-H₂O-NaI, 4500 psi, 22°C)

Na Figura 106, são apresentados os gráficos de produção de gás e de salmoura de acordo com o volume poroso injetado de CO₂. A irrupção de gás ocorreu com aproximadamente em 0,50 VPI. Ao final da drenagem, a produção de salmoura corresponde a 0,58 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 58,40% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$. Em 2,63 VPI, praticamente já é atingido a saturação de água irredutível.

Na Figura 107, são apresentados os perfis de saturação de CO₂ ao longo do comprimento da amostra, através do qual nota-se um desvio do comportamento tipo pistão devido ao processo de dissolução da rocha. Entretanto, no perfil obtido em 0,54 PVI (curva com marcador triângulo na cor laranja) note-se que a irrupção de gás está de acordo com o balanço de materiais (Figura 106), e a saturação média de gás na última tomografia é de 63,37% $\left[S_{gi}^{máx(TC)}\right]$.



Figura 106. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 10.



Figura 107. Saturação do CO₂ durante a drenagem do experimento 10.

Nas Figuras 108a e 109b são apresentados duas seções transversais processadas no MATLAB, e observa-se a criação de dois tipos de caminhos preferenciais (*wormholes*) causados através do escoamento reativo. O caminho preferencial se estende até os primeiros 25 cm da amostra. Na Figura 108a é apresentada uma seção de tomografia na posição de 7 cm. Pode ser observado que a saturação de CO_2 (cor roxa) nessa região efetada pela dissolução é baixa,

justamente porque o escoamento de gás se concentra através do caminho preferencial, resultando em alta saturação de solução salina carbonatada envolta do canal desenvolvido.

Na Figura 108b é apresentada uma seção em que o caminho preferencial está mais disperso e a distribuição de CO₂ ocupa uma região maior comparada à da Figura 108a. Na Figura 109 é apresentada a seção transversal em 26 cm da amostra. Observa-se que a distribuição areal do CO₂ é maior comparada às Figuras 108a e 109b, e o caminho preferencial não mais é constatado após este ponto. Constatado o efeito, a análise de trapeamento de CO₂ para os testes 10 (ICO₂, 4500 psi, 22°C) e 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) foram realizadas apenas nas regiões em que a rocha não apresentou alteração significativa (após 25 cm).



(a) Caminho preferencial dominante (L = 2cm) (b) Caminho preferencial (L = 7cm)Figura 108. Caminho preferencial observado no experimento 10 (ICO₂, 4500 psi, 22°C).



Figura 109. Distribuição uniforme dos fluidos (L = 26cm) logo após o caminho preferencial do experimento 10 (ICO₂, 4500 psi, 22°C).

Na Figura 110, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão

de injeção chega a 5220 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 4690 psi. A pressão efetiva apresenta uma média de 1650 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 6543 psi. Pode ser observado que em 0,30 VPI há um aumento de pressão no sistema em que a válvula de contra pressão está conectada, provavelmente devido ao acúmulo de sólidos no diafragma do equipamento. Na Figura 111, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 110. Histórico de pressões da drenagem do experimento 10.



Figura 111. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 10.
Na Figura 112 são apresentados os gráficos das pressões ao longo da amostra para o processo de embebição. Logo no início da injeção pode ser observado um aumento significativo de pressão de injeção, promovendo também um aumento na pressão de sobrecarga. Inicialmente a 5200 psi, a pressão de injeção aumenta até 6370 psi, mas sem interrupção da injeção e mantendo a mesma vazão ajustada na bomba de deslocamento positivo. Essa constatação pode ser muito importante em escala de campo, visto que a capacidade de injeção num poço pode não ser suficiente diante da variação abrupta de pressão na mudança de um ciclo WAG. No laboratório não observamos perda de injetividade, mas indiretamente esse aumento de pressão pode indicar possível perda de injetividade em escala de campo. Na Figura 113, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 112. Histórico de pressões da embebição do experimento 10.



Figura 113. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 10.

5.2.4 Experimento Bifásico 11: (CO₂, CO₂-H₂O-NaI, 4500 psi, 65°C)

Na Figura 114 são apresentados os gráficos de produção de gás e de salmoura de acordo com o volume poroso injetado de CO₂. A irrupção de gás ocorreu com aproximadamente em 0,50 VPI. Ao final da drenagem, a produção de salmoura corresponde a 0,59 VP, o que corresponde a uma saturação máxima de gás de 59,18% $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$. Em 1,81 VPI, praticamente já é atingido a saturação de água irredutível.

Na Figura 115, são apresentados os perfis de saturação de CO₂ ao longo do comprimento da amostra, através do qual nota-se novamente um desvio do comportamento tipo pistão. Ao observarmos um rápido avanço da frente de CO₂ na primeira tomografia, foi necessário realizar várias tomografias seguidas para obtermos os dados. Devido ao caminho preferencial já ter sido desenvolvido, o deslocamento da solução salina é facilitado e um rápido avanço da frente de CO₂ é observado. Entretanto, no perfil obtido entre 0,15 e 0,20 PVI, pode ser observado que a irrupção de gás está próximo da irrupção apresentada no gráfico de balanço de materiais (Figura 114). A saturação máxima de gás, obtida através do valor médio da última tomografia, foi de 57,60% $[S_{qi}^{máx(TC)}]$.



Figura 114. Volumes de gás e salmoura produzidos durante a drenagem do experimento 11.



Figura 115. Saturação de CO₂ durante a drenagem do experimento 11.

Na Figura 116, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a drenagem. A máxima pressão de injeção chega a 5578 psi, enquanto que a contra pressão apresenta uma média de 4734 psi. A

pressão efetiva apresenta uma média de 1603 psi e a pressão de sobrecarga média foi de 6560 psi. Na Figura 117, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a drenagem.



Figura 116. Histórico de pressões da drenagem a do experimento 11.



Figura 117. Histórico do diferencial de pressão da drenagem do experimento 11.

Na Figura 118, são apresentados os gráficos das pressões de injeção, da contra pressão, do diferencial de pressão, da pressão efetiva e de sobrecarga durante a embebição. Observa-se que a máxima pressão de injeção foi 6520 psi. A pressão efetiva média foi 2445 psi, enquanto a pressão média de contra pressão foi de 4732 psi. Na Figura 119, é apresentado o gráfico do histórico do diferencial de pressão durante a embebição.



Figura 118. Histórico de pressões da embebição do experimento 11.



Figura 119. Histórico do diferencial de pressão da embebição do experimento 11. 150

5.3 Pressões Efetivas durante os Experimentos Bifásicos

A Tabela 17 mostra as pressões médias calculadas para todos os experimentos de trapeamento bifásico. Pode ser observado que a variação máxima entre as pressões efetivas é 9,3% e 11.3% para as drenagens e embebições respectivamente, desconsiderando a variação do experimento 8 (gCO₂, 700 psi, 22°C), o qual foi desconsiderado da análise devido à mudança de fase ao longo do teste. O erro máximo entre o valor médio da pressão de sobrecarga do experimento 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) e a pressão de sobrecarga base (4500 psi) é de 5,27%. Portanto, o sistema de produção, no qual a válvula de contra pressão está acoplada funcionou satisfatoriamente durante todos os testes. Observa-se que para todos os ensaios com CO₂, houve um leve aumento de pressão, provavelmente pela passagem de minerais e finos através da válvula de contra pressão. Assim, conclui-se que as variações de pressões efetivas entre cada teste de drenagem e embebição são baixas, assegurando uma comparação justa entre as saturações residuais medidas.

		Temp. (°C)		Processo					
Exp.	Pressão		Fluido	Drenagem	0.1	т·~	Contra		
	(psi)		N_2/CO_2	Embebição Sobrecarga I		Injeção	(psi)	Erro (%)	Eletiva
3	700	22	a N	Drenagem	2199	791	709	1,42%	1449
			SCIN ₂	Embebição	3308	1029	697	-0,42%	2508
1	2000	22	se N	Drenagem	3496	2212	1971	-1,45%	1404
4	2000		scin ₂	Embebição	4628	2698	1931	-3,41%	2313
5	4500	22	coN	Drenagem	6273	4856	4467	-0,72%	1612
5			scin ₂	Embebição	7274	4955	4569	1,55%	2512
6	700	65	scN_2	Drenagem	2302	844	720	2,86%	1520
				Embebição	3313	904	726	3,78%	2493
7	7000	22	∞ N	Drenagem	8813	7148	6983	-0,24%	1547
/			SCIN ₂	Embebição	9906	7815	6776	-3,19%	2610
8	700	22	~	Drenagem	2570	911	694	-0,85%	1767
0			gCO ₂	Embebição	3873	1425	715	2,15%	2503
0	2000	$\gamma\gamma$	100	Drenagem	4018	2784	2079	3,97%	1586
			1002	Embebição	5136	3372	2080	4,03%	2410
10	4500	22	100	Drenagem	6542	5096	4689	4,21%	1650
10	4300		ICO_2	Embebição	7778	6144	4722	4,94%	2344
11	4500	65		Drenagem	6560	5181	4737	5,27%	1601
11	4300	05	$sccO_2$	Embebição	7825	6033	4731	5,15%	2442

Tabela 17. Pressões médias para todos os experimentos bifásicos.

5.4 Saturação de Água durante as Embebições dos Experimentos Bifásicos

As Figuras de 120 (a até h) apresentam todas as frentes de avanço de água durante as embebições dos testes com nitrogênio e dióxido de carbono. Em todos os processos de drenagens, a condição de saturação máxima de gás foi obtida na condição de saturação irredutível de solução salina. As Figuras 120 (a,b,c) mostram as frentes de avanço dos três primeiros testes com nitrogênio e observa-se que já na primeira tomografia (VPI \cong 0.24) há uma alteração significativa de saturação de salmoura. Adicionando-se o fato de que houve antecipada produção de salmoura nestes testes, observamos a necessidade de realizar a primeira tomografia no início da embebição $(t0_{+})$. Entretanto, a sequência de procedimentos como a abertura da válvula de injeção da célula de testes, o início da injeção através da bomba, a abertura da válvula de saída da célula de teste e a primeira tomografia teriam que ser realizados ao mesmo tempo. Como as tomografias sempre são acompanhadas com dois topogramas com duração de aproximadamente 2 minutos cada, estes foram previamente realizados para que apenas a tomografia fosse iniciada juntamente com os procedimentos de abertura das válvulas. Nas Figuras 120b observa-se que a primeira tomografia realizada (VPI \cong 13,5), há correspondente proximidade da saturação calculada via tomografia computadorizada $(S_{wi}^{CT} = 42,8\%)$ com a saturação obtida do balanço de massa ($S_{wi}^{BM} = 37,9\%$) para o experimento 6 (N₂, 700 psi, 65°C). Com uma melhora no procedimento, a partir do experimento 7 (N2, 700 psi, 65°C), observou-se que não há somente uma concordância entre as saturações da drenagem e da embebição, como também há um avanço rápido dessa frente.

A observação do rápido avanço das frentes deve ser mais bem correlacionada com os dados de produção de gás e salmoura, de modo a verificar o balanço de massa do processo completo. As geometrias da estrutura dos poros da coquina contribuem para o avanço da frente, visto que através da petrografia das amostras foram observados tipos distintos de porosidade (vugular, móldica, intra-interpartícula) e a presença de microfraturas.





Figura 120. Saturações de água obtidas via TC durante as embebições dos ensaios bifásicos.

5.5 Produção de Gás durante as Embebições dos Experimentos Bifásicos

No início de cada etapa de embebição, a rocha encontra-se na condição de $S_{gi}^{máx}$ e S_{wi} . Durante todo o ensaio, a produção de gás (N₂ ou CO₂) foi coletada em gasômetro nas condições ambiente. Na Figura 121 é apresentada a produção acumulada de nitrogênio para todos os ensaios envolvendo estes gases. Como não havia gás em solução com a salmoura durante a embebição, a condição de $S_{gr}^{máx}$ foi obtida quando cessada a produção de gás. Observa-se que em cada ensaio, há duas tendências de produção, um pico de produção aos (*VPI* \cong 5) e uma tendência de estabilização depois de (*VPI* \cong 50).



