



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

LUISA LARROUDÉ OLIVIERI SETARO

**SIMULAÇÃO DA INJEÇÃO ALTERNADA DE CO₂ E
SALMOURA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO:
EFEITO DA DENSIDADE DAS FASES NO FATOR DE
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO**



**SALVADOR
2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL
DA BAHIA - UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL – PEI

LUISA LARROUDÉ OLIVIERI SETARO

**SIMULAÇÃO DA INJEÇÃO ALTERNADA DE CO₂ E
SALMOURA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO:
EFEITO DA DENSIDADE DAS FASES NO FATOR DE
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO**

SALVADOR

2022

LUISA LARROUDÉ OLIVIERI SETARO

**SIMULAÇÃO DA INJEÇÃO ALTERNADA DE CO₂ E
SALMOURA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO:
EFEITO DA DENSIDADE DAS FASES NO FATOR DE
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestra em Engenharia Industrial, sob orientação do Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo e da Prof^a. Dr^a. Gloria Meyberg Nunes Costa.

Salvador

2022

S495 Setaro, Luisa Larroudé Olivieri.
Simulação da injeção alternada de CO2 e salmoura em reservatórios de petróleo: efeito da densidade das fases no fator de recuperação de óleo / Luisa Larroudé Olivieri Setaro. – Salvador, 2022.

180 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo.
Coorientadora: Profa. Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2022.

1. Petróleo - Reservatórios. 2. Dióxido de carbono. 3. Engenharia industrial. I. Melo, Silvio Alexandre Beisl Vieira de. II. Costa, Gloria Meyberg Nunes. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.5

SIMULAÇÃO DA INJEÇÃO ALTERNADA DE CO₂ E SALMOURA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO: EFEITO DA DENSIDADE DAS FASES NO FATOR DE RECUPERAÇÃO DE ÓLEO

LUISA LARROUDÉ OLIVIERI SETARO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestra em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo



Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1997
Universidade Federal da Bahia

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

DocuSigned by:
FLP-
ESD61A5EF4094DF...

Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1992
SENAI-CIMATEC



Hosiberto Batista de Sant'Ana, D. Ing.
UPC/CT/DEQ

Prof. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Doutor em Química-Física do Petróleo, Université Blaise Pascal/École Polytechnique, UBP/EP, França, 2000
Universidade Federal do Ceará

Dr. Fábio Pedro do Nascimento



Doutor em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, 2016
PEI-UFBA

Salvador, 3 de junho de 2022.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela saúde e força necessários para superar todos os obstáculos e desafios. Agradeço também a meus pais, meu esposo, meu irmão, minha madrinha e a toda a minha família e amigos pela paciência, amor, apoio e incentivo ao longo de toda a minha vida.

Agradeço especialmente meus orientadores Gloria Meyberg Nunes Costa e Sílvio Alexandre Beisl Vieira de Melo pelos muitos anos de orientação, desde a iniciação científica, por todo o conhecimento partilhado, paciência, ensinamentos da engenharia e fora dela que contribuíram no meu crescimento profissional e pessoal, o meu muito obrigada. Agradeço também a oportunidade de fazer parte de um grupo de pesquisa de alto nível, sob a coordenação do Prof. Sílvio.

Gostaria de agradecer também aos colegas do projeto CO2LSWAG, em especial a Ladislane dos Santos Bastos, por todas as sugestões. Agradeço o suporte financeiro e apoio recebido pela Petrogal Brasil S.A. e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

“Gostaria que você soubesse que existe dentro de si uma força capaz de mudar sua vida. Basta que lute e aguarde um novo amanhã” (Margaret Thatcher)

“A persistência é o menor caminho do êxito”
(Charles Chaplin)

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”
(Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

A densidade das fases oleosa, aquosa e gasosa em reservatórios de petróleo é uma propriedade chave para compreender os fenômenos e mecanismos que regem a recuperação do óleo, além de outras propriedades relacionadas, como solubilidade do CO₂ e viscosidade das fases. Nesta dissertação, foi avaliado o comportamento da densidade, viscosidade e solubilidade de CO₂ nas fases através da simulação da recuperação de óleo por injeção alternada, ou não, de CO₂, água de alta salinidade (HSW) e baixa salinidade (LSW) (50.000 e 5.000 ppm de salinidade, respectivamente). Por meio do módulo GEM, do simulador composicional da *Computer Modeling Group* (CMG, Canadá), fez-se a avaliação dos efeitos destas três propriedades, com ênfase na densidade, sobre o fator de recuperação de óleo, ao longo do tempo e variando-se a posição na malha de simulação, considerando-se apenas os efeitos físicos, ou seja, os efeitos geoquímicos foram ignorados. A simulação foi realizada utilizando dados da literatura tanto do óleo como do reservatório (sem falhas geológicas) com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR) para cada uma das injeções analisadas. A temperatura do reservatório foi mantida constante em 71,11°C e o período de simulação foi de 5 anos. Os resultados obtidos no módulo GEM para a densidade da fase aquosa foram comparados com os calculados por correlações empíricas. Observou-se que a injeção alternada de CO₂ e água de alta salinidade (CO₂HSWAG) e a injeção alternada de CO₂ e água de baixa salinidade (CO₂LSWAG) apresentam os fatores de recuperação próximos (diferença de 0,25% entre as duas injeções), e os mais elevados encontrados nesta dissertação: 53,07% e 52,84%, respectivamente. Isto é devido à desconsideração dos efeitos geoquímicos bem como a maior aproximação entre a densidade das fases (óleo, água e gás). A injeção de CO₂WAG obteve um fator de recuperação de 52,82% e a de CO₂ foi 52,18%. Já as injeções de HSW, LSW e H₂O apresentaram um fator de recuperação muito próximo (diferença máxima entre eles de 0,05%), sendo, aproximadamente, 39,60%.

Palavras-chave: densidade das fases, solubilidade do CO₂, viscosidade das fases, injeção de CO₂, injeção de salmoura, recuperação avançada de petróleo.

ABSTRACT

The density of the oil, water and gas phases in fluid reservoirs is a key property to understanding the phenomena and mechanisms that govern oil recovery and other correlated properties such as CO₂ solubility and phase viscosity. In this dissertation, the behavior of density, viscosity and CO₂ solubility in the fluid phases were evaluated using oil recovery methods alternating or not with CO₂, high salinity water (HSW), and low salinity water (LSW) (50,000 and 5,000 ppm were used as salinity values, respectively). Using the package GEM of the compositional simulator developed by Computer Modeling Group (CMG, Canada), the effects of these three properties on the oil recovery factor were evaluated, emphasizing density over time and by varying the position in the simulation grid. Only the physical effects were considered, disregarding the geochemical effects. The simulation was performed with oil and reservoir data from literature, and the Peng-Robinson (PR) cubic equation of state for each injection analyzed. The reservoir temperature was kept constant at 71.11°C, and the simulation period was five years. The results obtained in the GEM for the water phase density were compared with those calculated by empirical correlations. High salinity water alternating CO₂ (CO₂HSWAG) and low salinity water alternating CO₂ (CO₂LSWAG) presented close oil recovery factors (difference of 0.25 % between both injections) and the highest values for this property in this dissertation: 53.07% and 52.84%, respectively. This should be due to neglecting geochemical effects and the closer phase densities (oil, water and gas). CO₂WAG injection provided an oil recovery factor of 52.82% and CO₂ injection obtained 52.18%. HSW, LSW and H₂O injections were very close (maximum difference among them was 0.05%), the oil recovery factor was, approximately, 39.60%.

Keywords: phase densities, CO₂ solubility, phase viscosities, CO₂ injection, brine injection, enhanced oil recovery.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA II.1. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS MECANISMOS PROPOSTOS PARA O AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DEVIDO A LSW EM ROCHAS DO TIPO ARENITO.	25
TABELA II.2. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS MECANISMOS PARA O AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DEVIDO A LSW EM ROCHAS CARBONATADAS.	26
TABELA III.1. CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA ÁGUA PURA E DA DENSIDADE DA MISTURA CO ₂ E ÁGUA E AS FAIXAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO NAS QUAIS FORAM OBTIDAS.	39
TABELA III.2. DADOS DE ENTRADA PARA AS CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA ÁGUA E DA MISTURA DE ÁGUA E CO ₂	46
TABELA III.3. AS PRINCIPAIS REGRAS DE MISTURA UTILIZADOS NO CÁLCULO DA DENSIDADE DE CO ₂ E ÁGUA (PRAUSNITZ ET AL., 1999).	48
TABELA III.4. CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS MODELOS FENOMENOLÓGICOS DE CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA ÁGUA E CO ₂	50
TABELA III.5. RESULTADOS DOS DESVIOS MÁXIMO, MÉDIO E MÍNIMO DA DENSIDADE DA ÁGUA PURA UTILIZANDO AS CORRELAÇÕES EMPÍRICAS.	64
TABELA III.6. DESVIOS MÁXIMOS, MÉDIO E MÍNIMO PARA CADA UMA DAS NOVE CORRELAÇÕES DA ÁGUA COM CO ₂ E COM AS TRÊS CORRELAÇÕES PARA A DENSIDADE DA ÁGUA PURA.	68
TABELA III.7. DESVIOS ENTRE AS CORRELAÇÕES DA DENSIDADE DA MISTURA DE CO ₂ E ÁGUA E DENSIDADE DA ÁGUA.	72
TABELA III.8. EXTRAPOLAÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ PARA 0,1.	74
TABELA III.9. COMPOSIÇÃO DO ÓLEO.	75
TABELA III.10. CARACTERÍSTICAS DO RESERVATÓRIO.	75
TABELA III.11. RESTRIÇÕES DOS POÇOS, MESMAS CONDIÇÕES PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ E DE H ₂ O.	76
TABELA III.12. DESVIOS (MÁXIMO, MÉDIO E MÍNIMO) DA DENSIDADE DA FASE AQUOSA ENTRE AS CORRELAÇÕES EMPÍRICAS E O GEM.	101
TABELA IV.1. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS MAIS CITADAS NA LITERATURA PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA SALMOURA-CO ₂ , TESTADAS APENAS COM NaCl.	112
TABELA IV.2. CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS MODELOS FENOMENOLÓGICOS DE CÁLCULO DA DENSIDADE DE SALMOURA COM CO ₂	113
TABELA IV.3. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS UTILIZADAS NESTA DISSERTAÇÃO PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA DE ÁGUA, NaCl E CO ₂ E SUAS FAIXAS DE APLICAÇÃO. NaCl FOI O ÚNICO SAL TESTADO NESTA DISSERTAÇÃO.	117
TABELA IV.4. QUANTIDADE DE DADOS EXPERIMENTAIS, E SUAS REFERÊNCIAS, UTILIZADOS NAS CORRELAÇÕES PARA SALMOURA DE NaCl E CO ₂	118
TABELA IV.5. DESVIOS MÁXIMO, MÉDIO E MÍNIMO PARA AS CORRELAÇÕES DO CÁLCULO DA DENSIDADE DA SALMOURA COM CO ₂	125
TABELA IV.6. COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO ÓLEO. PRESSÃO DE BOLHA 15857,95 kPa. A DENSIDADE DOS FLUIDOS FOI CALCULADA COM A EQUAÇÃO DE ESTADO PR, DURANTE A SIMULAÇÃO.	127
TABELA IV.7. CARACTERÍSTICAS DO RESERVATÓRIO.	127
TABELA IV.8. RESTRIÇÕES DOS POÇOS, MESMAS CONDIÇÕES PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ E DE H ₂ O (QUALQUER SALINIDADE). PARÂMETROS DA WAG FORAM UTILIZADOS PARA AS INJEÇÕES PERTINENTES.	128
TABELA IV.9. RESULTADOS FINAIS PARA O FATOR DE RECUPERAÇÃO PARA TODAS AS INJEÇÕES ANALISADAS.	130
TABELA IV.10. FAIXAS DE PRESSÃO, SALINIDADE E FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ UTILIZADAS NA COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRELAÇÕES EMPÍRICAS, MODELO PSUCO ₂ E O SIMULADOR COMPOSICIONAL GEM. A TEMPERATURA UTILIZADA É CONSTANTE EM 71,11°C.	154
TABELA IV.11. DESVIOS MÁXIMO, MÉDIO E MÍNIMO (COM RELAÇÃO AOS RESULTADOS DO GEM) PARA A CORRELAÇÃO DE TENG E YAMASAKI (1998).	154
TABELA IV.12. DESVIOS MÁXIMO, MÉDIO E MÍNIMO (COM RELAÇÃO AOS RESULTADOS DO GEM) PARA A CORRELAÇÃO DE CALABRESE ET AL. (2019).	155
TABELA IV.13. DESVIOS MÁXIMO, MÉDIO E MÍNIMO (COM RELAÇÃO AOS RESULTADOS DO GEM) PARA O MODELO FENOMENOLÓGICO PSUCO ₂	155

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA I.1. PREVISÃO DAS DEMANDAS GLOBAIS DE DIVERSOS TIPOS DE ENERGIA. ADAPTADO: EIA (2022).	1
FIGURA I.2. PREÇO MÉDIO DO BARRIL DE PETRÓLEO EM DÓLARES AMERICANOS (US\$/BBL) X ANO, ENTRE 1960 E 2021. ADAPTADO: SÖNNICHSEN (2022).	2
FIGURA I.3. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO, CAPÍTULO III.....	7
FIGURA I.4. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO, CAPÍTULO IV.....	7
FIGURA II.1. MECANISMOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO PELOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO. ADAPTADO: ALMEIDA (2022).....	11
FIGURA II.2. DIVERSOS MÉTODOS EOR APLICADOS NA LITERATURA, COM DESTAQUE EM VERMELHO AOS MÉTODOS UTILIZADOS NESTA DISSERTAÇÃO. ADAPTADO: ALADASANI (2012).	12
FIGURA II.3. SEÇÃO RETA DE UM RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO DURANTE INJEÇÃO DE ÁGUA. ADAPTADO: NAZARI ET AL. (2015).....	13
FIGURA II.4. INJEÇÃO DE ÁGUA NO RESERVATÓRIO, COMPORTAMENTO MICROSCÓPICO: (A) NO MOMENTO DA DESCOBERTA DO RESERVATÓRIO, (B) NO COMEÇO DA INJEÇÃO DE ÁGUA, (C) NO FINAL DA INJEÇÃO DE ÁGUA E (D) MACROSCÓPICO. ADAPTADO: MUGGERIDGE ET AL., (2014) (FIGURAS (A) A (C)) E ROSA ET AL. (2016) (FIGURA (D)).	13
FIGURA II.5. MECANISMOS PARA A INJEÇÃO DE CO ₂ MISCÍVEL: CONDENSAÇÃO DO CO ₂ NO ÓLEO E VAPORIZAÇÃO DOS COMPONENTES LEVES DO ÓLEO. ADAPTADO: SAINI (2019).....	19
FIGURA II.6. MÉTODO DE INJEÇÃO WAG. ADAPTADO: AFZALI ET AL. (2018).	20
FIGURA II.7. COMPARAÇÃO DA INJEÇÃO DE GÁS (IG) E WAG. ADAPTADO: AFZALI ET AL. (2018).....	21
FIGURA II.8. (A) TIPOS DE ROCHA DOS CAMPOS QUE UTILIZAM WAG; (B) GASES MAIS UTILIZADOS NO MÉTODO WAG NOS CAMPOS. ADAPTADO: CHRISTENSEN ET AL. (2001).....	23
FIGURA III.1. (A) DESVIOS X PRESSÃO E (B) DESVIOS X TEMPERATURA, PARA AS CORRELAÇÕES DE ÁGUA PURA.	65
FIGURA III.2. DESVIOS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARA AS CORRELAÇÕES DA DENSIDADE DA MISTURA DE ÁGUA E CO ₂ , UTILIZANDO PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA ÁGUA PURA A CORRELAÇÃO DE: (A) BATZLE E WANG (1992), (B) WAGNER E PRUSS (2002) E (C) ISLAM E CARLSON (2012).	70
FIGURA III.3. DESVIOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS CORRELAÇÕES DA DENSIDADE DA MISTURA DE ÁGUA E CO ₂ , UTILIZANDO PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA ÁGUA PURA A CORRELAÇÃO DE: (A) BATZLE E WANG (1992), (B) WAGNER E PRUSS (2002) E (C) ISLAM E CARLSON (2012).....	70
FIGURA III.4. RAZÃO ENTRE AS DENSIDADES DA MISTURA DE CO ₂ E ÁGUA E A DENSIDADE DA ÁGUA PURA EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ , A PRESSÃO E TEMPERATURA CONSTANTES.	73
FIGURA III.5. RESERVATÓRIO UTILIZADO (ESQUERDA) E BLOCOS ANALISADOS EM VERDE (DIREITA).	77
FIGURA III.6. FATOR DE RECUPERAÇÃO VERSUS TEMPO DE SIMULAÇÃO PARA INJEÇÃO DE CO ₂ (CONSIDERANDO OU NÃO A SOLUBILIDADE DO CO ₂ NA FASE AQUOSA) E INJEÇÃO DE ÁGUA. RESULTADOS PARA PRESSÃO DE INJEÇÃO 46022,52 kPA (PARA AS TRÊS INJEÇÕES).	79
FIGURA III.7. (A) RAZÃO GÁS/ÓLEO (RGO) VERSUS TEMPO DE SIMULAÇÃO E (B) PRESSÃO MÉDIA DO RESERVATÓRIO VERSUS TEMPO SIMULADO; AMBAS PARA INJEÇÃO DE CO ₂ (CONSIDERANDO OU NÃO A SOLUBILIDADE DO CO ₂ NA FASE AQUOSA) E INJEÇÃO DE ÁGUA.	80
FIGURA III.8. (A) VAZÃO DE ÓLEO NO POÇO PRODUTOR E (B) VAZÕES DE INJEÇÃO NO POÇO INJETOR, AMABAS PARA INJEÇÕES DE CO ₂ E DE ÁGUA.....	81
FIGURA III.9. VAZÃO DE FLUIDO INJETADO NO POÇO INJETOR PARA: (A) E (B) INJEÇÕES DE CO ₂ CONSIDERANDO E DESCONSIDERANDO A SOLUBILIDADE NA ÁGUA, RESPECTIVAMENTE, E (C) INJEÇÃO DE ÁGUA, BEM COMO PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	84
FIGURA III.10. DENSIDADE DA FASE GASOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS INJEÇÕES ESTUDADAS.....	86
FIGURA III.11. DENSIDADE DA FASE OLEOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS INJEÇÕES ESTUDADAS.....	86

FIGURA III.12. DENSIDADE DA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS INJEÇÕES ESTUDADAS.....	87
FIGURA III.13. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADO NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ CONSIDERANDO SUA SOLUBILIDADE EM ÁGUA (TOPO ESQUERDO); DE CO ₂ DESCONSIDERANDO SUA SOLUBILIDADE EM ÁGUA (TOPO DIREITO) E DE ÁGUA (INFERIOR ESQUERDA).	88
FIGURA III.14. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADA NO ÓLEO EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS INJEÇÕES ESTUDADAS.	89
FIGURA III.15. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADA NA ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS INJEÇÕES ESTUDADAS.	89
FIGURA III.16. FRAÇÃO MOLAR DE C ₇₊ NA FASE ÓLEO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ CONSIDERANDO SUA SOLUBILIDADE EM ÁGUA (ESQUERDA); DE CO ₂ DESCONSIDERANDO SUA SOLUBILIDADE EM ÁGUA (DIREITA).	90
FIGURA III.17. FATOR DE RECUPERAÇÃO VERSUS TEMPO DE SIMULAÇÃO PARA AS PRESSÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).....	92
FIGURA III.18. (A) RAZÃO GÁS/ÓLEO (RGO) VERSUS TEMPO DE SIMULAÇÃO E (B) PRESSÃO MÉDIA DO RESERVATÓRIO VERSUS TEMPO SIMULADO, AMBAS PARA AS INJEÇÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).....	93
FIGURA III.19. (A) VAZÃO DE INJEÇÃO DO CO ₂ E (B) VAZÃO DE ÓLEO NO POÇO PRODUTOR, AMBAS PARA AS TRÊS PRESSÕES DE INJEÇÃO ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).	94
FIGURA III.20. DENSIDADE DA FASE GASOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS PRESSÕES DE INJEÇÃO ANALISADAS.....	95
FIGURA III.21. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADO NA FASE ÓLEO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA CADA UMA DAS PRESSÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).	96
FIGURA III.22. DENSIDADE DA FASE OLEOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS PRESSÕES DE INJEÇÃO ANALISADAS.....	97
FIGURA III.23. DENSIDADES DAS FASES GÁS, ÓLEO E ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA CADA UMA DAS PRESSÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).	97
FIGURA III.24. DENSIDADE DA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS PRESSÕES DE INJEÇÃO ANALISADAS.....	98
FIGURA III.25. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADA NA ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS PRESSÕES DE INJEÇÃO ANALISADAS.	99
FIGURA III.26. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADA NO ÓLEO EM FUNÇÃO DO TEMPO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS CONSIDERANDO AS TRÊS PRESSÕES DE INJEÇÃO ANALISADAS.	100
FIGURA IV.1. DESVIOS ENTRE AS CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA DE H ₂ O-NACL-CO ₂ E OS DADOS EXPERIMENTAIS EM FUNÇÃO DA (A) PRESSÃO (MPA), (B) TEMPERATURA (K).	126
FIGURA IV.2. RESERVATÓRIO UTILIZADO.	128
FIGURA IV.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS FATORES DE RECUPERAÇÃO OBTIDOS PARA TODAS AS INJEÇÕES ANALISADAS.	130
FIGURA IV.4. FATOR DE RECUPERAÇÃO PARA AS INJEÇÕES DE H ₂ O, LSW E HSW.	131
FIGURA IV.5. COMPORTAMENTO DA PRESSÃO NO BLOCO {11,11,4}, SALINIDADE DA ÁGUA E (A) DENSIDADES E (B) VISCOSIDADES EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS INJEÇÕES DE H ₂ O, LSW E HSW.	133
FIGURA IV.6. COMPARAÇÃO ENTRE AS INJEÇÕES HSW E HSW_2 (MESMOS PARÂMETROS DA HSW, EXCETO PELA ÁGUA CONATA QUE FOI DEFINIDA COMO A METADE DA UTILIZADA NA HSW). (A) FATOR DE RECUPERAÇÃO; (B) DENSIDADE DA FASE AQUOSA; (C) VISCOSIDADE DA FASE AQUOSA E (D) SALINIDADE DA FASE AQUOSA. PROPRIEDADES ANALISADAS NO BLOCO {11,11,4}.....	134
FIGURA IV.7. FATOR DE RECUPERAÇÃO PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ E CO ₂ WAG.	135
FIGURA IV.8. (A) DENSIDADES E (B) VISCOSIDADES DAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ E CO ₂ WAG NO BLOCO {11,11,4}. A SALINIDADE DA FASE AQUOSA E PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO ({11,11,4}) ESTÃO APRESENTADAS NAS FIGURAS (A) E (B).	136
FIGURA IV.9. (A) FRAÇÃO MOLAR DE C ₁ E DE CO ₂ NA FASE ÓLEO E (B) FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NA FASE AQUOSA, AMBAS NO BLOCO {(11,11,4)} PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ WAG E CO ₂	137
FIGURA IV.10. FATOR DE RECUPERAÇÃO PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ LSWAG E CO ₂ HSWAG.....	138

FIGURA IV.11. FATOR DE RECUPERAÇÃO PARA A INJEÇÃO CO ₂ LSWAG CONSIDERANDO TRÊS RAZÕES WAG DISTINTAS: 1:1; 2:1; 3:1.....	139
FIGURA IV.12. (A) DENSIDADES E (B) VISCOSIDADES DAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS NO BLOCO {11,11,4} PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ LSWAG E CO ₂ HSWAG. A SALINIDADE DA FASE AQUOSA E PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO ({11,11,4}) ESTÃO APRESENTADAS NAS FIGURAS (A) E (B) PARA FACILITAR A COMPREENSÃO.....	139
FIGURA IV.13. (A) FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NA FASE AQUOSA E (B) FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ E DE C ₁ NA FASE ÓLEO, AMBAS NO BLOCO {11,11,4} PARA AS INJEÇÕES CO ₂ LSWAG E CO ₂ HSWAG.....	140
FIGURA IV.14. PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO ({11,11,4}) EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA AS INJEÇÕES DE H ₂ O, LSW, HSW, CO ₂ , CO ₂ WAG, CO ₂ LSWAG, CO ₂ HSWAG.....	143
FIGURA IV.15. FATOR DE RECUPERAÇÃO E SALINIDADE DA ÁGUA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO ({11,11,4}) PARA A INJEÇÃO DE CO ₂	143
FIGURA IV.16. DENSIDADE, VISCOSIDADE, FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS E FRAÇÃO MOLAR DE C ₁ NA FASE ÓLEO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO {11,11,4} PARA INJEÇÃO DE CO ₂ NO RESERVATÓRIO.....	145
FIGURA IV.17. FATOR DE RECUPERAÇÃO E SALINIDADE DA ÁGUA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO ({11,11,4}) PARA A INJEÇÃO DE H ₂ O.....	146
FIGURA IV.18. DENSIDADE, VISCOSIDADE E FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO {11,11,4} PARA INJEÇÃO DE H ₂ O NO RESERVATÓRIO.....	147
FIGURA IV.19. FATOR DE RECUPERAÇÃO E SALINIDADE DA ÁGUA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO PARA A INJEÇÃO CO ₂ WAG.....	149
FIGURA IV.20. DENSIDADE, VISCOSIDADE E FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO {11,11,4} PARA INJEÇÃO DE CO ₂ WAG NO RESERVATÓRIO.....	149
FIGURA IV.21. FATOR DE RECUPERAÇÃO E SALINIDADE DA ÁGUA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO ANALISADO ({11,11,4}) PARA AS INJEÇÕES: (A) LSW; (B) HSW; (C) CO ₂ LSWAG; (D) CO ₂ HSWAG.....	151
FIGURA IV.22. DENSIDADE, VISCOSIDADE E FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO {11,11,4} PARA INJEÇÃO DE (A) LSW E (B) HSW NO RESERVATÓRIO.....	152
FIGURA IV.23. DENSIDADE, VISCOSIDADE E FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ NAS FASES ÓLEO, ÁGUA E GÁS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO NO BLOCO {11,11,4} PARA INJEÇÃO DE (A) CO ₂ LSWAG E (B) CO ₂ HSWAG. RESERVATÓRIO.....	153
FIGURA B.1. PRESSÃO DO BLOCO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS TRÊS INJEÇÕES ANALISADAS.....	170
FIGURA B.2. SATURAÇÕES MÉDIAS DE GÁS, ÓLEO E ÁGUA PARA AS TRÊS INJEÇÕES ANALISADAS.....	171
FIGURA B.3. DENSIDADES DAS TRÊS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ E ÁGUA....	172
FIGURA B.4. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADO NA FASE ÓLEO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS INJEÇÕES DE CO ₂ CONSIDERANDO (TOPO ESQUERDO) E DESCONSIDERANDO (TOPO DIREITO) SUA SOLUBILIDADE EM ÁGUA E DE ÁGUA (INFERIOR ESQUERDA).....	173
FIGURA B.5. DENSIDADE DAS FASES ÁGUA, ÓLEO E GÁS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A INJEÇÃO DE CO ₂ CONSIDERANDO SUA SOLUBILIDADE NA FASE AQUOSA.....	174
FIGURA B.6. DENSIDADE DAS TRÊS FASES EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DO BLOCO SEPARADO POR BLOCOS ANALISADOS PARA INJEÇÃO DE CO ₂ CONSIDERANDO SUA SOLUBILIDADE NA ÁGUA.....	175
FIGURA B.7. VAZÃO DE GÁS INJETADO NO POÇO INJETOR PARA AS PRESSÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM) BEM COMO PRESSÃO MÉDIA DO RESERVATÓRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	176
FIGURA B.8. SATURAÇÕES MÉDIAS DE GÁS, ÓLEO E ÁGUA PARA CADA UMA DAS PRESSÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).....	177
FIGURA B.9. FRAÇÃO MOLAR DE CO ₂ SOLUBILIZADO NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA CADA UMA DAS PRESSÕES ANALISADAS (ACIMA, ABAIXO E NA PMM).....	178
FIGURA B.10. DENSIDADE DAS FASES ÁGUA, ÓLEO E GÁS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA PRESSÃO DE INJEÇÃO ABAIXO DA PMM.....	179
FIGURA B.11. DENSIDADE DAS FASES ÁGUA, ÓLEO E GÁS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA PRESSÃO DE INJEÇÃO NA PMM.....	179
FIGURA B.12. DENSIDADE DAS FASES ÁGUA, ÓLEO E GÁS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA PRESSÃO DE INJEÇÃO ACIMA DA PMM.....	180

