

# 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## **TÍTULO DO TRABALHO:**

Influência da composição de salmouras de baixa salinidade na recuperação avançada de óleo do pré-sal

## **AUTORES:**

Ladislane dos Santos Bastos, Fabio P. Nascimento, Maiara S. Silva, Darllen G. Silva, Gloria M. N. Costa, Silvio A. B. Vieira de Melo

## **INSTITUIÇÃO:**

Universidade Federal da Bahia

## INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE SALMOURAS DE BAIXA SALINIDADE NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE ÓLEO DO PRÉ-SAL

### Resumo

A injeção de água de baixa salinidade tem sido amplamente investigada como um método para recuperação avançada de petróleo. No presente trabalho, comparou-se o desempenho de duas salmouras de baixa salinidade em termos de fator de recuperação de óleo, via experimento de embebição espontânea e teste de injeção em testemunho. Além disso, também foram avaliadas as interações rocha-fluido e fluido-fluido através de uma sequência de ensaios experimentais: medidas de potencial zeta, ângulo de contato e tensão interfacial. Foram analisadas duas salmouras com concentração de 5000 ppm, diferenciando-se pela composição: a salmoura dessalinizada (preparada apenas com NaCl) e a semidessulfatada (composta pelos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Óleo morto, característico do pré-sal, foi utilizado nos ensaios realizados na pressão atmosférica. Para os demais ensaios, este óleo morto foi recombinação com mistura equimolar de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , resultando em uma mistura com RGO 22 mL/mL. Tais experimentos foram realizados na pressão de 250 bar. Para representação do meio poroso foram utilizados plugues do afloramento *Indiana Limestone*. Para todos os experimentos foi considerada a temperatura do reservatório de 60°C. Para as duas salmouras avaliadas, os valores de potencial zeta das interfaces rocha-salmoura e salmoura-óleo indicaram a mesma polaridade, resultante da repulsão eletrostática entre o óleo e a rocha. O sistema salmoura-óleo utilizando salmoura semidessulfatada apresentou menor tensão interfacial evidenciando menor intensidade das forças capilares que retêm o óleo nos poros. O menor ângulo de contato também foi observado para o cenário com a salmoura semidessulfatada, o que significa que esta promove maior alteração da molhabilidade da rocha, levando a uma condição mais molhável a água. Como consequência, tanto no teste de embebição espontânea quanto no teste de injeção em testemunho, observou-se que a salmoura semidessulfatada levou a fatores de recuperação de óleo mais elevados quando comparada com a salmoura dessalinizada. Apesar do mesmo total de sólidos dissolvidos, os resultados mostraram melhor desempenho da salmoura semidessulfatada para a recuperação do óleo, indicando que a composição do fluido injetado afeta os mecanismos de recuperação.

Palavras-chave: água de baixa salinidade, recuperação avançada de óleo, pré-sal, estudo experimental.

### Abstract

Low-salinity water injection has been widely investigated for enhanced oil recovery. In the present work, the performance of two low-salinity brines in terms of oil recovery factor was compared, via spontaneous imbibition experiment and coreflooding test. Furthermore, rock-fluid and fluid-fluid interactions were also evaluated through experimental tests: zeta potential, contact angle and interfacial tension measurements. Two brines with a concentration of 5000 ppm were analyzed, differing by composition: the desalted brine (prepared only with NaCl) and the semi-desulfated brine (composed of the ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dead oil, characteristic of the pre-salt, was used in tests carried out under atmospheric pressure. For the other tests, the dead oil was recombined with a  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  equimolar mixture, resulting in a GOR of 22 mL/mL. Such experiments were carried out at a pressure of 250 bar. Cores from the Indiana Limestone outcrop were used to represent the porous medium. For all experiments, the reservoir temperature was 60°C. For the two brines evaluated, the zeta potential values of the rock-brine and brine-oil interfaces indicated the same polarity, resulting from the

electrostatic repulsion between the oil and the rock. The brine-oil system prepared with semi-desulfated brine showed the lowest interfacial tension, indicating the lowest intensity of the capillary forces that retain the oil in the pores. The lowest contact angle was also observed for the scenario with semi-desulfated brine, which means that it promotes greater changes in the wettability of the rock, leading to a more water-wettable condition. Consequently, both the spontaneous imbibition and the coreflooding tests showed that the semi-desulfated brine led to higher oil recovery factors when compared to the desalted brine. Despite the same total dissolved solids, the results showed better performance of the semi-desulfated brine for oil recovery, indicating that the composition of the injected fluid affects the recovery mechanisms.

