

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA SALINIDADE DA ÁGUA DE FORMAÇÃO NAS INTERAÇÕES FLUIDO-FLUIDO
PARA APLICAÇÕES EM EOR NO CENÁRIO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

AUTORES:

Nathália Pereira Dias
Santiago Drexler
Tiago Albertini Balbino

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

EFEITO DA SALINIDADE DA ÁGUA DE FORMAÇÃO NAS INTERAÇÕES FLUIDO-FLUIDO PARA APLICAÇÕES EM EOR NO CENÁRIO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Abstract

O baixo fator médio de recuperação em reservatórios é creditado basicamente a três aspectos principais: a alta viscosidade do óleo, a geologia da formação e as elevadas tensões interfaciais (*Interfacial tension* - IFT) entre os fluidos do reservatório. Nesse contexto, a aplicação de métodos de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) podem contribuir significativamente para o aumento do volume de óleo produzido a partir de reservatórios. No entanto, um dos principais desafios que limitam a eficácia de EOR é a dificuldade em prever mudanças na tensão interfacial nas condições do reservatório. A IFT efetiva é controlada por muitos fatores e parâmetros do reservatório, tais como a temperatura, composição e pressão. Além disso, a salinidade das salmouras pode desempenhar um papel significativo sobre a magnitude dos valores de IFT. Assim, esta pesquisa tem como objetivo principal estudar o efeito da salinidade da água de formação sobre as interações fluido-fluido do sistema água salina/rocha/óleo provenientes de um campo do Pré-sal brasileiro. A água de formação original de um campo do Pré-sal brasileiro atinge salinidade próxima a 200.000 ppm, sendo considerada uma água de alta salinidade (*High Salinity Water* – HSW). O óleo bruto, por sua vez, apresenta viscosidade alta e é classificado como médio de acordo com seu grau API. A redução da tensão interfacial entre fluidos dessa natureza corrobora em um impacto significativo no fator de recuperação de petróleo. Os dados de IFT do sistema óleo/salmoura foram obtidos a partir da técnica de imageamento de gota aplicada com o uso do equipamento *Drop Shape Analyzer* (DSA). Os resultados iniciais obtidos, em condições ambientes, mostraram uma redução de 13,2% nos valores de IFT ao substituir o uso da água de alta salinidade por outra de mesma composição salina, porém diluída à 5.000 ppm de salinidade (*Low Salinity Water* – LSW). A partir da avaliação da IFT ao longo do tempo, pode-se identificar um decaimento da curva de IFT até atingir a estabilidade das medições para todos os cenários. De modo geral, o estudo proposto pode fornecer informações estratégicas para o planejamento de projetos de EOR, além de contribuir com o desenvolvimento de tecnologias nacionais para aumentar a produção de petróleo nos campos do Pré-sal brasileiro.

Introdução

O baixo fator de recuperação médio de petróleo é considerado como uma das problemáticas principais da indústria de Óleo e Gás no país. O fator de recuperação (FR) corresponde ao percentual de petróleo extraído do reservatório com relação à quantidade de óleo originalmente contido no mesmo (*Original Oil in Place* – OOIP). Neste contexto, o FR apresentado pelo Brasil na última década, no âmbito do pré-sal, foi de, aproximadamente, 21%, enquanto países como o Reino Unido e a Noruega conseguem alcançar, atualmente, um FR de 46% e 70%, respectivamente¹. A disparidade quanto à quantidade de óleo que consegue ser recuperada em reservatórios brasileiros implicou no aumento das atividades de centros de pesquisas voltados para o setor de Exploração e Produção (E&P).