LISTA ABREVIATURAS

AP	Equação proposta por Anderko e Pitzer (1993)
CO ₂ HSWAG	Injeção de água de alta salinidade alternada a CO ₂ (<i>CO₂ high salinity water alternating gas</i>)
CO ₂ LSWAG	Injeção de água de baixa salinidade alternada a CO ₂ (<i>CO₂ low salinity water alternating gas</i>)
CO ₂ WAG	Injeção de água alternada a CO ₂ (<i>CO₂ water alternating gas</i>)
CPA	<i>Cubic Plus Association</i>
CPA-SRK	<i>Cubic Plus Association</i> (CPA) em que a parte física é calculada com a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK)
CPP	<i>Cubic Plus Polar</i>
CSP	Princípio dos estados correspondentes
EDE	Equações de estado cúbicas
EDE-CG	EDE para combustão dos gases proposta por Gernert e Span (2016)
EOR	Método de recuperação avançada de petróleo (enhanced oil recovery)
GERG-2008	Equação proposta por Kunz e Wagner (2012)
GLP	Gás liquefeito do petróleo
HG	Modelo de energia livre de Gibbs proposto por Helgeson para o cálculo de propriedades padrão
HGK	Equação Haar-Gallagher-Kell
HKF	Equação de Helgeson-Kirkham-Flowers
HSW	Injeção de água de alta salinidade (<i>high salinity water</i>)
HV	Huron-Vidal
IG	Injeção de gás
LJ	Potencial intermolecular de Lennard-Jones
LSW	Injeção de água de baixa salinidade (<i>low salinity water</i>)
MSE	Modelo eletrólitos misturado com solvente (<i>Mixed-Solvent Electrolyte</i>), proposto por Wang et al. (2002), utiliza as equações HFK, HGK e SRK
NRTL	<i>Non-random two-liquid</i>
NRTL-HG	Cálculo do coeficiente de atividade realizado com NRTL e HG é usada para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor
NRTL-RK	Cálculo do coeficiente de atividade realizado com NRTL e RK é usada para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor
PC-SAFT	<i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>
PITZER-HG	Cálculo do coeficiente de atividade realizado com o modelo de Pitzer e HG é usado para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor
PMM	Pressão mínima de miscibilidade
PR	Peng-Robinson
PR-HV	EDE Peng-Robinson com modelo de GE de Huron-Vidal
PR-HV- Abudour	EDE Peng-Robinson com modelo de GE de Huron-Vidal e correção do volume de Abudour

PR-HV- Péneloux	EDE Peng-Robinson com modelo de GE de Huron-Vidal e correção do volume de Péneloux
PR-UNIFAC	Equação Peng-Robinson com modelo de GE UNIFAC
PR- UNIFAC- Péneloux	Equação Peng-Robinson com modelo de GE UNIFAC e correção do fator de volume de Péneloux
PT	Patel-Teja
RK	Redlich-Kwong
RK-BH	Equação Redlich-Kwong modificada por Bowers e Helgeson (1983)
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SAFT-LJ	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i> com potencial intermolecular de Lennard-Jones
SAFT-VR	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i> com faixa variável proposta por Gill-Villegas et al. (1997)
SAFT1	SAFT-VR alterada por Adidharma e Radosz (1998)
SAFT1-RPM	SAFT-VR alterada por Adidharma e Radosz (1998) com modelo primitivo restrito (RPM), proposto por Tan et al. (2005)
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SRK-LIFAC	Equação Soave-Redlich-Kwong associada ao modelo LIFAC, proposto por Yan et al. (1999)
SRK/PR- Quadrática	Equações Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson com regra de mistura quadrática
tPC-SAFT	<i>Truncated Perturbed-Chain polar Statistical Associating Fluid Theory</i>
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional group activity coefficients</i>
WAG	Injeção de água alternada ao gás (<i>water alternating gas</i>)
WS	Wong-Sandler

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de atração
b	Covolume
C_w	Compressibilidade isotérmica da água, valor utilizado $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ psia}^{-1}$
comp_gas	Número de gases solubilizados na água
comp_sal	Número de sais dissolvidos na água
E	Eficiência de recuperação
EV	Eficiência de varrido
ED	Eficiência de deslocamento
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
$G^{E,C}$	Energia livre de Gibbs em excesso derivada da mecânica estatística
$G^{E,FH}$	Energia livre de Gibbs em excesso calculada com o modelo de Flory-Huggins (FH)
$G^{E,SG}$	Fator de correção da energia livre de Gibbs em excesso calculada com o modelo de Staverman-Guggenheim (SG)
G^R	Energia residual de Gibbs
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
m	Molalidade, mol/kgH ₂ O
MM	Massa molar, g/mol
NCA	Número capilar
P	Pressão
P_{ref}	Pressão de referência na Eq. III.36 e IV.17, 14,696 psia
R	Constante universal dos gases
RM	Razão de mobilidade
S	Salinidade, percentagem em massa
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica da água pura, 647,06 K
v	Volume específico, m ³ /kg
V	Volume molar aparente do componente em água pura, cm ³ /mol

V_{aq}^L	Volume da mistura de CO ₂ e água, L ³
V	Volume parcial molar do componente, cm ³ /mol
V_ϕ	Volume molar aparente do CO ₂ na mistura, cm ³ /mol
x	Fração molar do componente na fase aquosa
w	Fração mássica do componente na fase aquosa
Subscrito 0	Modelo a pressão zero
Subscrito ∞	Modelo a pressão infinita
Subscrito aq	Propriedade da mistura de água e CO ₂
Subscrito b	Propriedade da água com sal (salmoura)
Subscrito calc	Propriedade calculada com a correlação
Subscrito CO ₂	Propriedade do CO ₂
Subscrito exp	Propriedade experimental, obtida na literatura
Subscrito g	Fase gás
Subscrito i	Tempo inicial / Componente ou fase genérica
Subscrito inj	Fluido injetado
Subscrito o	Fase óleo
Subscrito S	Propriedade da água com sal (salmoura) e CO ₂
Subscrito w	Fase água

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

λ	Mobilidade
μ	Viscosidade do fluido injetado
ρ	Densidade
ρ^o	Densidade aparente do gás em solução, g/cm ³
ρ_c	Densidade crítica da água pura, 322 kg/m ³
ρ_{ref}	Densidade da água na pressão de referência, valor utilizado 1573 gmol/ft ³
σ	Tensão interfacial
v	Velocidade de Darcy

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
I.2. OBJETIVOS	4
I.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	7
I.4. REFERÊNCIAS	8
CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
II.1. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO.....	10
II.1.1. <i>Injeção de Água</i>	12
II.1.2. <i>Injeção de CO₂</i>	14
II.1.2.1. <i>Injeção de CO₂ Imiscível</i>	17
II.1.2.2. <i>Injeção de CO₂ Miscível</i>	18
II.1.3. <i>Injeção Alternada Água e Gás (Water Alternating Gas - WAG)</i>	19
II.1.4. <i>Injeção de Água de Baixa Salinidade (Low Salinity Water - LSW) e Injeção de Água de Baixa Salinidade alternada com Gás (Low Salinity Water Alternating Gas - LSWAG)</i>	23
II.1.5. <i>Injeção de Água de Alta Salinidade (High Salinity Water - HSW) e Injeção de Água de Alta Salinidade e Gás (High Salinity Water Alternating Gas - HSWAG)</i>	28
II.2. CONCLUSÕES PARCIAIS	33
II.3. REFERÊNCIAS.....	33

CAPÍTULO III - CÁLCULO DA DENSIDADE DA ÁGUA PURA E DA MISTURA H ₂ O+CO ₂ : EFEITOS NO FATOR DE RECUPERAÇÃO DO ÓLEO POR INJEÇÕES CONTÍNUAS DE ÁGUA PURA OU CO ₂	38
III.1. MODELOS EMPÍRICOS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE: ÁGUA PURA, H ₂ O+CO ₂	38
III.1.1. Modelos Empíricos para Densidade da Água Pura.....	40
III.1.2. Modelos Empíricos para Densidade da Mistura de Água e Co ₂	41
III.2. MODELOS FENOMENOLÓGICOS	46
III.2.1. Equações de Estado Cúbicas.....	51
III.2.2. Equações com associação	51
III.2.3. Equações Multiparamétricas.....	54
III.2.4. Modelos que Utilizam o Princípio dos Estados Correspondentes	54
III.2.5. Abordagem γ - ϕ	55
III.3. AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE CORRELAÇÕES EMPÍRICAS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DE MISTURAS DE ÁGUA E CO ₂ EM ELEVADAS TEMPERATURA E PRESSÃO.....	57
III.3.1. Metodologia.....	57
III.3.2. Resultados e Discussão	64
III.3.2.1. Densidade da Água Pura.....	64
III.3.2.2. Densidade da Mistura de Água e CO ₂	66
III.4. SIMULAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO POR INJEÇÕES CONTÍNUAS DE ÁGUA PURA OU CO ₂	74
III.4.1. Análise das Injeções de Água e CO ₂ , Considerando e não Considerando a Solubilidade do CO ₂ na Fase Aquosa	77
III.4.2. Análise da Pressão de Injeção no Deslocamento de Óleo através da Injeção de CO ₂ (Acima, Abaixo e na Pmm)	91
III.4.3. Comparação entre os Resultados do GEM e as Correlações Empíricas.....	101

III.5. CONCLUSÕES PARCIAIS	102
III.6. REFERÊNCIAS	104
 CAPÍTULO IV - CÁLCULO DA DENSIDADE DAS FASES: EFEITOS DA MISTURA DE SALMOURA E CO ₂ NO FATOR DE RECUPERAÇÃO DO ÓLEO	109
IV.1. INTRODUÇÃO	109
IV.2. MODELOS EMPÍRICOS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA FASE AQUOSA DE SALMOURA (NaCl) E CO ₂	109
IV.3. MODELOS FENOMENOLÓGICOS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DA FASE AQUOSA DE SALMOURA (NaCl) E CO ₂	112
<i>IV.4. Avaliação Comparativa de Correlações Empíricas para o Cálculo da Densidade de Salmoura Saturada com CO₂.....</i>	<i>116</i>
<i>IV.4.1. Metodologia.....</i>	<i>117</i>
<i>IV.4.2. Resultados e Discussão.....</i>	<i>123</i>
IV.5. MONITORAMENTO DO DESLOCAMENTO DO ÓLEO DEVIDO À INJEÇÃO ALTERNADA DE ÁGUA DE BAIXA E ALTA SALINIDADE E CO ₂ (CO ₂ LSWAG E CO ₂ HSWAG) AO LONGO DO TEMPO E EM POSIÇÃO FIXA	126
<i>IV.5.1. Comparação entre Injeção de H₂O, LSW e HSW em um reservatório</i>	<i>129</i>
<i>IV.5.2. Comparação entre Injeção de CO₂ e CO₂WAG</i>	<i>134</i>
<i>IV.5.3. Comparação entre Injeção de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG.....</i>	<i>138</i>
IV.6. MONITORAMENTO DO DESLOCAMENTO DO ÓLEO DEVIDO À INJEÇÃO ALTERNADA DE ÁGUA DE BAIXA E ALTA SALINIDADE E CO ₂ (CO ₂ LSWAG E CO ₂ HSWAG) EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E EM POSIÇÃO FIXA.....	142
<i>IV.6.1. Injeção de CO₂.....</i>	<i>143</i>
<i>IV.6.2. Injeção de água.....</i>	<i>146</i>
<i>IV.6.3. Injeção CO₂WAG.....</i>	<i>148</i>
<i>IV.6.4. Injeções com sal: LSW, HSW, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG.....</i>	<i>150</i>

IV.7. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO SIMULADOR COMPOSICIONAL GEM, AS CORRELAÇÕES EMPÍRICAS E O MODELO FENOMENOLÓGICO PSUCO2	153
IV.8. CONCLUSÕES PARCIAIS	157
IV.9. REFERÊNCIAS	158
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	162
V.1. CONCLUSÕES	162
V.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
V.3. REFERÊNCIAS	165
APÊNDICE A - CONCEITOS INTRODUTÓRIOS DO CAPÍTULO II	166
A.1. INTRODUÇÃO	166
A.2. REFERÊNCIAS	169
APÊNDICE B - FIGURAS COMPLEMENTARES DO CAPÍTULO III	170
B.1. SIMULAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE FLUIDOS	170
B.2. ANÁLISE DA PRESSÃO DE INJEÇÃO NO DESLOCAMENTO DE ÓLEO ATRAVÉS DA INJEÇÃO DE CO ₂ (ACIMA, ABAIXO E NA PMM)	176
B.3. REFERÊNCIAS	180

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1. Motivação e Justificativa

O petróleo é um fluido composto principalmente por hidrocarbonetos e é uma das fontes de energia mais utilizadas atualmente. Destaca-se o seu uso na indústria petroquímica, onde se obtêm os derivados de petróleo, tais como gasolina, querosene e gás de cozinha, que possuem diversas aplicações. O grande número de reservatórios maduros e o aumento do preço do barril de petróleo na década de 80 ocasionaram o aumento de pesquisas sobre métodos de recuperação de petróleo (utilização de meios adicionais à energia original do reservatório para aumentar a recuperação de óleo). Até o ano de 2050, as demandas de óleo, gás natural, renováveis e carvão são as principais fontes de energia e apresentam as maiores curvas de crescimento. Na Figura I.1, pode-se visualizar este comportamento bem como as demandas para energia nuclear. Percebe-se que as energias renováveis apresentam um crescimento mais rápido, porém sua demanda permanece menor quando comparada às energias derivadas do petróleo no ano de 2050. Visto que os reservatórios estão sofrendo maturação e que, nos anos 2000, o preço do barril de petróleo voltou a subir, conforme a Figura I.2, métodos de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) estão sendo cada vez mais estudados a fim de aumentar a recuperação de óleo (Aladasani, 2012; Massarweh e Abushaikha, 2021).

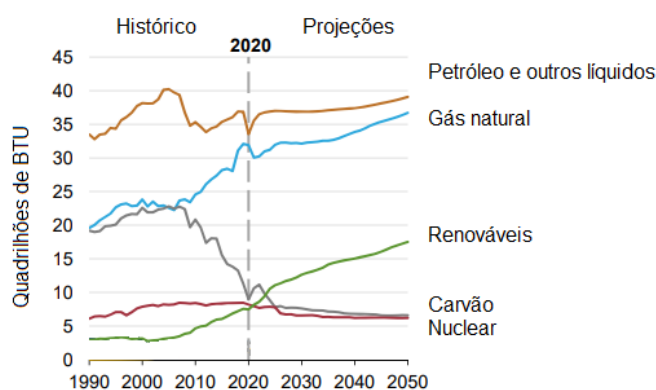


Figura I.1. Previsão das demandas globais de diversos tipos de energia. Adaptado: EIA (2022).

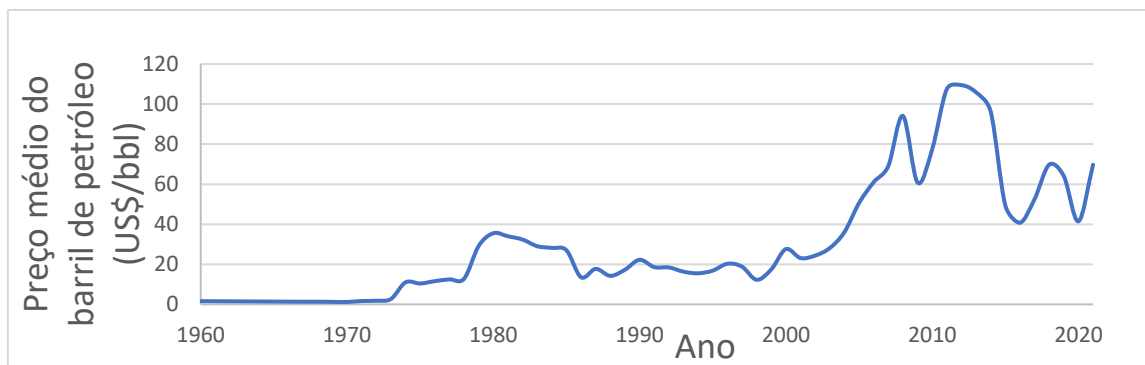


Figura I.2. Preço médio do barril de petróleo em dólares americanos (US\$/bbl) x Ano, entre 1960 e 2021. Adaptado: Sönnichsen (2022).

Após a depleção natural e uso de método de recuperação secundário (como a injeção de água), cerca de 50 a 70% do óleo não é recuperado, sendo assim necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que consigam extrair o óleo remanescente devido a fatores microscópicos e macroscópicos. Atualmente, existem inúmeras técnicas de recuperação avançada de petróleo. Porém, a técnica mais adequada deve ser examinada detalhadamente para cada reservatório e suas características específicas, que alteram a efetividade de cada técnica (Kumar e Mandal, 2017).

Os métodos avaliados nesta dissertação foram selecionados com base na sua maior utilização na literatura, maior benefício ambiental (captura de CO₂ nos reservatórios) (Massarweh e Abushaikha, 2021) e aplicação nos reservatórios do pré-sal brasileiro, cujo óleo contém um alto teor de CO₂ na sua composição original: entre 20 e 44% (Carvalho et al., 2019).

Nos últimos anos, o uso do CO₂ na recuperação de petróleo tem se destacado devido principalmente à sua aplicação ambiental, pois possibilita o seu armazenamento parcial no reservatório (parte do CO₂ se solubiliza na água presente no reservatório), retirando-o da atmosfera e reduzindo seus efeitos como um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Além desta vantagem ambiental, o CO₂ injetado contribui para o aumento do fator de recuperação do óleo devido à sua interação com a fase rica em óleo, o que leva ao aumento da densidade da fase gasosa, à vaporização dos componentes leves presentes na fase oleosa, a diminuição da viscosidade do óleo e ao maior inchamento do óleo (Ahmed et al., 2012; Mansour et al., 2019; Muggeridge et al., 2014).

Uma das desvantagens da injeção de CO₂ é a segregação por gravidade entre o CO₂ injetado e o fluido do reservatório (Massarweh e Abushaikha, 2021). Uma forma de

amenizar esta diferença é utilizar a injeção alternada de água e gás (*water alternating gas* - WAG) porque, usualmente, o CO₂ recupera o óleo presente no topo do reservatório enquanto a água recupera o óleo do fundo do reservatório. Dessa forma, a segregação por gravidade é reduzida (Afzali et al., 2018; Kumar e Mandal, 2017).

Outro fator que pode alterar os resultados obtidos com a injeção WAG diz respeito ao processo de deslocamento no qual a água injetada tem uma salinidade diferente da água de formação. A diferença de salinidade provoca a interação entre os íons presentes na rocha e os fluidos presentes no reservatório. As vantagens associadas à injeção de água de baixa salinidade são associadas principalmente à alteração da molhabilidade da rocha para mais molhável a água, o que garante um maior fator de recuperação de óleo quando comparada à injeção de água de alta salinidade (para que isso ocorra é necessário considerar os efeitos geoquímicos).

Para injeções de água de baixa/alta salinidade alternadas ao CO₂, há influência na quantidade de CO₂ que se solubiliza nas fases aquosa e oleosa, pois com uma quantidade maior de sais dissolvidos na água, menos CO₂ tende a ser solubilizado na fase aquosa e mais CO₂ tende a se solubilizar no óleo (efeito *salting-out*). Além destes benefícios, especialmente em reservatórios *offshore*, a injeção de água de alta salinidade (água do mar) ou de baixa salinidade (água do mar diluída) pode ser mais viável economicamente devido à sua grande disponibilidade (Afzali et al., 2018; AlQuraishi et al., 2019). Por esta razão, os métodos avaliados foram as injeções de água (H₂O), água de baixa salinidade (*low salinity water* - LSW), água de alta salinidade (*high salinity water* - HSW), gás carbônico (CO₂), injeção alternada de água e CO₂ (*water alternating alternating CO₂* - CO₂WAG), injeção alternada de água de baixa salinidade e CO₂ (*low salinity water alternating CO₂* - CO₂LSWAG) e injeção alternada de água de alta salinidade e CO₂ (*high salinity water alternating CO₂* - CO₂HSWAG).

Geralmente, na literatura, as propriedades avaliadas durante o uso destes métodos são o fator de recuperação de óleo, a tensão interfacial entre as fases, a permeabilidade, a saturações de óleo/água/gás no reservatório, o fator de inchamento e a viscosidade. Algumas destas propriedades, tais como viscosidade e tensão interfacial, são correlacionadas à densidade das fases e suas alterações. Entretanto, na literatura, os valores das densidades das fases presentes no reservatório (óleo, água e gás) não são encontrados com frequência, apesar de descreverem o comportamento de fases,

fornecerem informações importantes sobre o escoamento das fases no reservatório e de influenciarem outras propriedades físicas. Isto acontece devido à maior facilidade de monitoramento e medição de outras propriedades em vez da densidade.

Outra lacuna na literatura é o estudo do escoamento de fluidos considerando diversos tipos de métodos de recuperação nas mesmas condições (como nesta dissertação) e o reflexo das densidades das fases (óleo, água e gás) em outras propriedades e/ou no fator de recuperação. Normalmente, na literatura os estudos analisam a densidade de forma parcial, ou seja, apenas a fase aquosa ou a fase oleosa são estudadas, ou as fases gasosa e oleosa são estudadas, bem como a relação entre densidade e viscosidade para apenas duas das fases. Destaca-se que um estudo da densidade de forma mais abrangente, para as três fases (oleosa, gasosa e aquosa) simultaneamente analisadas, e sua relação com propriedades correlacionadas dessas três fases, não foi encontrado. Durante o escoamento de óleo com as injeções, as densidades das fases são alteradas devido principalmente às interações entre o CO₂ e as fases. Por este motivo, esta propriedade é selecionada para o estudo nesta dissertação. Entre outros objetivos, essa dissertação tem como foco contribuir para uma lacuna da literatura: a análise da densidade das fases presentes no reservatório (bem como de propriedades relevantes relacionadas, tais como a viscosidade e a solubilidade do CO₂ nas fases). A influência da densidade das fases durante o escoamento de petróleo através da injeção de fluidos (citados previamente) é analisada ao longo do tempo, da posição na malha de simulação e em função da pressão, visando agregar conhecimento à literatura.

I.2. Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é simular o comportamento da densidade das fases gasosa, oleosa e aquosa ao longo do escoamento em função do tempo, da pressão e da posição na malha que discretiza o reservatório. A simulação inclui também o comportamento da viscosidade e solubilidade do CO₂ nas fases presentes no reservatório, por serem propriedades relevantes relacionadas à densidade. Este estudo é realizado durante a simulação composicional do deslocamento de óleo através de diferentes métodos de injeção de fluidos (H₂O, LSW, HSW, CO₂, CO₂WAG, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG), observando-se o efeito da densidade no fator de recuperação. Para a

simulação, o módulo composicional da CMG®, GEM, é utilizado para descrever o comportamento trifásico no reservatório.

Destaca-se que, nesta dissertação, os efeitos geoquímicos não foram modelados durante as simulações porque o objetivo foi avaliar apenas os efeitos físicos. Ademais, na literatura, as simulações normalmente consideram os efeitos geoquímicos, o que pode encobrir os resultados devido aos efeitos físicos, ou seja, esta dissertação visa explicitar os efeitos físicos e sua influência nas propriedades físicas das fases e no fator de recuperação de óleo.

No capítulo referente à injeção com sal (Capítulo IV), a água injetada e a água conata são compostas apenas por NaCl, pois é o principal sal presente na água do mar e a maior parte das correlações empíricas analisadas são válidas apenas para o NaCl. Além disso, na literatura, as correlações empíricas para o cálculo da densidade da fase aquosa (composta por água, sal e CO₂) em sua maioria tem o NaCl como sal utilizado. Os seguintes objetivos específicos foram determinados e cumpridos:

- Avaliação das correlações empíricas disponíveis na literatura para o cálculo da densidade da fase aquosa, composta por (a) apenas água; (b) água e CO₂ dissolvido; (c) água, NaCl e CO₂ dissolvidos;
- descrição do comportamento da densidade das fases, da solubilidade do CO₂ nas fases óleo e água, da razão gás-óleo, da pressão do reservatório e da vazão do fluido injetado, ao longo do tempo, e com relação à variação de posição no reservatório (apenas para densidade e solubilidade de CO₂ nas fases), durante o deslocamento de óleo com as injeções de H₂O, CO₂ considerando sua solubilidade na fase aquosa e CO₂ desconsiderando sua solubilidade na fase aquosa;
- avaliação do efeito da pressão de injeção para a injeção de CO₂ e seus efeitos no fator de recuperação e nas densidades das fases, solubilidade de CO₂ nas fases óleo e água, razão gás-óleo, pressão do reservatório e vazão de óleo produzido;
- descrição do comportamento da densidade, viscosidade e solubilidade do CO₂ nas fases, ao longo do tempo, durante o deslocamento de óleo com as injeções de H₂O, CO₂, LSW, HSW, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG;

- análise comparativa da densidade, viscosidade e solubilidade de CO₂ nas fases em função da pressão para as injeções de H₂O, CO₂, LSW, HSW, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG;
- avaliação comparativa do cálculo da densidade da fase aquosa obtida usando (a) correlação empírica, previamente definida; (b) módulo composicional do simulador GEM; (c) e modelo fenomenológico apenas para as injeções que contêm sal.

Para facilitar a compreensão dos objetivos selecionados nesta dissertação para os capítulos III e IV (referentes às injeções sem sal e com sal, respectivamente), as Figuras I.3 e I.4 foram elaboradas. Na Figura I.3, considerando a densidade da fase aquosa, correlações empíricas para o cálculo da densidade da água pura e da mistura de água de CO₂ são avaliadas no capítulo III. Em seguida, simulações são realizadas para as injeções de água e de CO₂, considerando ou não sua solubilidade na fase aquosa, bem como simulações alterando a pressão de injeção (acima, abaixo e na pressão de mínima miscibilidade, PMM). Os resultados da densidade e solubilidade do CO₂ nas fases são apresentados em função do tempo e da posição na malha de simulação. Finalmente, a comparação do cálculo da densidade da fase aquosa (composta por água e CO₂) é realizada, utilizando a correlação empírica mais acurada (definida previamente) e o GEM.

Na Figura I.4, considerando a densidade da fase aquosa composta por água, CO₂ e NaCl, primeiramente, as correlações empíricas foram analisadas e as mais acuradas selecionadas para etapa posterior. Em seguida, a descrição do comportamento de fases no reservatório foi realizada, utilizando o módulo composicional da CMG (GEM); nesta etapa, os resultados são apresentados tanto em função do tempo quanto em função da pressão no bloco em análise. As propriedades analisadas foram: densidade, viscosidade e fração molar de CO₂ nas fases presentes no reservatório: aquosa, gasosa e oleosa. Por fim, os resultados obtidos para a densidade da fase aquosa (GEM, correlações empíricas mais acuradas - previamente selecionadas -, modelo fenomenológico disponível na literatura – PSUCO2) são comparados, visando a definição do método mais acurado.

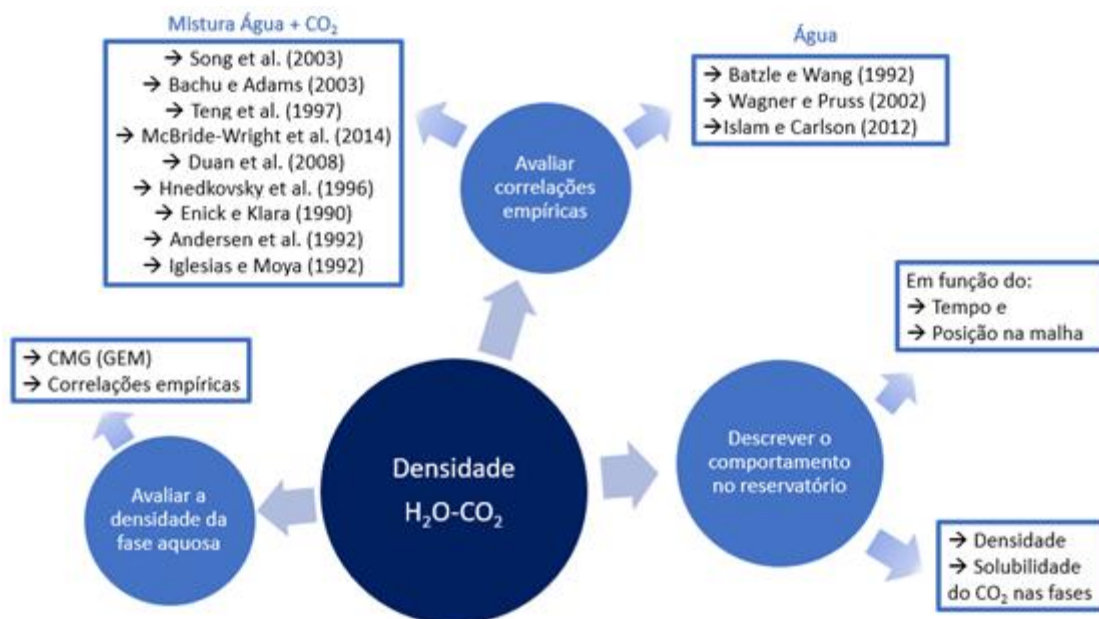


Figura I.3. Objetivos da dissertação, capítulo III.

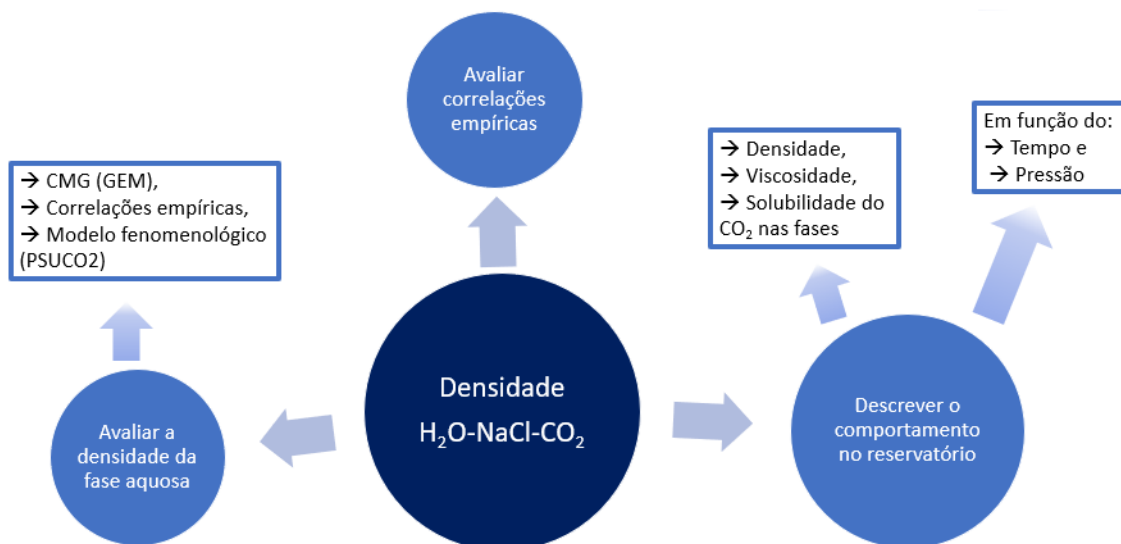


Figura I.4. Objetivos da dissertação, capítulo IV.