Figura 121. Produção acumulada de gás (g) para os experimentos envolvendo N₂-salmoura. 154

No ponto máximo de saturação de gás durante a drenagem, a k_r ao gás é máxima. Ao iniciar o processo de embebição, a k_{rg} da drenagem passa a ser a k_{rg} da embebição na saturação de gás livre (S_{gf}) . É de se supor que, ao iniciar a embebição, o rápido avanço da frente de salmoura expulsa o gás dos poros maiores, molhando então as suas paredes. Mas, levando em consideração os efeitos capilares, a salmoura também caminha através dos poros menores, configurando o pico de produção no início da embebição. Posteriormente a produção se torna lenta, como se a matriz funcionasse como um pulmão e liberasse o gás gradativamente até a S_{gr} . Ainda na Figura 121, ao analisarmos o experimento 7 (scN₂, 7000 psi, 22°C) e considerarmos que a produção de gás até (VPI \cong 2,5) é proveniente das microfraturas, então os 19 gramas de N₂ produzido corresponde a aproximadamente 19% do volume poroso da coquina. Sendo um valor considerável, mesmo ao descontar a saturação trapeada em microporosidade ou até mesmo em microfraturas. A Figura 122 apresenta a produção acumulada de CO_2 nos ensaios a 2000 psi, 22°C (exp. 9), 4500 psi, 22°C (exp. 10) e 4500 psi, 65°C (exp. 11), respectivamente. Observa-se um comportamento semelhante ao comparar os dados com os dos ensaios com nitrogênio. Há um pico de produção no início da embebicão, uma redução na taxa de aumento e uma nova tendência em que a inclinação da curva corresponde ao gás solubilizado na salmoura previamente preparada. Nota-se que no experimento a 4500 psi, 22°C, a produção acumulada é a maior comparada aos outros ensaios. Isso é devido à alta densidade do CO_2 ($\rho = 0.982$ g/ml), comparada à densidade a 4500 psi, 65° C ($\rho = 0.817$ g/ml).



Figura 122. Produção de gás (g) para todos os experimentos envolvendo CO₂-salmoura.

Durante os ensaios com dióxido de carbono, pelo fato de haver a necessidade de carbonatar a solução salina (H₂O-NaI), a variação da massa de CO₂ produzida ao final da embebição deve ser igual a variação da massa injetada, evidenciando assim o final do trapeamento. Experimentalmente, essa constatação é verificada quando os sucessivos gasômetros são preenchidos no mesmo intervalo de tempo para um mesmo teste, ou seja, para cada teste há uma vazão específica de gás produzido, pois apresentam solubilidades distintas de CO₂ na salmoura. Posteriormente a produção se torna lenta após (*VPI* = 12), e volumes regulares de CO₂ são produzidos após a separação gás líquido no sistema de contra pressão (*backpressure*).

Na Tabela 18, são apresentadas as saturações máximas inicias e residuais de N₂ e CO₂ calculadas através do balanço de materiais e por tomografia computadorizada. Inicialmente, as densidades do nitrogênio em cada condição experimental foram obtidas na base de dados NIST. Da mesma forma, as solubilidades do CO₂ em solução salina (NaCl), ainda que não ideais para o sistema proposto neste trabalho, e as densidades foram adquiridas na pressão de trabalho de cada teste através do modelo de Duan e Sun (2005) e NIST, respectivamente. Posteriormente nos cálculos de balanço de materiais, foram consideradas as densidades de N₂ e CO₂ na pressão média ao final de cada drenagem e embebição, diminuindo assim os erros ao adquirir as densidades na pressão de referência (válvula de contra pressão). Essa é uma consideração adequada, visto que ao final do processo de drenagem, o volume de gás na condição de $S_{gi}^{máx}$ está a uma pressão de confinamento maior, quando comparada ao valor de referência.

		Pressão (psi)	Temperatura	Fluido	Balanço de materiais				Tomografia Computadorizada				
Exp.	(°C)		N ₂ /CO ₂	$\overline{S_{w\iota}}$	$\overline{S_{g\iota}}$	$\overline{S_{gr}}$	Ē	$\overline{S_{w\iota}}$	$\overline{S_{g\iota}}$	$\overline{S_{gr}}$	Ē		
	3	700	22	scN ₂	40,05%	59,95%	8,45%	10,17	37,30%	62,33%	8,37%	10,35	
	4	2000	22	scN_2	33,13%	66,87%	10,06%	8,44	36,64%	63,36%	10,98%	7,53	
	5	4500	22	scN_2	33,23%	66,77%	11,21%	7,42	34,80%	65,20%	11,96%	6,82	
	6	700	65	scN_2	31,07%	68,93%	9,97%	8,58	32,09%	62,20%	9,45%	9,02	
	7	7000	22	scN_2	37,88%	62,12%	12,75%	6,23	42,16%	58,10%	13,50%	5,69	
	9	2000	22	ICO ₂	40,15%	59,85%	11,38%	7,12	45,55%	54,45%	11,40%	6,93	
	10	4500	22	ICO ₂	41,61%	58,39%	13,81%	5,53	36,63%	63,37%	12,91%	6,17	
	11	4500	65	scCO ₂	40,82%	59,18%	15,34%	4,83	42,41%	57,59%	16,08%	4,48	

Tabela 18. Saturações médias obtidas através de balanço de materiais e por TC - Coquina (A).

5.6 Análise da Amostra após os Testes Bifásicos – Coquina (A)

Esta seção apresenta uma análise post-mortem da coquina (A) após todos os experimentos bifásicos de trapeamento de nitrogênio e dióxido de carbono. A Figura 123 apresenta a amostra parcialmente revestida com papel alumínio e totalmente revestida com material termo retrátil. Observa-se que há uma dissolução do teflon e do papel alumínio na região de injeção indicada pela seta vermelha. Em alguns pontos é possível ver nitidamente a amostra através do material termo retrátil, confirmando a perda do material isolante na zona de injeção. Entretanto, o material termo retrátil não apresentou ruptura ao longo da amostra. Na Figura 124, e indicado através de setas vermelhas, mostram a borracha utilizada para aplicar a sobre pressão aderida juntamente com o material termo retrátil aos poros vugulares da rocha. A Figura 125 mostra a região de injeção e produção após a remoção manual do encapsulamento. Na região de produção (esquerda) nota-se que o material isolante (teflon, alumínio e termo retrátil) está praticamente intacto, enquanto que na região de injeção há uma alteração e perda significativa desse material. A Figura 126 mostra a face de injeção da coquina (A) após todos os testes. É evidente a formação de um caminho preferencial dominante criado através da dissolução da rocha e indicado pela seta vermelha, mas também há indícios de "pits" e aumento de conectividade indicado por uma seta verde em outras regiões afastadas do caminho preferencial dominante. A Figura 127 apresenta a face de produção da coquina (A) após todos os testes e mostra algumas regiões danificadas por processos não reativos.



Figura 123. Coquina (A) parcialmente revestida com papel alumínio e totalmente revestida com material termo retrátil. A seta vermelha indica o sentido de injeção.



Figura 124. Coquina (A) após todos os ensaios bifásicos. As setas vermelhas mostram a borracha, utilizada para aplicar a sobre pressão, aderida juntamente com o material termo retrátil em poros vugulares da rocha.



Figura 125. Região de injeção e produção da coquina (A) após todos os testes. O encapsulamento foi removido manualmente nas duas regiões.



Figura 126. Face de injeção da coquina (A) após todos os testes. É evidente a formação de um caminho preferencial dominante (seta vermelha), mas também há indícios de "pits" e aumento de conectividade em outras regiões (seta verde).



Figura 127. Face de produção da coquina (A) após todos os testes mostrando algumas regiões danificadas.

5.6.1 Alteração de Porosidade após os Testes Bifásicos – Coquina (A)

Nos ensaios em que foram utilizados nitrogênio e salmoura, a porosidade medida através de tomografia computadorizada permanece inalterada. Conclui-se que a ação desse fluido inerte promove baixa alteração da rocha carbonática comparada aos ensaios com salmoura carbonatada. Durante os testes com CO_2 e solução salina carbonatada, observou-se a produção de finos e carbonato de cálcio dissolvido em todos os ensaios. Após a limpeza e devida secagem da amostra após todos os ensaios, esta foi novamente tomografada para assim calcular a porosidade.

A Figura 128 mostra a porosidade original da amostra e a porosidade final após o experimento 11 (scCO₂, 4500 psi e 65 °C). Observa-se um aumento relativo de 9,2% da porosidade entre as duas medidas. Resultados semelhantes foram obtidos em outras medições da porosidade via tomografia computadorizada após ensaios em rochas carbonáticas (Grigg *et al.*, 2005 e Luquot *et al.*, 2009, Qajar 2012, Laboissière *et al.*, 2013). No caso das coquinas do afloramento Morro do Chaves, há determinado grau de cimentação, e a dissolução desse cimento entre os grãos pode promover um aumento da porosidade secundária, além de alterar a estrutura dos poros.



Figura 128. Porosidade de coquina (A) medida por tomografia computadorizada antes de todos os ensaios e após o experimento 11: CO₂ (4500 psi, 65°C).

5.6.2 Alteração de Permeabilidade após os Testes Bifásicos – Coquina (A)

A migração de finos e a precipitação dos minerais dissolvidos podem bloquear alguns poros menores ao longo da amostra, o que resulta numa diminuição da permeabilidade. A permeabilidade absoluta ao gás foi medida no permeabilímetro ao final de cada experimento e pós a rocha passar pelo devido processo de limpeza e secagem. Durante cada medida, é importante lembrar que a pressão de sobregarga foi conduzida a 1500 psi para todas as medidas de permeabilidade, evitando assim a redução da propriedade devido ao efeito de sobrecarga. Como a permeabilidade foi medida em regime permanente, em todas as medidas foi necessária aproximadamente oito dias para obter um ponto de equilíbrio a baixa vazão devido ao comprimento da amostra. Somente após o escoamento estabilizado, cinco medidas foram realizadas para compor a permeabilidade média da amostra. Os valores podem ser observados na Tabela 19. Observa-se que há uma redução da permeabilidade no decorrer dos ensaios com N₂, e posterior aumento de permeabilidade por dissolução da rocha após os testes com CO₂. Atribui-se a essa variação de permeabilidade, que a presença de finos pode bloquear as gargantas de alguns poros e assim diminuir a permeabilidade absoluta. Nos ensaios com CO₂, os mecanismos de dissolução e precipitação podem ser mais significativos do que os mecanismos de migração de finos, visto que foi observada a produção de sólidos juntamente com o efluente líquido produzido e devido ao aumento de porosidade observado na Figura 128. O volume poroso da amostra não sofreu significativa alteração e pode ser atribuído a realocação dos grãos dissolvidos dentro da amostra.

Experimente	Permeabilidade	Volume Poroso da amostra
Experimento	(mD)	(ml)
Inicial	71,12	201,63
Experimento bifásico 3	66,52	201,32
Experimento bifásico 4	61,34	201,20
Experimento bifásico 5	55,75	201,26
Experimento bifásico 6	36,26	201,19
Experimento bifásico 7	16,82	201,34
Experimento bifásico 8	21,63	201,41
Experimento bifásico 9	19,72	201,46
Experimento bifásico 10	25,32	201,72
Experimento bifásico 11	29,41	202,08

Tabela 19. Permeabilidade absoluta (média) ao gás e volume poroso - Coquina (A).

5.6.3 Análise da Concentração de Minerais do Efluente Líquido – Coquina (A)

Durante os três primeiros ensaios não houve a preocupação de analisar o efluente produzido devido a ausência de finos e material dissolvido. O aparecimento de finos e material dissolvido foi constatado no experimento 6 e, a partir daí todos os ensaios tiveram uma análise de concentração de Cálcio e Magnésio nos ensaios de drenagens e embebições. Durante os ensaios com CO_2 e salmoura carbonatada a 2000 psi e 4500 psi, ambos em a 22°C, observam-se uma amostra da produção de carbonato de cálcio respectivamente (Figura 129). Foram produzidos de 1,51g e 2,34g dos experimentos 10 e 11 respectivamente.



Figura 129. Carbonato de Cálcio coletado após o Experimento 10: CO₂ a (4500 psi, 22°C).

Nas Figuras 130 e 131, constata-se o crescente aumento das concentrações destes minerais no decorrer das embebições e uma tendência de queda da concentração durante as drenagens. Na análise do efluente produzido nos testes com CO₂ a 2000 psi e a 4500 psi ambos a 22°C e no teste a 4500 psi a 65°C, observa-se uma concentração cerca de 100 vezes maior de cálcio comparada à concentração de magnésio para o mesmo experimento. A essa diferença de concentração, podemos atribuir o fato de que no decorrer das drenagens, além de ser um processo mais rápido, os fluidos não molhantes são puros e com baixo poder reativo. A drenagem ocorre logo após a rocha passar pelo processo de limpeza, o que já diminui a chance de conter finos desagregados da rocha. Durante as embebições, ao serem injetados vários volumes porosos de água carbonatada, o efeito de dissolução e precipitação é mais evidente.

Na Figura 113, observa-se a moderada concentração de magnésio no efluente produzido, tanto durante as drenagens quanto nas embebições.