A produção de petróleo dá-se início pela diferença de pressão natural existente entre a plataforma e o reservatório. A medida que as pressões vão se igualando, métodos convencionais de recuperação devem ser aplicados com o intuito de promover o aumento da pressão no reservatório. Entretanto, ao longo do tempo, quando a produção do fluido injetado é maior que a de óleo, métodos de EOR devem ser aplicados no reservatório com o objetivo de modificar o fluido e facilitar seu escoamento². Os métodos de EOR consistem na aplicação de métodos térmicos, miscíveis, químicos e

microbiológicos³. Para o uso de químicos na recuperação avançada, tem-se a injeção de polímeros, surfactantes, uma combinação dos dois e álcalis³.

A injeção de LSW vem apresentando alto potencial em aplicações de EOR. Apesar do mecanismo ainda não ser bem compreendido, centros de pesquisas de E&P têm dado ênfase na aplicação de LSW como um novo agente modificador das interações fluido-fluido e rocha-fluido que ocorrem no reservatório. Apresentando baixa concentração de sólidos totais dissolvidos (*Total Dissolved Solids* - TDS), em concentrações menores que 5.000 ppm, a injeção de LSW em reservatórios carbonáticos atua de forma similar à injeção de álcalis⁴. Entretanto, pode apresentar menor custo devido ao simples processo de diluição de água salina ao qual é submetido, reduzindo, assim, a sua salinidade. A aplicação desse método químico corrobora no aumento de 8 para 19% de recuperação de OOIP⁶, e pode chegar a recuperar até 40% quando aplicado como método de recuperação secundária⁵.

As interações interfaciais fluido-fluido e rocha-fluido que ocorrem no sistema água salina/rocha/óleo ditam o comportamento dos fluidos ao longo do meio poroso³. Neste contexto, estudos mais aprofundados sobre as propriedades de tensão interfacial e molhabilidade são imprescindíveis para alcançar maior eficiência com a aplicação de métodos de EOR. A tensão interfacial é a propriedade termodinâmica mais importante quando se deseja estudar as interações fluido-fluido que ocorrem no reservatório de petróleo³. A redução da tensão interfacial implica no aumento da eficiência de deslocamento de óleo ao longo do meio poroso, e, conseqüentemente, aumento do fator de recuperação. Com ênfase nas interações interfaciais fluido-fluido, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito da redução da salinidade da água de formação pelo processo de diluição sobre as interações fluido-fluido do sistema água salina/óleo bruto de amostras provenientes do Campo C do Pré-sal brasileiro.

Metodologia

- Preparo da salmoura e suas diluições:

A salmoura sintética utilizada neste estudo foi preparada com base na água de formação proveniente do Campo C do Pré-sal brasileiro, cuja composição química original foi disponibilizada pela Shell Brasil (Tabela 1). Para simular esta água, a composição de íons e suas concentrações foram reproduzidas em escala laboratorial. Assim, os principais sais de cloreto e sódio, com pureza acima de 99%, foram usados na proporção requerida e com base no volume de salmoura a ser preparado.

Tabela 1: composição química da água de formação proveniente do Campo C do Pré-sal brasileiro.

Íon	Concentração (ppm)
Na ⁺	57.400
Ca ₂ ⁺	1.264
Mg ₂ ⁺	302
K ⁺	1.735
Ba ₂ ⁺	17
Sr ₂ ⁺	716
Li ⁺	28
Cl ⁻	103.825

Íon	Concentração (ppm)
Acetato	210
Br ⁻	492
TDS	165.989

Inicialmente, foi feito o cálculo da massa dos sais e a pesagem pode ser realizada por meio de balanças analíticas com alta precisão. Em seguida, água ultrapura, obtida através do sistema de purificação de água por osmose reversa, foi adicionada em cada béquer para dissolução dos sais. Um agitador magnético com aquecimento garantiu uma solução homogênea, após a junção dos sais dissolvidos separadamente. Por fim, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico para ajuste do volume e destinada ao processo de degaseificação utilizando uma bomba de vácuo.