I.3. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação é dividida em cinco capítulos, incluindo este, além de dois apêndices. O capítulo II apresenta a fundamentação teórica sobre os diversos métodos de recuperação de petróleo analisados nesta dissertação: H₂O, CO₂, LSW, HSW, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG.

Os capítulos III e IV apresentam uma estrutura semelhante sendo que o capítulo III se refere às injeções sem sal (água e CO₂, considerando ou não sua solubilidade na fase aquosa), enquanto o Capítulo IV estuda as injeções com sal (H₂O, CO₂, LSW, HSW, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG). A estrutura é composta pela revisão bibliográfica de métodos empíricos e fenomenológicos para o cálculo da densidade da fase aquosa, comparação entre correlações empíricas e dados experimentais, simulação do comportamento de fases, seguido pela comparação do cálculo da densidade da fase aquosa através do módulo composicional GEM e correlações empíricas.

No capítulo III, a simulação é em função do tempo e da posição na malha de simulação. Também é avaliada a influência da pressão de injeção para a injeção de CO₂ em função do tempo e da posição.

No capítulo IV, a simulação é em função do tempo e da pressão, com ênfase na densidade das fases, na viscosidade e solubilidade do CO₂ nas fases. Um modelo fenomenológico para o cálculo da densidade da fase aquosa também é utilizado para comparação com o modelo do módulo GEM.

O capítulo V apresenta as principais conclusões desta dissertação e sugestões para trabalhos futuros.

O apêndice A explica alguns conceitos e definições preliminares, que colaboram na compreensão do capítulo II.

O apêndice B apresenta figuras complementares da simulação realizada no capítulo III, sendo dividido em resultados em função do tempo para as injeções de H₂O e CO₂ (considerando ou não sua solubilidade na fase aquosa) e resultados para as simulações alterando a pressão de injeção (acima, abaixo e na pressão mínima de miscibilidade).

I.4. Referências

AFZALI, S.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on Enhanced Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) injection. *Fuel* 2018, 227, 218-246.

AHMED, T.; NASRABADI, H.; FIROOZABADI, A. Complex flow and composition path in CO₂ injection schemes from density effects. *Energy & Fuels*, 26, p. 4590-4598, 2012.

ALADASANI, A. Updated EOR Screening Criteria and Modeling the Impacts of Water Salinity Changes on Oil Recovery. 2012. 259 f. Tese (Doutorado) – Petroleum Engineering, Missouri University of Science and Technology, 2012.

ALQURAIISHI, A.A.; AMAO, A.M.; AL-ZAHRANI, N.I.; ALQARNI, M.T.; ALSHAMRANI, S.A. Low salinity water and CO₂ miscible flooding in Berea and Bentheimer sandstones. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 31, 286-295, 2019.

CARVALHAL, A.S.; COSTA, G.M.N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B. Simulation of enhanced oil recovery in pre-salt reservoirs: The effect of high CO₂ content in low salinity water alternating gas injection. Paper SPE-196684-MS apresentado no SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dhabi, 17-19, Setembro, 2019.

EIA - Energy Information Administration. International Energy Outlook 2022. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/archive/aeo21/pdf/01%20AEO2021%20Market%20overview%20and%20Critical%20drivers.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2022.

KUMAR, S.; MANDAL, A. A Comprehensive Review On Chemically Enhanced Water Alternating Gas/CO₂ (CEWAG) Injection For Enhanced Oil Recovery. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 157, 696-715, ago. 2017. Elsevier BV.

MANSOUR, E.M.; AL-SABAGH, A.M.; DEZOUKY, S.M.; ZAWAWY, F.M.; RAMZI, M. A laboratory investigation of carbon dioxide-enhanced oil recovery by focusing on CO₂-oil physical properties. *Egypt. J. Pet.*, v. 28, p.21-26, 2019.

MASSARWEH, O.; ABUSHAIKA, A.S. A review of recent developments in CO₂ mobility control in enhanced oil recovery. *Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.05.002>

MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON, H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SALINO, P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil.Trans. R.Soc. A*, 372, 20120320, 2014.

SÖNNICHSEN, N. OPEC oil price annually 1960-2021. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/262858/change-in-opec-crude-oil-prices-since-1960/>. Acesso em: 21 jan. 2022.

CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.1. Métodos de Recuperação de Petróleo

Um reservatório de petróleo é composto por água, óleo e gás em um meio poroso e permeável, que se constituiu de rocha com poros para o aprisionamento do fluido. A utilização de métodos de recuperação visa o aumento do gradiente de pressão para que os fluidos escoem pelo meio poroso na direção do poço produtor. Entretanto, devido às diferentes características de cada reservatório (composição; tipo de rocha – calcário, arenito, conglomerados, etc.), os métodos de recuperação de petróleo não são utilizados de forma aleatória, ou seja, existe um processo de escolha do método de recuperação mais indicado para cada reservatório. Esta escolha depende de características dos fluidos e de propriedades químicas, ambientais, geológicas e petrofísicas (Donaldson, 1989; Muggeridge et al., 2014).

A produção de óleo por depleção acontece quando a pressão na base do poço é maior do que a pressão hidrostática exercida na cabeça da coluna de produção. Ou seja, à medida que a pressão no reservatório diminui, a produção de óleo também diminui. Visando o aumento da recuperação de óleo, é necessário utilizar métodos que gerem forças adicionais, externas ao reservatório, capazes de vencer este diferencial de pressão, mantendo o fator de recuperação de óleo elevado (Muggeridge et al., 2014; Silva, 2012). Injeções dos mais diversos tipos de fluido são utilizadas com esta finalidade. Neste capítulo, alguns dos principais métodos de recuperação de petróleo são abordados, focando nas injeções utilizadas nesta dissertação.

Para que este diferencial de pressão seja alcançado, existem três tipos de recuperação de petróleo: primária, secundária e terciária – esta última também chamada de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR). Na recuperação primária, o aquífero e/ou gases presentes no reservatório são responsáveis pela manutenção da pressão necessária para retirada do óleo do reservatório, ou seja, a pressão é fornecida pelo próprio reservatório. Geralmente, apenas 10% do óleo é extraído através

da recuperação primária (Afzali et al., 2018; Almeida, 2022; Ayoub et al., 2015; Derkani et al., 2018; Donaldson, 1989). Na recuperação secundária, há a necessidade de injeção de gás ou água para aumentar ou manter a pressão do reservatório e assim extrair o óleo ainda presente nos poros do reservatório. Através das recuperações primária e secundária, cerca de 30 a 50% do óleo são extraídos (Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016, Derkani et al., 2018; Donaldson, 1989).

Para manter a pressão necessária no reservatório e aumentar a eficiência total de deslocamento de óleo (vide Apêndice A), a recuperação terciária envolve o uso de outros fluidos, tais como polímeros, surfactantes, gás miscível (Almeida, 2022; Donaldson, 1989; Kumar e Mandal, 2017). Diferentemente da recuperação secundária, nos métodos EOR, ocorrem interações moleculares e/ou trocas iônicas entre o fluido injetado, a rocha e o óleo (Muggeridge et al., 2014). A Figura II.1 apresenta um diagrama dos mecanismos de extração de óleo pelos métodos de recuperação, com destaque para a injeção de água de baixa salinidade e de CO₂ supercrítico.



Figura II.1. Mecanismos de extração de óleo pelos métodos de recuperação. Adaptado: Almeida (2022).

A Figura II.2 apresenta os métodos EOR mais utilizados na literatura. Nesta dissertação, os métodos destacados em vermelho na Figura II.2 são analisados: injeções de CO₂ miscível (considerando e desconsiderando sua solubilidade em água), no capítulo III. No capítulo IV, são analisadas as injeções de: água de baixa salinidade (*low salinity water* - LSW), água de alta salinidade (*high salinity water* - HSW), água de baixa salinidade alternada com CO₂ (CO₂LSWAG), água de alta salinidade alternada com CO₂ (CO₂HSWAG), água alternada com CO₂ (CO₂WAG) e CO₂ miscível. Nos Capítulos III e IV, o método de recuperação secundária de injeção de água também é analisado.

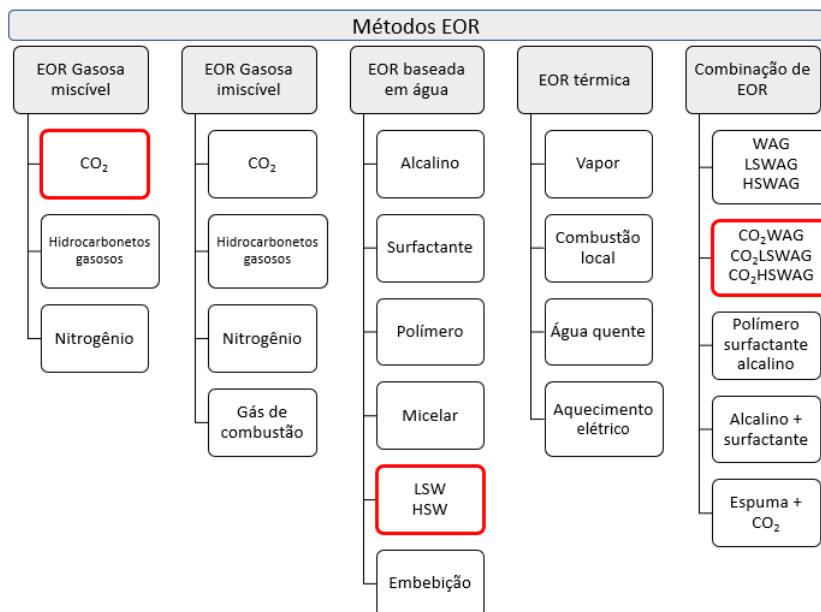


Figura II.2. Diversos métodos EOR aplicados na literatura, com destaque em vermelho aos métodos utilizados nesta dissertação. Adaptado: Aladasani (2012).

II.1.1. Injeção de Água

Conforme a Figura II.1, a injeção de água pura (isenta de sais) corresponde ao método de recuperação secundária e é o fluido de injeção mais barato. Por este motivo, a indústria petrolífera tende a utilizar inicialmente a injeção de água e a utiliza até que a recuperação com este fluido não seja mais viável economicamente, de acordo com o preço do barril de petróleo. Este método tem como vantagem diminuir a razão de mobilidade (vide Apêndice A), o que aumenta a eficiência de varrido macroscópica (vide Apêndice A), porque existe uma diferença de velocidades (e viscosidades) entre o fluido deslocante (água) e o fluido deslocado (óleo) (Ayoub et al., 2015; Kokal e Al-Kaabi, 2010; Muggeride et al., 2014; Silva, 2012).

A Figura II.3 apresenta o desenho esquemático do reservatório de petróleo durante a injeção de água. É possível observar as fases óleo e gás abaixo das camadas mais externas de rocha. Também é possível verificar que o reservatório é heterogêneo pois apresenta irregularidades/sinuosidades nas camadas. Como a fase aquosa é mais densa do que o óleo, a mesma é representada abaixo do óleo (mais próxima da rocha geradora) (Nazari et al., 2016).

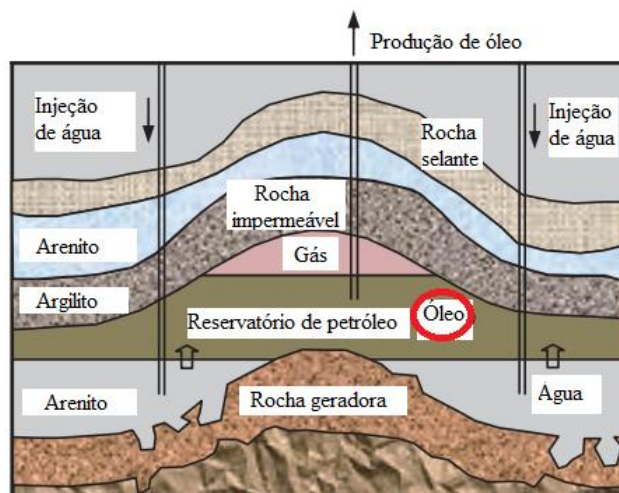


Figura II.3. Seção reta de um reservatório de petróleo durante injeção de água. Adaptado: Nazari et al. (2015).

A Figura II.4 ilustra as eficiências microscópica (vide Apêndice A) da injeção de água ((a) a (c)) e macroscópica ((d)). Como a água e o óleo são imiscíveis, não há interação entre ambos e o deslocamento de óleo ocorre de forma mecânica: apenas retirando o óleo dos poros e ocupando os poros que antes estavam preenchidos pelo óleo (Figura II.4 (a) a (c)). Já na representação macroscópica (Figura II.4 (d)), percebe-se que, após a injeção de água, ainda existe uma grande quantidade de óleo aprisionado no reservatório, sendo necessário o uso de outros métodos de recuperação.

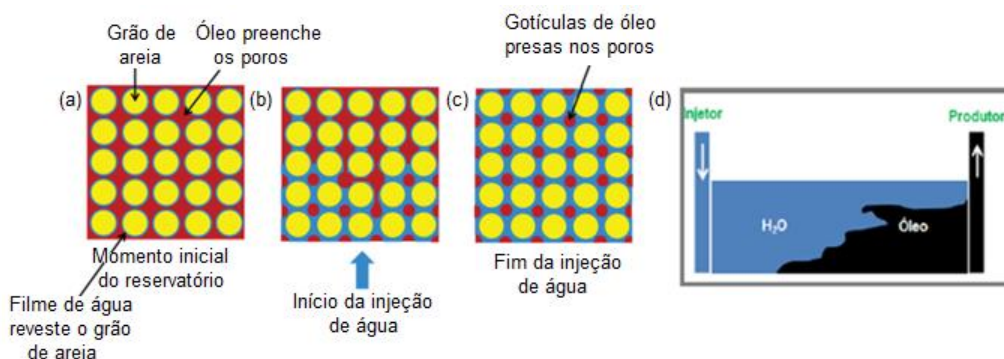


Figura II.4. Injeção de água no reservatório, comportamento microscópico: (a) no momento da descoberta do reservatório, (b) no começo da injeção de água, (c) no final da injeção de água e (d) macroscópico. Adaptado: Muggeridge et al., (2014) (figuras (a) a (c)) e Rosa et al. (2016) (figura (d)).

Entre as desvantagens deste método, destacam-se uma possível elevação da saturação residual de óleo devido à elevada tensão interfacial (vide Apêndice A) entre a água e o óleo (fluidos imiscíveis); e a segregação por gravidade, pois a água é mais densa

do que o óleo, ou seja, há uma maior tendência de deslocar o óleo no fundo do reservatório (Muggeridge et al., 2014; Rosa et al., 2016).

Durante a injeção de água, pode ocorrer o fenômeno denominado de *breakthrough* (vide Apêndice A), isto é, a ruptura precoce da frente de água devido à preferência deste fluido por escoar em regiões do reservatório de elevada permeabilidade (vide Apêndice A), evitando as regiões de baixa permeabilidade que contem óleo em seus poros. Ou seja, a injeção de água não pode ser utilizada por um período de tempo extremamente longo, pois sua eficiência de recuperação diminui após o *breakthrough*. Por este motivo, é necessário determinar qual a quantidade ótima de água a ser injetada no reservatório, maximizando a produção de óleo e minimizando a produção de água (Ayoub et al., 2015).

Outra desvantagem deste tipo de injeção é a diferença de velocidade entre o óleo e a água devido à diferença entre as viscosidades destes fluidos (a da água é menor), o que pode impactar na eficiência de varrido macroscópica, já que a água injetada pode formar caminhos preferenciais. Isto acontece devido à menor viscosidade da água, comparada à do óleo, e a heterogeneidade do reservatório: tendência da água em varrer regiões de alta permeabilidade. O descarte da água produzida também é uma desvantagem, visto que é preciso reutilizar ou tratar esta água antes do seu descarte, devido a questões ambientais (Ayoub et al., 2015; Silva, 2012).

Este tipo de injeção é pouco recomendado quando o reservatório é heterogêneo, haja visto que pode ocorrer formação de caminhos preferenciais, impedindo a eficácia da injeção em todo o reservatório. Entretanto, devido ao fator de recuperação maior quando comparado à depleção natural e ao baixo custo de implementação dos equipamentos e de obtenção da água, a injeção de água geralmente é utilizada inicialmente nos reservatórios, mesmo quando são heterogêneos (Ayoub et al., 2015; Silva, 2012).

II.1.2. Injeção de CO₂

A principal aplicação da injeção de CO₂ é em reservatórios com óleo leve ou médio, pois há uma maior fração molar de componentes leves que podem ser extraídos do óleo com o uso de CO₂. Logo, os benefícios do CO₂ são mais satisfatórios (maior fator de recuperação de óleo comparado à injeção de água ou depleção natural), tanto em rochas carbonatadas quanto em arenitos. O uso de CO₂ propicia também o seu armazenamento geológico, pois uma parte desse gás pode ser aprisionada no reservatório, contribuindo

para não aumentar o efeito estufa (Kokal e Al-Kaabi, 2010). Além desta vantagem, destacam-se seu baixo custo frente a outros gases e outros métodos de recuperação bem como o baixo custo de implementação no reservatório em que já foi realizada recuperação secundária (mesmo equipamento utilizado na injeção de água pode ser utilizado). Outra vantagem é a fácil obtenção de CO₂, como no caso do pré-sal, quando há CO₂ suficiente na composição original de óleo. Ademais, o uso do CO₂ apresenta elevada eficiência de utilização, ou seja, é viável economicamente pois o custo devido à quantidade de CO₂ utilizada na injeção é inferior ao acréscimo financeiro gerado pelo aumento no fator de recuperação do óleo. Logo, a receita obtida é maior, além do fato da pressão mínima de miscibilidade (definida a seguir) ser menor do que a de outros gases de injeção, como nitrogênio e gás natural (Afzali et al., 2018; Saini, 2019).

A grande desvantagem do uso de gases na injeção é a segregação por gravidade entre o gás injetado e o reservatório, devido à diferença de densidade, pois o gás tende a recuperar o óleo no topo do reservatório enquanto o óleo presente no fundo do reservatório permanece não varrido nos poros do reservatório (Kokal e Al-Kaabi, 2010; Massarweh e Abushaikha, 2021). Outra desvantagem é a maior razão de mobilidade alcançada pela injeção de CO₂, causando a sua baixa eficiência de varrido macroscópica. Isto acontece porque a diferença entre as densidades e viscosidades do gás e do óleo são maiores do que quando o fluido injetado é a água. Ou seja, a segregação gravitacional entre os fluidos ocasiona a formação de caminhos preferenciais (relacionados à diferenças nas densidades) e a diferença nas viscosidades do gás e do óleo leva a diferentes velocidades de escoamento destes fluidos. Conseqüentemente, há preferência do gás em percorrer regiões do reservatório de alta permeabilidade (Massarweh e Abushaikha, 2021; Muggeridge et al., 2014; Zhang e Sarma, 2013).

Além disso, em reservatórios de elevada heterogeneidade, a injeção de gases não é recomendada pois se torna inviável economicamente devido à formação de caminhos preferenciais nas camadas de permeabilidade mais alta, conforme descrito acima, e ao *breakthrough* de gás precoce, o que ocasiona os mesmos problemas, descritos no Apêndice A, para o *breakthrough* de água. Ademais, pode ocorrer a corrosão e/ou desgaste dos equipamentos devido à acidez do CO₂ e/ou precipitação de asfaltenos (Afzali et al., 2018; Massarweh e Abushaikha, 2021; Muggeridge et al., 2014).

Como a injeção de CO₂ é capaz de extrair os componentes leves do óleo, vaporizando-os, o óleo se torna mais pesado, alterando sua densidade, sua viscosidade e o fator de inchamento. Ou seja, a viscosidade do óleo diminui ao longo da injeção de CO₂ enquanto o fator de inchamento do óleo aumenta, porque, à medida que o CO₂ se solubiliza, o volume aparente do óleo também aumenta, elevando o fator de recuperação. Também, o *breakthrough* de CO₂ em atraso é interessante porque, após a sua ocorrência, há uma queda de pressão responsável pela diminuição da produção de óleo, situação análoga ao *breakthrough* precoce de água, descrito no Apêndice A (Ahmed et al., 2012; Mansour et al., 2019; Muggeridge et al., 2014).

Durante a injeção de CO₂, ocorre a solubilização parcial do CO₂ na água conata, podendo também ocorrer a reação entre CO₂ e a água conata. Como essa reação forma ácido carbônico, pode ocasionar a dissolução da rocha reservatório do tipo carbonática, alterando algumas propriedades da rocha, tais como porosidade, molhabilidade (vide Apêndice A), pressão capilar e permeabilidade relativa (Massarweh e Abushaikha, 2021). Já os efeitos do CO₂ solubilizado no óleo devem ser considerados, do contrário pode levar ao *breakthrough* precoce de CO₂ (Ahmed et al., 2012; Johnston, 1988).

A miscibilidade é definida como uma condição física em que dois fluidos estão completamente misturados, não havendo tensão interfacial entre eles. A pressão mínima miscibilidade (PMM) é definida como a menor pressão em que um gás e um óleo desenvolvem uma miscibilidade dinâmica. É nesta pressão que a extração dos componentes leves do óleo pelo CO₂ ocorre até que a tensão interfacial entre o óleo e o gás seja reduzida e o CO₂ consiga se miscibilizar completamente no óleo. A PMM depende da temperatura, pressão do reservatório, pressão de injeção, composição do óleo, precipitação de asfaltenos e propriedades dos componentes pesados (densidade, composição de asfaltenos, ponto de ebulição) (Holm e Josendal, 1982; Saini, 2019).

A injeção de CO₂ pode ser dividida em dois tipos, miscível ou imiscível, conforme a tensão interfacial entre o CO₂ e o óleo, e depende da pressão de injeção e da PMM. Se a injeção ocorre acima da PMM, a injeção é considerada miscível, caso a injeção ocorra abaixo da PMM, é considerada imiscível.

A miscibilidade em primeiro contato ocorre quando o gás injetado e o óleo do reservatório se tornam miscíveis (tensão interfacial igual a zero) em seu primeiro contato, logo que a injeção de CO₂ é realizada. Isto acontece quando a pressão de injeção é igual

ou maior do que a pressão crítica superior da mistura. Neste caso, não é possível determinar qual o mecanismo de miscibilização (extração de componentes leves ou condensação do CO₂ no óleo ou uma combinação de ambos) e, uma vez alcançada essa miscibilidade, o sistema não retorna à condição de duas fases (Saini, 2019). Normalmente, com a injeção de CO₂ não é possível alcançar este tipo de miscibilidade, porque na faixa de temperatura comum em reservatórios é pouco provável que a pressão necessária para a miscibilidade em primeiro contato seja atingida. A miscibilidade em primeiro contato geralmente é obtida em óleo leves com injeção de gás liquefeito do petróleo (GLP), pois a pressão requerida é inferior àquela do CO₂ (Saini, 2019).

Dessa forma, para injeção de CO₂, a miscibilidade é obtida através de múltiplos contatos, ou seja, o CO₂ injetado continua se movendo na direção oposta ao injetor, ocasionando uma repetição de contatos com a fase rica em CO₂ que já iniciou a extração dos componentes leves do óleo, o óleo e a fase rica em óleo que já começou a condensar o CO₂. Isto acontece até que a miscibilidade total entre o CO₂ e o óleo seja obtida nos poros do reservatório, em uma pressão inferior àquela necessária na miscibilidade em primeiro contato (Holm e Josendal, 1982; Saini, 2019).

A ótima eficiência de deslocamento (vide Apêndice A) de CO₂ ocorre em pressões de deslocamento maiores do que a PMM, pois neste caso ocorre a miscibilidade de múltiplos contatos entre o fluido do reservatório e o CO₂. Ou seja, a eficiência do deslocamento microscópico é alterada porque ocorre o aumento do número capilar (vide Apêndice A) devido à redução da tensão interfacial entre as fases óleo e CO₂. As propriedades físicas das fases presentes no reservatório também são modificadas, a citar: densidades, viscosidades (aumento da densidade do óleo e redução da viscosidade do óleo devido à extração dos componentes leves do óleo e condensação do CO₂ no óleo) e tensão interfacial entre as fases (é zero devido à miscibilidade). As subseções seguintes descrevem estes dois tipos de injeção (Holm e Josendal, 1974; Kulkarni e Rao, 2005; Mansour et al., 2019; Namani e Kleppe, 2011; Saini, 2019; Zhou et al., 2019).

II.1.2.1. Injeção de CO₂ Imiscível

Caso a pressão de injeção seja inferior à PMM, a injeção de CO₂ é considerada imiscível ao óleo e atua apenas empurrando o óleo dos poros e tomando o seu lugar (não há transferência de massa entre o CO₂ e o óleo), pois a pressão de injeção não é capaz de

solubilizar o CO₂ em maior quantidade (apenas uma pequena parte do gás é solubilizado em óleo) (Saini, 2019; Silva, 2012).

Apesar da injeção imiscível de CO₂ ocasionar uma menor recuperação de óleo (frente à injeção miscível), há situações em que não é possível ultrapassar a PMM devido a características inerentes do reservatório (heterogeneidade, pressão do reservatório, permeabilidade). Entretanto, algumas vantagens da injeção de CO₂ também são observadas para injeção imiscível: armazenamento de carbono; aumento da recuperação de óleo e baixo custo de implantação (Kokal e Al-Kaabi, 2010; Zhou et al., 2019).

II.1.2.2. Injeção de CO₂ Miscível

A injeção miscível de CO₂ ocorre quando a pressão de injeção é superior à PMM. Neste caso, há três fatores que contribuem positivamente para a recuperação, como consequência da sua solubilização: a tensão interfacial entre o gás e o óleo é zero; a redução na viscosidade do óleo; e o seu inchamento (Saini, 2019).

A Figura II.5 ilustra esquematicamente os mecanismos da injeção de CO₂ miscível: condensação do CO₂ no óleo e vaporização dos componentes leves do óleo. Inicialmente, há a fase de CO₂ injetado e, em seguida, há a fase em que o CO₂ se solubiliza no óleo (ou “se condensa” no óleo, terminologia usualmente utilizada) e/ou a fase em que CO₂ atua como solvente e consegue extrair os componentes leves do óleo (ou “vaporizar” os componentes leves do óleo, terminologia geralmente utilizada). Estas ressalvas sobre a terminologia foram feitas pois, as injeções de CO₂ normalmente ocorrem acima da sua temperatura crítica (31°C), sendo inviável sua condensação nessas condições pois, neste caso, o CO₂ é considerado um gás denso. Sobre a vaporização dos componentes leves, como nenhuma substância é capaz de vaporizar outra, o CO₂ age como um solvente e ocorre a extração dos componentes leves da fase oleosa para a fase gasosa. Ciente destas ressalvas, nos demais capítulos e seções desta dissertação, os termos utilizados são condensação e vaporização pois são os mais recorrentes na engenharia de reservatórios.

Por fim, existe a zona miscível entre CO₂ e óleo e a frente de óleo ainda não contactado pelo CO₂ injetado. Conforme a Figura II.5, ocorre a solubilização do CO₂ no óleo, extraindo os componentes leves do óleo (processo de solubilização do CO₂ no óleo é responsável pela redução de viscosidade do óleo). Concomitantemente, à medida que o CO₂ é injetado, ocorre a vaporização dos componentes leves do óleo devido a parte do

CO₂ injetado (processo responsável pelo aumento do inchamento do óleo). Estas duas etapas compõem a zona miscível em que ocorre a transferência de massa entre o CO₂ e o óleo, e a tensão interfacial entre as fases é zero. É através da transferência de massa entre as fases que as suas propriedades físicas no reservatório são modificadas (Saini, 2019; Verma, 2015). Outra vantagem da injeção miscível de CO₂ é contribuir para o armazenamento do CO₂ (Afzali et al., 2018; Ataíde, 2015; Bissakayev, 2016; Kumar e Mandal, 2017; Rosa et al, 2016; Zhou et al., 2019).

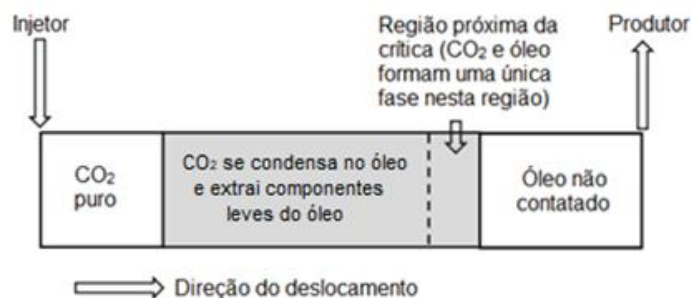


Figura II.5. Mecanismos para a injeção de CO₂ miscível: condensação do CO₂ no óleo e vaporização dos componentes leves do óleo. Adaptado: Saini (2019).

Injeções miscíveis de CO₂ geralmente apresentam um *breakthrough* de gás atrasado frente a injeção imiscível, conforme descrito na seção II.1.2, pois a densidade do CO₂ é mais elevada durante as injeções miscíveis e, portanto, há uma menor diferença de densidade entre as fases oleosa e gasosa, o que diminui a segregação por gravidade entre os fluidos e reduz a tensão interfacial entre as fases (Kulkarni e Rao, 2005).

A injeção WAG (descrita na próxima seção) visa sanar o problema do *breakthrough*, a redução da permeabilidade efetiva do gás injetado e maior estabilização da frente de deslocamento, o que aumenta a eficiência de varrido (Afzali et al., 2018).