A Tabela 20 apresenta uma análise da salmoura antes do início de cada experimento e uma análise do efluente produzido após a etapa de drenagem e embebição. O método utilizado é o de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado – ICAP 6300. Pode-se observar que a massa de cálcio dissolvida no experimento com CO_2 a 700 psi apresentou um valor 13 vezes maior, comparado à mesma análise da drenagem com N_2 a 7000 psi.

e salua durante cada teste de drenagem e embeblção - Coquina (A).										
Experimento	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Temperatura (°C)	22	22	22	65	22	22	22	22	65	
Fluido	scN_2	scN_2	scN_2	scN_2	scN_2	gCO ₂	ICO ₂	ICO ₂	scCO ₂	
Pressão (psi)			2000	4500	700	7000	700	2000	4500	4500
Solução calina inicial	Ca ²⁺ (mg/l)	-	-	-	-	0,37	-	0,86	-	-
	Mg ²⁺ (mg/l)	-	-	-	-	0,02	-	0,14	-	-
Dronagom	Ca ²⁺ (mg/l)	-	-	-	6,73	7,31	95,0	196,0	193,0	64,5
Drenagem	Mg ²⁺ (mg/l)	-	-	-	0,18	0,04	1,38	3,80	2,30	1,9
Embabiaño 13 à 93 (TC)	Ca ²⁺ (mg/l)	-	-	-	7,77	12,9	13,5	67,5	343,0	115,0
Ellineničao - Ta a 8a (LC)	Mg ²⁺ (mg/l)	-	-	-	0,11	0,09	0,14	1,80	2,80	0,48
Embabiaña Da à 20a (TC)	Ca ²⁺ (mg/l)	-	-	-	9,83	9,41	-	14,7	8,20	545,0
	Mg ²⁺ (mg/l)	-	-	-	0,12	0,08	-	0,07	0,61	5,20

Tabela 20. Concentrações de íons de Cálcio e Magnésio presentes no efluente líquido de entrada e saída durante cada teste de drenagem e embebicão - Coquina (A).





10 e 11.



Figura 131. Concentrações de íons de Magnésio nas correntes de saída coletado nos experimentos 9, 10 e 11.

5.7 Trapeamento de Gás nos Experimentos Bifásicos – Coquina (A)

De forma geral, foram realizados 11 experimentos e 8 tiveram resultados consistentes para as análises das saturações iniciais e residuais da fase não molhante (gás). Ao final de cada drenagem (última varredura tomográfica) obtivemos a máxima saturação inicial da fase não molhante $(S_{gi}^{máx})$ e ao final de cada embebição obtivemos a máxima saturação residual da fase não molhante $(S_{gr}^{máx})$. Nas análises seguintes, são apresentados os resultados das distribuições de máxima saturação inicial e residual (trapeada) de gás local e global medido através de TC. A distribuição local refere-se a cada seção transversal da amostra (1 cm) e o valor global corresponde ao cálculo considerando a amostra completa (76 cm). As análises são apresentadas utilizando a última tomografia de drenagem, obtendo o valor médio de $\overline{S_{gi}}$, e última tomografia

Na Figura 132 são apresentados os perfis de saturação de gás experimento 3 (scN₂, 700 psi, 22° C) e do experimento 6 (scN₂, 700 psi, 65° C), medidos através de tomografia computadorizada. A análise compara dois experimentos realizados na pressão e em diferentes temperaturas. No experimento 3, a saturação inicial de gás apresentou o valor mínimo em 40,2%

e o valor máximo em 76,8% e 58,05% e 83,97% para o experimento 6. A saturação de gás variou de 2,6% a 20,7% para o experimento 3 e de 6,2% a 25,3% para o experimento 6. A $\overline{S_{gl}}$ foi de 62,7% e 72,9% para o experimento 3 e 6 respectivamente. A $\overline{S_{qr}}$ foi de 8,4% e 10,7% para o experimento 3 e 6 respectivamente. A variação da saturação inicial de gás e da máxima saturação residual de gás foram maiores que o desvio padrão medido em cada experimento. De acordo com a Tabela 10, a variação da densidade da solução salina calculada a partir do modelo de Duan para os dois experimentos é de apenas 2%. A variação da viscosidade do nitrogênio injetado entre os dois experimentos é de apenas 5%. A densidade do nitrogênio injetado no experimento 6 sofreu uma leve redução comparada ao experimento 3. No entanto, houve um aumento da viscosidade comparado ao experimento 3. Uma redução brusca de densidade do fluido deslocante indicaria uma drenagem menos eficiente, no entanto o efeito da temperatura pode ter modificado outro parâmetro importante: a velocidade da frente de avanço. Pode-se observar nas Figuras 82 e 64 que em 0,68 VPI do experimento 6 a frente de avanço está em 46 cm, enquanto para o experimento 3, em 0,66 VPI, a frente de avanço está em 61 cm. Avaliando o efeito da temperatura no experimento 6, um deslocamento da salmoura por gás mais lento propicia uma drenagem mais eficiente e consequentemente uma S_{gi} maior comparada ao experimento 3. Neste caso, a $S_{grmáx}$ é mais elevada quando o sistema apresenta maior S_{gi} e viscosidade.



Figura 132. Saturações iniciais e residuais de N2 obtidas via TC dos experimentos 3 e 6.

Nas seções 68, 69 e 70 da Figura acima, observa-se uma variação brusca tanto da saturação inicial de gás quanto da saturação residual de gás. Essa região apresenta uma característica aparentemente mais fechada diagonalmente entre 68 e 70 cm, com baixo valor de porosidade. Entretanto, maior saturação residual de gás foi observada.

Na Figura 133 são apresentados os perfis de saturação de gás do experimento 3 (scN₂, 700 psi, 22°C) e do experimento 7 (scN₂, 7000 psi, 22°C) medidos através de tomografia computadorizada. A análise compara dois experimentos realizados em temperatura ambiente, mas em pressões diferentes. A saturação inicial de gás variou de 44,0% a 70,3% e a saturação residual de gás variou de 6,3% a 25,2%. A $\overline{S_{gl}}$ é de 58,4% e a $\overline{S_{gr}}$ é de 13,5%. De acordo com a Tabela 10, a variação da densidade da solução salina entre os experimentos 3 e 7, calculada a partir do modelo de Duan 2006, é 1,3%. A densidade do nitrogênio injetado no experimento 7 é sete vezes maior comparado ao experimento 3. A viscosidade do experimento 7 é aproximadamente duas vezes maior comparada ao experimento 3. Nas distribuições de saturação obtidas por TC do experimento 7 não foi observado maior S_{gi} comparado ao experimento 3. No entanto, o balanço de materiais apresentou um aumento de 2,18% na S_{gi} no experimento 7 em relação ao experimento 3. Neste caso, a $S_{grmáx}$ é mais elevada quando o sistema apresenta maior viscosidade e densidade, sendo 61,3% maior comparada aos resultados do experimento 3.



Figura 133. . Saturações iniciais e residuais de N2 obtidas via TC dos experimentos 3 e 7.

Na Figura 134 são apresentados os perfis de saturação de gás do experimento 4 (scN₂, 2000 psi, 22°C), do experimento 5 (scN₂, 4500 psi, 22°C), do experimento 9 (ICO₂, 2000 psi, 22°C) e do experimento 10 (ICO₂, 4500 psi, 22°C) calculados através de TC. A S_{gi} variou de 45,7% a 83,9% para o experimento 4; de 54,2% a 81,5% para o experimento 5; de 46,9% a 70,7% para o exprimento 9 e de 24,3% a 79,2% para o experimento 10. A S_{gr} variou de 3,5% a 26,9% para o experimento 4; de 6,1% a 26,7% para o experimento 5; de 9,1% a 21,8% para o exprimento 9 e de 12,0% a 45,8% para o experimento 10. A análise compara experimentos, dois a dois, nas mesmas condições de pressão e temperatura, diferenciadas pela fase não molhante utilizada.

Em todos os experimentos, nota-se uma tendência de aumento da saturação residual de N_2 ou CO₂ aprisionada em meio poroso com o aumento da pressão. Nos experimentos com CO₂, nota-se menor oscilação de saturação residual comparando os experimentos 4 e 5. Entre os experimentos 9 e 10 nota-se significativa alteração da saturação residual de gás na região de injeção. No experimento 10, o escoamento reativo forma um caminho preferencial até aproximadamente 25 cm da face de injeção, canalizando o escoamento do gás. Neste experimento, depois de 25 cm, a saturação de CO₂ trapeada foi maior do que a saturação de N₂ nas mesmas condições.





Figura 134. . Saturações iniciais e residuais de nitrogênio e dióxido de carbono obtidas via TC dos experimentos 4,5,9 e 10.

Na Figura 135 são apresentados a produção de gás e salmoura do experimento 10 (ICO₂, 4500 psi, 22°C) e 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C). Se observarmos a produção de salmoura do experimento 11, pode-se concluir que o deslocamento da mesma por gás foi facilitado devido ao processo de dissolução da rocha e criação de um caminho preferencial, diminuindo a resistência ao escoamento na região de entrada da amostra. Consequentemente houve uma irrupção de gás antecipada do experimento 11 comparado ao experimento 10. Consultando a Tabela 11, observase que os valores de densidade e viscosidade do CO₂ no experimento 11 são respectivamente 16,7% e 34,9% menores comparados ao experimento 10. Entretanto, a máxima saturação de gás do balanço de materiais $\left[S_{gi}^{máx(BM)}\right]$ do experimento 11 é maior comparada ao experimento 10. Parece plausível que em condições supercríticas, mais parâmetros petrofísicos devem ser incorporados para a compreensão do fenômeno de trapeamento, como a alteração da molhabilidade da rocha na presença de scCO₂ e alteração da capacidade de trapeamento de gás quando ocorre escoamento reativo. Neste caso, houve uma drenagem mais eficiente da salmoura comparado ao experimento 10. Conclui-se que o CO₂ aprisionado no experimento 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) não possui relação direta com a saturação inicial da fase não molhante, pois notase que há maior trapeamento mesmo com menor S_{gi} comparada ao experimento 10.



Figura 135. Produção de gás e salmoura durante as drenagens dos experimentos 10 e 11.

Na Figura 136 são apresentados os perfis de distribuição de saturação de CO_2 para o experimento 10 (ICO₂, 4500 psi, 22°C) e para o experimento 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C). Observa-se que a S_{gi} do experimento 10 (Figura 136a) é maior do que a saturação inicial de CO_2 do experimento 11 (Figura 136b). Na Figura 136a, a saturação média de CO_2 líquido residual até os primeiros 25 cm foi de 31,4%. Enquanto que na Figura 136b, a saturação média de CO_2 supercrítico residual foi de 17,8%. Neste caso, a $S_{grmáx}$ de 16,1% é mais elevada no experimento 11, em condições de reservatório, comparada ao experimento 10.



Figura 136. . Saturações iniciais e residuais de CO₂ obtidas via TC dos experimentos 10 e 11.

Na Figura 137 são apresentados quatros seções transversais, duas a duas, dos experimentos 9 (ICO₂, 2000 psi, 22°C) e 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C). As tomografias são referentes às últimas corridas de embebição de cada teste, caracterizando a $S_{gr}^{máx}$, que é apresentada na cor azul. As Figuras 137a e 137b apresentam os cortes transversais na posição 7 cm e 35 cm do experimento 9. As Figuras 137c e 137d apresentam os cortes transversais nas mesmas posições, mas do experimento 11. Nas Figuras 137e e 137f são apresentadas regiões específicas e ampliadas das Figuras 137b e 137d, respectivamente.



Figura 137. Seções transversais da coquina (A) na posição 7 e 35 cm da última tomografia de embebição dos experimentos 9 (ICO_2 , 2000 psi, 22°C) e 11 ($scCO_2$, 4500 psi, 65°C). É apresentado o CO₂ trapeado (azul) em diferentes regiões da seção: (a) e (b) do exp. 9, (c) e (d) do exp. 11, (e) e (f) regiões ampliadas de (b) e (d), respectivamente.

A região azul representa a região de alta densidade e a região vermelha representa a de baixa densidade. O CO_2 trapeado (azul) foi observado ao longo da amostra em regiões específicas com alta heterogeneidade, ocupando aglomerados porosos de maior tamanho, como é o caso em análise. Em geral, o CO_2 se dissolve na água e gera ácido carbónico, H_2CO_3 . Próximo à região de

injeção (Figura 137c), com o equilíbrio geoquímico fortemente perturbado, nota-se alta concentração de CO_2 supercrítico devido ao efeito de dissolução da rocha. Na Figura 137f é apresentado um processo de dissolução distante da região de injeção e nota-se uma dissolução homogenea, alterando proporcionalmente o aglomerado poroso. Além do aumento da saturação máxima residual de sc CO_2 devido as alterações das propriedades dos fluidos, esse aumento de saturação residual pode ser atribuído também ao aumento da porosidade de macro regiões devido a dissolução da rocha. A deposição de minerais nas gargantas de poros pode induzir o aumento da razão entre os raios dos poros e os raios das gargantas de poros, aumentando assim o trapeamento do gás.