Por ser proveniente de um campo do pré-sal brasileiro, a água de formação apresenta alta salinidade como característica intrínseca, alcançando cerca de 200.000 ppm de sólidos totais dissolvidos (TDS). Assim, a salmoura sintética de alta salinidade passou pelo processo de diluição com água ultrapura para atingir valores mais baixos de TDS.

- Caracterização dos fluidos:

Os fluidos de reservatório utilizados neste estudo foram as salmouras sintéticas em diferentes salinidades (alta, intermediária e baixa salinidades) e óleo bruto proveniente do Campo C do Pré-sal brasileiro, também disponibilizado pela Shell Brasil. Após o preparo da água de formação sintética e de sua diluição, foram realizadas medidas de pH, condutividade e densidade. Os valores de pH e condutividade foram obtidos por meio de um titulador multiparâmetros de bancada da Mettler Toledo; e a densidade foi medida com o auxílio de um densímetro Mettler Toledo DM40.

O óleo bruto, por sua vez, foi caracterizado quanto às suas densidade e viscosidade, utilizando um densímetro e um viscosímetro de bancada, respectivamente. Além disso, a análise SARA – quantificação de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfáltênicos presentes na composição química do óleo bruto - também foi realizada pela técnica de cromatografia líquida pelo Laboratório de Desenvolvimento e Otimização de Processos Orgânicos (DOPOLAB/UFRJ).

- Teste de tensão interfacial (TIF):

As medidas de tensão interfacial (TIF) foram realizadas por meio da técnica de imageamento de gota utilizando o equipamento *Drop Shape Analyzer* (DSA), modelo 100E da marca Kruss. A interação interfacial água salina/óleo bruto foi avaliada pela projeção de uma gota de óleo bruto através de um capilar em uma cubeta de quartzo preenchida com a fase aquosa desejada. Neste experimento, a gota de óleo se mantém suspensa em meio aquoso, pelo método da gota pendente, devido ao equilíbrio das forças gravitacional e interfaciais. Após o ajuste adequado da imagem quanto ao zoom, brilho e foco, da realização da magnificação do capilar e posicionamento correto da linha base, a IFT é calculada pela detecção do perfil da gota formada (Figura 1). O software capta um valor de IFT por segundo, sendo mantido o teste até visualização da estabilidade dos resultados a partir da computação gráfica do mesmo. O cálculo é realizado conforme mostra a Equação 1.

$$B = b \left(\frac{\Delta \rho g}{\gamma} \right)^{0.5}$$

Equação 1

onde b é o raio da curvatura superior, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade dos fluidos, γ é a tensão interfacial e B é o parâmetro de forma de gota.

Resultados e Discussão

- Caracterização do óleo bruto

O óleo bruto foi caracterizado quanto à densidade e à viscosidade em três temperaturas: 20, 25 e 60°C, e, também, quanto à sua composição química por meio da análise SARA. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos após caracterização quanto às propriedades físico-químicas. A análise SARA, por sua vez, revelou a presença de 32% dos componentes saturados e 31% dos aromáticos em maior quantidade, em massa. Os componentes resinas e asfaltenos estão presentes em 24% e 13% em massa do óleo bruto, respectivamente.

Tabela 2: caracterização do óleo bruto proveniente do Campo C do Pré-sal brasileiro quanto à densidade e viscosidade.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (cP)
20	0,902	307,9
25	0,898	219,2
60	0,872	20,2

- Caracterização das salmouras

As águas de formação nas salinidades alta, intermediária e baixa foram caracterizadas quanto à densidade, pH e condutividade. Os resultados obtidos estão discriminados na Tabela 3.

Tabela 3: caracterização das salmouras quanto à densidade, pH e condutividade.