Keywords: low salinity water, enhanced oil recovery, pre-salt, experimental study.

## **Introdução**

A injeção de água de baixa salinidade é um método de recuperação avançada de petróleo que tem sido amplamente investigado. Baseia-se na tradicional injeção de água que visa a recuperação de óleo a partir do restabelecimento da pressão do sistema. Adicionalmente, a água de baixa salinidade, cuja concentração de sais é inferior à da água normalmente injetada, altera o equilíbrio químico no reservatório, inicialmente saturado com água de formação, e promove interações rocha-salmoura, rocha-óleo e óleo-salmoura que favorecem a produção adicional de óleo. Estudos têm mostrado que não é apenas a redução da salinidade que leva ao aumento da recuperação de óleo, mas que a variação da composição da salmoura injetada também está relacionada à maior eficiência do processo (AUSTAD *et al.*, 2010).

Resultados promissores da injeção de água de baixa salinidade em sistemas areníticos são apresentados na literatura, tanto em escala laboratorial quanto em reservatórios. No entanto, para sistemas carbonáticos, ainda existem lacunas no entendimento dos mecanismos de recuperação envolvidos, principalmente devido à grande heterogeneidade e complexidade das interações rocha-óleo-salmoura (BASTOS *et al.*, 2023). Neste contexto, situam-se os reservatórios do pré-sal brasileiro, que são predominantemente carbonáticos, e contêm elevado teor de CO<sub>2</sub>, o que também afeta as interações entre o fluido injetado, o óleo e a rocha (LIMA *et al.*, 2019).

A motivação para o presente estudo é aprofundar as discussões quanto a influência da composição de salmouras de baixa salinidade na recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos do pré-sal, considerando alto teor de CO<sub>2</sub>. Para tanto, uma sequência de ensaios experimentais foi executada, tais como: teste de embebição espontânea, teste de injeção em testemunho, e medidas de potencial zeta, tensão interfacial e ângulo de contato.

## **Metodologia**

### *Materiais*

Óleo morto, proveniente dos campos do pré-sal brasileiro, foi utilizado neste trabalho. Trata-se de um óleo com 31°API e razão TAN/TBN igual a 0,23. O óleo morto foi recombinação com uma mistura equimolar de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em uma célula PVT da Sanchez-CoreLab (modelo PVT400/1000FV), apresentando razão gás-óleo (RGO) igual a 22 mL/mL.

Duas salmouras sintéticas de concentração total de sais igual a 5000 ppm foram preparadas para os testes de recuperação de óleo. A salmoura dessalinizada (DSS5) foi preparada com a dissolução de apenas NaCl em água ultrapura. Por sua vez, a salmoura semidessulfatada (SD5) foi preparada com a diluição dos sais NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KCl e  $\text{NaHCO}_3$  em água ultrapura, conforme composição apresentada na Tabela 1. A composição da água de formação também está na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição da água de formação e das salmouras dessalinizada e semidessulfatada (ppm)

|                  | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{HCO}_3^-$ |
|------------------|---------------|--------------|------------------|------------------|---------------|--------------------|------------------|
| Água de formação | 64982         | 0            | 2011             | 0                | 103739        | 0                  | 57               |
| NaCl             | 1967          | 0            | 0                | 0                | 3033          | 0                  | 0                |
| SD5              | 1875          | 65           | 67               | 173              | 3384          | 242                | 17               |

Para a representação do meio poroso, foram utilizados plugues provenientes do afloramento do *Indiana Limestone*. Esta rocha carbonática é composta majoritariamente por calcita, informação confirmada previamente através da técnica de difratometria de raio X (DRX). Antes de todos os ensaios, os plugues foram limpos com acetona no extrator Soxhlet para remoção de resíduos de compostos orgânicos, inorgânicos e água. Para as medidas de potencial zeta, um plugue foi triturado para obtenção de pó de rocha. Para as medidas de ângulo de contato foram feitos cortes na forma de discos em um plugue com 1,5” de diâmetro para obtenção de pastilhas com espessura aproximada de 0,5 cm. Foram utilizados plugues com 1,5” de diâmetro e 4” de comprimento no teste de embebição espontânea e plugues com 1,5” de diâmetro e 8” de comprimento no teste de injeção.

