

# 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



**9º CONGRESSO**  
Brasileiro de **P&D** em  
**PETRÓLEO E GÁS**

**Maceió, AL**  
de 09 a 11 de novembro  
**2017**

*Realização:*



**ABPG**  
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM  
PETRÓLEO E GÁS



## **TÍTULO DO TRABALHO:**

ESTUDO DA ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE DOLOMITOS DURANTE O ENVELHECIMENTO POR MEIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

## **AUTORES:**

Oliveira, G. B. A.; Winter, A.; Trevisan, O. V.

Guilherme Bueno Aquino de Oliveira, Alessandra Winter, Osvair Vidal Trevisan

## **INSTITUIÇÃO:**

Universidade Estadual de Campinas

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.*

## **ESTUDO DA ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE DOLOMITOS DURANTE O ENVELHECIMENTO POR MEIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

### **Abstract**

*The wettability is one of the most difficult properties to measure in situ. It is characterized as a fundamental factor in oil recovery analysis and economic viability of a reservoir. The search for a better understanding of this property was intensified by the low barrel prices.*

*To understand properly the wettability behavior in the laboratory it is necessary to restore the reservoir conditions on outcrops or reservoir rocks. The technique to mimic the historic rock surface alteration by migration of oil during the diagenesis of an oil field is known as aging.*

*The  $T_2$  relaxation time of the fluids present on the porous media of a reservoir rock obtained by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is already an acquired source data by LWD (Logging while Drilling). Thereby, it becomes a goal to maximize the quantity of information obtained from this source. To validate the RMN technique as a qualitative method of wettability alteration, the aging process of dolomite outcrops was monitored during 1000 hours. The oil used in the aging process was obtained from a Brazilian pre-salt field with a known acid number. The brine was simplified to a sodium chloride solution.*

*The RMN technique was validated during the aging, with support of the related literature. After aging process, these rocks became ready for displacement tests.*

*The aging process was validated for a time of 41 days at a temperature of 64°C. Based on the obtained results, it was possible to observe the changes in the  $T_2$  relaxation curve, indicating that the initial distribution of fluids changed during the aging. The new arrangement of the fluids inside the pore space indicates qualitatively that the rocks became more oil-wet.*

**Keywords:** *Aging, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Carbonates.*

### **Introdução**

Há alguns anos foi noticiada veementemente a descoberta das reservas do pré-sal próximas à costa brasileira. A estimativa dessas reservas colocou o Brasil como um dos maiores detentores de acúmulos de óleo do mundo. Constituídos de rochas carbonáticas, os reservatórios do pré-sal apresentam características bastante peculiares, sendo a reatividade das formações bastante influente na molhabilidade destes, que tende a ser preferencial ao óleo, ou neutra. Essa tendência é um fator importante para recuperação de óleo, sendo a recuperação primária baixa para esse tipo de rocha.

Durante as etapas iniciais do estudo preliminar de um reservatório, para aquisição de dados, é realizada a perfilagem do poço onde são medidas diferentes propriedades da rocha de formação e dos fluidos contidos nela. Quanto maior o conhecimento do reservatório nesta etapa inicial, anterior à extração de óleo, mais detalhado será o planejamento da produção e os riscos e incertezas que possam gerar prejuízos econômicos serão reduzidos. Nesse contexto, encaixa-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), um método não destrutivo utilizado na avaliação de propriedades petrofísicas do reservatório. Obter o maior número de informações a partir do sinal de RMN, que já é obtido durante a perfilagem, torna-se bastante interessante.

A molhabilidade é a tendência de um fluido molhar ou espalhar-se sobre uma superfície quando em contato com outro fluido imiscível. As rochas de afloramentos com características similares aos reservatórios de interesse são amplamente utilizadas para estudar o comportamento desta propriedade e de outras do reservatório. O processo de envelhecimento visa à reprodução das condições de reservatório em amostras de afloramento, já que em campo, a rocha permaneceu em contato com os fluidos de saturação à alta pressão e temperatura por um longo período de tempo. Uma das propriedades mais modificadas durante este processo é a molhabilidade.

Os perfis de RMN são impactados pela posição dos fluidos nos poros e podem ser utilizados para identificação da molhabilidade. O fluido que não molha apresenta tempos de relaxação similares aos do fluido original da formação por estar localizado no meio do poro. Em contraste o fluido que molha apresenta tempos de relaxação menores por conta das interações com a superfície da rocha (Brown e Fatt, 1956).