II.1.3. Injeção Alternada Água e Gás (Water Alternating Gas - WAG)

Nas seções anteriores, as injeções de água e CO₂ separadamente foram descritas. Nesta seção, apresenta-se a injeção alternada de água e gás (WAG). A injeção WAG busca agregar as vantagens das injeções de água (menor razão de mobilidade e maior eficiência de varrido macroscópica) e de gás (eficiência de varrido microscópica maior) através do seu uso combinado, eliminando suas principais desvantagens (Afzali et al., 2018; Massarweh e Abushaikha, 2021; Namani e Kleppe, 2011; Rosa et al., 2016).

A Figura II.6 apresenta o esquema da injeção WAG no reservatório. Na região próxima ao poço injetor, tem-se a zona WAG, onde os fluidos são injetados. Em seguida, tem-se a formação de duas zonas bifásicas: a superior (gás-óleo) e a inferior (água-óleo). Isto acontece devido à diferença de densidade entre as fases óleo, gás e água (segregação por gravidade). Salienta-se que a segregação do gás é amenizada haja visto que a parte inferior do reservatório sofre injeção de água, o que aumenta a produção do óleo. Na zona miscível, tem-se água, óleo e gás formando apenas uma fase miscível e, finalmente, a zona do óleo não varrido próxima ao poço produtor.

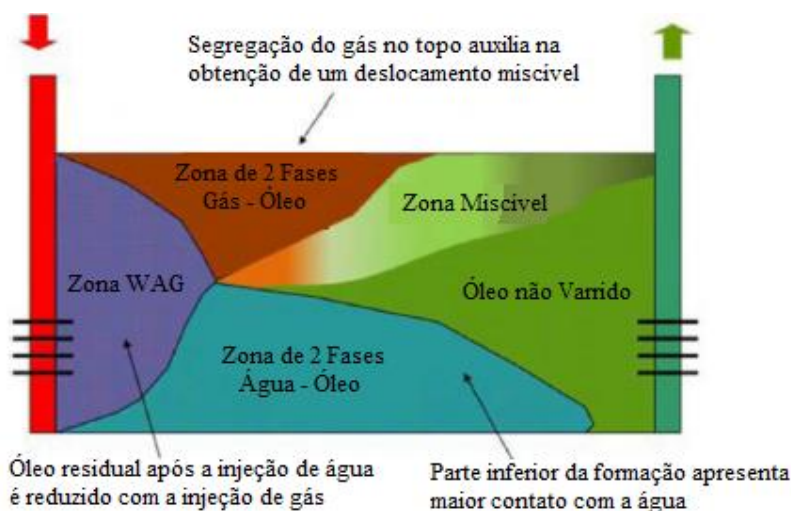


Figura II.6. Método de injeção WAG. Adaptado: Afzali et al. (2018).

Um dos métodos de recuperação mais utilizados no mundo é a injeção WAG devido, principalmente, ao seu baixo custo de implantação e ao aumento na recuperação do óleo, podendo chegar a 90% da eficiência de varrido (Afzali et al., 2018). Estudos mostram que a injeção WAG promove um maior fator de recuperação do que injeções contínuas de gás (IG) ou água separadamente (Namani e Kleppe, 2011), pois a WAG envolve o fluxo de fluido trifásico (óleo, gás e água) para controlar a mobilidade do gás (baixa viscosidade e alta velocidade levam à formação de caminhos preferenciais) e estabilizar a frente de deslocamento do óleo, já que a segregação por gravidade e a formação de caminhos preferenciais são reduzidas.

Ao utilizar WAG, uma desvantagem da IG é eliminada: a segregação por gravidade entre o gás injetado e o reservatório. Durante a WAG, o gás injetado tende a varrer o óleo localizado no topo do reservatório enquanto a água tende a varrer o óleo no fundo do reservatório. Isto acontece devido à densidade do gás ser mais baixa do que a do óleo e da água de formação enquanto a densidade da água injetada é maior do que a

do óleo e do gás. Dessa forma, aumenta-se a razão de mobilidade e a questão da segregação por gravidade é sanada (Afzali et al., 2018; Ataíde, 2015; Bissakayev, 2016; Kulkarni e Rao, 2005; Kumar e Mandal, 2017; Rosa et al., 2016).

As vantagens da WAG são as da injeção contínua de gás e da injeção contínua de água combinadas: transferência de massa entre as fases injetadas e as presentes no reservatório, redução da viscosidade do óleo, inchamento do óleo, redução da tensão interfacial, menor razão gás-óleo (a injeção alternada com água mantém a pressão do reservatório mais elevada, produzindo uma maior quantidade de óleo com uma menor quantidade de gás comparando à injeção contínua de gás (IG); como consequência, tem-se um menor custo de aquisição do gás injetado), e menor *cut* de água: há um menor custo de tratamento da água e do gás (Afzali et al., 2018; Kulkarni e Rao, 2005; Massarweh e Abushaikha, 2021; Namani e Kleppe, 2011). Ao comparar as injeções WAG e IG, tem-se uma melhor eficiência de varrido, menor formação de caminhos preferenciais e menor segregação por gravidade ao utilizar a WAG, conforme ilustra a Figura II.7.

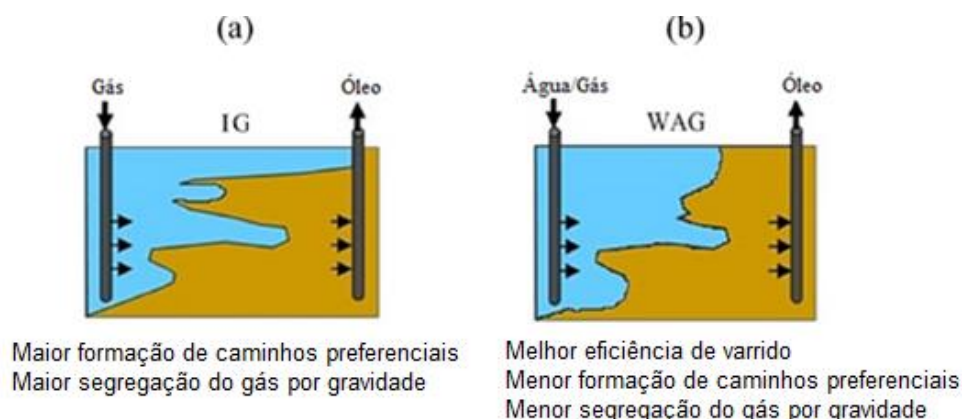


Figura II.7. Comparação da injeção de gás (IG) e WAG. Adaptado: Afzali et al. (2018).

Algumas limitações deste método são o bloqueio por água (aumento da saturação de água próximo ao poço produtor), a fuga de CO₂, o *breakthrough* precoce de gás, a precipitação de asfaltenos, a formação de hidratos (a transferência de massa entre o CO₂ e o óleo altera a composição do óleo e pode levar à precipitação de asfaltenos e à formação de hidratos), a fadiga de colunas, danos a equipamentos e/ou corrosão, pois a acidez do CO₂ pode causar corrosão e desgaste da coluna de perfuração e dos demais equipamentos. Kulkarni e Rao (2005) realizaram experimentos laboratoriais comparando WAG com IG, encontrando resultados favoráveis a WAG, pois, apesar da produção adicional de óleo ter sido superior para a IG, o volume de CO₂ necessário foi o dobro da requerida pela WAG,

tornando a IG inviável economicamente (Afzali et al., 2018; Chiang-li et al., 2004; Christensen et al., 2001; Kulkarni e Rao, 2005; Rosa et al., 2016).

Propriedades do reservatório, tal como a permeabilidade, devem ser consideradas na escolha do método de injeção. Por exemplo, não é interessante utilizar a WAG em reservatórios de baixa permeabilidade, porque pode ocasionar uma baixa relevante da injetividade dos fluidos injetados, aumentando a razão de mobilidade, pois os fluidos injetados escoam preferencialmente em regiões de elevada permeabilidade devido a sua viscosidade ser menor do que a do óleo. Já em reservatório heterogêneos, o uso de WAG é recomendado porque a injeção de água contribui na redução da mobilidade do CO₂ (menor razão de mobilidade, maior eficiência de varrido e o *breakthrough* de gás ocorre mais lentamente) (Afzali et al., 2018; Chang-lin et al., 2013; Rosa et al., 2016).

Os tipos de gases geralmente utilizados na WAG são hidrocarbonetos (C₁-C₄); CO₂; não hidrocarbonetos (nitrogênio, oxigênio e gás de exaustão – *flue gas*). Entre os gases de injeção empregados no WAG, o gás carbônico é um dos mais utilizados principalmente devido ao caráter ambiental (armazenamento de carbono), além de contribuir no aumento do fator de recuperação do óleo. Por exemplo, em alguns reservatórios nos EUA, existem grandes reservas de CO₂ puro, o que torna a escolha deste gás economicamente mais viável nestes reservatórios (Kulkarni e Rao, 2005; Rosa et al., 2016). Apesar do CO₂ ser considerado um gás mais corrosivo do que o nitrogênio, estudos comparativos entre o uso de CO₂WAG e N₂WAG mostram que há um aumento na produção de 13% no fator de recuperação ao utilizar CO₂WAG (Afzali et al., 2018).

Entretanto, deve-se ter cautela ao se utilizar a injeção CO₂WAG pois a solubilidade do CO₂ na água pode ser dez vezes maior do que a solubilidade do metano em água (Chang et al., 1998; Yan e Stenby, 2010), ou seja, os efeitos da solubilidade do CO₂ na água devem ser analisados, já que uma menor quantidade do CO₂ injetado estará em contato com o óleo, o que pode diminuir a recuperação de óleo. Diferentemente da injeção contínua de CO₂, na injeção CO₂WAG, injeta-se também água, o que aumenta a quantidade de água no reservatório e, conseqüentemente, há possibilidade de uma maior quantidade de CO₂ ser dissolvida nesta água.

Christensen et al. (2001) levantaram as informações relativas a 59 implantações do método WAG disponíveis na literatura. As Figuras II.8 (a) e (b) apresentam, respectivamente, os tipos de formação encontrados nos 59 campos analisados e os tipos

de gases injetados durante a WAG nestes campos. Na Figura II.8 (a), percebe-se que a rocha mais comum na utilização de WAG é do tipo arenito e que o método já foi utilizado em reservatórios com formações de alta e baixa permeabilidade (arenito e carbonato, respectivamente). Conforme a Figura II.8 (b), o gás mais utilizado neste método é o CO₂, seguido pelos hidrocarbonetos, como já mencionado. Entre os 59 campos, apenas 6 deles foram implantados *offshore* e todos injetaram hidrocarbonetos (produzidos pelo próprio poço através da reinjeção, devido a sua ampla disponibilidade *offshore*) durante a WAG.

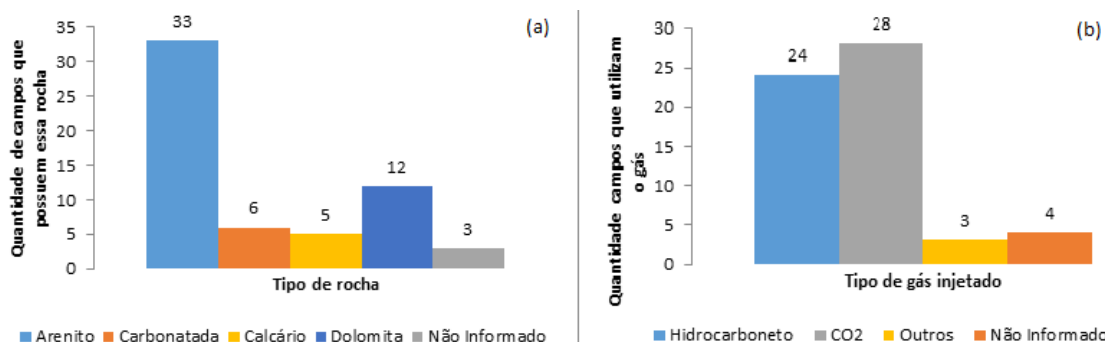


Figura II.8. (a) Tipos de rocha dos campos que utilizam WAG; (b) gases mais utilizados no método WAG nos campos. Adaptado: Christensen et al. (2001).

A salinidade da água injetada durante a WAG pode alterar a composição da água conata presente no reservatório, pois a água injetada se mistura com a água conata, podendo haver diluição da fase aquosa presente no reservatório ou um aumento da salinidade de sais presentes na água. Ou seja, a água injetada na WAG apresenta sensibilidade à salinidade (Kulkarni e Rao, 2005). Por este motivo, as seções seguintes (II.1.4 e II.1.5) abordam as injeções de baixa e alta salinidade, respectivamente.

II.1.4. Injeção de Água de Baixa Salinidade (Low Salinity Water - LSW) e Injeção de Água de Baixa Salinidade alternada com Gás (Low Salinity Water Alternating Gas - LSWAG)

Nesta seção, aborda-se a injeção de água de baixa salinidade (LSW), que vem se destacando na literatura há alguns anos. Visando o aumento da recuperação de óleo, pesquisadores (AlQuraishi et al., 2019; Dang et al., 2014; Massarweh e Abushaikh, 2021; Ramanathan et al., 2015; Zolfaghari et al., 2013) sugerem a alteração da salinidade da água de injeção porque o óleo e a rocha reservatório possuem íons, proporcionando uma interação molecular entre o fluido injetado e os fluidos presentes no reservatório (Massarweh e Abushaikh, 2021). Principalmente em reservatórios *offshore*, é mais

viável economicamente reinjetar água do mar (alta salinidade) ou água do mar diluída (água de baixa salinidade), porém é importante avaliar os efeitos da salinidade da água injetada no reservatório e qual seria mais adequada economicamente para um dado reservatório (AlQuraishi et al., 2019).

Low Salinity Water (LSW) é um método de recuperação avançada (EOR) que tem como objetivo injetar água de baixa salinidade (entre 1000 a 3000 ppm em campo e até 5000 ppm para testes de laboratório) para extrair o óleo, ou seja, a concentração de íons da água injetada é reduzida ou alterada com relação a água conata presente no reservatório (Chavan et al., 2019; Morrow e Buckley, 2011). Testes laboratoriais com injeção de água de baixa salinidade realizados em testemunhos mostram que pode haver um aumento entre 2% e 40% na recuperação do óleo, dependendo da composição da água e do reservatório (Almeida, 2022; Lager et al., 2006; Zolfaghari et al., 2013). A utilização deste método está ligada, principalmente, à recuperação de óleo mais rápida e a consequente economia financeira visto que o volume de água a ser injetada se torna menor quando comparado à injeção de água conata (Almeida, 2022; Bartels et al., 2019; Chavan et al., 2019; Derkani et al., 2018; Lager et al., 2006; Morrow e Buckley, 2011).

Na última década, o interesse acadêmico em LSW e sua relação com o aumento da recuperação de óleo cresceu muito. A quantidade de trabalhos acadêmicos (laboratoriais e em campo) sobre LSW aumentou quase 10 vezes ao comparar os períodos de 2005 a 2010 (38 trabalhos) e 2015 a 2018 (360 trabalhos) (Bartels et al., 2019; Chavan et al., 2019). Entretanto, ainda há muita controvérsia sobre como a LSW consegue aumentar a recuperação de óleo e muitos mecanismos foram propostos para justificar este aumento. Os principais mecanismos encontrados na literatura para rochas do tipo arenito e carbonato estão sintetizados nas Tabelas II.1 e II.2, respectivamente.

Tabela II.1. Principais características dos mecanismos propostos para o aumento da recuperação de óleo devido a LSW em rochas do tipo arenito.

Mecanismo	Principais características
Aumento do pH (Austad, 2013; Sheng, 2014)	<ul style="list-style-type: none"> - Injeção LSW se assemelha à injeção de solução alcalina, aumentando o pH do sistema e reduzindo a tensão interfacial; - Ocorre dessorção de material orgânico da superfície da rocha; - Ácidos orgânicos presentes no óleo (componentes da saponificação) podem reagir, formando o efeito tensoativo em pH elevado, diminuindo a tensão interfacial óleo/água.
Múltipla troca iônica (Holter, 2012; Lager et al., 2008; Teklu, 2016)	<ul style="list-style-type: none"> - Cátions divalentes (menos hidratáveis) são substituídos por cátions monovalentes (maior grau de hidratação) na superfície da rocha, levando à dessorção de cátions divalentes que formavam a ligação do óleo e a rocha, bem como expansão da dupla camada elétrica; - Liberação de íons divalentes que carregam gotículas de óleo.
Efeito da dupla camada (Holter, 2012; Lee et al., 2010)	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de camada difusa de maior espessura com cátions monovalentes ao redor da rocha.
<i>Salting-in</i> (Bissakayev, 2016; Rezaeidoust et al., 2009)	<ul style="list-style-type: none"> - Diminuição da salinidade do sistema através da remoção de sal ou aumento de água; - Aumento do material orgânico na fase aquosa e consequente aumento na recuperação; - Há dessorção parcial do óleo adsorvido na superfície da argila, aumentando a recuperação.
Alteração da molhabilidade (Al-Shalabi e Sepehmoori, 2016; Sheng, 2014)	<ul style="list-style-type: none"> - Principal fenômeno que suporta a injeção LSW; - É causada pela dessorção do material orgânico da superfície da argila, o que leva a alteração da molhabilidade para mais molhável à água; - Outros mecanismos citados anteriormente podem também estar relacionados a alteração da molhabilidade.
Pressão osmótica (Bissakayev, 2016; Sheng, 2014)	<ul style="list-style-type: none"> - Gotículas de óleo se movem sob efeito de um gradiente de pressão; - Melhores resultados para sistemas molháveis ao óleo, com temperatura e saturação elevadas e distribuição ampla dos poros.

Para LSW, a concentração de sal ótima depende das características inerentes a cada reservatório, tais como reações químicas, facilidade de dissolução da rocha reservatório na água conata, capacidade de troca iônica com a rocha, entre outras (Afzali et al., 2018; Donaldson, 1989). Bartels et al. (2019) avaliaram o impacto do uso da LSW durante as recuperações secundária (após depleção primária) e terciária (após injeção de água de elevada salinidade); os benefícios da LSW foram observados de forma mais intensa durante a recuperação secundária, sendo mais indicado o uso de LSW na recuperação secundária (em que o reservatório não sofreu injeção de alta salinidade). Isto acontece pois a injeção de água de alta salinidade tende a aumentar a salinidade da água

conata, tornando os efeitos da LSW menos significativos por haver mais sal dissolvido na água presente no reservatório. Em escala de campo, o uso de LSW também já foi avaliado e bem estabelecido na literatura: Lager et al. (2006), Robertson (2007), Vledder et al. (2010) e Webb et al. (2004). O acréscimo na produção de óleo foi observado tanto em escala laboratorial como em campo (AlQuraishi et al., 2019; Bartels et al., 2019).

Tabela II.2. Principais características dos mecanismos para o aumento da recuperação de óleo devido a LSW em rochas carbonatadas.

Mecanismo	Principais características
Troca de íons na superfície (Bissakayev, 2016; Sheng, 2014; Zhang et al., 2007)	- Presença de íons divalentes alteram a molhabilidade se houver íons sulfato adsorvidos na rocha; - Íons divalentes injetados através da LSW são adsorvidos na rocha, provocando a dessorção dos íons divalentes que estavam adsorvidos anteriormente. Ou seja, os íons que estavam adsorvidos são liberados, carregando gotículas de óleo na direção do poço produtor.
Dissolução da rocha (Al-Shalabi e Sepehmoori, 2016; Hiorth et al., 2010)	- Há colapso de alguns poros, o que aumenta a recuperação de óleo; - Há alteração da molhabilidade; - Depende de fatores como pressão, temperatura e composição química da água e do óleo.

O tipo de rocha do reservatório é de extrema importância ao se utilizar LSW, pois afeta o aumento na recuperação do óleo devido à composição da rocha e dos minerais presentes na sua superfície. Para arenitos, o uso de LSW é mais consolidado na literatura, pois um maior número de trabalhos tanto em campo como na escala laboratorial foi realizado (Derkani et al., 2018). Nesse caso, a argila presente na superfície do arenito é fundamental para o aumento da recuperação de óleo durante a injeção LSW.

Como rochas carbonáticas não contêm argila significativamente na sua superfície, menos trabalhos em campo e de laboratório foram realizados com este tipo de rocha (Zahid et al., 2012). Além disso, a elevada heterogeneidade dos reservatórios carbonáticos (dificuldades na modelagem da permeabilidade, porosidade, presença de fraturas) e a ligação forte entre a sua superfície carbonática (carregada positivamente) e os componentes polares do óleo (carregados negativamente), como resinas e asfaltenos (que podem alterar a molhabilidade da rocha de molhável à água para molhável ao óleo) influenciam negativamente na troca iônica/alteração da molhabilidade promovidas pela LSW (Derkani et al., 2018). Ainda assim, diversos trabalhos acadêmicos laboratoriais sobre rochas carbonáticas (Fathi et al., 2010; Strand et al., 2008; Puntervold et al., 2009; Zhang et al., 2007) bem como em condições de campo (Austad et al., 2005; Webb et al.,

2005; Yousef et al., 2010; Yousef et al., 2011; Yousef et al., 2012) relataram um aumento na recuperação do óleo em rochas do tipo carbonato, enquanto o estudo laboratorial de Austad et al. (2012), os estudos em campo de Zahid et al. (2012) e Winoto et al. (2012) afirmaram que o método não é efetivo no aumento da produção de óleo ao utilizar água do mar diluída (LSW) (Al-Shalabi e Sepehrnoori, 2016; Derkani et al., 2018; Kilybay et al., 2017; Zahid et al., 2012; Winoto et al., 2012).

Entre as vantagens da LSW, tem-se a alteração da molhabilidade da rocha para mais molhável a água, o que promove o deslocamento do óleo. Isto acontece devido às diferentes composições da água conata e da água injetada (baixa salinidade), pois há interação química entre os íons presentes em ambas, inclusive na superfície da rocha, o que pode ocasionar a alteração da sua molhabilidade. Salienta-se que este comportamento é observado quando há a consideração dos efeitos geoquímicos entre a rocha e os fluidos (há troca iônica entre a rocha e os fluidos do reservatório). Outra vantagem é o menor custo de obtenção da água de baixa salinidade (comparado ao custo de obtenção da água isenta de sais, especialmente em reservatórios *offshore*) e o baixo custo de implementação nos campos. Além disso, sua utilização tem benefícios ambientais, pois por conter menos sais, e seu descarte é menos agressivo ao meio ambiente (Dang et al., 2014).

Como o uso de LSW geralmente garante um aumento de até 40% no fator de recuperação do óleo (Almeida, 2022; Lager et al., 2006; Zolfaghari et al., 2013), ainda há uma grande quantidade de óleo no reservatório após a sua exploração com LSW. Por este motivo, a injeção de água de baixa salinidade alternada com gás (*low salinity water alternating gas* - LSWAG) surge de forma muito versátil e promissora, associando a LSW a outros gases de injeção, tal como CO₂. Assim como visto na seção II.1.3 para a injeção CO₂WAG, a CO₂LSWAG tem como vantagens a combinação das vantagens das injeções de CO₂ e de LSW, detalhados nesta seção e nas seções II.1.2 e II.1.3.

As principais vantagens da CO₂LSWAG são o aumento do número capilar e a alteração da molhabilidade da rocha, que afetam a eficiência microscópica. Além disso, a LSWAG apresenta vantagens frente à injeção WAG com água conata (maior salinidade do que a água utilizada na LSWAG), a citar: alteração da molhabilidade da rocha para mais molhável a água, baixo custo de descarte e obtenção e produção de óleo mais rápida do que na CO₂WAG (AlQuraishi et al., 2019).

Um menor fator de recuperação durante a CO₂LSWAG pode estar associado, entre outras causas, à solubilização do CO₂, visto que uma parte do CO₂ se solubiliza na água conata e outra parte se solubiliza no óleo. Como a concentração de sais da água injetada, durante LSW ou CO₂LSWAG, é menor do que a concentração de sais da água conata, ocorre a diluição da água conata. Por exemplo, para reservatórios do pré-sal brasileiro, a água conata contém até cerca de 200.000 ppm (Dias et al., 2019) e a água de baixa salinidade utilizada nesta dissertação possui uma salinidade de 5.000 ppm, um valor muito inferior ao da água conata do pré-sal e a utilizada nesta dissertação (136.493 ppm, conforme o capítulo IV). Haja visto que a solubilidade do CO₂ e a salinidade da água são grandezas inversamente proporcionais (efeito *salting-out*), existe uma maior facilidade do CO₂ de se solubilizar na fase aquosa e não na fase oleosa, ou seja, o CO₂ realiza menos interações químicas com óleo e a extração de componentes leves é menor, podendo acarretar em um menor fator de recuperação durante o ciclo de injeção referente à injeção de CO₂. Outro aspecto é a possibilidade de ocorrer migração de finos durante a CO₂LSWAG e/ou redução na permeabilidade relativa das fases óleo e água, o que também pode levar a uma menor recuperação de óleo (Afzali et al., 2018; Kulkarni e Rao, 2005). Resultados positivos no fator de recuperação de óleo foram obtidos por AlQuraishi et al. (2019), Dang et al. (2014) e Teklu et al. (2016) ao utilizar CO₂LSWAG.

A injeção CO₂LSWAG combina as vantagens da injeção de gás e de água de baixa salinidade, garantindo a sinergia entre os processos através das interações geoquímicas da injeção de CO₂, alteração da molhabilidade, redução da tensão interfacial e capacidade de troca iônica (Kumar e Mandal, 2017; Massarweh e Abushaikha, 2021). Assim como a injeção de água de baixa salinidade afeta o deslocamento de óleo, a injeção de água de alta salinidade também o faz, cujos efeitos são discutidos na seção seguinte.

II.1.5. Injeção de Água de Alta Salinidade (High Salinity Water - HSW) e Injeção de Água de Alta Salinidade e Gás (High Salinity Water Alternating Gas - HSWAG)

Como visto na seção anterior, a salinidade da água injetada afeta o fator de recuperação do óleo. Por este motivo, é importante a análise da salinidade da água e seus efeitos. Uma das maiores vantagens do uso da água de alta salinidade (HSW) é sua fácil obtenção em reservatórios *offshore*, pois não requer a dessalinização da água do mar. Entretanto, é preciso avaliar quais são os seus efeitos no reservatório e se seu uso alcança

um fator de recuperação semelhante ou superior ao da LSW, o que poderia tornar este método mais atrativo economicamente do que a LSW.

A injeção HSW apresentou um fator de recuperação cerca de 11% maior do que a LSW para um testemunho analisado com baixo teor de argila em sua superfície (AlQuraishi et al., 2019) e cerca de 1% para um testemunho que contém uma maior quantidade de argila em sua superfície (AlQuraishi et al., 2019). Estes resultados foram associados à composição dos testemunhos, pois a injeção LSW promove a alteração da molhabilidade da rocha e a migração de finos, contribuindo para a recuperação de óleo quando existe argila na superfície da rocha, apresentando resultados próximos aos da HSW. Por este motivo, para a injeção LSW, a composição da rocha do reservatório influencia mais do que para a injeção HSW.

Já Dang et al. (2014) e Dang et al. (2016) apresentaram resultados mais favoráveis ao uso de LSW do que de HSW (fator de recuperação cerca de 6% maior para LSW para Dang et al. (2014) e cerca de 14% para Dang et al. (2016)); isto foi atribuído à maior troca iônica e reações minerais (geoquímica) que ocorrem durante a LSW. Com a injeção de HSW não ocorre a alteração da molhabilidade favorável ao aumento da recuperação de óleo, porque a composição da água injetada é semelhante à da água conata (explicação a seguir). Já com a injeção LSW, ocorre a adsorção de íons na rocha, alterando a molhabilidade para molhável à água, o que aumenta a recuperação de óleo, conforme visto na seção II.1.4 (Dang et al., 2014).

Ramanathan et al. (2015) afirmam que, durante a HSW, pode ocorrer a alteração (ou manutenção) da molhabilidade da rocha para molhável ao óleo devido à forte ligação iônica entre os cátions presentes na água de alta salinidade injetada, e à superfície da rocha e os ânions dos componentes polares do óleo, o que reduz o fator de recuperação do óleo. Na literatura, é dito que durante a LSW pode ocorrer *breakthrough* de água precoce devido à menor viscosidade da água injetada e, conseqüentemente, sua maior mobilidade quando comparada à água de alta salinidade, pois a salinidade da água aumenta a sua viscosidade. Entretanto, ao comparar as injeções LSW e HSW, Zolfaghari et al. (2013) afirmam que, mesmo havendo o *breakthrough* de água precoce, o uso de LSW leva a um maior fator de recuperação (cerca de 7%) do que a HSW, tornando a injeção LSW mais vantajosa economicamente (Zolfaghari et al., 2013). Conforme mencionado na seção II.1.4, as vantagens da injeção da água de baixa salinidade estão

associados principalmente à alteração da molhabilidade da rocha para molhável à água, o que não ocorre com a injeção de água de alta salinidade.

De forma análoga ao que acontece com a injeção LSW, após o uso da HSW ainda há óleo no reservatório. Para aumentar a recuperação de óleo, utiliza-se a injeção de água de alta salinidade alternada com gás (*high salinity water alternating gas* - HSWAG); quando o gás utilizado é o CO₂, é chamada de CO₂HSWAG (injeção de água de alta salinidade alternada com CO₂). A utilização do CO₂ como gás de injeção é frequente devido às vantagens descritas nas seções II.1.2 e II.1.3.

Ao comparar as injeções alternadas de água de alta e baixa salinidades e CO₂, alguns trabalhos da literatura (AlQuraishi et al., 2019; Dang et al., 2014; Dang et al., 2016) afirmam que a eficiência destes métodos está associada à consideração ou não dos efeitos geoquímicos entre a rocha e os fluidos do reservatório, pois, como mencionado na seção II.1.4, a água injetada reage com a rocha reservatório e altera a sua molhabilidade, ocorrendo o aumento do fator de recuperação de óleo (durante a injeção de CO₂LSWAG). Ou seja, quando estes efeitos geoquímicos são considerados, a maior recuperação obtida é a CO₂LSWAG, enquanto que, sem considerar a geoquímica, a CO₂HSWAG apresenta um maior fator de recuperação. Isto acontece porque normalmente a salinidade da água de alta salinidade é mais próxima da salinidade da água conata (Dang et al., 2016).