### Métodos

Neste estudo foram realizados ensaios experimentais, que podem ser agrupados em dois objetivos principais: a estimativa da recuperação de óleo (teste de embebição espontânea e teste de injeção em testemunho) e a avaliação dos mecanismos de recuperação de óleo (medidas de potencial zeta, tensão interfacial e ângulo de contato). A metodologia de cada um dos experimentos é apresentada a seguir.

Tanto as medidas de tensão interfacial (IFT, do inglês *interfacial tension*) óleo-salmoura quanto de ângulo de contato foram realizadas no analisador de forma de gota DSA100, marca Krüss/Eurotechnica. A principal diferença consiste na inclusão da pastilha de rocha, previamente envelhecida com salmoura de formação (por 24 horas) e óleo (por 15 dias), durante montagem do equipamento para as medidas de ângulo de contato. Salvo esta diferença, a câmara de alta pressão do tensiômetro foi inicialmente preenchida com a salmoura de interesse (água de formação, salmoura dessalinizada, ou salmoura semidessulfatada), pressurizada e aquecida até atingir 250 bar e 60°C. Após alcançar o equilíbrio, deu-se início à determinação da IFT, utilizando-se a técnica da gota ascendente e, através de um tubo capilar, formou-se uma gota de óleo recombinado. A forma da gota de óleo, mantida na extremidade do capilar, foi monitorada por 30 horas através da câmera de alta resolução acoplada ao equipamento. Após isso, a IFT é medida usando o software Advance, que processa as imagens capturadas, a equação de Young-Laplace (MCPHEE, REED E ZUBIZARRETA, 2015) e dados de densidade dos fluidos. Estes dados foram previamente determinados no densímetro de alta pressão e alta temperatura, da Anton Paar, modelo DMA HPM. Para as medidas de ângulo de contato, utilizando-se o método da gota cativa, após atingir o equilíbrio, uma gota do óleo recombinado formou-se através de um capilar na parte inferior da câmara e despreendeu-se da superfície da rocha, previamente posicionada

na parte superior da câmara, com auxílio de um suporte. Medidas de ângulo de contato, tendo como referência o formato da gota sobre a superfície da rocha foram capturadas através da câmera de alta resolução e do software *Advance* por 72 horas. A molhabilidade da rocha foi determinada com base no valor médio do ângulo  $\theta$  observado no equilíbrio e no critério apresentado por McPhee, Reed e Zubizarreta (2015):  $0^\circ < \theta < 75^\circ$  - molhável a água;  $75^\circ < \theta < 105^\circ$  - molhabilidade intermediária e  $105^\circ < \theta < 180^\circ$  - molhável a óleo.

O analisador de partículas Zetasizer Nano ZS, da Malvern, foi utilizado para as medidas de potencial zeta, obtidas a 60°C e 1 atm, por meio da equação de Smoluchowski (SZE et al., 2003). Para o sistema rocha-salmoura, o pó de rocha e a salmoura foram misturados na proporção 0,1g:10mL. Para o sistema óleo-salmoura, o óleo morto e a salmoura foram misturados na proporção 0,1mL:10mL. As amostras foram homogeneizadas no Sonicador Q700, da QSonica, por 4 minutos. Antes da determinação do potencial zeta, as amostras de rocha-salmoura foram deixadas por 5 horas em um frasco fechado para estabilização do sistema, enquanto as amostras óleo-salmoura foram estabilizadas por 24 horas antes da medição.

As etapas iniciais do teste de injeção são as mesmas do teste de embebição espontânea. Inicialmente, o plugue de rocha limpo e seco foi pesado e inserido em um acumulador de pistão móvel, pressurizado a 250 bar e temperatura ambiente, para saturação com água de formação por 24 horas. Após este período, o plugue foi retirado do acumulador e pesado, para determinação do volume poroso (PV), visto que o acréscimo de massa durante o processo corresponde à massa de água de formação que ocupou os poros do plugue.