Nas Figuras 138a, 138b e 138c são apresentadas três seções transversais de tomografia computadorizada do experimento 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C). A Figura 138a apresenta o corte transversal de tomografia computadorizada no 7° centímetro da amostra seca. A Figura 138b apresenta o corte transversal no 7° centímetro da amostra da última tomografia da drenagem, caracterizando a $S_{scCO_2i}^{max}$ de CO₂ supercrítico na cor azul. A Figura 138c apresenta o corte transversal na mesma posição anterior, mas na última tomografia da embebição, caracterizando a $S_{scCO_2r}^{máx}$ de CO₂ na referida posição. Como pode ser observado nas Figuras 138 (a e b), ficam mais evidentes a modificação da rocha devido às interações rocha-fluido e a criação de um caminho preferencial dominante na região delimitada por um círculo e outro moderado na região delimitada por um quadrado. Pois com a amostra seca e ao final da drenagem, é possível visualizar alta saturação de ar e scCO₂ nas Figuras 138a e 138b, respectivamente. Na Figura 138c é apresentado o corte transversal (7 cm) da última tomografia do processo de embebição, após 19,3 VPI de solução salina carbonatada, e nota-se a presença de scCO₂ trapeado nas mesmas regiões em que ocorreram as alterações das estruturas porosas. Postula-se que durante o início da embebição, com alta saturação de scCO₂ no interior da amostra, há um avanço do fluido molhante na parede do *whormhole* em forma de filme ou película. Esse efeito de escoamento em filme (film flow) melhora a continuidade da salmoura e pode deixar o CO₂ aprisionado na região central do whormhole. Semelhantes comportamentos já foram encontrados em sistemas fraturados (Tokunaga et al., 1997 e 2000; Mortensen 2001; Su et al., 2003; Rangel-German et al., 2006).



Figura 138. Seções transversais da coquina (A) do exp. 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) em três instantes diferentes de uma mesma posição. Em (a) é apresentado a tomografia da amostra seca; em (b) a última tomografia do processo de drenagem; em (c) a última tomografia do processo de embebição.

Diversos autores têm sugerido diferentes metodologias e modelos de trapeamento. As maiorias dos modelos de trapeamento se baseiam em obter as saturações residuais variando as frações iniciais do fluido não molhante. Na Figura 139 são apresentadas as saturações máximas de N₂ e CO₂ trapeados nos experimentos bifásicos com o objetivo de verificar a influêcia de diferentes propriedades dos fluidos na obtenção do trapeamento de gás. Cada valor de saturação residual no gráfico corresponde à saturação média da fase não molhante da última tomografia do processo de embebição, caracterizando a (S_{gr}^{max}) . Nos testes com injeção de CO₂ e solução salina carbonatada, o valor médio das saturações foi obtido após os primeiros 25 cm, excluindo os efeitos de dissolução heterogênea da coquina (A). Juntamente com os dados medidos através de tomografia computadorizada, diversos modelos de trapeamento são apresentados no mesmo gráfico. Para o ajuste dos dados aos modelos, foram utilizados os dados de saturações máximas do experimento 11. A saturação máxima inicial da fase não molhante $(S_{gi}^{máx} = 57,6\%)$ e máxima saturação residual (trapeada) da fase não molhante $(S_{gr}^{max} = 16,1\%)$ são utilizadas para apresentar a diferença de resultados entre as diferentes condições de pressão e temperatura de cada teste. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de cada distribuição de saturação inicial e residual dos experimentos.

Como foi mencionado, o ajuste das leis de trapeamento aos dados medidos foi realizado com ponto terminal fixo ($S_{gi}^{max} = 57,6\%$; $S_{gr}^{max} = 16,1\%$). Uma vez fixado, alguns modelos não

possuem sequer um grau de liberdade e o ajuste fica comprometido. Outros modelos podem ser ajustados e apresentam um grau de liberdade (Aissaoui 1983; Ma e Youngren 1994; Spiteri *et al.*, 2008). Os parâmetros de ajuste do modelo parabólico de Spiteri foram utilizados de acordo com a proposta original do autor, indicando que o parâmetro (α) de inclinação inicial e o parâmetro (β) de curvatura da curva estão dentro das restrições ($0 \le \alpha \le 1$, $\beta \ge 0$). De acordo com Aissaoui (1983) e Al Mansoori *et al.*, (2009), a uma saturação da fase não molhante de 20%, todos os grandes poros já estariam saturados com a fase não molhante, se tornando uma constante após a saturação crítica ($S_{ac} = 20\%$), representando uma visão muito simplória da natureza.

A comparação base do gráfico abaixo é em relação ao experimento 11, onde foi encontrado o maior valor de saturação de gás trapeado, e há uma tendência clara dos modelos se aproximarem do valor medido, uma vez que foram parâmetros de entrada nos modelos. Mesmo havendo diferentes metodologias e condições experimentais diferentes, essa é uma forma em que diversos autores avaliam as saturações residuais medidas e modeladas (Al Mansoori 2009; Pentland 2011; Akbarabadi e Piri, 2013). Uma comparação relativa é mais interessante, dada a diferença observada entre a saturação máxima residual medida a 700 psi e 22°C e a saturação medida a 7000 psi e 22°C, evidenciando os efeitos do aumento de viscosidade e densidade dos fluidos no fenômeno de trapeamento capilar.



Figura 139. Comparação entre o trapeamento de N₂ e CO₂ de cada ensaio bifásico medido por TC e os modelos empíricos disponíveis na literatura.

Na Figura 140 são apresentados os gráficos em barras das saturações residuais de N₂ e CO₂ e os respectivos coeficientes de Land de todos os experimentos bifásicos. Como o coeficiente de Land apresenta forte dependência com o inverso da saturação residual, quanto maior o volume aprisionado no decorrer dos experimentos, menores são os coeficientes obtidos de acordo com o modelo de Land $(C = 1/S_{gr}^{max} - 1/S_{gi}^{max})$. Neste trabalho, os coeficientes foram obtidos em diferentes condições de pressão e temperatura em uma mesma amostra, com os mesmos pares de fluidos (gás-água). No entanto os fluidos apresentam consideráveis diferenças de viscosidade, tensão interfacial e densidade, de acordo com as condições experimentais. Há uma tendência de diminuição da tensão interfacial com o aumento de pressão, entretanto há um aumento significativo da viscosidade do fluido não molhante (gás) com o aumento da pressão. Entretanto, o aumento da pressão favorece os processos de drenagens, tornando-os mais eficientes e preenchendo os poros menores da coquina. O balanço entre esses parâmetros alteram as forças capilares e viscosas de forma complexa, concluindo que a máxima saturação de gás trapeada deve ser investigada levando em consideração um número maior de parâmetros petrofísicos, como os mencionados acima, além da relação da geometria porosa de rochas carbonáticas com a saturação inicial de gás.



Figura 140. Máxima saturação de gás residual $(S_{grmáx})$ e coeficientes de Land (C) obtidos via TC dos experimentos bifásicos - Coquina (A).

Na Figura 141 são apresentados dois gráficos em que as saturações residuais e iniciais máximas medidas são utilizadas para calcular os coeficientes de Land. A curva tracejada azul refere-se ao modelo de Land do experimento 3 (scN₂, 700 psi, 22°C), conectando a origem ao ponto medido da última TC da embebição. A curva tracejada verde refere-se ao modelo de Land do experimento 11 (scCO₂, 4500 psi, 22°C), conectando a origem à saturação máxima residual de gás $(S_{gr}^{máx})$, também da última TC da embebição. Os demais coeficientes de Land, obtidos dos outros experimentos, apresentam valores intermediários entre o intervalo medido dos experimentos 3 e 11. Diferentes coeficientes de Land, devido as diferentes propriedades rocha/fluido, as quais variam com a pressão e temperatura, revelam que o fenômeno de trapeamento deve ser medido nas condições do reservatório em estudo. O coeficiente de Land medido na literatura, geralmente em condições ambientes, que é o método mais comum, pode levar a equívocos na modelagem de trapeamento e invalidar o posterior estudo de histerese de permeabilidade relativa.



Figura 141. Máxima saturação de gás residual *versus* saturação de gás inicial do experimento 3 (scN₂, 700 psi, 22°C) e 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) - Coquina (A). Os marcadores são dados de saturações máximas residuais via TC e que são dados de entrada nos modelos de Land.

Na Figura 142 são apresentados os valores terminais das permeabilidades relativas ao gás no processo de drenagem e embebição medidos no experimento 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C). Os valores de saturação inicial de gás e máxima saturação de gás residual foram obtidos através de TC e os cálculos foram realizados nas condições de equilíbrio de cada processo. Os marcadores representam os valores medidos no experimento, enquanto que as curvas tracejadas vermelha e azul são curvas hipotéticas do processo de drenagem e embebição respectivamente. O intuito é melhor visualizar a histerese de permeabilidade relativa ao gás em função da saturação de gás. Observa-se que a máxima saturação de gás durante a drenagem é 57,60%, enquanto a máxima saturação residual de CO₂ ($S_{armáx}$) é 16,10%.



Figura 142. Permeabilidade relativa ao gás nos pontos terminais de drenagem e embebição do experimento bifásico 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) - Coquina (A).

Na Figura 143 são apresentados os valores dos coeficientes de Land locais dos experimentos 3 (scN₂, 700 psi, 22°C), 10 (lCO₂, 4500 psi, 22°C) e 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C). De acordo com o modelo de Land, nota-se que quanto maior o coeficiente, menor a saturação residual da fase não molhante (gás).



Figura 143. Coeficiente de Land local obtidos via TC dos experimentos 3 (scN₂, 700 psi, 22°C), 10 (lCO₂, 4500 psi, 22°C) e 11 (scCO₂, 4500 psi, 65°C) - Coquina (A).

Como não foram observadas alterações nas frentes de avanço e insignificante presença de sólidos no efluente líquido dos testes com N₂, confirmamos que o trapeamento de nitrogênio aumenta com o aumento de pressão e temperatura, sem que haja alteração da rocha por interações geoquímicas, e sim através de alterações das propriedades da rocha e dos fluidos (densidade, viscosidade, tensão interfacial) em elevadas condições de pressão e temperatura. Nos experimentos com CO₂, nota-se também uma tendência de aumento da saturação de CO₂ aprisionada em meio poroso com o aumento da pressão e da temperatura. Nota-se ainda menor oscilação da distribuição de saturação de CO₂ medida através de TC comparado aos experimentos em que nitrogênio foi utilizado. Caso haja uma dissolução de forma espalhada na superfície do poro e uma tendência para que a precipitação ocorra sobre a garganta dos poros em vez de se depositar nas paredes dos poros maiores, pode haver uma alteração e provavelmente um crescimento da razão poro-garganta. Havendo o aumento dessa razão, a heterogeneidade do sistema aumenta ainda mais e consequentemente essa região pode ter maior volume disponível no poro aumentado e menor colar da fase molhante (água) na garganta de poro, aprisionando o CO_2 por snap-off. Assim, após o processo de dissolução e precipitação, a capacidade de aprisionamento de CO₂ pode ser alterada. Neste caso, a resolução do tomógrafo (0,1 mm) é capaz de fornecer razoável qualidade na visualização de macroporos, onde parece plausível o evento de dissolução homogênea (Figura 137f).

5.8 Escoamento Trifásico WAG – Coquina (B)

O teste trifásico, realizado em condições ambiente e em regime permanente, utiliza nitrogênio, solução salina – água destilada desaerada e Iodeto de Sódio - e óleo sintético na investigação de histerese trifásica em rocha carbonática. Com essa combinação de fluidos, o efeito geoquímico da dissolução da rocha é isolado do efeito de histerese.

Assim, nas seções seguintes, será apresentada uma análise da medida de porosidade da amostra utilizando dados de TC em dois níveis de energia, a caracterização das distribuições de saturações dos três fluidos utilizando TC; a caracterização da histerese de k_{rg} no escoamento trifásico; a caracterização da k_{rw} no escoamento trifásico; uma comparação entre as k_{rg} obtidas nos ensaios bifásicos e a k_{rg} obtida no teste trifásico. Finalmente, uma comparação entre o trapeamento de gás predito pelo modelo de Land (1968), utilizando o ponto terminal de máxima saturação de gás trapeada em condições de reservatório (scCO₂, 4500 psi, 65°C) – coquina (A), e o trapeamento de gás medido em cada ciclo de injeção do experimento WAG – coquina (B).