Outro fator que influencia no fator de recuperação é o efeito *salting-out*, pois uma quantidade maior de CO₂ é solubilizada na fase aquosa durante a CO₂LSWAG do que na CO₂HSWAG. Logo, uma menor quantidade de CO₂ se solubiliza no óleo durante a CO₂LSWAG, diminuindo os efeitos do ciclo de injeção de CO₂ (AlQuraishi et al., 2019; Al-Saedi et al., 2019; Ramanathan et al., 2015; Teklu et al., 2016; Zolfaghari et al., 2013).

A comparação das injeções de alta e baixa salinidades, alternadas ou não com CO₂, (LSW, HSW, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG) foi realizada por Zolfaghari et al. (2013), destacando a utilização das injeções CO₂LSWAG e LSW devido às razões já mencionadas nessa seção. O ponto mais interessante do trabalho de Zolfaghari et al. (2013) é que o fator de recuperação de óleo para CO₂LSWAG foi maior do que o obtido com a injeção CO₂HSWAG, salientando os benefícios alcançados com a injeção de baixa salinidade frente à de alta salinidade.

Nesta dissertação, os efeitos geoquímicos não foram considerados, para que os efeitos físicos pudessem ser avaliados separadamente, permitindo a determinação da sua magnitude e importância. Dessa forma, objetivou-se avaliar os efeitos da densidade, solubilidade, viscosidade no fator de recuperação do óleo, já que a literatura, em geral, prioriza as propriedades geoquímicas em detrimento da avaliação dos efeitos físicos.

Ao longo da injeção de um fluido em um reservatório de petróleo, a transferência de massa entre as fases e as variações de pressão provocam a alteração da composição e, por consequência, das propriedades de fluidos envolvidos no processo, entre as quais a densidade. Durante a injeção de CO₂, ocorre a solubilização deste gás no óleo e na água, alterando uma série de propriedades do óleo, o que resulta no aumento da recuperação.

A densidade e a solubilidade são propriedades intimamente relacionadas, pois uma alteração na solubilidade causa modificações na densidade e vice-versa. A descrição adequada do comportamento da densidade das fases é essencial para uma melhor compreensão dos mecanismos de recuperação e a influência da densidade das fases no aumento da recuperação. Esta compreensão auxilia na escolha do método de injeção mais adequado para um dado reservatório, pois nos fornece detalhes do comportamento de fases durante o deslocamento de óleo. As propriedades analisadas nesta dissertação são complementares: a solubilidade do CO₂ nas fases provoca a alteração da densidade das fases bem como a modificação da viscosidade das fases. A simulação da densidade é necessária porque permite avaliar a segregação gravitacional, comum durante o escoamento de fluidos, através da diferença de densidades das fases. A alteração das densidades das fases provoca a mudança na tensão interfacial entre as fases, pois a tensão interfacial entre elas diminui. Já a simulação da viscosidade das fases é importante para avaliar a qualidade do deslocamento de fluidos a partir da mobilidade dos fluidos do reservatório. A mobilidade do fluido deslocado (óleo) deve ser maior do que a do fluido deslocante (injetado) para promover o deslocamento do óleo para o poço produtor (Afzali et al., 2018). Haja visto que durante as injeções alternadas de água e gás (CO₂WAG, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG) pode ocorrer a segregação por gravidade, é importante simular o comportamento destas propriedades (densidade, viscosidade e solubilidade do CO₂) para avaliar seus efeitos na recuperação de óleo.

Para injeções de água (de qualquer salinidade), é de extrema importância a análise e o estudo da solubilidade do CO₂ na água e a densidade desta mistura, pois a salinidade

da água afeta diretamente a quantidade de CO₂ que se solubiliza em água. Isto acontece porque a quantidade de CO₂ dissolvido é proporcional à saturação de água do reservatório (Yang et al., 2019) e ao efeito *salting-out*: quanto maior a quantidade de sais dissolvidos na água, menor a quantidade de CO₂ solubilizado nesta água. Ou seja, em água de baixa salinidade, tem-se uma maior quantidade de CO₂ dissolvida e, em água de alta salinidade, tem-se menos CO₂ dissolvido.

Como será visto nos capítulos seguintes, este trabalho apresenta a simulação da densidade e solubilidade do CO₂ nas fases óleo, água e gás ao longo do tempo e da posição com relação aos poços injetor e produtor para injeções de água e CO₂ (considerando ou não sua solubilidade na fase aquosa), utilizando um simulador composicional comercial. E apresenta resultados para densidade, solubilidade do CO₂ e viscosidade das fases em função do tempo e da pressão para as injeções: água, CO₂, LSW, HSW, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG. As simulações foram realizadas utilizando dados de um óleo e um reservatório obtidos da literatura (dados distintos para os capítulos III e IV).

Além disso, os resultados simulados para a densidade da fase aquosa foram confrontados com os do cálculo com outras correlações empíricas, a fim de avaliar comparativamente os resultados das correlações empíricas com os resultados do simulador e avaliar a acurácia do simulador no cálculo desta propriedade.

Os cálculos com correlações empíricas foram realizados apenas com a fase aquosa porque o simulador utiliza equações de estado já bem estabelecidas para o cálculo das propriedades nas fases gás e óleo. Ademais, como as injeções de CO₂ leva a sua solubilização nesta fase, considera-se que diferenças no cálculo da fase aquosa podem ser mais significativas do que nas fases óleo ou gás.

Como etapa inicial, correlações empíricas para o cálculo da densidade da água, da mistura de água e CO₂ e de água-CO₂-sal foram avaliadas e as mais acuradas foram identificadas. Isto permite o acompanhamento do desempenho das variáveis principais envolvidas no processo de deslocamento considerando somente os efeitos físicos e principalmente na densidade das fases envolvidas.

Na literatura, é possível encontrar diversos autores que calculam a densidade e solubilidade da mistura de CO₂ e água, seja através de correlações empíricas ou de modelos fenomenológicos. Entretanto, há controvérsia sobre qual a correlação empírica

é mais acurada para o cálculo desta propriedade. Por este motivo, nos Capítulos III e IV, são apresentadas revisões da literatura sobre estes modelos.

II.2. Conclusões parciais

Este capítulo descreveu e discutiu os principais métodos que aumentam a recuperação de óleo em reservatórios de petróleo, ressaltando que não há um consenso sobre qual é o mais indicado. As decisões dependem de propriedades específicas de cada reservatório, tais como permeabilidade, porosidade, tipo de rocha, composição, pressão, temperatura, composição do óleo e demais propriedades deste óleo.

Em estudos de simulação do comportamento de fases no reservatório, os efeitos geoquímicos entre a rocha e os fluidos do reservatório geralmente são considerados, sobretudo quando se considera a injeção de água de baixa salinidade. Entretanto, nesta dissertação, apenas os efeitos físicos foram estudados para avaliar a influência dos efeitos físicos nas propriedades físicas das fases. Entre os métodos mais citados na literatura, destacam-se o método de injeção alternada com gás, injeção de CO₂ e a injeção água (salinidades regular, baixa e alta). Nesta dissertação, estes métodos são analisados através da simulação de propriedades cruciais para descrição do comportamento das fases aquosa, oleosa e gasosa: a densidade, a viscosidade e a solubilidade do CO₂.

II.3. Referências

- AFZALI, S.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on Enhanced Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) injection. *Fuel*, 227, 218-246, 2018.
- AHMED, T.; NASRABADI, H.; FIROOZABADI, A. Complex flow and composition path in CO₂ injection schemes from density effects. *Energy & Fuels*, 26, 4590-4598, 2012.
- ALADASANI, A. Updated EOR Screening Criteria and Modeling the Impacts of Water Salinity Changes on Oil Recovery. 259 f. Tese (Doutorado) – Petroleum Engineering, Missouri University of Science and Technology, 2012.
- ALMEIDA, A.C. Interações Rocha/Fluido e Fluido/Fluido na Injeção de Água de Baixa Salinidade em Reservatórios Siliciclásticos de Petróleo. 341 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.
- ALQURAIISHI, A.A.; AMAO, A.M.; AL-ZAHRANI, N.I.; ALQARNI, M.T.; ALSHAMRANI, S.A. Low salinity water and CO₂ miscible flooding in Berea and Bentheimer sandstones. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 31, 286-295, 2019.
- AL-SAEDI, H.N.; LONG, Y.; FLORI, R.E.; BAI, B. Coupling smart seawater flooding and CO₂ flooding for sandstone reservoirs: smart seawater alternating CO₂ flooding (SMSW-AGF), *Energy Fuels* 33, 9644-9653, 2019.

AL-SHALABI, E.W.; SEPEHRNOORI, K. A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 139, 137-161, 2016.

ATAÍDE, L.S. Estudo do Processo de injeção de CO₂ alternado com água aplicado a um reservatório de óleo leve do nordeste Brasileiro. 2015. 68 f. Monografia (TCC) – Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

AUSTAD, T.; STRAND, S.; HOGNESEN, E.; ZHANG, P. Seawater as IOR fluid in fractured chalk. In *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry*, The Woodlands, USA, 2–4 February 2005.

AUSTAD, T.; SHARIATPANAH, S.F.; STRAND, S.; BLACK, C.J.J.; WEBB, K.J. Conditions for a Low-Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) Effect in Carbonate Oil Reservoirs. *Energy & fuels*, 26, 1, 569-575, 2012.

AUSTAD, T. Water-based EOR in carbonates and sandstones: new chemical understanding of the EOR potential using Smart Water. In: Sheng, J.J. (Ed.), *EOR Field Case Studies*. Elsevier, Waltham, MA, USA, 301–335 (Chapter 13), 2013.

AYOUB, M.A.; SHABIB-ASL, A.; ABDELLAHIZEIN, A.M.; ELRAIES, K.A.; MOHSAID, I.B. Recovery optimization of an oil reservoir by water flooding under different scenarios; a simulation approach. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 10, 357-372, 2015.

BARTELS, W.B.; MAHANI, H.; BERG, S.; HASSANIZADEH, S.M. Literature Review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective. *Fuel*, 236, 338-353, 2019.

BISSAKAYEV, B. A Sensitivity Study on Modified Salinity Waterflooding and Its Hybrid Processes. 2016. 142 f. Tese (Mestrado) - Science In Engineering, University Of Texas, Austin, 2016.

CHANG, Y.B.; COATS, B.K.; NOLEN, J.S. A Compositional Model for CO₂ Floods Including CO₂ Solubility in Water. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* April, 155-160, 1998.

CHANGLIN-LIN, L.; XIN-WEI, L.; XIAO-LIANG, Z., NING, L., HONG-NA D., HUAN W. Study on enhanced oil recovery technology in low permeability heterogeneous reservoir by water-alternate-gas of coflooding. *SPE Asia Pacific oil and gas conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers; 2013.

CHAVAN, M.; DANDEKAR, A.; PATIL, S.; KHATANIAR, S. Low-Salinity-based enhanced oil recovery literature review and associated screening criteria. *Petroleum Science*, 16, 1344-1360, 2019.

CHRISTENSEN, J.R.; STENBY, E.H.; SKAUGE, A. Review of WAG Field Experience. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* April, 97-106, 2001.

DANG, C.T.Q.; NGHIEM, L.X.; CHEN, Z.; NGUYEN, T.B.; NGUYEN, P. CO₂ low salinity water alternating gas: a new promising approach for enhanced oil recovery. Paper SPE-169071-MS presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, USW, 12-16 April 2014.

DANG, C.; NGHIEM, L.; NGUYEN, N.; CHEN, Z.; NGUYEN, Q. Evaluation of CO₂ low salinity water-alternating-gas for enhanced oil recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 237-258, 2016.

DERKANI, M.H.; FLECTHER, A.J.; ABDALLAH, W.; SAUERER, B.; ANDERSON, J.; ZHANG, Z.J. Low Salinity Waterflooding in Carbonate Reservoirs: Review of Interfacial Mechanisms. *Colloids Interfaces*, 2, 20, 2018.

DIAS, N.P.; DREXLER, S.; BALBINO, T.A. Efeito da Salinidade da Água de Formação nas Interações Fluido-Fluido para Aplicações em EOR no Cenário do Pré-Sal Brasileiro. Artigo apresentado no 10º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (PDPetro), Natal, Brasil, 7-9 de novembro de 2019.

DONALDSON, E.C.; CHILINGARIAN, G.V.; YEN, T.F. *Enhanced Oil Recovery, II: Processes and Operations*. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, 1989.

FATHI, S.J.; AUSTAD, T.; STRAND, S. “Smart water” as a wettability modifier in chalk: The effect of salinity and ionic composition. *Energy Fuels*, 24, 2514–2519, 2010.

HIORTH, A.; CATHLES, L.M.; MADLAND, M.V. The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability. *Transport in porous media*. 85 (1), 1-21, 2010.

- HOLM, L.W.; JOSENDAL, V.A. Effect of oil composition on miscible-type displacement by carbon dioxide. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 87-98, 1982.
- HOLM, L.W.; JOSENDAL, V.A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide. *Journal of Petroleum Technology*, 1427-1438, 1974.
- HOLTER, K.E. Simulation of Low Salinity Waterflooding in a Synthetic Reservoir Model and Froy Field Reservoir Model. 2012. 205 f. Tese - Department Of Petroleum Engineering And Applied Geophysics, Norwegian University Of Science And Technology, Trondheim, 2012.
- JOHNSTON, J.R. Weeks Island gravity stable CO₂ pilot. *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers (SPE)*. Paper presented at the 1988 Enhanced Oil Recovery Symposium; Tulsa, Oklahoma, U.S.A., 17-20 April, 1988.
- KILYBAY, A.; GHOSH, B.; THOMAS, N.C. A Review on the Progress of Ion-Engineered Water Flooding. *Journal of Petroleum Engineering*, v. 2017, 2017.
- KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: challenges and opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64-69, 2010.
- KULKARNI, M.; RAO, D. Experimental investigation of various methods of tertiary gas injection. *SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers*; 2005.
- KUMAR, S.; MANDAL, A. A Comprehensive Review On Chemically Enhanced Water Alternating Gas/CO₂ (CEWAG) Injection For Enhanced Oil Recovery. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 157, 696-715, 2017.
- LAGER, A.; WEBB, K.J.; BLACK, C.J.J.; SINGLETON, M.; SORBIE, E.K.S. Low Salinity Oil Recovery – An Experimental investigation. Presented at the International Symposium of the Society of Core Analysts 2006, Trondheim, Norway. 12-16 September, 2006.
- LAGER, A.; WEBB, K.J.; COLLINS, I.R.; RICHMOND, D.M. LoSal Enhanced Oil Recovery: Evidence of Enhanced Oil Recovery at the Reservoir Scale. Paper SPE 113976 presented at the 2008 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., 19-23 April 2008.
- LEE, S.Y.; WEBB, K.J.; COLLINS, I.; LAGER, A.; CLARKE, S.; O’SULLIVAN, M.; ROUTH, A.F.; WANG, X. Low Salinity Oil Recovery: Increasing Understanding of the Underlying Mechanisms. Paper SPE-129722-MS, presented at the 2010 SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2010.
- MANSOUR, E.M.; AL-SABAGH, A.M.; DEZOUKY, S.M.; ZAWAWY, F.M.; RAMZI, M. A laboratory investigation of carbon dioxide-enhanced oil recovery by focusing on CO₂-oil physical properties. *Egypt. J. Pet.*, 28, 21-26, 2019.
- MASSARWEH, O.; ABUSHAIKA, A.S. A review of recent developments in CO₂ mobility control in enhanced oil recovery. *Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.05.002>
- MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON, H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SALINO, P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil.Trans. R.Soc. A*, 372, 20120320, 2014.
- MORROW, N.; BUCKLEY, J. Improved oil recovery by low-salinity waterflooding. *J. Petrol. Technol.*, 65, 5, 106–112, 2011.
- NAMANI, M.; KLEPPE, J. Investigation of the effect of some parameters in miscible WAG process using black-oil and compositional simulations. Paper SPE 143297 presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference Malaysia, 19-21 Julho 2011.
- NAZARI, J.; NASIRY, F.; SEDDIQ, N.; HONMA, S. Influence of relative permeability and viscosity ratio on oil displacement by water in petroleum reservoir. *Proc. Schol. Eng. Tokai Univ. Series E*, 40, 15-20, 2015.
- PEREZ, J.; POSTON, S.; SHARIF, Q. Carbonated water imbibition flooding: an enhanced oil recovery process for fractured reservoirs. *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers*; 1992.

PEREZ, J.M.; POSTON, S.; BERG, R.; FRIEDMAN, M.; GANGI, A.; NIGHSWANDER, J. Improving the potential to produce oil from naturally fractured reservoirs. International petroleum conference and exhibition of Mexico. Society of Petroleum Engineers; 1994.

PUNTERVOLD, T.; STRAND, S.; AUSTAD, T. Coinjection of seawater and produced water to improve oil recovery from fractured North Sea chalk oil reservoirs. *Energy Fuels*, 23, 2527–2536, 2009.

RAMANATHAN, R.; SHEHATA, A.M.; NASR-EL-DIN, H.A. Water alternating CO₂ injection process - Does modifying the salinity of injected brine improve oil recovery? Paper OTC-26253-MS presented at the Offshore Technology Conference in Brazil, 27-29 October, 2015.

REZAEIDOUST, A.; PUNTERVOLD, T.; STRAND, S.; AUSTAD, T. Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms. *Energy & Fuels*, 23(9), 4479-4485, 2009.

ROBERTSON, E.P. Low-Salinity Waterflooding to improve oil recovery-historical field evidence. Apresentado em: Annual Technical Conf. and Exhibition, EUA, Nov. 2007.

ROSA, K.R.S.A.; BEZERRA, M.C.M.; PONZIO, E.A.; ROCHA, A.A. Recuperação Avançada de Petróleo: Potencialidades da injeção WAG (water Alternating Gas). *Rev. Virtual Quim.*, 8, 3, 723-738, 2016.

SAINI, D. CO₂-Reservoir Oil Miscibility: Experimental and non-experimental characterization and determination approaches. Cham: Springer, 2019.

SHENAWI, S.; WU, C. Compositional simulation of carbonated waterfloods in naturally fractured reservoirs. SPE/DOE improved oil recovery symposium. Society of Petroleum Engineers; 1994a.

SHENAWI, S.; WU, C.; JIANG, C.; LUAN, Z. A new iterative mathematical model for the analysis of imbibition carbonated waterflood in naturally fractured reservoirs. Permian Basin oil and gas recovery conference. Society of Petroleum Engineers; 1994b.

SHENG, J.J. Critical review of low-salinity waterflooding. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 120, 216-224, 2014.

SILVA, C.R.S. Estudo comparativo entre a injeção de água e de gás em um reservatório com óleo leve. 2012. 56 f. Monografia (TCC) - Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T. Effect of temperature on enhanced oil recovery from mixed-wet chalk cores by spontaneous imbibition and forced displacement using seawater. *Energy Fuels*, 22, 3222–3225, 2008.

TEKLU, T.W.; ALAMERI, W.; GRAVES, R.M.; KAZEMI, H.; ALSUMAITI, A.M. Low-salinity water-alternating-CO₂ EOR. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 142, 40, 101-118, 2016.

VERMA, M.K. Fundamentals of carbon dioxide-enhanced oil recovery (CO₂-EOR) - A supporting document of the assessment methodology for hydrocarbon recovery using CO₂-EOR associated with carbon sequestration: U.S. Geological Survey Open-File Report 2015, 1071, 2015.

VLEDDER, P.; FONSECA, J.C.; WELLS, T.; GONZALEZ, I.; LIGTHELM, D. Low salinity water flooding: proof of wettability alteration on a field wide scale. Apresentado em: SPE Improved Oil Recovery Symposium, EUA, Abril, 2010.

WEBB, K.J.; BLACK, C.J.J.; AL-AJEEL, H. Low salinity oil recovery-log-inject-log Apresentado em: SPE 89379 presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, EUA, Abril, 2004.

WEBB, K.J.; BLACK, C.J.J.; TJETLAND, G. A laboratory study investigating methods for improving oil recovery in carbonates. In Proceedings of the International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 21–23 November 2005.

WINOTO, W.; LOAHARDJO, N.; XIE, S.X.; YIN, P.; MORROW, N.R. Secondary and tertiary recovery of crude oil from outcrop and reservoir rocks by low salinity waterflooding. In Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, USA, 14–18 April 2012.

YAN, W.; STENBY, E.H. The Influence of CO₂ Solubility in Brine on Simulation of CO₂ Injection into Water Flooded Reservoir and CO₂ WAG. Paper SPE 131094, SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Barcelona, 14-17 June 2010.

YOUSEF, A.A.; AL-SALEH, S.; AL-KAABI, A.U.; AL-JAWFI, M.S. Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs. In Proceedings of the Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary, AB, Canada, 19–21 October 2010; Society of Petroleum Engineers: Tulsa, USA, 2010.

YOUSEF, A.A.; AL-SALEHSALAH, S.H.; AL-JAWFI, M.S. New recovery method for carbonate reservoirs through tuning the injection water salinity: Smart waterflooding. In Proceedings of the Society of Petroleum Engineers EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Vienna, Austria, 23–26 May 2011.

YOUSEF, A.A.; AL-SALEH, S.; AL-JAWFI, M.S. The impact of the injection water chemistry on oil recovery from carbonate reservoirs. Apresentado: SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, 16–18 April 2012.

ZAHID, A.; SHAPIRO, A.A.; SKAUGE, A. Experimental studies of low salinity water flooding carbonate: A new promising approach. In Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Enhanced Oil Recovery Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, 16–18 April 2012.

ZHANG, P.; TWEHEYO, M.T.; AUSTAD, T. Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄²⁻. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1), 199-208, 2007.

ZHANG, Y.; SARMA, H. Modelling of possible impact of reservoir brine salinity during CO₂ injection. Paper SPE-165222, presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2-4 July 2013.

ZHOU, X.; YUAN, Q.; ZHANG, Y.; WANG, H.; ZENG, F.; ZHANG, L. Performance evaluation of CO₂ flooding process in tight oil reservoir via experimental and numerical simulation studies. *Fuel*, 236, 730-746, 2019.

CAPÍTULO III - CÁLCULO DA DENSIDADE DA ÁGUA PURA E DA MISTURA H₂O+CO₂: EFEITOS NO FATOR DE RECUPERAÇÃO DO ÓLEO POR INJEÇÕES CONTÍNUAS DE ÁGUA PURA OU CO₂

No capítulo anterior, alguns dos principais métodos de recuperação de petróleo foram apresentados, bem como suas vantagens e desvantagens. Neste capítulo, uma revisão da literatura dos modelos fenomenológicos e empíricos para o cálculo da densidade da água e da mistura de CO₂ e água é apresentada. Além disso, alguns dos modelos empíricos são testados e implementados, utilizando dados experimentais da literatura, visando a posterior comparação com os resultados simulados no GEM (etapa final deste capítulo). Em seguida, o efeito da densidade das fases nas injeções de CO₂ e de água (métodos de recuperação que não utilizam sal durante a injeção) é discutido e simulado no simulador composicional GEM, utilizando dados de óleo e de reservatório da literatura. Por fim, a densidade da fase aquosa obtida no simulador GEM é comparada com a correlação empírica mais acurada (definida em etapa prévia deste capítulo), nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição de CO₂ obtidas no simulador.

III.1. Modelos Empíricos para o Cálculo da Densidade: Água Pura, H₂O+CO₂

Nesta seção, são apresentadas as correlações mais citadas na literatura para o cálculo da densidade da água pura e da água com CO₂.

Em temperaturas normalmente encontradas em reservatórios e em pressões iguais ou acima da PMM (conforme apresentado no capítulo II), o CO₂ é solúvel no óleo e, em menor quantidade, em água (Mansour et al., 2019; Zhou et al., 2019). Como existe água presente no reservatório, ao injetar CO₂, parte deste gás se solubiliza também na água

devido à miscibilidade do CO₂ nos dois fluidos (óleo e água). Isto altera a densidade da mistura de água e CO₂ dentro do reservatório.

Simuladores composicionais (como o GEM utilizado neste trabalho) são capazes de calcular diversas propriedades do sistema trifásico água, óleo e gás, que compõe o reservatório de petróleo, e também descrevem como a recuperação de óleo se comporta com os mais diversos métodos de recuperação de petróleo: injeção de água (qualquer salinidade), gases, WAG, polímeros, surfactantes, entre outros métodos disponíveis. No GEM, as densidades das fases oleosa e gasosa são calculadas por uma equação de estado. Entretanto, a densidade da fase aquosa é calculada por uma correlação linear empírica em função da pressão e da compressibilidade isotérmica da água. Dessa forma, neste trabalho, a densidade da fase aquosa presente no reservatório foi calculada utilizando o GEM, porém, para avaliar a acurácia dos resultados, é necessário estudar as correlações empíricas para o cálculo desta propriedade na literatura. A escolha da correlação é importante pois necessita de uma elevada acurácia e a possibilidade de ser usada em uma ampla faixa de aplicação. Estes modelos geralmente calculam a densidade através de variáveis de simples obtenção, como, por exemplo, fração molar ou mássica de CO₂ na água, temperatura e pressão do sistema, tornando o cálculo menos complexo quando comparado ao uso dos modelos fenomenológicos.

A maior parte das correlações para o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água utiliza a densidade da água pura como dado de entrada. Por este motivo, estas correlações também foram analisadas. Neste trabalho, o critério de seleção das correlações foi baseado nas mais citadas na literatura e que possuem dados de entrada de simples obtenção. A Tabela III.1 apresenta de forma sintetizada as correlações, para o cálculo da densidade da água pura e das misturas de H₂O-CO₂ mais citadas na literatura. As correlações para a mistura de H₂O-CO₂-sal são apresentadas no Capítulo IV.

Tabela III.1. Correlações para o cálculo da densidade da água pura e da densidade da mistura CO₂ e água e as faixas de temperatura e pressão nas quais foram obtidas.

Cálculo da densidade da água pura		
Correlação	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)
Batzle e Wang (1992)	293,15 – 623,15	Até 100
Wagner e Pruss (2002)	273,16 – 647,1	---
Islam e Carlson (2012)	293,15 – 373,15	0 - 60

Tabela III.1. Correlações para o cálculo da densidade da água pura e da densidade da mistura CO₂ e água e as faixas de temperatura e pressão nas quais foram obtidas (continuação).

Cálculo da densidade da mistura de CO ₂ e água		
Correlação	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)
Enick e Klara (1990)	298 - 523	3 - 85
Andersen et al. (1992)	288,71 - 622,04	20 - 344,74
Iglesias e Moya (1992)	373,15 - 623,15	---
Hnedkovsky et al. (1996)	298,15 - 573,15	20 - 35
Teng et al. (1997)	278,15 - 293,15	6,4 - 29,5
Plyasunov et al. (2000)	298 - 725	28 - 35
Sedlbauer et al. (2000)	298,15 - 716	0,1 - 35
Garcia (2001)	278,15 - 573,15	1,96 - 29,5
Bachu e Adams (2003)	278,15 - 573,15	---
Song et al. (2003)	273,25 - 284,15	5 - 12,5
Hebach et al. (2004)	284 - 332	1 - 30
Duan et al. (2008)	273,15 - 473,15	0 - 200
McBride-Wright et al. (2014)	274 - 449	Até 100
Hu et al. (2016)	Até 573,15	Até 120

---: não informado.

III.1.1. Modelos Empíricos para Densidade da Água Pura

A densidade da água pura depende, principalmente, da temperatura (relação inversamente proporcional), sendo menos dependente da pressão (relação diretamente proporcional) (Bachu e Adams, 2003). Duas correlações para o cálculo da densidade da água pura (Batzle e Wang, 1992 e Gill, 1982) foram comparadas por Adams e Bachu (2002). O modelo proposto por Batzle e Wang (1992) tem a pressão e temperatura como variáveis independentes enquanto a correlação de Gill (1982) considera apenas a temperatura como variável. Adams e Bachu (2002) relataram que a correlação mais indicada para o cálculo da densidade da água pura é a proposta por Batzle e Wang (1992), corroborado posteriormente por Bachu e Adams (2003).

Wagner e Pruss (2002) propuseram um modelo que desconsidera a influência da pressão no cálculo da densidade da água pura, atingindo bons resultados com nível de incerteza de obtenção dos dados experimentais (860 dados experimentais foram utilizados na obtenção desta correlação e a incerteza média experimental foi de $\pm 0,07\%$).

Outra correlação para o cálculo da densidade da água pura foi proposta por Islam e Carlson (2012). Esta correlação foi obtida através da regressão de dados da literatura (Mao e Duan, 2009) e necessita de um menor número de parâmetros quando comparada à correlação de Wagner e Pruss (2002).

Na seção III.3, através de cálculos com dados experimentais obtidos na literatura, três correlações para o cálculo da densidade da água pura são comparadas: Batzle e Wang (1992), Islam e Carlson (2012) e Wagner e Pruss (2002). Estas correlações foram selecionadas por serem as correlações mais citadas na literatura e devido aos dados de entrada necessários para seu uso serem de fácil acesso (Adams e Bachu, 2002).

Nesta seção, é possível entender que existem diferentes correlações disponíveis na literatura para o cálculo da densidade da água pura. Entretanto, cada uma tem o seu grau de acurácia e a correlação mais acurada não é claramente definida na literatura, pois um estudo comparativo destas correlações não foi encontrado na literatura. Por este motivo, a análise destas correlações, buscando a determinação de qual é a mais acurada, é importante, já que esta propriedade é usada no cálculo da densidade da mistura de água e CO₂, conforme apresentado na seção seguinte, o que pode ocasionar erros sistêmicos no cálculo da densidade da mistura de água e CO₂.