Este trabalho pretende estudar a alteração da molhabilidade de rochas carbonáticas de afloramento durante o envelhecimento por meio da técnica de RMN.

## Metodologia

Foram utilizados 3 amostras cilíndricas de afloramentos de dolomitos da formação Thornton (USA) com características semelhantes as de reservatórios carbonáticos do pré-sal. .

Para os experimentos foram utilizados dois fluidos de saturação: uma solução com cloreto de sódio de salinidade análoga à água de formação (200 kppm) e óleo leve de um reservatório do pré-sal.

Para a saturação com salmoura da formação, as amostras foram montadas em uma garrafa e foi realizado vácuo a  $10^{-2}$  mbar por no mínimo 24 horas. Em seguida foi admitida salmoura dentro da garrafa e esta foi pressurizada a 2.000 psi por 24 horas.

Para levar as amostras 100% saturadas com salmoura da formação na condição de  $S_{wi}$  foi utilizada uma centrífuga de rocha, modelo URC-628 fabricada pela Coretest Systems, Inc. As três amostras de dolomitos foram montadas nos porta amostras específicos do equipamento (*buckets*) e dispostas simetricamente no rotor, que foi ajustado para rotacionar a 8000 rpm, até que não houvesse mais produção de água.

Após a centrifugação, as amostras no  $S_{wi}$  foram imersas em béqueres contendo petróleo. Em seguida, foram colocadas na estufa a 64°C, onde envelheceram por 1000 horas (41 dias).

## RMN

As medidas de RMN foram realizadas à temperatura de 35°C no equipamento modelo GeoSpec 2-53/Maran DRX HF (2,24 MHz) fabricado pela Oxford Instruments. Um tempo de termalização das amostras de 15 minutos foi respeitado antes do início das medidas de RMN. As medidas foram realizadas a 35°C e as configurações de aquisição foram: tempo entre ecos (TE) de 0,2 ms e a relação sinal-ruído (SNR) superior a 100.

Com o equipamento devidamente calibrado foi iniciada a sequência CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) por meio do software de aquisição de dados denominado RINMR. Em seguida, os dados foram tratados com o programa WinDxp realizando a transformada inversa de Laplace e calculando os valores de  $T_2$ .

## Resultados e Discussão

A parte inicial do trabalho limitou-se a caracterizar cada uma das amostras e determinar as propriedades petrofísicas básicas, para garantir que as rochas fossem semelhantes. Nessa fase foram aferidas massas, porosidades por massa e permeabilidades.

Atribuíram-se identificações próprias a cada uma das rochas. Na Tabela 1 encontram-se os valores para cada uma delas.

| Amostra | Massa seca (g) | Comprimento (cm) | Permeabilidade a gás (mD) | Porosidade (%) | Swi (%) |
|---------|----------------|------------------|---------------------------|----------------|---------|
| D1      | 142,84         | 5,025            | 5,31                      | 10,50          | 38,0    |
| D2      | 141,36         | 5,01             | 13                        | 11,35          | 27,9    |
| D3      | 142,52         | 5,015            | 6,39                      | 10,19          | 31,9    |

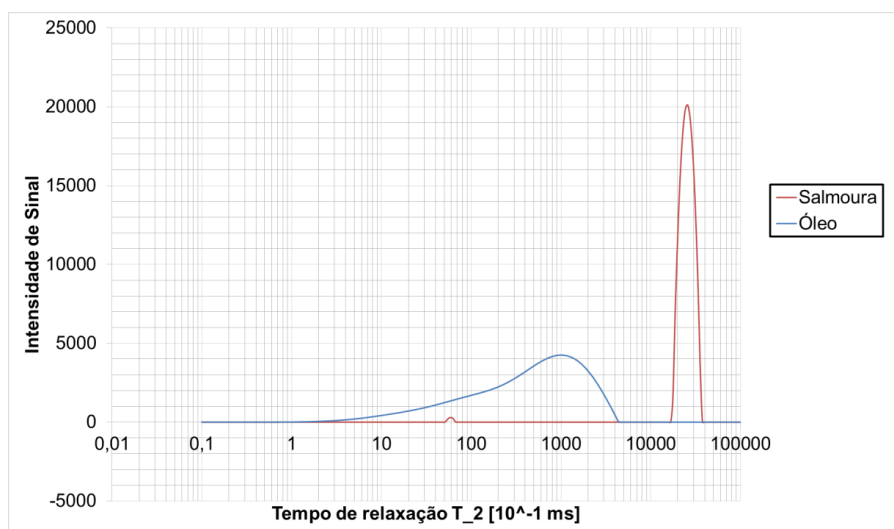
**Tabela 1:** Propriedades das rochas utilizadas.