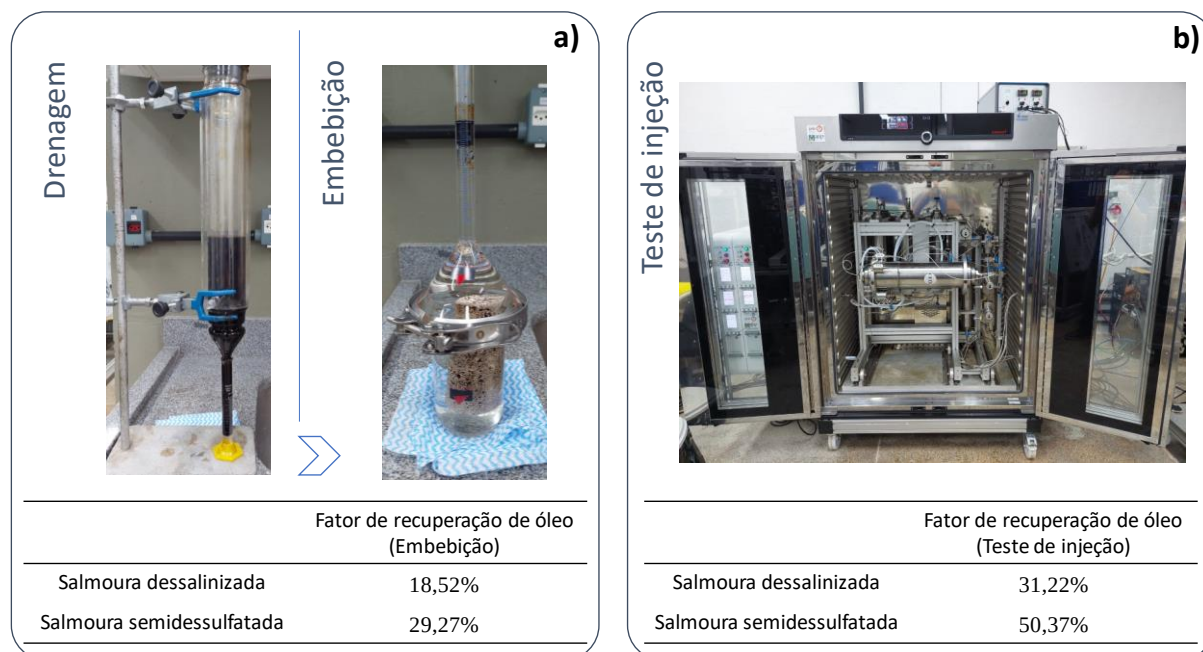
Para o ensaio de embebição espontânea, imediatamente após ser retirado do acumulador e pesado, o plugue saturado com salmoura de formação foi mergulhado em óleo morto para envelhecimento por 15 dias, a 60°C e pressão atmosférica. O volume de água de formação expulso do plugue pelo óleo foi contabilizado, para estimativa da saturação inicial de óleo. Após esta etapa, o plugue foi imediatamente submerso nas salmouras avaliadas neste trabalho (dessalinizada ou semidessulfatada) em uma célula de Amott, para início do processo de embebição espontânea a 60°C e na pressão atmosférica. O volume de óleo recuperado foi monitorado e totalizado após 15 dias.

Para os testes de injeção em testemunho, logo após a saturação com água de formação e a determinação do volume poroso, o plugue foi transferido para o *core holder* do sistema de injeção em testemunho (Sanchez-CoreLab, modelo CFS 700). Por se tratar de um teste com fluxo de fluidos no meio poroso, antes da etapa de envelhecimento com óleo, foi determinada a permeabilidade do plugue através da injeção de água de formação à vazão constante, no CFS 700. Foram avaliadas cinco vazões e, para cada vazão, foi determinado o diferencial de pressão entre a entrada e a saída do plugue. Os dados obtidos foram utilizados para o cálculo da permeabilidade do plugue através da aplicação da lei de Darcy (MCPHEE, REED E ZUBIZARRETA, 2015). A viscosidade da água de formação, necessária para o cálculo da permeabilidade, foi determinada em um viscosímetro Sanchez-CoreLab modelo CVL 10/1000. Em seguida, fez-se o envelhecimento dinâmico do plugue por 15 dias, utilizando óleo recombinado a 60°C e 250 bar. Por fim, o teste de injeção foi conduzido através da injeção de 6 volumes porosos de água de baixa salinidade, utilizando uma vazão constante de 0,5 mL/min. Os fluidos produzidos foram expandidos para a pressão atmosférica e coletados para a determinação do volume de óleo e água produzidos.