III.1.2. Modelos Empíricos para Densidade da Mistura de Água e CO₂

Como a maior parte dos modelos empíricos para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ requer como variável de entrada a densidade da água, é de suma importância a utilização de correlações acuradas para evitar esta interferência nos cálculos da densidade da mistura. A densidade da mistura de água e CO₂ aumenta com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura (Yuan et al., 2019; Amarasinghe et al., 2020).

A solução de água e CO₂ não é ideal, pois os dois componentes são muito distintos entre si: a água é polar (ligações de hidrogênio), enquanto o CO₂ é apolar (força intermolecular de van der Waals, apresenta quadrupolo elevado, pode formar ligação de hidrogênio cruzada e solvatação). Dessa forma, as moléculas de água tendem a permanecer juntas e o mesmo ocorre com as de CO₂ (Teng et al., 1997). Ao se solubilizar na água, o CO₂ reage com a água em elevada temperatura e pressão, agindo como um

ácido de Lewis e estabelecendo um equilíbrio com ácido carbônico, íon carbonato e CO₂ aquoso (Bachu e Adams, 2003; Shukla et al., 2010; Teng et al., 1997). No reservatório, esta reação é desprezível se não houver reação entre o CO₂ e a rocha reservatório ou se não houver íons carbonato dissolvidos na água; ou seja, a quantidade de carbono aumenta no reservatório, mas não ocorre solubilização do CO₂ na água (Bachu e Adams, 2003).

Devido à não idealidade da mistura de CO₂ e água, algumas correlações empíricas para o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água utilizam o conceito do volume molar aparente do CO₂ (Silva et al., 2017). O volume molar aparente corresponde ao volume aparente que um soluto (CO₂) apresenta quando em solução, pois considera-se que o solvente (água) mantém seu volume como se estivesse puro, apesar de haver CO₂ solubilizado na água (Bachu e Adams, 2003; Crovetto et al., 1991; Duan et al., 2008; Hnedkovsky et al., 1996). Como a relação entre o volume molar aparente e a fração molar de CO₂ é desprezível, a fração molar de CO₂ pode ser desconsiderada no cálculo do volume molar aparente deste componente, pois, normalmente, o volume molar aparente do CO₂ é calculado em função apenas da temperatura do sistema (Garcia, 2001).

Hnedkovsky et al. (1996) afirmam que o volume molar aparente não é dependente da pressão, informação corroborada por Crovetto et al. (1991) e Garcia (2001). Garcia (2001) realizou um trabalho experimental de densidade da mistura de CO₂ e água e concluiu que para temperaturas menores do que 573,15 K, o volume molar aparente do CO₂ é independente da pressão. Hnedkovsky et al. (1996) mediram dados experimentais do volume molar aparente do CO₂ em água e propuseram uma correlação para o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água a partir do volume molar aparente do CO₂. Os resultados obtidos por Hnedkovsky et al. (1996) foram considerados de boa qualidade pelos autores, pois estão de acordo com os dados experimentais de Crovetto et al. (1991), cujos desvios são baixos (entre 0,3 e 2%).

Teng et al. (1997) obtiveram experimentalmente a densidade da mistura CO₂ e água e, a partir destes dados e da lei de Henry modificada, propuseram uma boa correlação para predição da densidade desta mistura, com pequeno desvio relativo médio (0,062%).

A adição do CO₂ à água é responsável pelo aumento, abaixo de 3%, da densidade da água, na faixa de temperatura de 278,15 a 573,15 K (Bachu e Adams, 2003). Utilizando a correlação de Garcia (2001) para calcular o volume molar aparente do CO₂, Bachu e

Adams (2003) propuseram uma correlação para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂. O desvio relativo médio é de 0,5%, sendo satisfatório (Bachu e Adams, 2003).

Através de dados experimentais, Song et al. (2003) desenvolveram uma relação não linear entre a densidade da mistura de CO₂ e água e a fração mássica de CO₂ em solução. Para tornar a correlação mais simples, os autores normalizaram a densidade da mistura com a densidade da água pura.

A correlação desenvolvida por Hebach et al. (2004) necessita apenas da temperatura e pressão como dados de entrada, pois considera que a água está saturada de CO₂. Ou seja, a fração molar/mássica de CO₂ dissolvida não é especificada nesta correlação, porque uma condição para sua utilização é a saturação da água com CO₂. O desvio relativo médio foi 0,25%, sendo considerado satisfatório para as faixas de temperatura e pressão analisadas. Os resultados comparativos entre 5 correlações para o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água e 6 modelos de cálculo do volume aparente, realizado por Duan et al. (2008), mostram que os menores desvios relativos foram obtidos pelo modelo proposto por eles, além de Plyasunov et al. (2000) e Song et al. (2003), enquanto os maiores desvios relativos foram calculados com Bachu e Adams (2003), Iglesias e Moya (1992) e Enick e Klara (1990).

Duan et al. (2008) também desenvolveram um modelo empírico através de uma regressão do cálculo do volume da solução de CO₂ e água a partir da fração molar de CO₂, volume da água e temperatura. Através do volume da mistura de CO₂ e água, é possível obter a densidade da mistura ao dividir a massa molar da mistura pelo volume calculado. Seus resultados foram satisfatórios pois os desvios experimentais foram muito baixos (desvio relativo médio de 0,0078%).

McBride-Wright et al. (2014) apresentaram uma correlação baseada no volume parcial molar do CO₂ e da água para calcular a densidade da mistura. Salienta-se que para utilização desta equação não é necessário o cálculo da densidade da água pura. Os resultados obtidos foram bons (desvio relativo médio de 0,04%), pois apresentaram uma boa concordância com dados experimentais oriundos de três referências distintas.

Hu et al. (2016) realizaram uma revisão bibliográfica e comparação entre 8 modelos de cálculo do volume molar aparente do CO₂, a citar: Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992), Iglesias e Moya (1992), Plyasunov et al. (2000), Sedlbauer et al.

(2000), Duan et al. (2008), Garcia (2001), Ennis-King (modelo obtido por Garcia (2001), através de comunicação pessoal entre os autores, mas não há ano de publicação). Hu et al. (2016) avaliaram o modelo de Enick e Klara (1990) como não confiável, especialmente para temperaturas superiores a 380 K, pois seus resultados não concordam com a maior parte dos dados experimentais, sendo Sedlbauer et al. (2000), Garcia (2001) e Duan et al. (2008) os melhores modelos indicados por Hu et al. (2016).

Hu et al. (2016) também avaliaram os modelos de cálculo do volume molar aparente do CO₂ de Iglesias e Moya (1992) e Andersen et al. (1992) e afirmam que estes modelos, por serem mais antigos e não confirmarem os resultados de modelos mais recentes, tais como Sedlbauer et al. (2000), Garcia (2001) e Duan et al. (2008), os dois primeiros modelos são menos precisos do que os três últimos. Os modelos de Iglesias e Moya (1992) e Andersen et al. (1992) apresentam erros sistemáticos no cálculo do volume molar aparente do CO₂. Hu et al. (2016) justificam que quando os modelos mais antigos foram desenvolvidos, não havia dados experimentais do volume molar aparente do CO₂ em pressões elevadas. Apenas em 1996 que Hnedkovsky et al. (1996) obtiveram dados experimentais do volume molar aparente do CO₂ em elevadas pressões. Ainda assim, Hu et al. (2016) afirmam que nenhum modelo de predição do cálculo do volume molar aparente do CO₂ pode descrever o comportamento de forma precisa além de 35 MPa. O modelo de Duan et al. (2008) pode ser extrapolado até 100 MPa e uma análise deste modelo mostra que somente acima de 470K a pressão começa a influenciar no cálculo do volume molar aparente do CO₂. Dos modelos analisados, somente Duan et al. (2008) considera o efeito da pressão nos cálculos.

Hu et al. (2016) também propuseram um modelo de cálculo do volume molar aparente que considera a temperatura e pressão como variáveis. Os resultados obtidos com este modelo foram aceitáveis, com desvios em torno de 8%. Hu et al. (2016) salientam que o modelo pode ser extrapolado para além de 120 MPa, mas com muita cautela, visto que não existem dados experimentais em pressões superiores a 120 MPa. Este modelo deve ser usado para concentrações molares de CO₂ menores que 0,05.

Verifica-se que há uma deficiência de dados experimentais de qualidade para o volume molar aparente do CO₂ em pressões elevadas, o que causa dificuldade na comparação dos resultados das correlações empíricas que utilizam esta propriedade e dados experimentais. As revisões da literatura estudadas mostram que as correlações de

Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992), Iglesias e Moya (1992) e Bachu e Adams (2003) não são confiáveis por apresentarem desvios elevados. Os modelos de Plyasunov et al. (2000), Sedlbauer et al. (2000), Garcia (2001), Song et al. (2003) e Duan et al. (2008) foram consideradas de boa qualidade devido aos baixos desvios. Neste trabalho, a escolha das correlações analisadas foi realizada principalmente com base nas variáveis necessárias para sua utilização. Isto acontece devido aos dados experimentais utilizados serem da literatura e algumas das variáveis necessárias não serem de fácil obtenção.

Existem muitas correlações empíricas para o cálculo da densidade da água e CO₂ e modelos para o cálculo do volume aparente disponíveis na literatura. Neste trabalho, são comparadas 3 correlações empíricas para o cálculo da densidade da água e CO₂ e 6 modelos para o cálculo do volume aparente, visando a determinação da correlação ou modelo mais acurado no cálculo da densidade da mistura de água e CO₂. Dessa forma, as correlações selecionadas para cálculo da densidade da água pura foram: Batzle e Wang (1992), Wagner e Pruss (2002) e Islam e Carlson (2012). Já para a densidade da mistura de CO₂ e água foram selecionadas: Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992), Iglesias e Moya (1992), Hnedkovsky et al. (1996), Teng et al. (1997), Bachu e Adams (2003), Song et al. (2003), Duan et al. (2008), McBride-Wright et al. (2014). As faixas de aplicação (temperatura e pressão) para todas estas correlações estão apresentadas na Tabela III.1, os dados de entrada necessários para cada uma das correlações estão apresentados na Tabela III.2 e as correlações estão apresentadas na seção III.3. Apesar das correlações de Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992), Iglesias e Moya (1992) e Bachu e Adams (2003) não serem consideradas confiáveis, neste trabalho elas foram utilizadas na comparação com as outras correlações, a fim de avaliar sua acurácia com uma base de dados experimentais mais extensa e diferente da que foi utilizada na literatura. Uma dificuldade dos autores no desenvolvimento das correlações empíricas é a disponibilidade de dados experimentais de qualidade da densidade da mistura de CO₂ e água em uma ampla faixa de pressão e temperatura.

Em uma etapa seguinte deste trabalho, a densidade da fase aquosa durante o deslocamento de óleo é calculada através do simulador composicional GEM. Salienta-se que as equações utilizadas no GEM estão descritas na seção III.4. No GEM, a densidade da fase aquosa é calculada através de uma correlação empírica linear, onde a densidade da fase aquosa é função da densidade da água pura (nas condições do reservatório),

compressibilidade isotérmica e pressão do reservatório. Em seguida, o volume molar aquoso, referente à água e aos componentes gasosos e/ou sais solubilizados, obtido através da soma do volume parcial molar dos componentes da fase aquosa (CO₂ e água) e a massa molar da fase aquosa, são calculados. Finalmente, a densidade da fase aquosa é obtida através da divisão entre a massa molar da mistura e o volume molar da mistura. Para avaliar a acurácia do resultado obtido pelo simulador, a correlação mais acurada é utilizada para comparação com o resultado do simulador.

Tabela III.2. Dados de entrada para as correlações para o cálculo da densidade da água e da mistura de água e CO₂.

Correlação	Dados de entrada
Enick e Klara (1990)	$\rho_w, w_{CO_2}, MM_{CO_2}, T$
Andersen et al. (1992)	$\rho_w, w_{CO_2}, MM_{CO_2}, T$
Iglesias e Moya (1992)	$\rho_w, w_{CO_2}, MM_{CO_2}, T$
Hnedkovsky et al. (1996)	$\rho_w, x_{CO_2}, MM_{CO_2}, M_w, T$
Teng et al. (1997)	ρ_w, x_{CO_2}
Bachu e Adams (2003)	$\rho_w, w_{CO_2}, MM_{CO_2}, T$
Song et al. (2003)	ρ_w, w_{CO_2}
Duan et al. (2008)	$T, V_{aq}^L, V_w, P, x_{CO_2}, MM_{aq}, MM_{CO_2}, M_w$
McBride-Wright et al. (2014)	$\rho_w, x_{CO_2}, MM_{CO_2}, MM_{H_2O}, V_{CO_2}, V_w, T, P$

Onde ρ_w é a densidade da água, w_{CO_2} é a fração mássica de CO₂ na mistura de água e CO₂, MM_{CO_2} é a massa molar de CO₂, T é a temperatura, x_{CO_2} é a fração molar de CO₂ na mistura de água e CO₂, MM_w é a massa molar de água, V_{aq}^L é o volume da mistura de água e CO₂, V_w é o volume parcial molar da água, P é a pressão, MM_{aq} é a massa molar da mistura de CO₂ e água, V_{CO_2} é o volume parcial molar do CO₂.

III.2. Modelos Fenomenológicos

Os modelos empíricos são obtidos a partir de regressões entre dados experimentais, não tendo em muitas vezes relação teórica entre as variáveis, pois estas relações se originam do que é observado experimentalmente. O ideal é desenvolver um modelo empírico através de uma vasta base de dados experimentais, para ampla faixa de aplicação, e observar o seu comportamento, visando a validação de uma correlação empírica abrangente e acurada. Entre as vantagens de sua utilização, destaca-se o baixo esforço computacional necessário.

Já os modelos fenomenológicos são obtidos com base em fundamentos teóricos sobre os fenômenos ou propriedades que se deseja estudar. Estes modelos representam o

sistema de forma mais realista (Smith et al., 2007). Entre as desvantagens deste modelo está a necessidade de uma quantidade maior de dados de entrada (e/ou dados que não são de fácil acesso na literatura), em comparação aos modelos empíricos, que nem sempre estão disponíveis na literatura, o ajuste de parâmetros binários e as regras de mistura dos componentes e o esforço computacional maior para obtenção dos resultados.

A densidade e a solubilidade estão intimamente relacionadas. Nesta dissertação, entende-se que a alteração na densidade é consequência da solubilidade e variações de pressão e temperatura. A ênfase é o estudo da densidade da fase líquida das misturas analisadas (água pura, CO₂-água, CO₂-água-sal), e, por este motivo, os modelos fenomenológicos apresentados aqui são para o cálculo da densidade.

Os modelos fenomenológicos para o cálculo da densidade e solubilidade da mistura de CO₂ e água podem ser descritos considerando duas abordagens: a γ - ϕ , que utiliza o coeficiente de atividade para descrição da não-idealidade da fase líquida e o coeficiente de fugacidade para o cálculo da não-idealidade da fase vapor, e a abordagem ϕ - ϕ , que se baseia no cálculo do coeficiente de fugacidade para ambas as fases. Diversos trabalhos já foram publicados sobre ambas as abordagens e entre as equações de estado (EDEs) mais utilizadas destacam-se Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), e Patel-Teja (PT). Na literatura, há uma grande variedade de estudos da densidade da mistura de água e CO₂ utilizando equações de estado, principalmente as cúbicas, devido à sua simplicidade permitir facilmente sua aplicação na indústria (Monteiro et al., 2020). Para auxiliar na compreensão do texto, a Lista de Abreviaturas apresenta a nomenclatura das siglas utilizadas nesta seção.

A Tabela III.3 apresenta as regras de mistura mais utilizados na literatura para o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água, incluindo as expressões para o cálculo dos parâmetros “*a*” e “*b*” das EDEs, a forma geral de uma EDE e as expressões das principais regras de mistura que incorporam os modelos de energia livre de Gibbs (G) e Helmholtz (A).

Tabela III.3. As principais regras de mistura utilizados no cálculo da densidade de CO₂ e água (Prausnitz et al., 1999).

<p>EDE generalizada</p>	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\lambda_1 b)(v+\lambda_2 b)}$ <p>(Eq. III.1)</p> <p>Para PR, $\lambda_1 = 1 + \sqrt{2}$ e $\lambda_2 = 1 - \sqrt{2}$ Para SRK, $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 0$</p> <p>(Eq. III.2)</p>
<p>Regra de mistura quadrática</p>	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ <p>(Eq. III.3)</p> $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ <p>(Eq. III.4)</p> $b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$ <p>(Eq. III.5)</p> $b_{ij} = \left[\frac{b_i + b_j}{2} \right]$ <p>(Eq. III.6)</p>
<p>Regra de mistura que utiliza modelos de energia livre de Gibbs (pressão infinita) Huron-Vidal (HV)</p>	$\frac{a}{RTb} = \sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} - \frac{1}{h_\infty} \frac{G_\infty^E}{RT}$ <p>(Eq. III.7)</p> <p>Onde $h_\infty = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{1 + \lambda_2}{1 + \lambda_1}$</p> <p>(Eq. III.8)</p> <p>Para PR, $\lambda_1 = 1 + \sqrt{2}$ e $\lambda_2 = 1 - \sqrt{2}$ Para SRK, $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 0$</p> <p>(Eq. III.9)</p>
<p>Regra de mistura que utiliza modelos de energia livre de Gibbs (pressão zero)</p>	$\frac{a}{RTb} = \sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} - \frac{1}{h_0} \left(x_i \ln \frac{b}{b_i} + \frac{G_0^E}{RT} \right)$ <p>(Eq. III.10)</p> <p>Para PR, $h_0 = -0,53$ Para SRK, $h_0 = -0,593$</p> <p>(Eq. III.11)</p>
<p>Regra de mistura de Wong-Sandler (WS)</p>	$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2}$ <p>(Eq. III.12)</p> $b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{A_\infty^E}{RT} - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)}$ <p>(Eq. III.13)</p>

Aasen et al. (2017) realizaram uma extensa revisão dos modelos de cálculo da densidade e solubilidade do CO₂ na mistura de CO₂ e água, além de realizarem o cálculo da densidade das fases líquida e vapor através das mais diversas combinações de equações e regras de mistura e modelos de γ (quadrática, Huron-Vidal, Wong-Sandler). Eles afirmam que a EDE de PR costuma ser mais adequada para o cálculo da densidade de líquidos puros quando comparada a SRK devido principalmente ao valor de compressibilidade crítico de PR ser mais realista. Isto ocorre especialmente com componentes apolares, como o CO₂ (Yong e Awang, 2014). Aasen et al. (2017) ainda afirmam que o cálculo da densidade líquida é mais influenciado pelo uso (ou não) de um fator de correção de volume, tal como a correção de Pénélox (Aasen et al., 2017; Pénélox et al., 1982; Peng e Robinson, 1976; Soave, 1972; Yong e Awang, 2014). Como SRK e PR foram originalmente criadas para hidrocarbonetos leves, Yong e Awang (2014) sugerem o uso de equações mais complexas, tais como a *Cubic Plus Association* (CPA, apresentada por Kontogeorgis et al. (1996)) e a *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT, desenvolvida por Gross e Sadowski (2001)) em elevada temperatura e pressão, sobretudo próximo ao ponto crítico da mistura. Isto acontece pois as equações CPA e SAFT consideram as ligações de hidrogênio presentes na água.

As faixas de temperatura e pressão para os modelos mais citados na literatura encontram-se na Tabela III.4. Como as solubilidades do CO₂ na fase aquosa e da água na fase vapor são baixas, as densidades das fases aquosa e vapor da mistura de água e CO₂ tendem a ser próximas das densidades da água pura e do CO₂ puro, respectivamente (Aasen et al., 2017). Os resultados obtidos por Aasen et al. (2017) foram bons, sendo o modelo PR-HV com correção do volume o mais acurado para densidade, pois obteve 2,8% de desvio relativo. Por outro lado, o modelo SRK-WS apresentou os resultados menos acurados para a densidade, com desvio relativo de 15,8%. Para mais informações sobre os outros modelos fenomenológicos utilizados, remete-se o leitor ao artigo original (Aasen et al., 2017).

Para facilitar o entendimento, os tópicos principais da revisão da literatura, bem como as faixas de temperatura e pressão utilizadas por cada autor, estão apresentados na Tabela III.4 e discutidos nas seções a seguir.

Tabela III.4. Características dos principais modelos fenomenológicos de cálculo da densidade da mistura água e CO₂.

Referência	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)	Tipo do modelo
EDE cúbica			
Aasen et al. (2017)	273 - 480	0 - 60	PR-UNIFAC, PR-UNIFAC-Pénélox, PR-Quadrática, SRK-Quadrática, PR-HV (2 e 4 parâmetros), PR-WS, SRK-WS, SRK-HV-Pénélox (4 parâmetros), PR-HV-Pénélox (4 parâmetros)
Cui e Li (2021)	178 – 478,35	0,25 – 129,11	PR-HV, PR-HV-Peneloux, PR-HV-Abudour
EDE com associação			
Ji et al. (2005)	285 - 473	Até 60	SAFT1-RPM
Tabela III.4. Características dos principais modelos fenomenológicos de cálculo da densidade da mistura água e CO ₂ (continuação).			
Sun e Dubessy (2010)	323 - 1273	0 - 100	SAFT-LJ
Tsivintzelis et al. (2011)	298 – 478	0 - 55	CPA-SRK
Diamantonis e Economou (2012)	298 - 533	0 - 60	PC-SAFT, tPC-PSAFT
Aasen et al. (2017)	273 - 480	0 - 60	PC-SAFT, CPA-SRK,
Monteiro et al. (2020)	260 - 500	0 - 120	CPA, PR
Salmani et al. (2020)	415,36 – 699,30	5,85 – 34,58	CPP, CPA
Equações multiparamétricas			
Aasen et al. (2017)	273 - 480	0 - 60	GERG-2008, EDE-CG
Princípio dos estados correspondentes			
Aasen et al. (2017)	273 - 480	0 - 60	CSPSRK, CSP+SRK
Modelos γ - ϕ			
Yuanhui et al. (2007)	323,15 - 473,15	0 - 80	NRTL-RK, NRTL-HG, PITZER-HG

Nas seções seguintes (divididas conforme o tipo de equação de estado utilizada), apresentam-se as equações mais comuns no cálculo da densidade da mistura de água e

CO₂. Salienta-se que a Lista de Abreviaturas apresenta as definições de cada uma das siglas utilizadas nestas seções.

III.2.1. Equações de Estado Cúbicas

Aasen et al. (2017) realizaram uma extensa análise do cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água, com aproximadamente 29 combinações de EDE. Eles estudaram as equações PR e SRK com uma grande variedade de regras de mistura (quadrática, Huron-Vidal (HV), Wong-Sandler (WS)) e com ou sem o fator de correção do volume de Pénélox. Eles também analisaram o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água com equações com associação (abordado na seção III.2.2) (Aasen et al., 2017), e indicaram o uso de PR-HV-Pénélox como a melhor opção para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ devido aos desvios relativos terem sido os menores calculados (3,5% para densidade da fase aquosa).

Cui e Li (2021) estudaram a influência de dois fatores de correção do volume (Pénélox e o proposto por Abudour et al. (2012, 2013)) no cálculo das densidades da mistura de água e CO₂. Baseados nos resultados de Aasen et al. (2017), Cui e Li (2021) selecionaram a EDE PR-HV para análise. Utilizando dados experimentais de incerteza média 3,08%, Cui e Li (2021) compararam PR-HV (sem fator de correção do volume), PR-HV-Pénélox e PR-HV-Abudour, para o cálculo da densidade da fase aquosa da mistura de CO₂ e água, e os desvios relativos foram 15,08%, 4,49% e 3,04%, respectivamente. Desta forma, eles indicam o uso da EDE PR-HV-Abudour. Os resultados de Cui e Li (2021) e Aasen et al. (2017) são distintos, apesar de usarem a mesma equação e a mesma regra de mistura (PR-HV-Pénélox), pois as faixas de temperatura e pressão utilizadas são diferentes, conforme Tabela III.4.

III.2.2. Equações com associação

As equações com associação são baseadas na mecânica estatística e são muito utilizadas para sistemas polares e complexos. Este tipo de equação é formado por uma parte física somada a uma parte associativa. Por exemplo, a equação CPA (*Cubic Plus Association*) é formada pela combinação entre uma equação cúbica (a exemplo da SRK),

e um termo de associação que considera ligações de hidrogênio. Por isso, possui um bom desempenho para sistemas com componentes polares. Quando não há ligações de hidrogênio entre os componentes de uma mistura, a CPA é reduzida a EDE cúbica, pois nesse caso seu termo associativo é zero. A vantagem das equações com associação é que elas consideram explicitamente interações moleculares como ligações de hidrogênio, possibilitando a modelagem de misturas não ideais ou assimétricas com uma maior acurácia (Barbalho, 2017; Kontogeorgis et al., 2006; Ji et al., 2005).

Ji et al. (2005) calcularam a densidade e a composição do sistema água e CO₂ com a equação SAFT1-RPM, obtendo bons resultados até 373K. Em elevadas temperaturas e pressões, este modelo não se mostrou adequado, pois apresentou incongruências com os dados experimentais.

Sun e Dubessy (2010) utilizaram o potencial intermolecular de Lennard-Jones (LJ), que descreve as interações de dispersão, juntamente com a equação SAFT (ou seja, SAFT-LJ) para estudar o comportamento de fases e cálculo da densidade da mistura CO₂ e água. Estes resultados foram comparados com as equações SAFT-VR (VR: faixa variável, proposta por Gill-Villegas et al. (1997)) e SAFT1, uma melhoria da SAFT-VR, proposta por Adidharma e Radosz (1998). A equação SAFT-LJ apresentou desvios relativos para densidade em torno de 2% enquanto os desvios são superiores a 5% para as equações SAFT1 e SAFT-VR em elevadas temperaturas e pressões acima de 50 MPa. Frente à complexidade e demanda de esforço computacional desta equação, talvez utilizar uma equação mais simples, como PR ou SRK, não gere um erro maior. Alguns dados de pressão de orvalho, utilizados por Sun e Dubessy (2010), no ajuste da equação SAFT-LJ não são considerados de boa qualidade por Aasen et al. (2017). Sendo assim, o modelo apresentado por Sun e Dubessy (2010) pode precisar de um novo ajuste de dados para que seja mais confiável e tenha uma maior acurácia (Aasen et al., 2017).

Tsivintzelis et al. (2011) afirmam que uma boa descrição do comportamento de fases e predição da densidade da fase aquosa do sistema água e CO₂ é obtida ao utilizar CPA-SRK considerando a solvatação do CO₂ (solubilização do CO₂ na água sem formar uma nova substância, as moléculas de CO₂ ficam rodeadas pela água): modelo de associação cruzada. Isto é confirmado por Aasen et al. (2017) apesar de afirmarem (Aasen et al. (2017)) que as equações CPA-PR e PC-SAFT reproduzem bem o comportamento de fases deste sistema sem ter que utilizar o esquema da solvatação para o CO₂.

Diamantonis e Economou (2012) analisaram as equações PC-SAFT e tPC-PSAFT (tPC-SAFT: PC-SAFT considerando o termo polar do momento quadrupolo do CO₂ e dipolo da água) na obtenção do ELV e densidades da fase líquida da mistura CO₂ e água. Os resultados do cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água foram satisfatórios com ambas as equações estudadas, apesar dos autores considerarem a equação PC-SAFT mais adequada para esta mistura pois utiliza um parâmetro binário ajustável.

Para o cálculo da densidade, Aasen et al. (2017) também afirmam que a equação com associação mais precisa foi a PC-SAFT. Outro ponto destacado por eles é que este tipo de equação requer mais esforços computacionais e apresentam uma complexidade maior quando comparada às equações cúbicas. As maiores dificuldades ao utilizar equações com associação são a escolha de quantos elétrons serão doadores ou receptores em cada molécula (esquema de associação) e a descrição do comportamento próximo ao ponto crítico pode não ser tão acurada, comparada às equações cúbicas. Em contrapartida, o cálculo de densidade de líquidos é mais preciso quando comparado ao das EDE cúbicas (Aasen et al., 2017)

Após os cálculos da densidade na faixa dos dados experimentais selecionados, Aasen et al. (2017) realizaram uma extrapolação com as equações, utilizando faixa de temperatura e pressão além da que havia sido utilizada na análise das equações. Para esta situação, eles observaram que, mesmo com o fator de correção de volume, PR-HV apresentou uma predição da densidade da mistura de CO₂-água menos acurada para a fase aquosa do que a predição obtida com CPA-SRK. Todas as equações analisadas para a extrapolação da densidade apresentam resultados compatíveis com os ajustados previamente, sendo o menor desvio relativo para densidade da fase aquosa obtido com CPA-SRK (0,7%) (Aasen et al., 2017).

Monteiro et al. (2020) estudaram a equação CPA e compararam os resultados com a EDE PR. Seus resultados mostram que a CPA consegue calcular a densidade da mistura de água e CO₂ com uma maior acurácia, pois os desvios relativos foram de 0,5% e 9,82%, para CPA e PR, respectivamente. Eles afirmam que em pressões e temperaturas próximas ao ponto crítico, a CPA consegue descrever melhor o comportamento de fases e a densidade da mistura do que a PR.

Salmani et al. (2020) calcularam as densidades da mistura de CO₂ e água obtidas através da equação *Cubic Plus Polar*, CPP, (Salmani et al., 2020) e compararam seus resultados com aqueles obtidos através da CPA por Tzivintzelis et al. (2011). Os resultados de Salmani et al. (2020) mostram que a diferença entre as duas equações é muito pequena (desvios relativos da densidade iguais a 1,40% e 1,41% para CPP e CPA, respectivamente). Apesar da pequena diferença entre os desvios, os autores recomendam o uso da CPP por ser uma equação de uso mais simples do que a CPA e apresentar uma boa acurácia no cálculo da densidade da mistura de água e CO₂.