As densidades da salmoura e do petróleo utilizados neste trabalho são mostradas na Tabela 2.

|          | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Viscosidade dinâmica (cP) |
|----------|--------------------------------|---------------------------|
| Salmoura | 1,12073                        | -                         |
| Petróleo | 0,89245                        | 54                        |

**Tabela 2:** Densidade e viscosidade para o petróleo e para a salmoura de 200 kppm medidos no densímetro Anton Paar DMA 4500.

Antes do início das medições dos tempos de relaxação  $T_2$  das amostras de rocha, foram obtidos perfis de relaxação para uma massa de 10 gramas de salmoura e para a mesma massa de óleo. Os perfis estão mostrados na Figura 1.

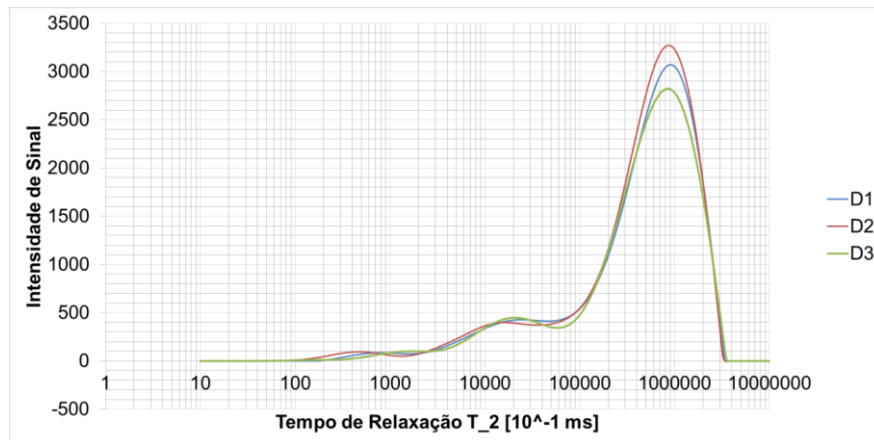


**Figura 1:** Curva de relaxação do tempo  $T_2$  para os dois fluidos de trabalho, salmoura e petróleo.

Aproximando os valores da Figura 1, a salmoura relaxa no tempo 2,6 s e o óleo tem seu pico no tempo 0,1 s, ou seja, o tempo de relaxação do óleo é maior do que da água. A partir dessa informação, pode-se interpretar o perfil de  $T_2$  para uma rocha que contenha os dois fluidos. Observa-se que o pico da salmoura apresenta uma largura menor, sendo bem definido com alta intensidade de sinal, enquanto o perfil de relaxação do óleo apresenta-se mais largo, e menos definido. O petróleo é um composto de

hidrocarbonetos de diversos tamanhos de cadeia, por isso gera esse sinal mais distribuído, com prótons dos componentes relaxando em tempos distintos e a soma dos sinais resultando na curva obtida.

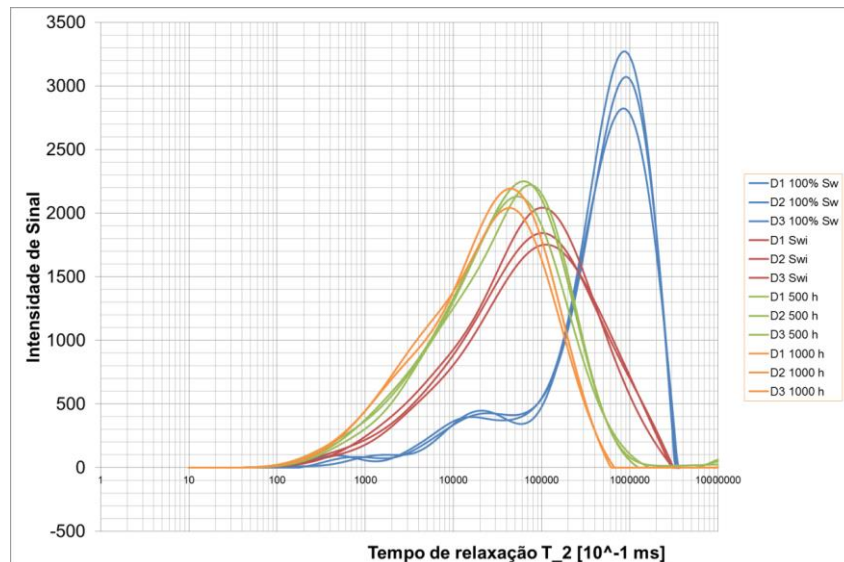
O perfil de RMN das amostras de rocha 100% saturadas com água fornece a distribuição porosa destas rochas a partir dos tempos de relaxação transversal ( $T_2$ ) (Figura 2). Além disso, a área abaixo da curva de  $T_2$  representa o volume de fluido na amostra ( $S_w$ ).