## Resultados e Discussão

### Estudo experimental da recuperação de óleo

A recuperação de óleo utilizando as salmouras dessalinizada e semi-dessulfatada foi avaliada a partir das técnicas de embebição espontânea e injeção em testemunho. Os resultados do fator de recuperação de óleo estão na Figura 1. Em ambos os experimentos, a salmoura semi-dessulfatada levou à maior recuperação de óleo. No caso do teste de embebição espontânea, a produção de óleo é resultado da atuação apenas das forças gravitacionais e capilares, bem como das interações que acontecem entre a salmoura avaliada e a rocha. Adicionalmente, no teste de injeção, podem ser considerados os efeitos de gradiente de pressão, que é a força motriz para o fluxo da salmoura injetada no meio poroso.



**Figura 1.** Aparato experimental e resultados dos testes de: a) embebição espontânea e b) injeção em testemunho, para as salmouras dessalinizada e semi-dessulfatada.

### Estudo experimental dos mecanismos de recuperação de óleo

Entre os experimentos comumente conduzidos para avaliar as interações fluido-fluido e rocha-fluido, foram medidos o ângulo de contato, a tensão interfacial e o potencial zeta. Os resultados obtidos estão na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultado comparativo dos valores de ângulo de contato, tensão interfacial e potencial zeta para sistemas contendo água de formação, salmoura dessalinizada e salmoura semi-dessulfatada

|                            | Ângulo de contato | IFT óleo-salmoura (mN/m) | Potencial zeta |                |
|----------------------------|-------------------|--------------------------|----------------|----------------|
|                            |                   |                          | Óleo-salmoura  | Salmoura-rocha |
| Água de formação           | 58°               | 19,5                     | -6,3           | +6,8           |
| Salmoura dessalinizada     | 45°               | 16,3                     | -29,3          | -6,7           |
| Salmoura semi-dessulfatada | 44°               | 15,5                     | -23,8          | -2,5           |

Com base nos dados da Tabela 2, observa-se que a diferença entre os valores encontrados para a salmoura dessalinizada e a salmoura semi-dessulfatada não é tão expressiva. No entanto, a salmoura mais complexa, contendo tanto íons monovalentes quanto divalentes, apresenta condições mais favoráveis para a recuperação de óleo, pois abrange maior redução do ângulo de contato quando comparado com o cenário composto por água de formação, maior redução da tensão interfacial óleo-salmoura quando comparada com o cenário composto por água de formação; e repulsão eletrostática entre o óleo e a rocha, já que o potencial zeta apresenta a mesma polaridade nas interfaces óleo-salmoura e salmoura-rocha.

Medidas de ângulo de contato foram utilizadas para avaliar a molhabilidade da fase sólida. Para as três salmouras avaliadas, seguindo o critério adotado neste trabalho, conclui-se que a rocha é molhável à água. Ou seja, na condição inicial de estudo, a calcita tem mais afinidade com a fase aquosa do que com o óleo. Entretanto, ao se injetarem salmouras com menor salinidade, é possível enfraquecer ainda mais a interação rocha-óleo, facilitando o desprendimento do óleo e sua recuperação.

Por sua vez, a tensão interfacial é uma propriedade que mede o grau de miscibilidade entre duas fases fluidas, ou seja, relacionando as interações que acontecem na sua interface. Os componentes polares do óleo e os íons presentes nas salmouras são os compostos ativos que atuam na interface salmoura-óleo, levando ao aumento ou redução da IFT. Na condição inicial da salmoura de formação, existe uma alta concentração de íons salinos, o que satura a interface e faz com que parte dos íons salinos migrem para a fase *bulk*. Esta repulsão mais forte dos íons da interface aumenta a IFT, fenômeno chamado *salting-out*, impedindo que componentes orgânicos do óleo se solubilizem na fase aquosa. Em contrapartida, com uma concentração reduzida de íons, caso das salmouras dessalinizada e semi-dessulfatada, componentes polares do óleo, mensurados pelo TAN e TBN, conseguem se solubilizar na água, minimizando as forças interacionais na interface e, conseqüentemente, a tensão interfacial, fenômeno chamado *salting-in* (LASHKARBOLOOKI et al., 2014). A redução da IFT favorece a recuperação de óleo porque as forças viscosas decorrentes da injeção das salmouras de baixa salinidade sobrepõem as forças capilares que retêm o óleo nos poros da rocha, aumentando o número capilar.