5.8.1 Porosidade via Tomografia Computadorizada – Coquina (B)

A porosidade média de cada seção ao longo da amostra é apresentada na Figura 144, na qual se observa a heterogeneidade do meio poroso, principalmente nas seções 67, 72 e 89.



Figura 144. Porosidade média por seção da coquina (B) medida por TC (130 KeV e 80 KeV).

O valor médio é de 15,48% e a variação de porosidade oscila entre a mínima de 13,1% e a máxima de 17,2%. A primeira seção foi eliminada das análises e foram utilizados dois níveis de energia (130 KeV e 80 KeV) para obter a porosidade via tomografia computadorizada.

5.8.2 Caracterização das Saturações do Teste Trifásico – Coquina (B)

As Figuras 145(a, b, c e d) mostram a distribuição de saturação média dos três fluidos em cada seção transversal da amostra durante os dois ciclos completos de injeção. A Figura 145a mostra a distribuição dos fluidos no último ponto de equilíbrio da primeira injeção de gás (G1) do teste trifásico. A Figura 145b mostra a distribuição dos fluidos no último ponto de equilíbrio da primeira injeção de água (W1). A Figura 145c mostra a distribuição dos fluidos no último ponto de equilíbrio da segunda injeção de gás (G2). A Figura 145d mostra a distribuição dos fluidos no último ponto de equilíbrio da segunda injeção de gás (G2).

A reta tracejada em cada figura representa o balanço de materiais (água, óleo ou gás) do fluido que apresenta maior erro entre o balanço de massa e respectivo perfil de saturação, mostrados na mesma cor. O perfil de saturação tracejado na cor preta representa o erro calculado entre o balanço de materiais (reta tracejada) e o respectivo perfil de saturação do fluido. Observase que nas Figuras (145b, 145c e 145d) o erro é atribuído aos perfis de saturação de água. Provavelmente tal erro pode ser associado à pobre diferenciação das atenuações das fases ao utilizar o nível de 80 KeV. Assim, a escolha do modelo e dos parâmetros de histerese medidos poderiam ser validados pela simulação dos experimentos através de adequado ajuste de histórico do processo WAG investigado.





Figura 145. Saturações de água, gás e óleo do experimento WAG obtidas via TC ao final da injeção de G1(a), W1(b), G2(c) e W2(d) - Coquina (B).

A Tabela 21 apresenta as saturações médias obtidas através do balanço volumétrico do teste trifásico. As saturações foram obtidas ao final de cada injeção (G1, W1, G2, W2, G3) para diminuir as incertezas quanto aos volumes produzidos de cada fase. A saturação de gás de cada ciclo de injeção foi obtida através da diferença entre os volumes $(S_g = 1 - S_w - S_o)$.

Amostro	Drocasso	Vazão máxima (0,25 ml/min)				ração iı	nicial	Saturação final		
Amosua	riocesso	Increi	mento (0,05 ml	l/min)		(%)		(%)		
	WAG Óleo		Gás	Salmoura	S_w	S_o	S_g	S_w	S_o	S_g
	G1	$[0,25 \rightarrow 0,0]$ [$[0{,}0{\rightarrow}0{,}25]$	-	15,44	84,56	-	13,88	43,84	42,28
Coquina	W1	-	$[0,\!25\rightarrow0,\!0]$	$[0{,}0{\rightarrow}0{,}25]$	13,88	43,84	42,28	53,02	25,33	21,65
(B)	G2	-	$[0{,}0{\rightarrow}0{,}25]$	$[0,\!25\rightarrow0,\!0]$	53,02	25,33	21,65	21,71	21,62	56,67
	W2	-	$[0,\!25\rightarrow0,\!0]$	$[0{,}0{\rightarrow}0{,}25]$	21,71	21,62	56,67	59,28	6,81	33,91
	G3	-	$[0,\!0\rightarrow0,\!25]$	$[0,\!25\rightarrow0,\!0]$	59,28	6,81	33,91	29,32	5,48	65,20

Tabela 21. Saturações de água, gás e óleo via BM do experimento WAG - Coquina (B).

Como apresentado nos resultados acima, a injeção de água após a injeção de gás no decorrer dos ciclos promove o aumento do trapeamento de gás em escoamento trifásico. Neste caso, os benefícios da injeção de água com os da injeção de gás, visto que a água reduz a permeabilidade ao gás e diminui a mobilidade do mesmo, possivelmente aumenta a eficiência de varrido e o fator de recuperação, chegando a 79,1% no experimento WAG. Entretanto, não houve a preocupação com o dimensionamento dos tamanhos dos bancos de gás e água. Em reservatórios heterogêneos, a alta mobilidade do gás tende a diminuir a eficiência de varrido, tornando a injeção de água atrativa no controle da instabilidade dos fluidos.

5.8.3 Permeabilidade Relativa ao Gás no Processo WAG – Coquina (B)

O efeito de histerese da fase não molhante é muito importante, como pode ser observado na Figura 146. Na Figura citada são apresentadas as curvas experimentais de k_{rg} dos dois ciclos WAG e da terceira drenagem, e as curvas de k_{rg} de G2 e G3 ajustadas segundo o modelo de Larsen e Skauge (1998). Durante as duas primeiras injeções G1 e W1, um ciclo clássico de histerese é observado com um aumento de k_{rg} durante a drenagem e uma acentuada queda durante a embebição. Durante o segundo ciclo de injeção (G2 e W2), assim como em G3, não houve a reversibilidade das curvas de permeabilidades relativas ao gás, configurado um processo de histerese cíclica. Similar ao modelo de Larsen, a curva de k_{rg} toca o plano (S_w, S_g) ao final da primeira e da segunda embebição (W1 e W2) quando é atingida a primeira e a segunda saturação de gás residual [$S_{gr}(W1)$ e $S_{gr}(W2)$] respectivamente. A curva experimental de k_{rg} (G3) é apresentada com círculos vermelhos, enquanto a curva experimental de k_{rg} (G3) é apresentada com círculos na cor laranja. Observa-se que a k_{rg} do segundo e terceiro ciclo segue a mesma tendência do primeiro, com um aumento associado à drenagem e uma diminuição durante o processo de embebição.



Figura 146. Permeabilidade relativa ao gás medida e calculada com o modelo de Larsen e Skauge (1998) do experimento WAG - Coquina (B).
Nota-se que para uma mesma saturação de gás, a k_{rg} é menor durante a embebição, diminuindo a mobilidade do gás. Este comportamento também é observado por Larsen e Skauge (1998), Egermann *et al.*, (2000) e Element *et al.*, (2003). Assim, quaisquer que sejam as saturações iniciais, o efeito de histerese e a redução da permeabilidade relativa ao gás em escoamento trifásico na coquina (B) são sensíveis à natureza do deslocamento, dependendo assim do histórico de saturações, do impacto da água móvel e do trapeamento de gás no decorrer dos ciclos. Possivelmente há um aumento da permeabilidade ao óleo e de sua eficiência de deslocamento, com o aumento do trapeamento de gás, no processo WAG. Esses efeitos indicam que o fenômeno de histerese de permeabilidade relativa e incertezas associadas devem ser incorporados na simulação de reservatórios carbonáticos.

5.8.4 Permeabilidade Relativa à Água no Processo WAG – Coquina (B)

A Figura 147 apresenta a histerese das curvas de permeabilidade relativa à água durante a injeção de água em diferentes ciclos (W1, W2) do experimento trifásico WAG - coquina (B).

Conclui-se que a saturação de água remanescente no reservatório é maior que a saturação inicial, ou seja, o gás não consegue deslocar toda a água que é colocada na amostra na época da injeção. Observa-se a redução da K_{rw} na presença do gás trapeado no decorrer dos ciclos para uma mesmo saturação de água. Durante a primeira injeção de gás (G1) houve a produção de óleo juntamente com pequena produção de água, considerada dentro do erro experimental. A medida desse volume é dificultada devido a difícil visualização na proveta de produção, apesar de graduada. Essa água pode ser proveniente da linda de produção e a alteração de S_{wi} não foi considerada para nas análises seguintes.

Ao final da primeira injeção de água (W1), a saturação corresponde a 51,46% e ao final de W2 a saturação é de 57,72% seguindo de redução da k_{rw} . Os resultados demonstram que a k_{rw} trifásica é dependente das saturações de óleo e gás.



Figura 147. Curvas de permeabilidade relativa à água em diferentes ciclos (W1, W2) de injeção do experimento WAG - Coquina (B).

5.8.5 Permeabilidade Relativa ao Gás em Escoamento Bifásico e Trifásico

A Figura 148 apresenta uma comparação entre as permeabilidades relativas ao gás dos experimentos bifásicos (3, 4, 5, 9, 10 e 11) da coquina (A) e da primeira injeção de gás do experimento trifásico da coquina (B) em função da saturação de gás. A k_{rgo} trifásica é obtida da injeção de gás na coquina (B) saturada com óleo na condição de água conata (S_{wi}), e a k_{rg} bifásica é determinada na injeção de gás na coquina (A) completamente saturada com salmoura até a saturação máxima de gás ($S_{gi}^{máx}$), representando a $k_{rg}@S_{wi}$.

Para os experimentos bifásicos, os pontos terminais de permeabilidade relativa mostraram aumentos significativos em valor, com o aumento na pressão aplicada, o que apoia a tendência observada com as curvas de permeabilidade relativa utilizando a técnica JBN. A permeabilidade absoluta do meio, medida antes de cada experimento, a relação de viscosidade e densidade gáságua em cada condição de pressão e temperatura e o diferencial de pressão aplicado, todos estes parâmetros contribuem para diferenças significativas nos pontos terminais das curvas de permeabilidade relativa. Consequentemente, os pontos terminais das curvas de permeabilidade relativa à água no processo de embebição ($k_{rw}@S_{gr}$) apresentam valores distintos de acordo com as variações de pressão e temperatura de cada ensaio. Os experimentos acima mencionados apresentam resultados com significativa discrepância entre as permeabilidades relativas dos ensaios bifásicos e o trifásico. No processo de injeção de gás em um sistema trifásico, o gás desloca óleo e água, e observa-se uma saturação máxima atingida de aproximadamente 45%. Pode-se observar que a diferença entre a k_{rg} bifásica e trifásica é maior para altos valores de saturação de gás, pois o gás tem acesso aos poros menores depois de varrer a água desses poros. Em concordância com os resultados apresentados por Shahverdi (2012), os resultados demonstram que a k_{rg} trifásica é fortemente dependente das saturações de óleo e água.



Figura 148. Permeabilidade relativa ao gás dos experimentos bifásicos (3, 4, 5, 9, 10 e 11) - Coquina (A) e a k_{rg} na primeira injeção de gás (G1) do experimento WAG - Coquina (B).

5.8.6 Trapeamento de Gás em Escoamento Bifásico e Trifásico

Os resultados apresentados sobre o trapeamento bifásico envolvendo onze experimentos revelam a dependência do coeficiente de Land sobre as diversas propriedades dos fluidos e da rocha em diferentes condições de pressão e temperatura. Como mencionado anteriormente, a modelagem de histerese de permeabilidade relativa inicia-se com estudos experimentais para predizer o trapeamento de gás, de modo a ser inserido em modelos de histerese de permeabilidade relativa no processo de embebição. Nos ensaios bifásicos, foi apresentado que a saturação de gás trapeada depende não somente da saturação inicial de gás, mas também da geometria porosa, da variação da viscosidade e densidade do gás, da tensão interfacial entre os fluidos em diferentes condições de pressão e temperatura. A Figura 149 apresenta a saturação de

gás trapeada em função da saturação inicial de gás para o experimento bifásico 3 e 11 realizado na coquina (A) e o experimento trifásico realizado na coquina (B). Apesar de realizados em condições experimentais diferentes, o gráfico mostra que o modelo de Land ajustado através da máxima saturação residual de gás medida em cada experimento bifásico, não consegue predizer a saturação de gás residual ao final da primeira injeção de água (W1) e da segunda injeção de água (W2) do experimento WAG. Consequentemente, diferentes saturações residuais (trapeadas) de gás podem afetar os pontos terminais das curvas de permeabilidades relativas, proporcionando erros na previsão de comportamento na simulação numérica de reservatórios. Como pode ser observado, há o aumento do aprisionamento da fase não molhante (gás) entre a primeira e a segunda embebição no escoamento trifásico, juntamente com a redução da sua permeabilidade à medida que os ciclos de injeção de gás e água são repetidos (Figura 146). Com o aumento da saturação residual de gás, o coeficiente de trapeamento de Land transformado (C^{trans}), utilizado no modelo de histerese trifásico de Larsen & Skauge (1998), diminui durante os processos de embebições e, como consequência, obtém-se uma melhor eficiência de varrido e maior recuperação de óleo.