**Figura 2:** Curva de relaxação de  $T_2$  para as amostras saturadas com 100% de salmoura.

Na Figura 2 é possível notar a presença de 3 picos. Em Coates *et al.* (1999) os autores discorrem sobre como os prótons relaxam mais rapidamente nos poros de menor raio, e relaxam num tempo maior nos poros maiores. Sendo assim, a partir das curvas que representam as amostras 100% saturadas com salmoura, foi possível notar que estas rochas apresentam distribuição porosa multimodal, sendo compostas por macroporos, mesoporos e microporos. Além disso, os macro-poros detêm o maior volume de fluidos nestas amostras. Ainda analisando a Figura 2 é possível perceber que as três amostras apresentam o mesmo comportamento.

Após o procedimento de centrifugação das amostras, foram obtidas as curvas de RMN para as rochas na condição de  $S_{wi}$ , assim como durante o processo de envelhecimento (após 500h e após 1000h na estufa). As curvas de  $T_2$  das amostras na condição de  $S_{wi}$  e durante o processo de envelhecimento são mostradas na Figura 3, estão plotadas nesta figura as curvas de relaxação para as 3 rochas nas etapas do experimento (100%  $S_w$ ,  $S_{wi}$ ,  $S_{wi}$  550h e  $S_{wi}$  100h).

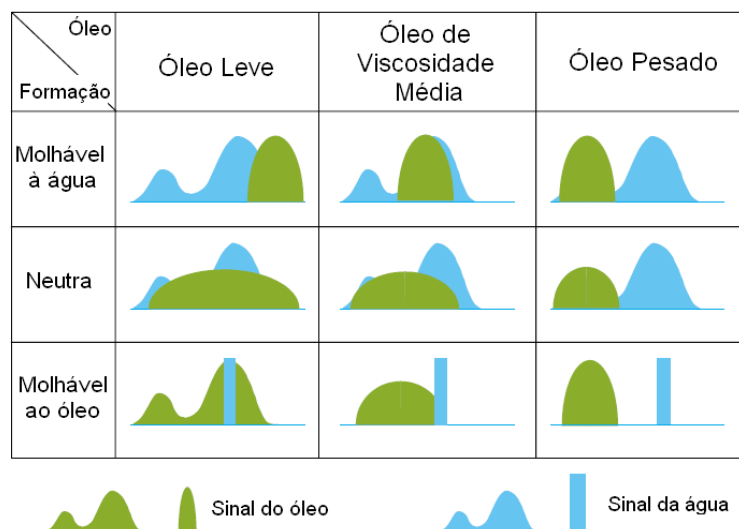


**Figura 3:** Curvas de tempo de relaxação  $T_2$  para as amostras D1, D2, D3 saturadas 100% com salmoura (100%  $S_w$ ) indicada na cor azul; no  $S_{wi}$ , indicada na cor vermelha, com  $S_{wi}$ -500 horas de envelhecimento, indicada pela cor verde; e com  $S_{wi}$ -1000 horas de envelhecimento, indicada pela cor laranja.

Analisando a Figura 3 nota-se que na condição de  $S_{wi}$  a amostra D1 apresenta uma nova distribuição de  $T_2$  (em relação a amostra 100% saturada com água) que é composta pelo sinal da água e do óleo no interior da estrutura de poros da rocha. Nota-se a tendência de deslocamento para a esquerda da curva durante o envelhecimento, diminuindo o tempo de relaxação médio da amostra. Nota-se ainda que com a amostra na condição de  $S_{wi}$  (curva vermelha) a curva de  $T_2$  termina no mesmo tempo em que a curva 100% saturada com água (curva azul), sugerindo que neste momento parte da água permanece a molhar a superfície da rocha e que o óleo ocupa o centro dos poros. Após 500h de envelhecimento contínuo, a distribuição de  $T_2$  foi deslocada para tempos de relaxação transversal ainda menores e continuou a mover-se para tempos menores com a continuidade do envelhecimento. Este é um indicativo de a fase oleosa passa a entrar em contato com a superfície da rocha e começa a preencher os poros menos induzindo os prótons do óleo a relaxarem mais rapidamente. Após 1000h de envelhecimento percebe-se que a curva de  $T_2$  termina antes do que para a amostra na condição de  $S_{wi}$ , este é outro indicativo de que a água que antes molhava a superfície da rocha passa a se concentrar no interior do poro e relaxa mais rápido. Estes resultados indicam que houve alteração da molhabilidade da rocha com o processo de envelhecimento.