Cui e Li (2021) compararam seus resultados com os de Tabasinejad et al. (2010) usando a EDE CPA nas mesmas condições de pressão e temperatura. Eles afirmam que o uso da CPA é adequado para o cálculo da densidade aquosa da mistura de CO₂ e água. Os desvios relativos obtidos por Cui e Li (2021) foram 0,25%; 1,77%; 4,57%; 16,15% para, respectivamente, CPA, PR-HV-Péneloux, PR-HV-Abudour, PR-HV sem correção do volume. Dessa forma, a equação mais indicada seria a CPA no caso das equações com associação ou a EDE cúbica PR-HV-Péneloux.

III.2.3. Equações Multiparamétricas

Aasen et al. (2017) afirmam que as duas equações multiparamétricas utilizadas (GERG-2008, proposta por Kunz e Wagner (2012), e EDE-CG, proposta por Gernert e Span (2016) para combustão dos gases) apresentam desvios relativos maiores do que PR-HV. Portanto, o uso de PR-HV é mais adequado para este sistema (Aasen et al., 2017).

III.2.4. Modelos que Utilizam o Princípio dos Estados Correspondentes

O princípio dos estados correspondentes afirma que, nas mesmas temperatura e pressão reduzidas, os fluidos se comportam de forma semelhante. Utilizando este princípio, Michelsen e Mollerup (2007) propuseram o uso de uma EDE para o cálculo das propriedades de um componente puro (componente de referência) e, a partir deste componente, calcular as propriedades de qualquer mistura em dadas pressão e temperatura, com base no componente puro selecionado. Os resultados para mistura de CO₂ e água observados por Aasen et al. (2017) para modelos que utilizam o princípio dos

estados correspondentes salientam a dificuldade da escolha do componente de referência (testes feitos com metano e fluorofórmio). Os resultados para densidade foram mais acurados utilizando fluorofórmio, enquanto o uso de metano prediz mais acuradamente a solubilidade da mistura de água e CO₂. A comparação destes resultados com os da PR-HV-Péneloux indica que a equação mais adequada para o cálculo da densidade é PR-HV-Péneloux, pois desvios relativos obtidos utilizando-se o princípio dos estados correspondentes foi até 5 vezes maior (Aasen et al., 2017).

III.2.5. Abordagem γ - ϕ

Yuanhui et al. (2007) estudaram três modelos para calcular o comportamento de fase e densidades do sistema CO₂ e água. Eles usaram dois modelos (NRTL e PITZER) para o cálculo do coeficiente de atividade e dois modelos para o cálculo do coeficiente de fugacidade (RK e HG), resultando em três modelos: NRTL-RK, NRTL-HG e PITZER-HG. HG é o modelo de Helgeson, que foi utilizado para o cálculo das propriedades padrão: entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, e volume de componentes em soluções aquosas (Pitzer, 1991). Os resultados do cálculo de solubilidade, tanto da fase rica em água quanto da fase rica em CO₂, com os três modelos propostos, foram de boa qualidade (entre 0,31 e 0,63%) para pressões até 10 MPa. Entretanto, após este valor, ocorrem grandes desvios relativos (entre 17 e 60%). Eles também observaram que à medida que a temperatura aumenta, os desvios relativos também crescem.

Como visto, Aasen et al. (2017) realizaram uma extensa revisão bibliográfica sobre os modelos fenomenológicos mais utilizados no cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água. Além disso, eles também realizaram previsões acuradas, extrapolando dados experimentais. Entre os 29 modelos analisados, a EDE-CG (equação para combustão dos gases, proposta por Gernert e Span (2016)), obteve acurácia de 0,6% para densidade da fase aquosa de CO₂ e água, seguido pela CPA-SRK (0,8%). Apesar da equação PR-HV-Péneloux ter apresentado um desvio no cálculo da densidade da fase aquosa um pouco maior (3,5%), seus resultados médios entre as densidades das duas fases (fase rica em água e fase rica em CO₂: fases aquosa e vapor) foi o menor (2,8%) entre as equações estudadas por Aasen et al. (2017). Sendo assim, para o sistema água-CO₂, as equações

CPA-SRK ou EDE-CG são mais adequadas ao cálculo da densidade da fase aquosa da mistura de água e CO₂ (Aasen et al., 2017).

O uso da equação PR-UNIFAC-Péneloux é mais consolidado na literatura do que o da equação PR-UNIFAC sem correção de volume e das equações cúbicas associadas a regras de mistura quadráticas (SRK-Quadrática e PR-Quadrática), conforme apresentado por Aasen et al. (2017). Isto evidencia que, considerando as fases aquosa e vapor, o modelo PR-UNIFAC-Péneloux consegue se ajustar melhor ao sistema estudado, demonstrando a sua não idealidade de forma mais acurada (Aasen et al., 2017).

Percebe-se que muitos estudos foram realizados para calcular a densidade da fase aquosa da mistura de água e CO₂ a partir de diferentes EDEs e regras de mistura. Deve-se salientar que a acurácia destas equações depende se é considerada a densidade das duas fases da mistura de CO₂ e água (fase rica em água e rica em CO₂: fases aquosa e vapor) ou apenas a densidade da fase aquosa desta mistura, pois os desvios obtidos por cada situação são diferentes. Considerando ambas as fases da mistura (fase rica em água e rica em CO₂), o modelo mais indicado é PR-HV-Péneloux. Entretanto, o escopo desta dissertação é focado no cálculo da densidade da fase aquosa (fase rica em água) desta mistura, pois é a fase deste sistema (água-CO₂) que mais influencia no reservatório de petróleo. Sendo assim, a equação mais recomendada seria a CPA (Tsvintzelis et al., 2011; Aasen et al., 2017; Cui e Li, 2021).

Existem muitas possibilidades ao utilizar modelos fenomenológicos no cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água. Muitos estudos já foram realizados na literatura e algumas das principais conclusões são: para calcular a densidade da mistura de água e CO₂ é mais importante utilizar a correção do volume do que usar regras de mistura ou modelos que utilizam a energia livre de Gibbs (WS, HV, quadrática, UNIFAC, NRTL) e a EDE mais indicada para o cálculo da densidade de líquidos é a PR.

Como visto neste capítulo, a densidade da mistura de água e CO₂ pode ser calculada das mais diversas formas: EDE, correlações empíricas, regras de mistura diferentes, entre outras. Na literatura, há um extenso trabalho disponível sobre a aplicação das EDEs, de forma que neste capítulo serão comparadas apenas as correlações empíricas para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ e da água pura, visando sua análise em seção posterior (também neste capítulo) com os resultados da densidade da fase

aquosa, obtidos usando o simulador comercial GEM. Para o cálculo da densidade da fase aquosa, o GEM utiliza uma correlação empírica que é apresentada na seção III.4.

III.3. Avaliação Comparativa de Correlações Empíricas para o Cálculo da Densidade de Misturas de Água e CO₂ em Elevadas Temperatura e Pressão

Conforme visto na seção III.1, existem algumas correlações empíricas para o cálculo da densidade da água pura. Como a maior parte das correlações usadas para calcular a densidade da mistura de CO₂-H₂O usa a densidade da água pura como variável, é muito importante verificar qual a correlação mais precisa para diminuir o desvio dos dados experimentais. As correlações empíricas para o cálculo da densidade da água pura foram discutidas na seção III.1 e suas equações estão expressas na seção III.3.1.

III.3.1. Metodologia

Na literatura, existem algumas correlações para calcular a densidade da água pura. Dentre elas, destacam-se as de Batzle e Wang (1992), Wagner e Pruss (2002) e Islam e Carlson (2012). Neste trabalho, estas três correlações foram testadas para analisar qual delas prevê a densidade de forma mais próxima do valor experimental através da comparação de seus resultados com 784 dados experimentais da densidade da água pura (obtidos na literatura: Song et al., 2003; Li et al., 2004; Hebach et al., 2004; NIST, 2019). Um resumo da metodologia aplicada e das correlações utilizadas neste capítulo é visualizado na Figura I.3.

A densidade da água pura tende a aumentar com a pressão e diminuir com a temperatura, a literatura aponta que sua dependência é maior com relação à temperatura do que com a pressão (Bachu e Adams, 2003). As correlações de Batzle e Wang (1992) e Wagner e Pruss (2002) são apresentadas nas Eq. III.14 e III.15, respectivamente.

$$\rho_w = 1 + 10^{-6}(-80T - 3,3T^2 + 0,00175T^3 + 489P - 2TP + 0,016T^2P - 1,3 \cdot 10^{-5}T^3P - 0,333P^2 - 0,002TP^2)$$

(Eq. III.14)

$$\rho_w = \rho_c \left[1 + 1,99274064 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/3} + 1,09965342 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/3} - 0,510839303 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{5/3} - 1,75493479 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{16/3} - 45,5170352 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{43/3} - 674694,450 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{110/3} \right] \quad (\text{Eq. III.15})$$

onde ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³ na Eq. III.14 e em kg/m³ na Eq. III.15); T é a temperatura (°C na Eq. III.14 e em K na Eq. III.15); P é a pressão do sistema (MPa); ρ_c é a densidade crítica da água (igual a 322 kg/m³) e T_c é a temperatura crítica da água pura: 647,096 K.

A correlação de Islam e Carlson (2012) é apresentada na Eq. III.16.

$$\rho_w = 134,136579 - 4077,438 \cdot 10^{-0,00556126409T} + 16319,2756 \cdot 10^{-0,0107149234T} + 1370,91355 \cdot 10^{-0,000546294495T} + 0,445861703 \cdot P - 0,000451029739 \cdot P^2 \quad (\text{Eq. III.16})$$

onde ρ_w é a densidade da água pura (kg/m³); T é a temperatura (K) e P é a pressão (MPa).

Salienta-se que, dentre as correlações da água pura testadas, apenas a equação de Wagner e Pruss (2002) é independente da pressão. Para validação das correlações, a Eq. III.17 foi utilizada para expressar a diferença entre os valores de densidade experimentais e calculados com as correlações.

$$\text{desvio (\%)} = 100 \left| \frac{\rho_{exp} - \rho_{calc}}{\rho_{exp}} \right| \quad (\text{Eq. III.17})$$

onde ρ_{exp} é a densidade experimental (obtida na literatura), ρ_{calc} é a densidade calculada através da correlação.

É importante salientar a íntima relação da densidade com a solubilidade de CO₂ na mistura. As faixas de temperatura e pressão em que as correlações apresentadas são válidas estão descritas na Tabela III.1.

Os cálculos da densidade da água pura foram efetuados com os dados obtidos em quatro fontes distintas: Song et al. (2003), Li et al. (2004), Hebach et al. (2004) e da base de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*); a incerteza média dos dados experimentais utilizados foi de 0,08%. Todas as fontes utilizadas forneceram valores de temperatura, pressão e densidade experimental da água pura nas condições do sistema, totalizando 784 dados experimentais utilizados. A faixa de pressão testada variou de 0,000612 a 30,66 MPa e a faixa de temperatura testada foi de 273,16 a 646,47K. Ou seja, para Batzle e Wang (1992) alguns pontos testados neste trabalho estavam abaixo e acima do recomendado para uso desta correlação enquanto para Wagner e Pruss (2002) os dados estavam dentro das faixas de validade; já para Islam e Carlson (2012), alguns dados de temperatura estavam abaixo do recomendado e o limite superior para temperatura desta correlação é cerca de 300K a menos do que as temperaturas testadas neste trabalho. Para as três correlações empíricas de densidade da água testadas as pressões estavam dentro dos limites informados pelos autores.

As correlações apresentadas até aqui se referem a densidade da água pura. Em seguida, as correlações para o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água são apresentadas. Conforme apresentado na seção III.1, foram selecionadas as nove correlações mais utilizadas para mistura de CO₂ e água e/ou consideradas mais precisas por outros autores para análise neste trabalho (Bachu e Adams, 2003; Duan et al., 2008; Hu et al., 2016). A correlação de Song et al. (2003) é representada pela Eq. III.18 e é válida para frações molares de CO₂ de até 0,1370.

$$\rho_{aq} = \rho_w(1 + 0,275w_{CO_2}) \quad (\text{Eq. III.18})$$

onde ρ_{aq} é a densidade da mistura de CO₂ e água (g/cm³); ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³) e w_{CO_2} é a fração mássica de CO₂ presente na mistura analisada.

A Eq. III.19 se refere à correlação de Bachu e Adams (2003), que utiliza o conceito de volume molar aparente do CO₂. Como mencionado na seção III.1, para soluções que não são ideais, como água e CO₂, considera-se que a água apresenta o mesmo volume no estado puro enquanto que o CO₂ apresenta apenas o volume molar aparente; este volume não tem relação com a fração molar de CO₂ presente na mistura e é desconsiderado para temperaturas até 300°C (Bachu e Adams, 2003; Garcia, 2001). Dessa forma, a correlação

de Bachu e Adams (2003) pode ser utilizada para testar diversas equações para o cálculo do volume molar aparente de CO₂. Por exemplo, a Eq. III.20 descreve a correlação de Garcia (2001), válida para fração molar de CO₂ entre 0,02 e 0,05.

$$\rho_{aq} = \frac{\rho_w}{1 - w_{CO_2} \left(1 - \frac{V_\phi}{MM_{CO_2}} \rho_w \right)}$$

(Eq. III.19)

$$V_\phi = 37,51 - 0,09585T + 8,74 \cdot 10^{-4}T^2 - 5,044 \cdot 10^{-7}T^3$$

(Eq. III.20)

onde ρ_{aq} é a densidade da mistura de CO₂ e água (g/cm³); ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³); w_{CO_2} é a fração mássica de CO₂ presente na mistura analisada; V_ϕ é o volume molar aparente do CO₂; MM_{CO_2} é a massa molar de CO₂ (44 g/mol); T é a temperatura do sistema (°C).

Outra correlação analisada foi a de Teng et al. (1997), Eq. III.21. A faixa da composição de CO₂ na qual a correlação é válida não foi informada.

$$\rho_{aq} = \rho_w + 196x_{CO_2} + 15400x_{CO_2}^2$$

(Eq. III.21)

onde ρ_{aq} é a densidade da mistura de água e CO₂ (kg/m³); ρ_w é a densidade da água pura (kg/m³) e x_{CO_2} é a fração molar do CO₂.

As Eqs. III.22, III.23 e III.24 correspondem a correlação de McBride-Wright et al. (2014), a faixa de composição de CO₂ válida não foi informada pelos autores.

$$\rho_{aq} = \frac{x_{CO_2}MM_{CO_2} + (1 - x_{CO_2})MM_w}{x_{CO_2}V_{CO_2} + (1 - x_{CO_2})V_w}$$

(Eq. III.22)

$$V_w = \frac{MM_w}{\rho_w}$$

(Eq. III.23)

$$V_{CO_2} = 51,19 - 0,15575T + 3,2955 \cdot 10^{-4}T^2 - 6,0708 \cdot 10^{-2}P + 5,5026 \cdot 10^{-4}TP - 1,2114 \cdot 10^{-6}T^2P$$

(Eq. III.24)

onde ρ_{aq} é a densidade da mistura de água e CO₂ (g/cm³); x_{CO_2} é a fração molar do CO₂; MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44 g/mol); MM_w é a massa molar da água (18

g/mol); V_{CO_2} é o volume parcial molar do CO₂ (cm³/mol); V_w é o volume parcial molar da água (cm³/mol); ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³); T é a temperatura do sistema (K); P é a pressão do sistema (MPa).

As Eqs. III.23 e III.25 a III.29 se referem a correlação de Duan et al. (2008); a faixa de composição de CO₂ em que é válida não foi informada.

$$A_1 = 0,3838402 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,5595385T + 304,29268 - 72044,305T^{-1} + 6300338,8T^{-2} \quad (\text{Eq. III.25})$$

$$A_2 = -0,57709332 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,82764653 \cdot 10^{-2}T - 4,3813556 + 1014,4907T^{-1} - 86777,045T^{-2} \quad (\text{Eq. III.26})$$

$$V_{aq}^L = V_w[1 + (A_1 + A_2P)x_{CO_2}] \quad (\text{Eq. III.27})$$

$$MM_{aq} = MM_{CO_2}x_{CO_2} + MM_w(1 - x_{CO_2}) \quad (\text{Eq. III.28})$$

$$\rho_{aq} = \frac{MM_{aq}}{V_{aq}^L} \quad (\text{Eq. III.29})$$

onde T é a temperatura (K); V_{aq}^L é o volume da mistura de CO₂ e água (L³); V_w é o volume parcial molar da água obtido a partir da densidade da água pura através da Eq. III.23 (cm³/mol); P é a pressão (MPa); x_{CO_2} é a fração molar do CO₂; MM_{aq} é a massa molar da mistura de CO₂ e água (g/mol); MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44 g/mol); MM_w é a massa molar da água (18 g/mol); ρ_{aq} é a densidade da mistura de água e CO₂ (kg/m³). Os coeficientes das expressões de A_1 e A_2 foram obtidos a partir de uma regressão de dados experimentais.

A correlação de Hnedkovsky et al. (1996) está representada pelas Eqs. III.20 e III.30. A faixa aceita da composição de CO₂ não foi informada.

$$\rho_{aq} = \frac{x_{CO_2}MM_{CO_2} + (1 - x_{CO_2})MM_w}{x_{CO_2}V_\phi + \frac{(1 - x_{CO_2})MM_w}{\rho_w}} \quad (\text{Eq. III.30})$$

onde ρ_{aq} é a densidade da mistura de água e CO₂ (g/cm³); x_{CO_2} é a fração molar do CO₂; MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44 g/mol); MM_w é a massa molar da água (18

g/mol); V_ϕ é o volume molar aparente do CO₂ (obtido a partir da Eq. III.20); ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³).

As Eqs. III.31, III.32 e III.33 correspondem, respectivamente as correlações de Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992) e Iglesias e Moya (1992). Assim como a correlação de Garcia (2001), estas correlações calculam o volume molar aparente do CO₂ que pode ser utilizado em outras correlações (como a de Bachu e Adams (2003)) para obter a densidade da mistura de CO₂ e água.

$$V_\phi = 1799,36 - 17,8218T + 0,0659297T^2 - 0,00010579T^3 + 0,00000006200275T^4 \quad (\text{Eq. III.31})$$

$$V_\phi = 37,36 - 0,07109(T - 273,15) - 0,00003812(T - 273,15)^2 + 0,000003296(T - 273,15)^3 - 0,000000003702(T - 273,15)^4 \quad (\text{Eq. III.32})$$

$$V_\phi = \exp \left[154,7881 - \frac{3582,452}{T} - 26,7757773 \ln(T) + 0,045234908T \right] \quad (\text{Eq. III.33})$$

onde V_ϕ é o volume molar aparente do CO₂; T é a temperatura (K).

Como visto anteriormente, a Tabela III.1 apresenta de forma resumida as correlações relevantes na literatura e as faixas de temperatura e pressão em que são válidas, inclusive das correlações utilizadas neste trabalho.

A validação destas nove correlações para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ também foi realizada através da Eq. III.17, referente ao desvio percentual entre os dados experimentais e calculados. Além desta validação, também foi realizado o cálculo do desvio entre a densidade da mistura de CO₂ e água e a densidade da água pura. Isto foi realizado no intuito de avaliar até que condições a densidade do CO₂ causa uma grande alteração na densidade da água, conforme a Eq. III.34.

$$desvio_{CO_2,w} (\%) = 100 \left| \frac{\rho_w - \rho_{aq}}{\rho_w} \right| \quad (\text{Eq. III.34})$$

onde ρ_w é a densidade da água, ρ_{aq} é a densidade da mistura de CO₂ e água calculada através da correlação.

Os cálculos foram realizados utilizando dados experimentais da literatura de quatro fontes distintas: McBride-Wright et al. (2014), Teng et al. (1997), Li et al. (2004) e Nightswander et al. (1989), totalizando 170 dados experimentais de densidade da mistura CO₂ e água; a incerteza média dos dados experimentais utilizados foi de 0,25% (média dos valores informados na literatura). Todas as fontes utilizadas forneceram dados da fração molar ou mássica do CO₂, temperatura, pressão, densidade da mistura, possibilitando o uso correto de todas as correlações apresentadas.

A faixa de pressão dos dados experimentais testada variou entre 2,04 e 100,81 MPa, a faixa de temperatura foi de 278 a 471,25K e a faixa de fração molar de CO₂ foi entre 0,0022 e 0,0349. Sendo assim, percebe-se que a faixa válida de pressão das correlações de McBride-Wright et al. (2014) e Duan et al. (2008) foram respeitadas com estes dados experimentais enquanto a faixa de pressão válida das outras correlações (Song et al. (2003); Garcia (2001); Teng et al. (1997); Hnedkovsky et al. (1996); Andersen et al. (1992); Iglesias e Moya (1992); Enick e Klara (1990)) foi testada para pressões mais elevadas e mais baixas. Já as faixas de temperatura de Garcia (2001) e Duan et al. (2008) estavam dentro dos valores experimentais testados. Para Song et al. (2003), Teng et al. (1997), McBride-Wright et al. (2014), temperaturas mais elevadas foram testadas e para Hnedkovsky et al. (1996), Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992) e Iglesias e Moya (1992) temperaturas abaixo da faixa de validade foram testadas.

Visto que algumas correlações utilizam a fração molar de CO₂ e outras a fração mássica de CO₂, a Eq. III.35 foi usada para conversão da fração molar para fração mássica de CO₂.

$$w_{CO_2} = \frac{x_{CO_2}MM_{CO_2}}{x_{CO_2}MM_{CO_2} + (1 - x_{CO_2})MM_w} \quad (\text{Eq. III.35})$$

onde w_{CO_2} é a fração mássica de CO₂; x_{CO_2} é a fração molar de CO₂; MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44 g/mol); MM_w é a massa molar da água (18 g/mol).

Neste trabalho, duas correlações que utilizam o volume molar aparente do CO₂ foram analisadas: Bachu e Adams (2003) e Hnedkovsky et al. (1996). Conforme a análise apresentada a seguir, os resultados destas duas correlações são exatamente os mesmos, conforme a seção III.3.2.2. Sendo assim, as correlações do volume molar aparente do CO₂

foram testadas apenas em uma das correlações do cálculo da densidade da mistura de água e CO₂.

III.3.2. Resultados e Discussão

III.3.2.1. Densidade da Água Pura

Os resultados dos desvios obtidos, conforme a Eq. III.17, para estas três correlações estão resumidos na Tabela III.5.

Tabela III.5. Resultados dos desvios máximo, médio e mínimo da densidade da água pura utilizando as correlações empíricas.

Correlação	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)	Desvio mínimo (%)
Batzle e Wang (1992)	62,16	2,70	0,00
Wagner e Pruss (2002)	3,24	0,41	0,00
Islam e Carlson (2012)	93,46	6,20	0,00

Apesar da correlação de Wagner e Pruss (2002) não considerar a pressão no cálculo da densidade da água, os erros mostrados na Tabela III.5 apontam que os resultados mais próximos dos dados experimentais são obtidos com esta correlação. Os desvios mínimos foram semelhantes para as três correlações testadas; os desvios médios foram relativamente próximos, sendo o de Wagner e Pruss (2002) os mais baixos, seguido por Batzle e Wang (1992) e por último Islam e Carlson (2012). Os menores desvios máximos também foram os de Wagner e Pruss (2002), neste caso, Batzle e Wang (1992) e Islam e Carlson obtiveram desvios extremamente elevados. Dessa forma, percebe-se que a influência da pressão no cálculo da densidade da água realmente é baixa e pode ser desprezível pois Wagner e Pruss (2002) não a consideraram em sua correlação.

Quanto maior a quantidade de parâmetros utilizados em uma correlação e quanto maior a quantidade de casas decimais usadas em dado parâmetro, mais acurada a correlação deve ser porque apresenta mais parâmetros ajustados. Um ponto interessante é que apesar da correlação de Islam e Carlson (2012) utilizar mais casas decimais nos parâmetros, conforme a Eq. III.16, do que as outras duas correlações analisadas, sua acurácia é inferior aos resultados obtidos com as correlações de Batzle e Wang (1992) e Wagner e Pruss (2002). Isto pode ser devido a utilização da correlação de Islam e Carlson

(2012) acima da sua faixa de validade para temperatura haja vista que os parâmetros são estimados especificamente para uma faixa de temperatura e pressão.

Os desvios obtidos para as três correlações da densidade da água pura testadas (Batzle e Wang (1992); Wagner e Pruss (2002) e Islam e Carlson (2012)) estão apresentados na Figura III.1 em (a) função da pressão e (b) em função da temperatura. Na Figura III.1, percebe-se que os resultados obtidos com a correlação de Wagner e Pruss (2002) foram mais próximos dos dados experimentais pois é a correlação que apresenta os menores desvios nas faixas de pressão e temperatura analisadas. A correlação de Batzle e Wang (1992) apresentou desvios mais significativos (acima de 10%) para pressões acima de 10 MPa e temperaturas acima de 335°C. Já Islam e Carlson (2012) apresentaram os maiores desvios obtidos nesta análise. Isto acontece porque os desvios acima de 10% foram calculados em pressões abaixo de 7 MPa e temperaturas de até 292°C, menores do que as faixas de Batzle e Wang (1992).

Salienta-se que os dados testados estão dentro da faixa de temperatura de Wagner e Pruss (2002) e um pouco acima da faixa de temperatura de Batzle e Wang (1992) e de Islam e Carlson (2012). A faixa de pressão experimental analisada está dentro das faixas de pressão de validade de cada correlação, conforme a Tabela III.1. Uma extrapolação das faixas de temperatura para as correlações de Batzle e Wang (1992) e Islam e Carlson (2012) foram realizadas com sucesso neste trabalho para temperaturas até 335°C e 292°C, respectivamente.

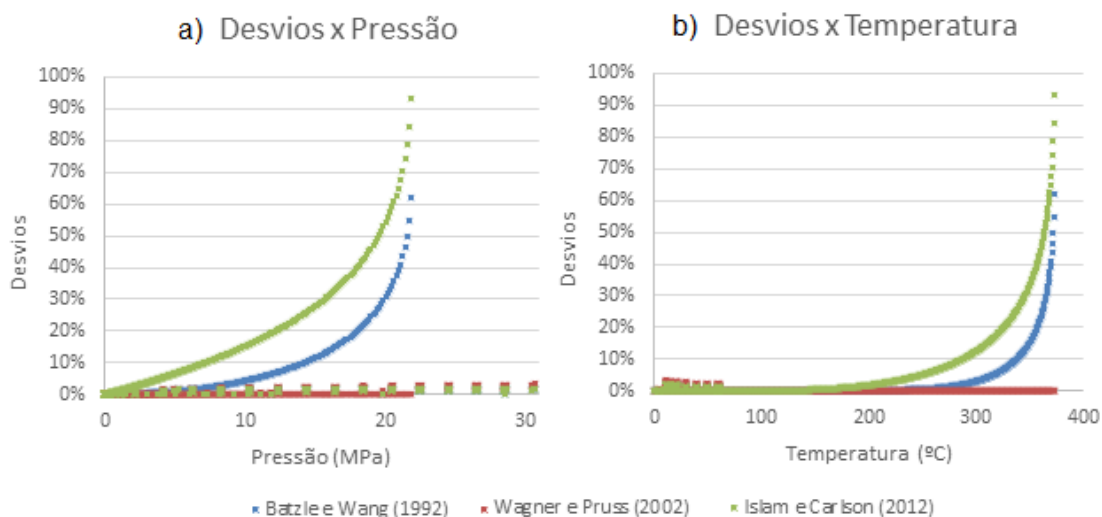


Figura III.1. (a) Desvios x Pressão e (b) Desvios x Temperatura, para as correlações de água pura.

Nota-se que em pressões e temperaturas mais baixas, os desvios com relação aos pontos experimentais são menores. As correlações são mais sensíveis a pressões mais elevadas do que temperaturas elevadas porque até cerca de 292°C os desvios estão abaixo de 10% para as três correlações; já para o mesmo desvio (10%) observa-se uma pressão de aproximadamente 10 MPa, considerada uma baixa pressão.

Um ponto a ser observado é que para cálculos em temperaturas iguais e pressões distintas, a correlação de Wagner e Pruss (2002) apresenta resultados de densidade da água pura também iguais visto que esta correlação é independente da pressão. Por este motivo, na Figura III.1, aparecem alguns pontos sobrepostos referentes a esta correlação.

A Tabela III.5 e a Figura III.1 concluem que os resultados mais próximos dos dados experimentais são de fato obtidos com a correlação de Wagner e Pruss (2002).

III.3.2.2. Densidade da Mistura de Água e CO₂

A Tabela III.6 apresenta os desvios máximos, médios e mínimos, calculados com a Eq. III.17, para as nove correlações de densidade da mistura de CO₂ e água, utilizando as três correlações para água pura. Conclui-se que os resultados foram satisfatórios para todas as correlações testadas. Entretanto, os desvios foram ligeiramente inferiores com a correlação para densidade da água pura de Batzle e Wang (1992), pois todos os desvios médios calculados da densidade da fase aquosa (composta por água e CO₂) foram menores para esta correlação. A partir dessa tabela, pode-se afirmar que o cálculo da densidade da água pura afeta o cálculo da densidade da mistura de CO₂ e água, visto que os desvios apresentados utilizando a correlação de Islam e Carlson (2012) foram ligeiramente maiores do que os calculados com Batzle e Wang (1992) e os desvios de Wagner e Pruss (2002) foram os mais elevados. Conforme observado na seção III.3.2.1, a correlação de Wagner e Pruss (2002) apresentou os menores desvios no cálculo da densidade da água pura. Entretanto, ao utilizá-la com as correlações da densidade da mistura de água e CO₂, seus resultados foram os menos acurados. Isto aconteceu porque a correlação de Wagner e Pruss (2002) não considera a pressão do sistema como dado de entrada, ou seja, a água é considerada um fluido incompressível. Todavia, para a mistura de água e CO₂, por haver um gás solubilizado, a pressão do sistema não pode ser ignorada. A densidade da mistura de água e CO₂ é mais sensível à variação da pressão do sistema e, portanto, a pressão deve ser incluída nas correlações para densidade. Além disso, as

faixas de temperatura e pressão utilizadas para validação das correlações referentes a densidade da água pura e da densidade da mistura de água e CO₂ foram distintas, o que pode influenciar na acurácia das correlações.