A técnica utilizada para as medidas de potencial zeta dos sistemas salmoura-rocha e da emulsão óleo-salmoura considera a mobilidade eletroforética das partículas, ou seja, quando aplicado um campo elétrico, avalia-se se as partículas se deslocam na direção do eletrodo positivo ou negativo (o que indica as suas cargas) e também a velocidade de deslocamento dessas partículas. Os resultados indicaram que, na condição inicial de estudo, em que a fase aquosa é composta exclusivamente pela água de formação, há uma tendência de atração entre o óleo e a rocha. Chega-se a esta conclusão porque o potencial zeta nas interfaces salmoura-rocha (valor positivo) e óleo-salmoura (valor negativo), possuem polaridades opostas. No entanto, quando são avaliados os cenários com as salmouras de baixa salinidade, ambas as interfaces apresentam polaridade negativa, promovendo a repulsão eletrostática entre o óleo e a rocha, reduzindo a interação e favorecendo a recuperação.

## **Conclusões**

Neste trabalho, comparou-se o desempenho de duas salmouras de baixa salinidade para a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos do pré-sal com alto teor de CO<sub>2</sub>, utilizando-se uma sequência de ensaios experimentais. Apesar da mesma composição total de sais (5000 ppm), os resultados de embebição espontânea e injeção em testemunho mostraram maior recuperação de óleo

com a salmoura semidessulfatada (composta pelos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), em comparação com a salmoura dessalinizada (preparada apenas com NaCl), indicando que a composição do fluido injetado afeta os mecanismos de recuperação de óleo.

Os resultados dos demais experimentos realizados, direcionam o entendimento dos mecanismos envolvidos para a diferença observada entre as duas salmouras avaliadas. A salmoura semidessulfatada, com melhor desempenho na recuperação, também apresentou menor ângulo de contato, menor tensão interfacial óleo-salmoura e valores de potencial zeta nas interfaces rocha-salmoura e salmoura-óleo com mesma polaridade. Tais observações revelam que esta salmoura promove a alteração da molhabilidade inicial da rocha para uma condição mais molhável a água, permite que as forças viscosas sobreponham as forças capilares que retêm o óleo nos poros e leva à repulsão eletrostática entre o óleo e a rocha. Destaca-se que todas estas condições favorecem a recuperação de óleo.

Estudos futuros pretendem contemplar a análise da composição dos efluentes coletados durante o teste de injeção para investigar se há variação na concentração dos íons presentes na fase aquosa. Tais observações são importantes para indicar se houve reação ou troca iônica entre a salmoura e a rocha durante o processo de recuperação.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e da PETROBRAS S.A., associado ao investimento de recursos oriundos das Cláusulas de PD&I.

### Referências Bibliográficas

- AUSTAD, Tor; REZAEIDOUST, Alireza; PUNTERVOLD, Tina. Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs. SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010.
- BASTOS, L. S.; LINS, I. E. S.; ROSA, P. T. V.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S. A. B. An experimental assessment of seawater alternating near-miscible CO<sub>2</sub> for EOR in pre-salt carbonate reservoirs. Geoenery Science and Engineering, 230, 2023.
- LASHKARBOLOOKI, M., AYATOLLAHI, S., RIAZI, M. Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart water/rock system. Energy and Fuels, v. 28, n. 11, p. 6820–6829, 2014.
- LIMA, R. O.; CUNHA, A. de L.; SANTOS, J. A. O.; GARCIA, A. J. V.; DOS SANTOS, J. P. L. Assessment of continuous and alternating CO<sub>2</sub> injection under Brazilian-pre-salt-like conditions. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 10, 2020.
- MCPHEE, C.; REED, J.; ZUBIZARRETA, I. Best Practice in Coring and Core Analysis. 1º Ed. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- SZE, A.; ERICKSON, D.; REN, L.; LI, D. Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow. Journal of Colloid and Interface Science, 261, 2003.