Figura 149. Trapeamento de gás em escoamento bifásico e trifásico. As curvas tracejadas representam o modelo de Land ajustado com os dados dos experimentos bifásicos 3 e 11 - Coquina (A). Os marcadores azul e vermelho representam a saturação de gás trapeada em W1 e W2 do experimento WAG - Coquina (B).

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões deste trabalho e as principais recomendações para trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho foram:

- ✓ O uso de Tomografia Computadorizada (TC), juntamente com os aparatos experimentais (A) e (B), construídos e montados no Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (CEPETRO-LMMR), auxilia na realização de ensaios de deslocamento em meio poroso para caracterização de experimentos de injeção WAG.
- ✓ A capacidade de trapeamento capilar de gás em rochas carbonáticas se mostrou dependente das propriedades da rocha e dos fluidos como saturação inicial da fase não molhante (gás), viscosidade, densidade e tensão interfacial. A TC provou ser importante para a obtenção de distribuição local e global do coeficiente de trapeamento de Land em diferentes condições experimentais. Os coeficientes medidos na coquina (A) apresentam variação global e local de acordo em diferentes condições de pressão e temperatura. Os resultados indicam que este importante parâmetro petrofísico deve ser medido em rochas e fluidos, em condições de pressão e de temperatura de reservatório, do campo em estudo para uma coerente determinação da máxima saturação de gás residual (*S*_{grmáx}). O coeficiente de trapeamento de Land é crucial em muitos modelos de histerese de permeabilidade relativa. A inobservância desse aspecto pode levar à equívoca modelagem do trapeamento de gás e, consequentemente, dos efeitos de histerese dos processos WAG e de estocagem de CO₂ em rochas carbonáticas.
- ✓ Nos experimentos de trapeamento bifásico na coquina (A), a máxima saturação de gás e a máxima saturação residual de gás, obtidas a partir de TC, são valores calculados por seções transversais (76 seções de 1 cm de largura). Desta forma, os valores das saturações levam em conta a distribuição local de fluidos, que são delimitadas em regiões estreitas, sendo menos influenciadas pela heterogeneidade global da rocha. Por outro lado, os valores obtidos pelo balanço de materiais avaliam a máxima saturação

residual global. Embora a diferença entre os valores obtidos pelos dois métodos seja pequena, os resultados obtidos por TC contêm muito mais informações sobre a rocha, suas heterogeneidades locais e as distribuições dos fluidos durante o processo de deslocamento.

- Nos experimentos em que utilizaram uma manta de aquecimento na célula de teste para simular a temperatura de reservatório foram observadas irrelevantes diferenças de atenuações nas tomografias, comparadas aos ensaios realizados na mesma pressão e em temperatura ambiente.
- ✓ Reações entre CO₂ e a rocha carbonática foram evidentes e causaram variações nas propriedades petrofísicas da coquina (A). Efeitos de dissolução heterogênea foram observados próximos da região de injeção, enquanto que efeitos de dissolução homogênea foram encontrados distantes da região de injeção. Essas reações modificam as estruturas dos poros e podem alterar a capacidade de trapeamento de CO₂ em condições específicas. Assim, o evento pode promover o aumento da razão entre os raios de poros e raios de gargantas de poros, favorecendo o trapeamento por fase descontínua.
- ✓ Observou-se que o processo WAG do experimento trifásico na coquina (B), é dependente das características de irreversibilidade dos ciclos de saturação, da potencial redução da saturação de óleo residual devido ao trapeamento de gás por água, da redução das permeabilidades relativas ao gás e à água e da variação do trapeamento de gás ao longo dos ciclos de saturação.
- Foi determinado de forma bem sucedida o parâmetro (α) de histerese do modelo de Larsen e Skauge.
- ✓ O modelo de Larsen e Skauge se mostrou consistente para reproduzir, com os parâmetros determinados até a segunda drenagem, os dados obtidos para a permeabilidade relativa ao gás da terceira drenagem, incluindo os efeitos da histerese.
- O expoente (α) de redução da permeabilidade relativa ao gás do modelo de Larsen e Skauge calculado através dos dados medidos experimentalmente foi satisfatório e seu valor está consistente com o reportado na literatura. A permeabilidade relativa ao gás, medida na primeira drenagem, pode ser ajustada aos dados medidos da segunda e

terceira drenagem, caracterizando o efeito de redução da k_{rg} nas subsequentes drenagens. A metodologia mostrou-se eficaz quando o ponto terminal da k_{rg}^{imb} do ciclo anterior for nulo, ou seja, quando o ponto terminal da k_{rg} na curva de embebição do ciclo anterior for obtido na condição de máxima saturação de gás residual.

- ✓ A máxima saturação de gás residual, obtido do modelo de trapeamento de Land, não apresenta ajuste satisfatório aos valores de saturação residual de gás dos diferentes ciclos de injeção WAG realizado na coquina (B). Esse erro pode afetar as curvas de permeabilidades relativas e promover inconsistência na modelagem da simulação de reservatórios.
- ✓ O conhecimento da mineralogia da rocha, do raio de poro e raio de garganta de poro, conectividade dos poros e a preferência de molhabilidade podem ser importantes na concepção de novos modelos de trapeamento e consequentemente nos efeitos de histerese de permeabilidade relativa bifásica e trifásica em rochas carbonáticas.
- ✓ Os experimentos em amostras (A e B) de afloramento proporcionam uma compreensão inicial da capacidade de trapeamento de gás e dos efeitos de histerese em rochas carbonáticas. Um número maior de ensaios, em diferentes rochas, pode trazer maior representatividade dos resultados. Durante o desenvolvimento do campo, as metodologias desenvolvidas neste trabalho podem ser aplicadas e melhoradas ao longo do tempo. Assim, seriam melhores caracterizados e monitorados a capacidade de trapeamento de CO₂ e os efeitos de histerese de permeabilidade relativa ao gás e à água, em processos WAG e de estocagem de CO₂ nos reservatórios do pré-sal.

6.2 RECOMENDAÇÕES

As recomendações para trabalhos futuros relacioanados ao tema exposto são, sem ordem de preferência:

Desenvolver uma metodologia para realizar o devido ajuste de histórico experimental dos ensaios bifásicos de trapeamento de gás - coquina (A) e do ensaio WAG - coquina (B). Utilizar os dados de produção, diferencial de pressão e de saturações obtidas via TC dos experimentos através de simulação numérica para validar a metodologia e os parâmetros de histerese medidos neste trabalho.

- Proceder a uma análise microscópica detalhada do meio poroso antes e depois de ensaios com dióxido de carbono através de microtomografia computadorizada para se avaliar a alteração da estrutura porosa e os efeitos dessa alteração na saturação de gás trapeada e nos outros parâmetros de histerese.
- ✓ Utilizar os diferentes coeficientes de trapeamento de Land, obtidos na coquina (A), em simulações de reservatórios para se avaliar a sensibilidade dos parâmetros no fator recuperação de óleo. Dentre os coeficientes, utilizar principalmente a máxima saturação de gás residual ($S_{gr}^{máx} = 16,1 \%$), obtida no experimento 11 em condições próximas às de campo (scCO₂, 4500 psi, 65°C), como parâmetro de entrada no modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge (1998).
- ✓ Utilizar o expoente (α = 0,2329) de redução da permeabilidade relativa ao gás, obtido no ensaio WAG coquina (B), no modelo de histerese trifásica de Larsen e Skauge (1998). Avaliar o fator recuperação de óleo, o aumento de trapeamento da fase não molhante (gás) e a redução da permeabilidade relativa à medida que os ciclos de injeção de gás e água são repetidos.
- ✓ Realizar testes de deslocamento trifásico em diferentes condições de pressão e temperatura, com CO₂ e salmoura carbonatada e em rochas de reservatório do campo em estudo. Seguir e melhorar a metodologia proposta neste trabalho, para realização de ensaios em rocha envelhecida para avaliar o efeito da molhabilidade nos parâmetros de histerese.
- Proceder a uma investigação geoquímica dos processos de dissolução e precipitação para avaliar as alterações das propriedades petrofísicas da rocha.
- Melhorar o sistema de aquecimento dos cilindros e das linhas de injeção na célula de testes, de modo a evitar que as válvulas fiquem desprovidas de aquecimento. Monitorar a temperatura através de um sistema adequado de aquisição de dados.
- Proceder a uma investigação aprofundada sobre a calibragem adequada e o uso de filtros no processamento das imagens geradas com 80 KeV para melhor caracterizar as distribuições de saturações dos fluidos em escoamento trifásico.

REFERÊNCIAS

Agarwal, R. G., (1967): "Unsteady-state performance of water-drive gas reservoirs", PhD Thesis, Texas A&M University.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, (2012): Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Aissaoui, A., (1983): "Etude théorique et expérimentale de l'hystérésis des pressions capillaries et des perméabilitiés relatives en vue du stockage souterrain de gaz", PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.

Akbarabadi, M. and Piri, M., (2013): "Relative permeability hysteresis and capillary trapping characteristics of supercritical CO₂/brine systems: An experimental study at reservoir conditions", Advances in Water Resources 52, p. 190–206.

Al Mansoori, S. K., Iglauer S., Pentland C. H., Bijeljic B., and Blunt M. J., (2009): "**Measurements of non-wetting phase trapping applied to carbon dioxide storage**", Energy Procedia 1(1): 3173-80.

Almeida, A. S., Lima S. T. C, Rocha P. S. M. V., Andrade A. M. T, Branco C. C. M. and Pinto A. C. C., (2010): "CCGS opportunities in the Santos basin pre-salt development", SPE 126566 presented at SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Rio de Janeiro, Brazil, 12-14 April.

Anderson, W. G., (1986): "Wettability Literature Survey - Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability", Journal of Petroleum Technology 38, p. 1125–1144.

Archie, Gustave E., (1952): "Classification of Carbonate Reservoir Rocks and Petrophysical Considerations". AAPG Bulletin, p. 278-289.

Aronofsky, J. S., (1952): "Mobility Ratio - Its Influence on Flood Patterns during Water Encroachment", SPE 132-G, Petroleum Transaction, AIME, Vol. 195.

Azambuja Filho, N.C., Arienti, L.M., Cruz, F.E.G., (1998): "Guidebook to the Rift-Drift Sergipe-Alagoas Passive Margin Basin, Brazil". AAPG International Conference & Exibition, Rio de Janeiro, pp. 1-113.

Bacci, G., Korre, A. and Durucan, S. (2010): "An experimental and numerical investigation in to the impact of dissolution/precipitation mechanisms on CO₂ injectivity in the wellbore and far field regions", Int. J. Greenhouse Gas Control.

Bachu, S., W. D. Gunter, and E. H. Perkins, (1994): "Aquifer disposal of CO₂ – hydrodynamic and mineral trapping", Energy Conversion and Management. 35 (4): p. 269-279.

Bennion D. B., Thomas F. B., and Bietz R. F., (1996): "Hysteretic relative permeability effects and reservoir conformance - an overview", Technical report, Hycal Energy Research Laboratories.

Bennion D. B. and Bachu S., (2008): "Drainage and Imbibition Relative Permeability Relationships for Supercritical CO₂/Brine and H₂S/Brine Systems in Intergranular Sandstone, Carbonate, Shale, and Anhydrite Rocks", SPE Reservoir Evaluation & Engineering, vol. 11, no. 3, pp. 487-496.

Benson, S.M., (2006): "Monitoring Carbon Dioxide Sequestration in Deep Geological Formations for Inventory Verification and Carbon Credits", SPE 102833, proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, U.S.A.,24-27 September.

Burne, R. V., Moore, L. S., "Microbialites: organosedimentary deposits of benthic Microbial communities". Palaios, Tulsa, OK, v. 2, n. 3, p. 241-254, Jun. 1987.

Caubit, C., H. Bertin, and G. Hamon, (2004): "Three-Phase Flow in Porous Media: "Wettability Effect on Residual Saturations during Gravity Drainage and Tertiary Waterflood", SPE 90099, proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, 26-29 September.

Caudle, B. H. and Dyes, A. B., (1958): "Improving Miscible Displacement by Gas-Water Injection", Transactions, AIME, Volume 213, 281-283.

Carlson, F. M., (1981): "Simulation of Relative Permeability Hysteresis to the Nonwetting **Phase**", SPE 10157 presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas.

Chalbaud, C. and Egermann P., (2006): "Interfacial Tension Data and Correlations of Brine/CO₂ Systems under Reservoir Conditions", SPE 102918, proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, U.S.A., 24-27 September.

Chalbaud C., Robin M., Lombard J., Martin F., Egermann P., and Bertin H., (2009): "Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage", Advances in Water Resources, vol. 32, no. 1, pp. 98-109.

Charles R. Smith, G. W. Tracy, R. Lance Farrar. 1999 "**Applied Reservoir Engineering**" (Oil & Gas Consultants International).