Salmoura (ppm)	Densidade (g/cm³)			pH	Condutividade (µS/cm)
	20°C	25°C	60°C		
5.000	1,002	0,976	0,987	6,0	8.346,5
35.000	1,021	1,020	1,008	6,4	50.835,7
200.000	1,102	1,099	-	6,6	169.763,0

A água de formação de alta salinidade é referente ao Campo C do Pré-sal brasileiro. As demais águas de formação são provenientes do processo de diluição da salmoura original. No geral, as águas de formação utilizadas apresentam caráter de levemente ácido para neutro e a condutividade aumenta de acordo com o aumento da concentração de sais no meio. Além disso, quanto maior for a quantidade de sólidos totais dissolvidos, maior será a densidade do fluido. Assim, os resultados obtidos tornam-se condizentes com os resultados esperados com base na natureza dos fluidos⁸.

- Testes de tensão interfacial (IFT)

Para avaliar o efeito da salinidade da água de formação na tensão interfacial do sistema, testes preliminares entre o óleo bruto e as salmouras com alta, intermediária e baixa salinidades foram realizados, em condições de pressão e temperatura ambientes. Dos resultados experimentais obtidos através desta pesquisa pode-se identificar que, nas condições de experimento, a IFT teve uma redução de, aproximadamente, 13% ao usar a LSW ao invés da HSW (Tabela 4). Para este estudo, a variação da salinidade da água de formação foi feita a fim de fixar a composição química da salmoura e, também, avaliar o efeito partindo de condições de alta salinidade para outra com salinidade baixa. Avaliar a alteração da IFT na salinidade da água de injeção permite que sejam feitas comparações quanto à densidade dos fluidos e força iônica, mesmo que não apresentem a mesma composição química originalmente.

No sistema água salina/rocha/óleo, água de baixa salinidade promove um novo equilíbrio químico entre as espécies do sistema, tanto no que tange as interações interfaciais fluido-fluido, quanto para as rocha-fluido³. Além disso, as forças intermoleculares dipolo-dipolo dos fluidos de reservatório permitem que a parte parcialmente positiva de uma molécula interaja com a parte parcialmente negativa da molécula vizinha, devido à natureza química de cada fluido ser diferente¹⁰. Não só forças dipolo-dipolo, mas ligações de hidrogênio também podem estar presentes no equilíbrio de forças. As forças intermoleculares entre os componentes das fases água e óleo impactam diretamente na IFT, sendo dependentes do tipo de fluido que compõe o sistema e sua natureza química¹⁰.