De acordo com Siqveland *et al.* (2002), durante o envelhecimento ocorre um processo de realocação dos fluidos na malha de poros. A fase de óleo faz contato com a superfície da rocha, e os prótons do óleo relaxam mais rápido. Ao mesmo tempo, os prótons da água relaxam num tempo maior embora a fase água ainda possua pontos de contato com a superfície da rocha (ainda há locais de contato rocha-água). A tendência geral é que a redistribuição dos prótons da água e do óleo diminua o tempo de relaxação, ainda que o processo de envelhecimento fizesse com que a superfície da rocha tornar-se completamente molhável a óleo.

Ainda em Coates *et al.* (1999), há uma descrição de como interpretar o sinal de RMN em termos de molhabilidade e da viscosidade do óleo. Comparando-se as Figura 3 e 4 com a informação de que o óleo possui uma viscosidade de leve a média (em torno de 54 cP), pode-se inferir que as amostras investigadas neste trabalho apresentam uma molhabilidade neutra após o envelhecimento, características de algumas rochas carbonáticas.



**Figura 4:** Posição e comprimento dos componentes do óleo dentro da distribuição do espectro de  $T_2$  em função da viscosidade e molhabilidade. A separação entre óleo e água é mais difícil em formações molháveis tanto pela água quanto pelo óleo. Nestes casos, as curvas do espectro se sobrepõem. Adaptado de Coates *et al.* (1999).

Contudo, no trabalho de Abdullah *et. al.* (2006) é citada uma possível explicação para a alteração da molhabilidade com o envelhecimento destas rochas. Em dolomitos, existe a presença de íons  $Ca^{2+}$ , sendo que moléculas polares do óleo ligam-se a esses compostos, alterando a molhabilidade. Na fonte, é citado como essas ligações alteram a molhabilidade da superfície original.

## Conclusões

Com base no exposto, algumas conclusões podem ser feitas sobre o trabalho:

- O contato da rocha de dolomito com os compostos polares do óleo por um período de 1000 horas a 64°C foi suficiente para provocar alterações na superfície de contato entre os fluidos.

As medições de RMN sugerem que com o processo de envelhecimento o óleo começa a se reposicionar para perto da superfície da rocha e em poros menores .

- A molhabilidade é alterada durante o envelhecimento, e a nova distribuição de fluidos no interior do espaço poroso indica qualitativamente que as rochas tornam-se mais molháveis ao óleo. Os resultados confirmam a aplicabilidade da técnica de RMN na avaliação qualitativa de molhabilidade.

## Agradecimentos

Agradeço a PETROBRAS pelo suporte financeiro pelo suporte financeiro para realização da pesquisa apresentada neste artigo.

## Referências Bibliográficas

ABDALLAH, W. *et. al.*, *Fundamentals Of Wettability* – SCHLUMBERGER®, **Oilfield Review**, 2007.

BROWN, R. J. S., FATT, I.. Measurements Of Fractional Wettability Of Oil Fields' Rocks By The Nuclear Magnetic Relaxation Method. *Society of Petroleum Engineers, Proceedings...* 1956.

COATES, G.; XIAO, L.; PRAMMER, M. NMR logging: principles and applications. [S.l.]: **Gulf Professional Publishing**, 1999.

LOOYESTJIN, W.; HOFMAN, J.. Wettability-Index Determination by Nuclear Magnetic Resonance. Reservoir Evaluation & Engineering. *Society of Petroleum Engineers. Proceedings...* April, 2006.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D.. Capítulo 2: Propriedades das Rochas. In: ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Ed. Interciência, 2006.

RUIDIAZ, E. M.. **Estudo da alteração da molhabilidade de carbonatos com injeção de água e CO<sub>2</sub>**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

SIQVELAND, O. K., SKJAEVELAND, S. M.. "Aging time control by NMR relaxation." 7th International Symposium on Reservoir Wettability, Freycinet, Tasmania, Australia. **Proceedings...** 2002.