Chierici G.L., Ciucci G.M., Long G., (1963): "Experimental research on gas saturation behind the water front in gas reservoirs subjected to water drive", World Petroleum Congress, sec II-17, PD6, pp 483-498.

Chiquet P., Broseta D., and Thibeau S., (2007): "Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide", Geofluids, vol. 7, no. 2, pp. 112-122.

Choquette, P. W., Pray, L. C., (1970): "Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates". AAPG Buletiin 54, 207-250.

Christensen, J. R., Stenby, E. H., and Skauge, A., (2001): "**Review of WAG Field Experience**", SPE Reservoir Evaluation & Engineering, Volume 4, Number 2, pp. 97-106.

Craft, B. C. e Hawkins, M. Revised by Terry, R.E. 1990 "Applied Petroleum Reservoir Engineering" Second Edition (Prentice Hall).

Craig, F. F. Jr.: **The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding**, Monograph series, SPE, Richardson, TX, 1971.

Crowell, D. C., Dean G. W, e Loomis A. G., (1966): "Efficiency of gas displacement from a water-drive reservoir", US Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC.

Dake, L. P.: Fundamentals of Reservoir Engineering, Elsevier, 1978.

Dal'Bó P. F. F. **Análise de carbonatos**. Relatório de atividades desenvolvidas, CEPETRO/State University of Campinas, 2012. Convênio da Rede Temática em Capacitação e Tecnologia em Carbonatos (PETROBRAS).

Darcy, H.: "Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon", Dalmont, Paris, 1856.

Dardaganian, S. G.: "**The displacement of gas by oil in the presence of connate water**", MS Thesis, Petroleum Engineering, Texas A&M University, 1957.

Ding, M. and Kantzas, A., (2004): "Estimation of Residual Gas Saturation from Different Reservoirs", SPE 2004-061 presented at the Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta.

Dixit, A. B. et al., (1999): "Pore-Scale Modeling of Wettability Effects and Their Influence on Oil Recovery" SPE 54454, SPE Reservoir Eval. & Eng., 25-36.

Dong, H., M. Touati, and M. Blunt, (2007): "**Pore Network Modelling: Analysis of Pore Size Distribution of Arabian Core Samples**", SPE 105156, proceedings of the 15th SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, Bahrain International Exhibition Centre, Kingdom of Bahrain.

Dong, M. e Dullien, F.A. (1997): "A new model for immiscible displacement in porous media". Transport in Porous Media 27, 185-204.

Duan, Z. and Sun, R., (2003): "An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar", Chemical Geology, 193, 257-271.

Duan, Z., Sun, R., Zhu, C., Chou, I. M., (2006): "An improved model for the calculation of CO_2 solubilities in aqueous solutions containing : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻", Marine Chemistry, 98, 131-139.

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

Egermann, P., Vizika, O., Dallet, L., Requin, C., and Sonier, F.: 2000, "**Hysteresis in Three-Phase Flow: Experiments, Modeling and Reservoir Simulations**", proceedings of the IEA Workshop and Symposium on EOR, Edinburgh.

Element D. J., J. Masters H. K., Sargent N. C., and Jayasekera A. J., (2003): "Assessment of three-phase relative permeability models using laboratory hysteresis data", proceedings of the SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, Kuala Lumpur, Malaysia, 20-21 October.

Ennis-King, J. and L. Paterson, (2005): "Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations", *SPEJ*. 10 (3): p. 349-356.

Filler, A., G., (2009): "The History, Development and Impact of Computed Imaging in Neurological Diagnosis and Neurosurgery: CT, MRI and DTI", Department of Neurosurgery, Institute for Nerve Medicine Santa Monica, California.

Folk, R.L., (1959): **Practical petrographic classification of limestones**. AAPG Bulletin 43, 1-38.

Formigli F., J. M., (2008): "Santos Basin Pre-Salt Cluster: How to Make Production Development Technical and Economically Feasible" Rio Oil and Gas Conference. Rio de Janeiro.

Formigli F., J. M., Pinto, A. C. C. and Almeida, A. S., (2009): "Santos Basin's Pré-Salt Reservoirs Development - The Way Ahead", paper OTC-19886 presented at Offshore Technology Conference, Houston, Texas, 4-7 May.

Fredd, C. N., Fogler, H. S., (1998): "The Kinetics of Calcite Dissolution in Acetic Acid Solutions". Chemical Engineering Science 53 (22), 3863-3874.

Fredd, C. N., and Fogler, H. S., (1998): "Alternative Stimulation Fluids and Their Impact on Carbonate Acidizing". *SPEJ*, (03): p. 34-41.

Frick, Thomas C. 1962: Petroleum Production Handbook, Vol. II (Society of Petroleum Engineers).

Geffen, T. M., W. Owens, D. R. Parish, e R.A. Morse, (1951): "Experimental investigation of factors affecting laboratory relative permeability measurements". Trans. AIME. 192: p. 99.

Geffen, T. M., D. R. Parish, G. W. Haynes, and R. A. Morse, (1952): "Efficiency of gas displacement from porous media by liquid flooding". Trans. AIME 195: p. 29-38.

Gennes, P. G., Brochard-Wyart F., and Quere D., (2004): "Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves", Springer, New York.

Gharbi, O., Bijeljic, B., e Blunt, M., (2013): "Changes in Pore Structure and Connectivity Induced by CO₂ Injection in Carbonates: a Combined Pore-Scale Approach", Energy Procedia 00 (2013).

Golfier, F., Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., and Quintard, M., (2002): "On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium". J. Fluid Mech. 457, 213 - 254.

Gomes, P.O., Kilsdonk, B., Minken, J., Grow, T., Barragan, R. "The Outer high oh the Santos Basin, Southern São Paulo Plateau, Brazil: pre-salt exploration outbreak, peleogeographic setting and evolution of the Syn-Rift structures". In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, Oct. 26-29, 2008, Cape Town, South Africa.

Gomes, José Adilson Tenório, **Visualização do Desenvolvimento Imiscível e Instável em Meio Poroso Consolidado**, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 235p. Tese (Doutorado).

Green, D. W.; Willhite, G. P.: Enhanced Oil Recovery. SPE Textbook Series Vol. 6. 1998.

Gunter, W. D. and E. H. Perkins, (1993): "Aquifer disposal of CO₂ rich gases: reaction design for added capacity", Energy Conversion and Management. 34 (9-11): p. 941-948.

Gunter, W. D., B. Wiwchar, and E. H. Perkins, (1997): "Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling", Mineralogy and Petrology. 59 (1-2): p. 121-140.

Hamon, G., Suzanne, K., Billiotte, J., (2001): "Field-Wide Variations of Trapped Gas saturation in Heterogeneous Sandstone Reservoirs", SPE 71524 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana.

Hesse, M. A., F. M. Orr, and H. A. Tchelepi, (2008): "Gravity currents with residual trapping", Journal of Fluid Mechanics. 611: p. 35-60.

Holmgren, C. R. e Morse R. A., (1951): "Effect of free gas saturation on oil recovery by water flooding", Petrol. Trans. AIME, 192:135-140.

Holtz, M.H., Nance, P.K. e Finley, R.J.: "**Reduction of Greenhouse Gas Emissions through CO₂ EOR in Texas**", Environmental Geosciences, 2001, Vol. **8**, N°3, p.187-199.

Holtz M. H., (2005): "**Reservoir characterization applying residual gas saturation modeling, example from the Starfak T1 reservoir**", Middle Miocene Gulf of Mexico, Master of Science, the University of Texas at Austin.

Holloway, S. and D. Savage, (1993): "**The Potential for Aquifer Disposal of Carbon dioxide** in the UK", Energy Conversion and Management, 34 p. 925-932.

Hustad, C.W. e Austell, J. M.: "Mechanisms and incentives to promote the use and storage of CO₂ in the North Sea", Memo, CO₂ Norway, Kongsberg, 2003.

Iglauer S., Wülling W., Pentland C. H., Al Mansoori S., and Blunt M. J., (2009): "**Capillary Trapping Capacity of Rocks and Sandpacks**", in Proceedings of SPE EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, SPE Paper 120960, Amsterdam, The Netherlands.

IPCC, (2001): **Climate Change**, in *UN* Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Third Assessment Report.

IPCC, (2005): Special report on carbon dioxide capture and storage, **Carbon dioxide capture and storage**. Cambridge, UK and New York, NY, USA: Cambridge University Press; p. 195–276.

Jerauld, G. R., (1997): "**Prudhoe Bay Gas/Oil Relative Permeability**", SPE Res. Eng. 66 (1): p. 66-73.

Juanes, R. "Displacement theory and multiscale numerical modeling of three-phase flow in porous media". PhD Dissertation, University of California at Berkeley, March 2003.

Juanes, R., Spiteri, E. J., Orr, F. M., Jr., and Blunt, M. J., 2006, "Impact of Relative Permeability Hysteresis on Geological CO₂ Storage" Water Resour. Res., 42, W12418, DOI: 10.1029/2005WR004806

Kantzas, A., Chatzis I., and Dullien F. A. L., (1988): "Enhanced Recovery by Inert Gas Injection", in proceedings of the SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, SPE 17379, Tulsa, Oklahoma.

Kantzas, A., Ding M., and Lee J., (2001): "**Residual gas saturation revisited**", SPE Res. Eva. & Eng. 4 (6): p. 467-476.

Killough, J. E., (1976): "**Reservoir Simulation with History-Dependent Saturation Functions**", SPE Journal. 16 (1): p. 37-48.

Knackstedt M. A., Dance T., Kumar M., Averdunk H., Paterson L. (2010): "Enumerating permeability, surface areas, and residual capillary trapping of CO₂ in 3D: digital analysis of CO2CRC Otway Project core", SPE 134625. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition Florence, Italy, Society of Petroleum Engineers.

Kleppe, J., P. Delaplace, R. Lenormand, G. Hamon, and E. Chaput, (1997): "**Representation of capillary pressure hysteresis in reservoir simulation**", SPE 38899, proceedings of the SPE Annual Meeting, San Antonio, Texas, 5-8 October: p. 597-604.

Kossack, C. A., (2000): "**Comparison of Reservoir Simulation Hysteresis Options**", SPE 63147, proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA, 1-4 October.

Kralik, J. G., L. J. Manak, G. R. Jerauld, and A. P. Spence, (2000): "Effect of Trapped Gas on Relative Permeability and Residual Oil Saturation in Oil-Wet Sandstone", SPE 62997, proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA, 1-4 October.

Krevor, S. C. M., Pini R, Li B., Benson S. M., (2011): "Capillary heterogeneity trapping of **CO₂ in a sandstone rock at reservoir condition**". Geophys Res Lett; 38:L15401.

Kumar, A., Noh, M., Pope, G. A., Sepehrnoori, K., Bryant, S., e Lake, L.W., (2005): "**Reservoir** Simulation of CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers" *SPE J.*, 10(3), 336 – 348.

Kyte, J. R, Stanclift, R. J Jr., Stephas, S. C. Jr., e Rapoport, L. A., (1956): "Mechanism of waterflooding in the presence of free gas", Petrol. Trans. AIME, 207:215-221.

Laboissière, P., Avansi, G. D., Mello, S. F., Trevisan, O. V., e Schiozer, D. J. "Water Alternating Gas and Waterflooding Performance Evaluation in a Heterogeneous Reservoir", Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

Laboissière, P., Santos, R. G. D., e Trevisan, O. V.: "Carbonate Petrophysical Properties: Computed Tomography (CT) for Experimental WAG Design under Reservoir Conditions", Offshore Technology Conference, OTC-24527-MS, 2013.

Land, C. S., (1968): "The Optimum Gas Saturation for Maximum Oil Recovery from Displacement by Water" SPE 2216.

Land, C. S., (1968): "Calculation of Imbibition Relative Permeability for Two and Three Phase Flow from Rock Properties", SPE 1942.

Land, C. S., (1971): "Comparison of Calculated with Experimental Imbibition Relative Permeability", *SPEJ*, 11(4):419–425, 1971. SPE 3360.

Larsen, J. A. e Skauge, A., (1998): "Methodology for Numerical simulation with Cycledependent Relative Permeabilities", *SPEJ*, 3(2):163–173, 1998. SPE 38456.

Legatski, M. W., Katz, D. L., Tek, M. R., (1964): "**Displacement of Gas from Porous Media by Water**". Paper SPE 899 presented at the 39th fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas.

Lenormand, R., (1990): "Gravity-assisted inert gas injection: micromodel experiments and model based on fractal roughness", The European Oil and Gas Conference, Altavilla Milica, Palermo, Sicily, October 9-12.