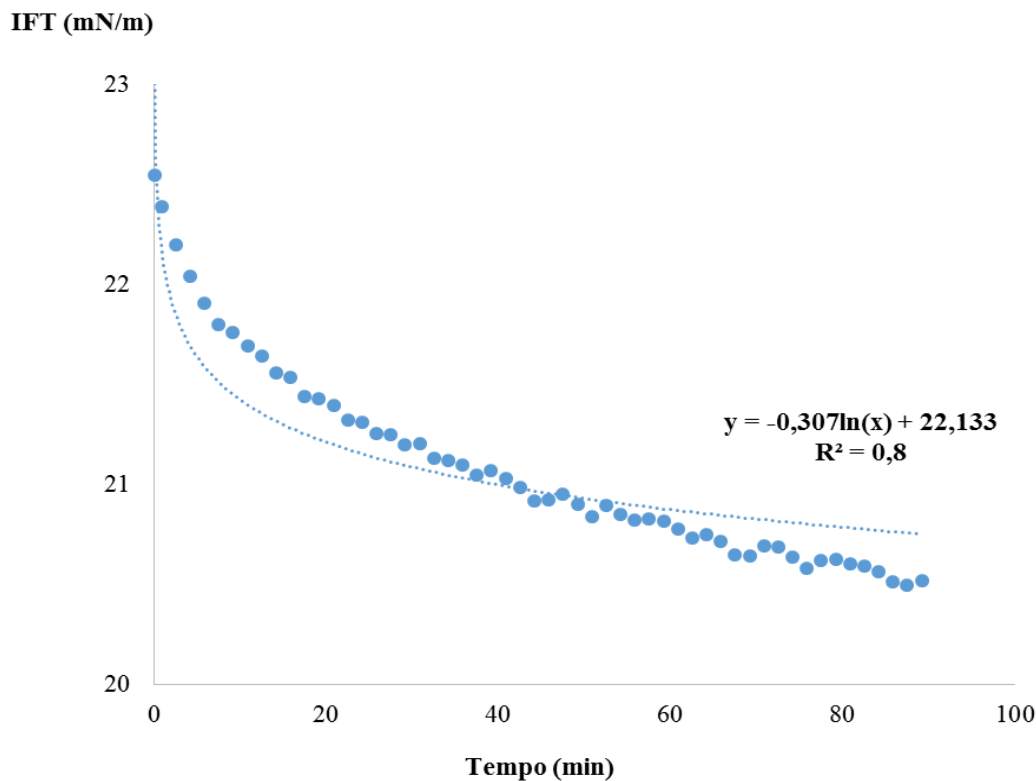
Com a injeção de LSW no sistema, a redução da concentração de NaCl promove a diminuição de íons não-ativos na dupla camada, facilitando o acesso de íons ativos (íons divalentes)¹². Na IFT, por sua vez, a presença desses íons pode resultar em interações específicas com espécies ionizáveis na interface água salina/óleo bruto¹¹. A redução da concentração de íons divalentes na água de injeção, combinado ao uso de outros agentes modificadores, pode afetar significativamente a produção de óleo. Nessas condições, o fator de recuperação pode variar de 5% a 40% com a injeção da salmoura de baixa salinidade⁶. A Tabela 4 mostra como a IFT reduziu com o uso de salmouras com salinidades mais baixas do que a água de formação do reservatório.

Tabela 4: Tensão interfacial (IFT) entre óleo e salmoura do Campo C com diferentes salinidades.

Fase aquosa	IFT (mN/m)	Percentual de redução da IFT (%)
Baixa salinidade	20,4	-
Salinidade intermediária	20,9	2,2
Alta salinidade	23,5	13,2

A redução da salinidade da água de formação resulta na alteração da densidade do fluido. Assim, HSW apresentam maior densidade do que a LSW, tendo em vista maior concentração de sais. A partir do rearranjo da Equação 1, pode-se observar que o gradiente de densidade dos fluidos de reservatório é diretamente proporcional à IFT do sistema. Desta forma, qualquer variação na densidade ($\Delta\rho$) dos fluidos sob análise impactará diretamente na redução, neste caso, da IFT (γ). A técnica de tensiometria pelo método de imageamento de gota, realiza a medição da IFT ao longo do tempo, até que atinja um valor estável. A Figura 1 permite maior esclarecimento sobre a obtenção dos resultados numéricos para este experimento.

Figura 1: exemplo da aquisição de resultados para testes de TIF entre óleo bruto e água de formação de baixa salinidade em condições de temperatura e pressão ambientes.



Os resultados de IFT foram computados a cada segundo até atingir o valor de estabilização, ponto em que a IFT não apresenta variações bruscas, aproximadamente 1h e 30min de teste. Em seguida, os dados obtidos são analisados utilizando uma aproximação logarítmica⁷. A medida que o tempo de contato entre as fases imiscíveis aumenta, as forças atuantes na interface água salina/óleo bruto tendem ao equilíbrio. Tanto as forças gravitacional e interfaciais, quanto a transferência de massa que ocorre devido à diferença entre a composição química dos componentes do sistema, tendem a um equilíbrio ao longo do tempo³.

Conclusões

A aplicação de métodos de EOR compreende uma excelente alternativa para aumentar a produção de reservatórios de petróleo. O uso de LSW como método de EOR torna-se uma alternativa viável por apresentar baixo custo em sua aplicação e ser uma técnica simples. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito causado pela redução da salinidade da água de formação nas interações interfaciais fluido-fluido, cujos componentes do sistema água salina/óleo bruto eram provenientes de um campo do Pré-sal brasileiro.