Liu, Z., Yuan, D., Dreybrodt, W., (2005): "Comparative study of dissolution rate-determining mechanisms of limestone and dolomite", Environmental Geology 49 (2), 274-279.

Lucia, F.J., 1995. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. AAPG Bulettin 79, 1275-1300.

Luquot, L., Gouze, P., (2009): "Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks". Chemical Geology 265, 148-159.

Ma T. D. e Youngren G. K., "**Performance of Immiscible Water-Alternating-Gas (IWAG) Injection at Kuparuk River Unit**", North Slope, Alaska, proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE Paper 28602, New Orleans, Louisiana, U.S.A., 1994

Machado, C. G., **Histerese nas curvas de permeabilidade relativa trifásica em carbonatos usando tomografia computadorizada de Raios-X**, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013. 132p. Dissertação (Mestrado).

Manrique, E. J., Muci, V. E. e Gurfinkel, M. E., (2007): "EOR Field Experiences in Carbonates Reservoirs in the United States". SPE Res. Eval. & Eng. 10 (6):667-686.

Mao, S. e Duan, Z., (2006): "A thermodynamic model for calculating nitrogen solubility, gas phase composition and density of the N₂-H₂O-NaCl system". In: Fluid Phase Equilibria, 248, Nr. 2, S. 103-114.

Maschio, Célio, **Desenvolvimento de Métodos para Avaliação de Processos de Filtração por meio de Simulação Numérica e Tomografia de Raios-X**, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 171p. Tese (Doutorado).

Mello, S.F. Estudo sobre simulação composicional de reservatórios de petróleo com injeção de CO₂. , Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 200p. Dissertação (Mestrado).

Mello, S. F., Laboissière, P., Schiozer, D. J., Trevisan, O. V.: "Relative Permeability Effects on the Miscible CO₂ WAG Injection Schemes Trough Compositional Simulations of Brazilian Small Scale Water-Wet Synthetic Pre-Salt Reservoir", Offshore Technology Conference, OTC-24483-MS, 2013.

Moulu J-C., Vizika O., Kalaydjian F., Duquerroix J-P., (1997): "A new model for three phase relative permeabilities based on a fractal representation of the porous medium", SPE 38891, Annual Technical Conference and Exhibition, Oct 5-8, San Antonio.

McKay, B. A., (1974): "Laboratory studies of gas displacement from sandstone reservoirs having strong water drive". APEA Journal: p. 189-194.

Moore T. F. and Slobod R. L., (1956): "The effect of viscosity and capillarity on the displacement of oil by water", Producers Monthly, vol. 20, pp. 20-30.

Moss, R. M., Pepin, G. P., Davis, L. A., (1990): "Direct measurement of the constituent porosities in a dual porosity matrix", SCA conference paper number 9003.

Muskat, M., (1937): "**The Flow of Homogeneous Fluids through Porous Media**", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.

Naar J. and Henderson J. H., (1961): "An Imbibition Model - Its Application to Flow Behavior and the Prediction of Oil Recovery", Society of Petroleum Engineers Journal, vol. 1, no. 2, pp. 61-70.

National Institute of Standards and Technology (NIST), Available from: http://webbook.nist.gov/chemistry/. Acessado em janeiro de 2010.

Ngheim, L., Sammon, P., Grabenstetter, J., e Ohkuma, H., (2004): "**Modeling CO₂ Storage in Aquifers with a Fully-Coupled Geochemical EOS Compositional Simulator**", SPE 89474 presented at the SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, U.S.A.

Niu, B., Wei, Y., Shapiro, A., Stenby, E.H., (2010): "In-Situ Phase Identification and Saturation Determination in Carbon Dioxide Flooding of Water Flooding Chalk Using X-Ray Computed Tomography". SPE 129760, 17th SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

Noiriel, C., Luquot, L., Madé, B., Raimbault, L., Gouze, P., Lee, J., 2009: "**Changes in reactive surface area during limestone dissolution: An experimental and modelling study**". Chemical Geology 265, 160-170.

Obi, E. O. I. and M. J. Blunt, (1996): "Streamline-based simulation of carbon dioxide storage in a North Sea aquifer", Water Resources Research. 42.

Oh, S. G., and Slattery J. C., (1979): "Interfacial Tension Required for Significant Displacement of Residual Oil" Soc. Petrol. Eng. J., 19.

Okabe H. and Tsuchiya Y., (2008): "Experimental investigation of residual CO_2 saturation distribution in carbonate rocks", International symposium of the society of the core analysts in Abu Dhabi, 29 October–2 November.

Ozah, R.C., Lakshminarasimhan, S., Pope, G.A., Sepehnoori, K., Bryant, S.L., "Numerical Simulation of Storage of Pure CO₂ and CO₂-H₂S Gas Mixtures in Deep Saline Aquifers", paper SPE 97255 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition Dallas, 2005.

Pegoraro, R. T., **Escoamento Trifásico em Meios Porosos: Permeabilidade Relativa Óleo-Gás-Água.** Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. 98p. Dissertação (Mestrado).

Pentland, C.H., El-Maghraby R., Iglauer S., Blunt M.J., (2011): "Measurements of the capillary trapping of supercritical carbon dioxide in Berea sandstone". Geophys Res. Lett 38.

Perrin J. C., Krause M., Kuo C. W., Milijkovic L., Charoba E., Benson S. M., (2009): "Corescale experimental study of relative permeability properties of CO₂ and brine in reservoir rocks". Energy Proc.; 1: 3515–22.

Pickell J. J., Swanson B. F., e Hickman W. B., (1966): "Application of Air-Mercury and Oil-Air Capillary Pressure Data in the Study of Pore Structure and Fluid Distribution", Society of Petroleum Engineers Journal, vol. 6, no. 1, pp. 55-61.

Piri M., Pre'vost J. H., Fuller R., (2005): "Carbon dioxide sequestration in saline aquifers: evaporation, precipitation and compressibility effects". In: Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration Alexandria, Virginia.

Pizarro, J. O. D. S., & Branco, C. C. M. (2012, January 1). "Challenges in Implementing an EOR Project in the Pre-Salt Province in Deep Offshore Brasil", Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/155665-MS.

Pow, M., Allan V., Mallmes R., e Kantzas A., (1997): "Production of Gas From Tight Naturally-fractured Reservoirs with Active Water", *SPEJ 97-03*, Annual Technical Meeting, Jun 8 - 11, Calgary, Alberta.

Qajar J., Francois N., Arns C. H., (2013): "Microtomographic Characterization of Dissolution-Induced Local Porosity Changes Including Fines Migration in Carbonates Rock", *SPEJ*, 545-562.

Qi, R., T. LaForce, e M.J. Blunt, (2009): "Design of Carbon Dioxide Storage in Aquifers". International Journal of Greenhouse Gas Control. 3 (2): p. 195-205.

Rocha, P.S., Souza, A.O. A.B. e Câmara, R.J.B.: "O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província brasileira", Bahia Análise & Dados, v.11, n.4, p.32, 2002.

Rosa, A. J., Carvalho, R. S., Xavier, J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Interciência, 2006.

Shahverdi, H., Sohrabi, M., Fatemi, M., e Jamiolahmady, M., (2011a): "**Three-phase relative permeability and hysteresis effect during WAG process in mixed wet and low IFT systems**", Journal of Petroleum Science and Engineering, 78(3-4), p. 732-739.

Shahverdi, H., (2012): "Characterization of Three-phase Flow and WAG Injection in Oil Reservoirs", PhD Thesis, Heriot-Watt University.

Shahverdi, H., Sohrabi, M., (2012): "Three-Phase Relative Permeability and Hysteresis Model for Simulation of Water Alternating Gas (WAG) Injection", presented at SPE Improved Oil Recovery Symposium, April, Tulsa, Oklahoma, EUA.

Shahverdi, H., Sohrabi, M., Fatemi, M., Jamiolahmady, M., Irelan, S., Robertson, G., (2011): "Evaluation of Three-Phase Relative Permeability Models for WAG Injection Using Water-Wet and Mixed-Wet Core Flood Experiments", presented at SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, 23-26 May, Vienna, Austria.

Skauge, A. and B. Ottesen, (2002): "A summary of Experimentally Derived Relative Permeability and Residual Saturation on North Sea Reservoir Cores". SCA2002-12, proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts, Monterey, California, USA, 22-25 September.

Skauge, A., (1996): "**Influence of Wettability on Trapped Non-wetting Phase Saturation in Three-phase Flow**", proceedings of the 4th International Symposium on Wettability and its' Effect on Oil Recovery, Montpellier, France, September.

Skauge, A. and Larsen J.A., (1994): "Three-Phase Relative Permeability and Trapped Gas Measurement Related to WAG Processes". SCA-9421.

Sengul, M., (2006): "CO₂ Sequestration - A Safe Transition Technology". SPE 98617, proceedings of the International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Abu Dhabi, UAE, 2-4 April.

Slider, H. C. (1976): "**Practical Petroleum Reservoir Engineering Methods**" (The Petroleum Publishing Company).

Spiteri, E. J., Juanes R. I., Blunt M. J., and Orr F. M. Jr., (2005): "Relative Permeability Hysteresis: Trapping Models and Application to Geological CO₂ Sequestration", SPE 96448, proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 9-12 October.

Spiteri, E. J., Juanes, R. I., Blunt, M. J., and Orr, F. M. Jr., (2008): "A new model of trapping and relative hysteresis for all wettability characteristics", SPEJ, vol. 13, no. 3, pp. 277-288.

Stalkup Jr., F.I. Miscible displacement, Society of Petroleum Engineers of AIME. 1984.

Stone, H. L., (1970): "**Probability Model for Estimating Three-Phase Relative Permeability**". JPT, 20: p. 214-218.

Stone, H. L., (1973): "Estimation of Three-Phase Relative Permeability and Residual Oil Data", JPT, 12 (4).

Suekane T., Nobuso T., Hirai S., Kiyota M., (2008): "Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping". Int J Greenhouse Gas Control; 2(1): 58–64.

Taylor, K. C., Nasr-El-Din, H. A. e Mehta, S., (2006): "Anomalous Acid Reaction Rates in Carbonate Reservoir Rocks". SPE Journal, 488-496.

Torp, T. A. e J. Gale, "Demonstrating Storage of CO₂ in Geological Reservoirs: the Sleipner and SACS projects". Greenhouse Gas Control Technologies, I, Elsevier: p.311-316, 2003.

Tokunaga, T. K., e J. Wan, (1997): "Water film flow along fracture surfaces of porous rock". Water Res., 33(6), 1287–1295.

Treiber L. E. e Owens W. W., (1972): "A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs", Society of Petroleum Engineers Journal, vol. 12, no. 6, pp. 531-540.

Valvatne, P. H. e Blunt M. J., "**Predictive pore-scale modeling of two-phase flow in mixed wet media**", Water Resources Research, W07406, vol. 40, no. 7, p. 21, 2004.

Vizika, O., (1993): "Effect of the Spreading Coefficient on the Efficiency of Oil Recovery with Gravity Drainage", Symposium on Enhanced Oil Recovery, 205th National Meeting of ACS, Denver CO, March 28 - April 2.

Wang, Y.: "Analytical Calculation of Minimum Miscibility Pressure", PhD Dissertation, Stanford University, Stanford, CA, 1998.

Wardlaw N., (1982): "The Effects of Geometry, Wettability, Viscosity And Interfacial Tension On Trapping In Single Pore-throat Pairs", Journal of Canadian Petroleum Technology, vol. 21, no. 3, pp. 21-27.

Welge, H. S., (1952): "A Simplified Method for Computing Oil Recovery by Gas or Water Drive", Trans., AIME 195.

Wellington, S. L. e Vinegar, H. J., (1985): "CT Studies of Surfactant-Induced CO₂ Mobility Control", SPE 14393 presented at the SPE Annual Conference and Exhibition, Sep. 22-25.

Withjack, E. M., (1998): "Computed tomography for rock-property determination and fluid-flow visualization", SPE Formation Evaluation, SPE 16951.

Withjack, E. M., Graham S. K. e Yang C. T., (1991): "CT Determination of heterogeneities and Miscible Displacement Characteristics", SPEFE, 447-452.

APÊNDICE A – Número capilar

• Cálculo do Número Capilar (N_c) para as drenagens e embebições

•
$$N_c = \frac{\mu v_i}{\sigma}$$

- onde i corresponde a fase injetada (salmoura, N₂ ou CO₂)
- $N_c = n$ úmero capilar, adimensional
- $\sigma = \text{tensão interfacial}, dina/cm$
- μ = viscosidade da fase, *dina* · *s/cm*²
- v_i = velocidade da fase, cm/s
- A velocidade de Darcy é calculada através da fórmula abaixo e depois substituída na equação do número capilar

•
$$v_i = \frac{Q_i}{\phi A}$$