Em condições de temperatura e pressão ambientes, os experimentos realizados resultaram na redução significativa da IFT com o uso de LSW. A natureza química e o tipo de fluidos componentes do sistema afetam diretamente as interações interfaciais fluido-fluido. As interações intermoleculares interferem no equilíbrio de forças presentes na interface água salina/óleo bruto. Além disso, o gradiente de densidade dos fluidos apresenta-se como diretamente proporcional às medidas de IFT, podendo ser considerado um fator de impacto para avaliar a alteração desta propriedade termodinâmica. Assim, o estudo das interações fluido-fluido e rocha-fluido é bastante relevante para a indústria do petróleo, tendo em vista o grande potencial no aumento do FR.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D ANP nº 20163-2, “Análise Experimental da Recuperação de Petróleo para os Carbonatos do Pré-sal do Brasil através de Injeção Alternada de CO₂ e Água” (UFRJ / Shell Brasil / ANP), financiada pela Shell Brasil de acordo com a regulação de PD&I da ANP com Compromisso de Investimentos com Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

Referências Bibliográficas

1. ANP, 2017. Seminário da ANP sobre aumento do fator de recuperação reúne 30 empresas. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/3644-1-seminario-da-anp-sobre-aumento-do-fator-de-recuperacao-reune-30-empresas>>. Acesso em: 01 de julho de 2019.
2. SPEIGHT, J.G.; HEINEMANN, H.; The Chemistry and Technology of Petroleum. 4 ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006, 954p.
3. DONALDSON, E.C.; CHILINGARIAN, G.V.; YEN, T.F.; Enhanced Oil Recovery, I: Fundamentals and Analyses. *Developments in Petroleum Science*, 17A. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1985.
4. McGUIRE, P.L.; CHATHAM, J.R.; PASKVAN, F.K.; SOMMER, D.M.; CARINI, F.H.; Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope. *Society of Petroleum Engineers*, California, 2005.
5. CHANDRASHEGARAN, P.; Low Salinity Water Injection for EOR. *Society of Petroleum Engineers*, Nigeria, 2015.
6. ROBBANA, E., BUIKEMA, T., MAIR, C., WILLIAMS, D., MERCER, D., WEBB, K., HEWSON, A., REDDICK, C.; Low salinity enhanced oil recovery-laboratory to day one field implementation-LoSal EOR into the clair ridge project. *Society of Petroleum Engineers*. Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition, 2012.
7. LARGER, A.; WEBB, K.; COLLINS, I.; RICHMOND, D.; LoSal Enhanced Oil Recovery: Evidence of Enhanced Oil Recovery at The Reservoir Scale. *Society of Petroleum Engineers*, 2008.
8. SHRESTHA, A.K.; BASNET, N.; BOHORA, C.K.; KHADKA, P.; Variation of Electrical Conductivity of the Different Sources of Water with Temperature and Concentration of Electrolyte Solution NaCl. *Internal Journal of Recent Research and Review*, vol. X, Issue 3. Nepal, 2017.
9. CORREA, E.L.; *Data analysis of the dynamic behavior in interfacial tension measurements between crude oil and brine*. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo). Escola politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
10. FOWKES, F. M.; Attractive Forces at Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964.
11. OKASHA, T.M.; AL-SHIWAISH, A.A.; Effect of brine salinity on interfacial tension in Arab-D carbonate reservoir, Saudi Arabia. *Society of Petroleum Engineers*, Kingdom of Bahrain, 2009.
12. SHEHATA, A. M.; ALOTAIBI, M. B.; NASR-EL-DIN, H. A.; Waterflooding in Carbonate Reservoirs: Does the Salinity Matter? Reservoir Evaluation & Engineering. *Society of Petroleum Engineers*, EUA, v. 17, n. 3, p. 304-313, 2014.