Pode-se inferir que, ao utilizar a correlação de Wagner e Pruss (2002), a correlação da densidade da mistura de água e CO₂ mais acurada foi a de Song et al. (2003) já que seus desvios médio e mínimo foram os menores. O menor desvio máximo foi obtido por Enick e Klara (1990). Já para Islam e Carlson (2012), o menor desvio máximo foi de McBride-Wright et al. (2014), o menor desvio médio foi calculado por Bachu e Adams (2003) e Hnedkovsky et al. (1996), e o menor desvio mínimo foi calculado por Duan et al. (2008). Para a densidade da água pura calculada com Batzle e Wang (1992), os resultados mais acurados foram encontrados com Bachu e Adams (2003) e Hnedkovsky et al. (1996), ambas utilizando Garcia (2001) para cálculo do volume molar aparente do CO₂, pois seus desvios médios foram os menores entre as correlações testadas. Observa-se que, para estas duas correlações, todos os resultados foram idênticos, ou seja, apesar da forma funcional distinta, seu arranjo é essencialmente o mesmo, gerando a mesma equação. Isto pode ser observado pela análise dos resultados apresentados na Tabela III.6, em que todos os desvios obtidos para estas duas correlações são idênticos.

Algumas das correlações para o cálculo da densidade da fase aquosa composta por água e CO₂ analisadas utilizam muitos parâmetros e/ou os parâmetros contêm uma grande quantidade de casas decimais, a citar: Garcia (2001), Enick e Klara (1990), Duan et al. (2008), McBride-Wright et al. (2014), Andersen et al. (1992) e Iglesias e Moya (1992). Apesar da utilização de muitas casa decimais (Enick e Klara (1990) utilizam até 14 casas decimais), o nível de acurácia destas correlações não é bom haja vista que não são as mais acuradas avaliadas nesta dissertação. Nota-se que apenas as correlações de Song et al. (2003), Bachu e Adams (2003), Teng et al. (1997) e Hnedkovsky et al. (1996) utilizam uma menor quantidade de casas decimais e parâmetros. Além disso, conforme a Tabela III.6, as mais acuradas são Bachu e Adams (2003) e Hnedkovsky et al. (1996), ou seja, uma maior quantidade de parâmetros ajustados e a quantidade de casa decimais não garantem resultados acurados.

Tabela III.6. Desvios máximos, médio e mínimo para cada uma das nove correlações da água com CO₂ e com as três correlações para a densidade da água pura.

Densidade da água pura Desvios (%) Correlação	Batzle e Wang (1992)			Wagner e Pruss (2002)			Islam e Carlson (2012)		
	Máximo	Médio	Mínimo	Máximo	Médio	Mínimo	Máximo	Médio	Mínimo
Song et al. (2003)	4,55	0,90	0,02	5,30	1,73	0,00	5,68	0,96	0,00
Bachu e Adams (2003)*	3,78	0,66	0,00	5,70	1,99	0,18	5,31	0,70	0,00
Teng et al. (1997)	4,39	0,80	0,00	5,54	1,83	0,00	5,47	0,86	0,00
McBride-Wright et al. (2014)	3,69	0,66	0,00	5,54	1,87	0,13	5,23	0,74	0,00
Duan et al. (2008)	3,90	0,69	0,00	5,80	1,91	0,00	5,34	0,79	0,00
Hnedkovsky et al. (1996)*	3,78	0,66	0,00	5,70	1,99	0,18	5,31	0,70	0,00
Enick e Klara (1990)**	4,32	0,83	0,00	5,17	1,80	0,02	5,90	0,87	0,00
Andersen et al. (1992)**	4,25	0,77	0,00	5,39	1,88	0,13	5,52	0,80	0,00
Iglesias e Moya (1992)**	4,20	0,99	0,01	5,33	2,11	0,14	5,57	1,01	0,00

*As correlações de Bachu e Adam (2003) e Hnedkovsky et al. (1996) foram calculadas utilizando a equação do volume molar aparente do CO₂ de Garcia (2001). **As correlações de Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992) e Iglesias e Moya (1992) são para o cálculo do volume molar aparente do CO₂. Neste caso, foi utilizada a correlação de Bachu e Adams (2003) para o cálculo da densidade da mistura pois, ao comparar os resultados de Hnedkovsky et al. (1996) com Bachu e Adams (2003), ambas com Garcia (2001) para o volume molar aparente do CO₂, os resultados foram idênticos.

As Figuras III.2 (a), (b) e (c) apresentam os desvios em função da pressão para as correlações da densidade da mistura de água e CO₂ utilizando a correlação para densidade da água pura de Batzle e Wang (1992), Wagner e Pruss (2002) e Islam e Carlson (2012), respectivamente. Já as Figuras III.3 (a), (b) e (c) são análogas às Figuras III.2 (a), (b) e (c), embora apresentem os desvios em função da temperatura. Salienta-se que os dados experimentais utilizados para obtenção destes resultados são os mesmos. Através destas figuras, percebe-se que os resultados foram mais próximos dos dados experimentais utilizando a correlação de Batzle e Wang (1992), pois os desvios calculados são menores com esta correlação (desvios menores em até 2% ao comparar com as outras duas correlações da água pura). Salienta-se que, nesta seção, altas/baixas temperaturas e pressões são avaliadas frente a faixa de temperatura e pressão analisadas. Ou seja, apesar de 30 MPa ser considerada uma alta pressão, como a faixa de pressão analisada vai até 100 MPa, foi considerada uma baixa pressão nesta seção. O mesmo se aplica para a análise em função da temperatura.

As Figuras III.2 (a), (b) e (c) indicam que as nove correlações da mistura de água e CO₂, utilizando as correlações da água pura de Batzle e Wang (1992) e Wagner e Pruss (2002), apresentam desvios semelhantes (abaixo de 4%) a baixas pressões (até cerca de 30 MPa), enquanto a correlação de Islam e Carlson (2012) apresenta desvios de até 6% nesta mesma faixa de pressão. Já para pressões elevadas (100 MPa), observa-se que os resultados obtidos na Figura III.2 (c), referentes à correlação para água pura de Islam e Carlson (2012), apresentam os menores desvios (abaixo de 2%); os desvios de Batzle e Wang (1992) em elevadas pressões (100 MPa) foram menores do que 5% enquanto os de Wagner e Pruss (2002) estão abaixo de 6%.

As Figuras III.3 (a), (b) e (c), referentes aos desvios em função da temperatura, mostram que os menores desvios (até 5%) foram obtidos com a correlação de Batzle e Wang (1992) (Figura III.3 (a)). Nesta seção, uma baixa temperatura é aquela de menor valor quando comparada a faixa de temperatura analisada (de 0° até 200°C). Em baixas temperaturas (até 23°C), os desvios de Batzle e Wang (1992) estão abaixo de 2%, enquanto em elevadas temperaturas (200°C) podem atingir 4,32%; de forma geral, os desvios se mostraram baixos e sobrepostos para as nove correlações, utilizando a correlação de Batzle e Wang (1992).

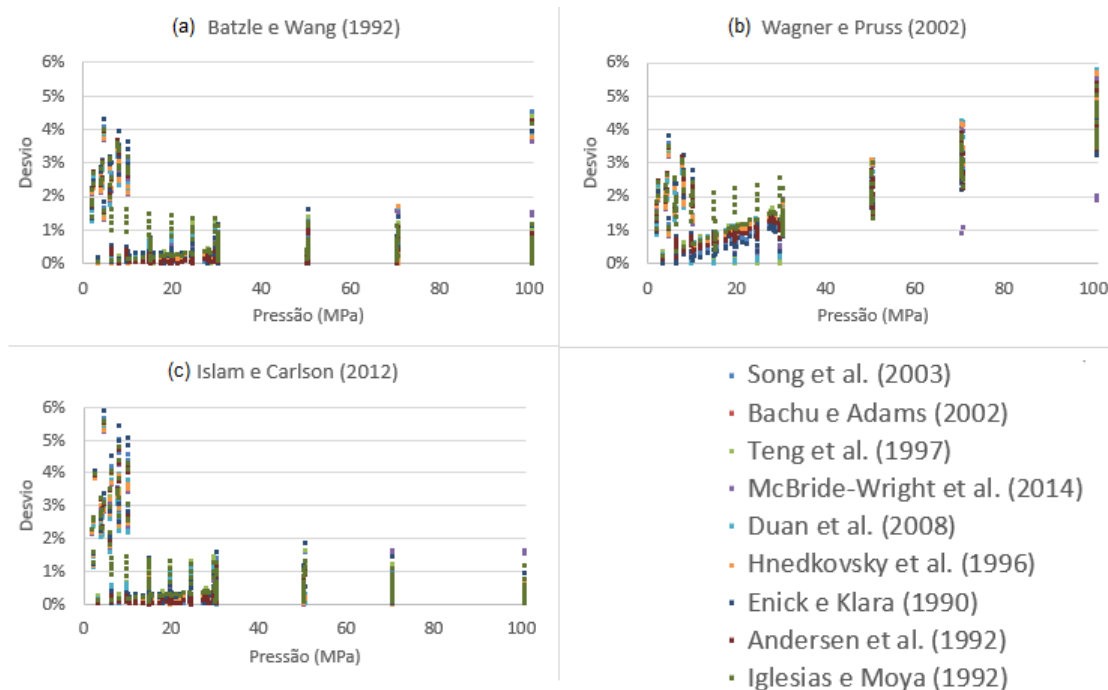


Figura III.2. Desvios em função da pressão para as correlações da densidade da mistura de água e CO₂, utilizando para o cálculo da densidade da água pura a correlação de: (a) Batzle e Wang (1992), (b) Wagner e Pruss (2002) e (c) Islam e Carlson (2012).

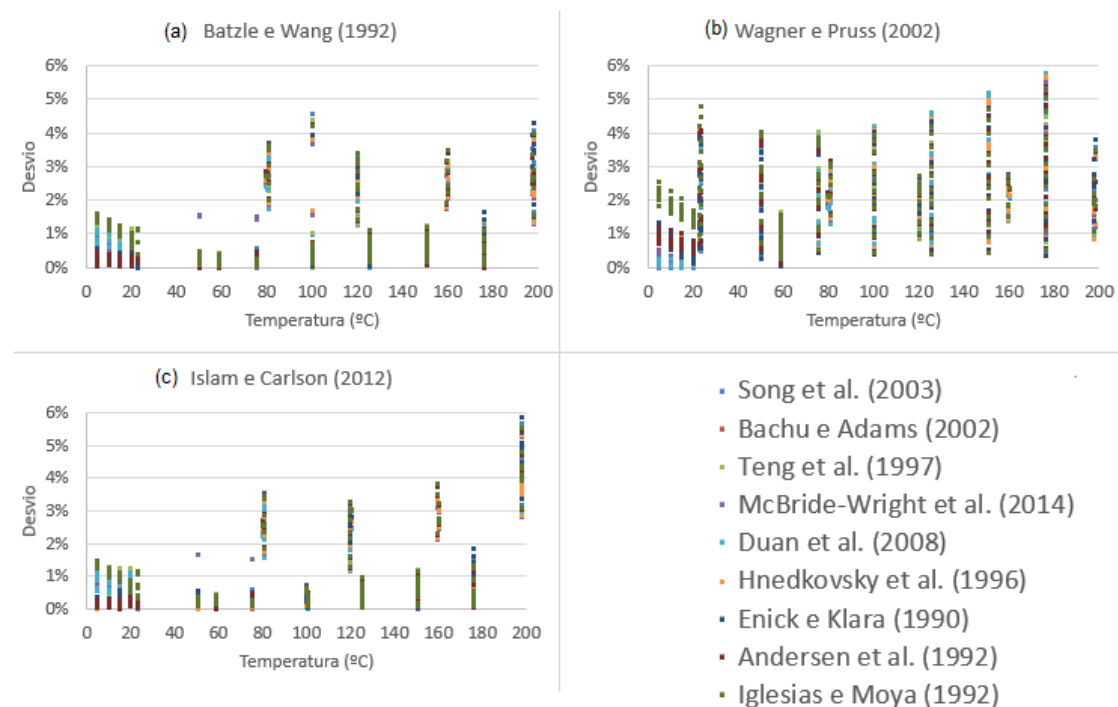


Figura III.3. Desvios em função da temperatura para as correlações da densidade da mistura de água e CO₂, utilizando para o cálculo da densidade da água pura a correlação de: (a) Batzle e Wang (1992), (b) Wagner e Pruss (2002) e (c) Islam e Carlson (2012).

Já para a Figura III.3 (b), os desvios estão mais dispersos no gráfico, ocasionando em resultados médios menos acurados para o desvio. Conforme a Figura III.3 (c), para a correlação de Islam e Carlson (2012), verifica-se que em baixas temperaturas (até 23°C) o desvio máximo obtido foi abaixo de 2%, porém para elevadas temperaturas (200°C), os desvios podem atingir cerca de 6%. Como a incerteza dos dados experimentais utilizados é baixa (0,08% para a densidade da água e 0,25% para a densidade da mistura de água e CO₂, dados informados nas referências experimentais usadas), o uso das correlações analisadas fornece um desvio médio superior a incerteza experimental porém é inferior a 1% quando utiliza-se a correlação de Batzle e Wang (1992) para o cálculo da densidade da água pura, o que é considerado satisfatório. Obviamente, quanto menor o desvio da correlação, mais acurado é o seu cálculo.

O impacto da concentração de CO₂ na densidade da água foi avaliado através do cálculo do desvio da densidade da água pura e da densidade da mistura de CO₂ e água, visando descobrir se a diferença é muito alta. A Tabela III.7 apresenta os resultados para este desvio, conforme a Eq. III.34. A comparação da densidade da água pura com a densidade da mistura do CO₂-H₂O foi realizada com as nove correlações de densidade da mistura e para as três correlações de densidade da água pura.

Com os resultados da Tabela III.7, pode-se inferir que o CO₂ solubilizado na mistura de CO₂ e água não afeta muito o valor da densidade da água pura, visto que a diferença máxima entre os dois valores é 2,95%. Os resultados semelhantes ocorrem devido à fração molar de CO₂ dissolvida ser muito pequena. Os resultados mais próximos ao da água (menores desvios máximos e médios) foram obtidos com as correlações de Duan et al. (2008), Iglesias e Moya (1992), Bachu e Adams (2003) e Hnedkovsky et al. (1996), ambas usando Garcia (2001) para o cálculo do volume molar aparente do CO₂. Como resultado, pode-se analisar se é necessário calcular a densidade da mistura de CO₂ e água ou se a aproximação da densidade da água, em vez da densidade da mistura CO₂ e água, seria satisfatória para as aplicações típicas da indústria petrolífera, considerando as faixas de temperatura, pressão e fração molar de CO₂ utilizadas na comparação.

Tabela III.7. Desvios entre as correlações da densidade da mistura de CO₂ e água e densidade da água.

Densidade da água pura	Batzle e Wang (1992)			Wagner e Pruss (2002)			Islam e Carlson (2012)		
Correlação	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)	Desvio mínimo (%)	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)	Desvio mínimo (%)	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)	Desvio mínimo (%)
Song et al. (2003)	0,02	0,01	0,00	2,23	1,67	1,11	2,23	1,48	0,15
Bachu e Adams (2003)*	0,01	0,01	0,00	1,30	0,99	0,68	1,30	0,86	0,02
Teng et al. (1997)	0,03	0,01	0,00	2,53	1,14	0,15	2,53	1,12	0,06
McBride-Wright et al. (2014)	0,03	0,01	0,00	2,95	0,69	0,02	2,95	0,69	0,00
Duan et al. (2008)	0,02	0,01	0,00	2,53	0,94	0,06	2,53	0,92	0,02
Hnedkovsky et al. (1996)*	0,01	0,01	0,00	2,95	0,74	0,00	2,95	0,72	0,00
Enick e Klara (1990)**	0,02	0,01	0,00	2,28	0,77	0,02	2,28	0,77	0,02
Andersen et al. (1992)**	0,02	0,01	0,00	1,73	0,68	0,02	1,73	0,67	0,02
Iglesias e Moya (1992)**	0,02	0,01	0,00	2,04	1,01	0,19	2,04	1,01	0,02

*As correlações de Bachu e Adam (2003) e Hnedkovsky et al. (1996) foram calculadas utilizando a equação do volume molar aparente do CO₂ de Garcia (2001). **As correlações de Enick e Klara (1990), Andersen et al. (1992) e Iglesias e Moya (1992) são para o cálculo do volume molar aparente do CO₂. Neste caso, foi utilizada a correlação de Bachu e Adams (2003) para o cálculo da densidade da mistura pois, ao comparar os resultados de Hnedkovsky et al. (1996) com Bachu e Adams (2003), ambas com Garcia (2001) para o volume molar aparente do CO₂, os resultados foram idênticos.

Outra forma de visualizar e avaliar o efeito da quantidade de CO₂ na densidade da mistura é utilizando a Figura III.4, que apresenta a razão entre a densidade das misturas de CO₂ e água e a densidade da água pura. As correlações utilizadas foram Hnedkovsky et al. (1996) e Batzle e Wang (1992), pois, conforme discussão prévia, é o conjunto de correlações mais acuradas para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ para pressão e temperatura constantes.

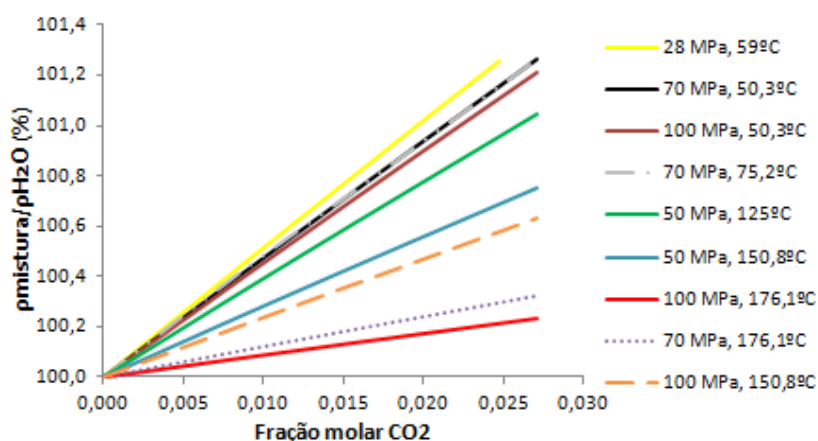


Figura III.4. Razão entre as densidades da mistura de CO₂ e água e a densidade da água pura em função da fração molar de CO₂, a pressão e temperatura constantes.

A partir da Figura III.4, é possível determinar se há a necessidade de calcular a densidade das misturas de água e CO₂ ou se esta pode ser aproximada pela densidade da água pura. O ponto de 100% corresponde à densidade da água pura e os demais valores correspondem aos desvios entre a densidade das misturas e a densidade da água pura. O maior desvio foi cerca de 1,3 % para as faixas de temperatura, pressão e frações molares de CO₂ analisadas. À medida que a temperatura e a pressão aumentam, o desvio com relação à densidade da água pura diminui. Dessa forma, para frações molares de CO₂ entre 0 e 0,0349, temperatura entre 4,85 e 198°C, e pressão entre 2,15 e 100,7 MPa, a densidade da água pura pode ser usada em vez da densidade da mistura de água e CO₂.

Observa-se ainda que a densidade da mistura varia mais com a pressão e a temperatura do que com a fração molar de CO₂, considerando apenas a faixa de fração molar de CO₂ analisada (zero a 0,0349), o que compreende a faixa de CO₂ solubilizada na água nesta dissertação pois a máxima fração molar de CO₂ solubilizada na fase aquosa nesta dissertação foi de 0,027 (resultados das simulações realizadas nos capítulos III e IV). Como não foram encontrados dados experimentais da fração molar de CO₂ superiores a 0,0349, para avaliar seus efeitos na densidade da mistura de CO₂ e água, as

equações que representam cada uma das nove retas obtidas na Figura III.4 foram obtidas e extrapoladas para o valor da fração molar de CO₂ de 0,1. Os resultados, equações e o valor de R² obtidos estão apresentados na Tabela III.8. De forma análoga ao visto na Figura III.4, os maiores desvios foram obtidos para pressão de 28 MPa e 59°C de temperatura: diferença de 4,6% entre os resultados de 0,01 e 0,1 de fração molar de CO₂. A diferença média entre a fração molar de CO₂ 0,01 e 0,1 é, aproximadamente, 3%, sendo maior do que os desvios médios obtidos na Tabela III.6. Por este motivo, conclui-se que a densidade da água pode substituir a densidade da mistura de água e CO₂ para frações molares de CO₂ baixas (até 0,0349), utilizando a correlação de Hneskovsky et al. (1996) para densidade da mistura de água e CO₂ e a de Batzle e Wang (1992) para densidade da água pura.

Tabela III.8. Extrapolação da fração molar de CO₂ para 0,1.

P (MPa)	T (°C)	Equação linear	R ²	y(0,01)	y(0,1)	y(0,1) – y(0,01)
28	59	y = 50,777x + 100	1	100,5	105,1	4,6
70	50,3	y = 46,62x + 100	0,9999	100,5	104,7	4,2
100	50,3	y = 44,578x + 100	0,9999	100,4	104,5	4,0
70	75,2	y = 46,495x + 100,01	0,9997	100,5	104,7	4,2
50	125	y = 38,683x + 100	0,9999	100,4	103,9	3,5
50	150,8	y = 27,803x + 100	0,9999	100,3	102,8	2,5
100	176,1	y = 8,5777x + 100	0,9999	100,1	100,9	0,8
70	176,1	y = 11,824x + 100	0,9999	100,1	101,2	1,1
100	150,8	y = 23,19x + 100	0,9999	100,2	102,3	2,1

III.4. Simulação da Recuperação de Petróleo por Injeções Contínuas de Água Pura ou CO₂

Na seção anterior, três correlações para o cálculo da densidade da água e nove correlações para o cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ foram comparadas e as mais acuradas foram escolhidas. Nesta seção, tem-se a aplicação da densidade em simulações, visando avaliar a sua influência na recuperação de petróleo. As injeções contínuas de água pura ou CO₂ (considerando ou não sua solubilidade na água do reservatório) foram simuladas utilizando o módulo composicional GEM®, da Computer Modelling Group Ltd. (CMG)®. Este simulador utiliza uma equação de estado cúbica para descrever o comportamento trifásico em um reservatório, entretanto algumas

propriedades da fase aquosa são calculadas com correlações empíricas, a exemplo da densidade da fase aquosa. Por este motivo, comparou-se a correlação empírica mais acurada, conforme a seção III.3.2.2, com os resultados obtidos no simulador.

O óleo utilizado foi o descrito por Sequeira (2006) e sua composição é apresentada na Tabela III.9. As propriedades do reservatório foram obtidas de um exemplo do simulador composicional da CMG e estão descritas na Tabela III.10, enquanto as restrições dos poços estão apresentadas na Tabela III.11. A temperatura do reservatório é de 114,44°C. Não foi possível utilizar um óleo com teor de CO₂ mais próximo ao do pré-sal brasileiro porque não foi encontrado na literatura óleo com estas características e que fornecem dados de entrada necessários para utilização no GEM.

Tabela III.9. Composição do óleo.

Componente	Composição molar (%)
N ₂	0,0226
CO ₂	0,0361
C ₁	23,7355
C ₂	0,0088
C ₃	0,0638
iC ₄	0,1171
nC ₄	0,3422
iC ₅	0,8217
nC ₅	0,7855
FC ₆	2,6438
C ₇₊	71,4230
Massa molar do óleo (g/mol)	164,50
Massa molar da fração C ₇₊ (g/mol)	218,73
Gravidade específica da fração C ₇₊	0,837

Tabela III.10. Características do reservatório.

Propriedade	Valor
Número de blocos i, j, k	7 x 7 x 3
Dimensão dos blocos i, j, k {camada k=1; camada k=2; camada k=3} (m)	152,4 x 152,4 x {15,24; 9,14; 6,1}
Profundidade (m)	297,18
Contato água-óleo (m)	457,2
Permeabilidade horizontal i, j (mD)	200, 50, 500
Permeabilidade vertical k (mD)	25, 50, 50
Porosidade	0,30
Saturação da água conata	0,20
Saturação inicial de óleo	0,80
Pressão inicial (kPa)	46056,99
Temperatura do reservatório (°C)	114,44
Salinidade da água conata	Isenta de sais

Tabela III.11. Restrições dos poços, mesmas condições para as injeções de CO₂ e de H₂O.

Propriedade	Valor
Período de simulação (anos)	20
Localização do injetor	{1, 1, 3}
Pressão de fundo de poço máxima no injetor (kPa)	46022,52
Localização do produtor	{7, 7, 1}
Pressão de fundo de poço mínima no produtor (kPa)	37921,17

Para modelagem da densidade da fase aquosa foi utilizada a correlação linear em função da pressão, disponível no GEM (Eqs. III. 36 a III.40), enquanto que para as fases gasosa e oleosa foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson com a correção de volume de Pénélox (PR-Pénélox).

$$P_w = \rho_{ref}(1 + C_w(P - P_{ref})) \quad (\text{Eq.III.36})$$

$$V_w = \frac{x_w}{\rho_w} \quad (\text{Eq. III.37})$$

$$V_{aq} = V_w + x_{CO_2}V_{CO_2} \quad (\text{Eq. III.38})$$

$$MM_{aq} = x_wMM_w + x_{CO_2}MM_{CO_2} \quad (\text{Eq. III.39})$$

$$\rho_{aq} = \frac{MM_{aq}}{V_{aq}} \quad (\text{Eq. III.40})$$

onde ρ_w é a densidade da água (gmol/ft³); ρ_{ref} é a densidade da água na pressão de referência (1573 gmol/ft³); C_w é a compressibilidade isotérmica da água (3,3.10⁻⁶ psia⁻¹); P é a pressão (psi); P_{ref} é a pressão de referência (14,696 psi); V_w é o volume molar aparente da água (ft³/gmol); x_w é a fração molar de água; V_{aq} é o volume molar da mistura de água e CO₂; x_{CO_2} é a fração molar de CO₂; V_{CO_2} é o volume molar do CO₂ na mistura, calculado pelo simulador com a equação PR-Pénélox (ft³/gmol); MM_{aq} é a massa molar da mistura de água e CO₂; MM_w é a massa molar da água (18 g/mol); MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44 g/mol); ρ_{aq} é a densidade da mistura de água e CO₂.

Conforme a Tabela III.11, a pressão de injeção do CO₂ corresponde a sua PMM (46022,52 kPa, dado informado por Sequeira (2006)). A malha 7x7x3 utilizada está apresentada na Figura III.5, bem como um esquemático dos blocos analisados nesta dissertação (destacados em verde). A seleção dos nove blocos para análise foi realizada considerando o plano intermediário entre os poços ($j = 4$ e $i = 4$), pontos próximos aos dois poços ($i = 1$ e $i = 7$) e todas as camadas da direção k. Sendo assim, os blocos

escolhidos foram: {1,4,k}, {4,4,k}, {7,4,k}, para k = 1, 2, 3.

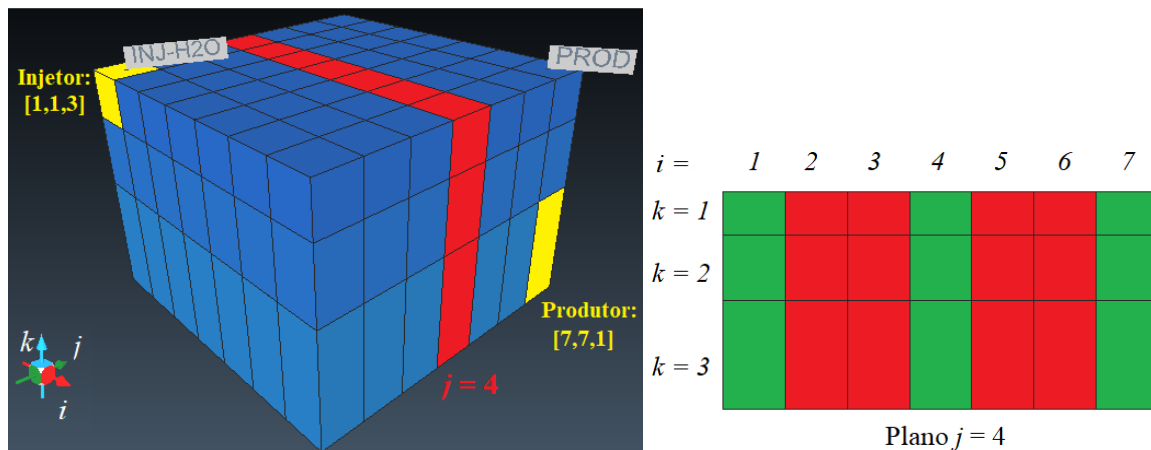


Figura III.5. Reservatório utilizado (esquerda) e blocos analisados em verde (direita).

Os resultados para os três métodos de injeção simulados (água, CO₂ considerando e não considerando sua solubilidade na fase aquosa) foram comparados em termos do fator de recuperação de óleo e pressão média do reservatório. Ao longo dos 20 anos simulados, foram coletados dados da fração molar de CO₂ nas fases aquosa, oleosa e gasosa (presentes no reservatório) e densidade das três fases presentes no reservatório (óleo, água e gás), para cada um dos nove blocos selecionados, que foram analisados posteriormente relacionando-os entre si e com o efeito na recuperação de óleo.

Para avaliar a influência da pressão de injeção (acima, abaixo e na PMM) durante a injeção de CO₂, foram realizadas duas simulações adicionais: uma acima da PMM e outra abaixo da PMM. Estes novos resultados foram comparados com os resultados obtidos anteriormente, para a injeção de CO₂ na PMM, considerando a solubilidade do CO₂ na água. O reservatório, o óleo e características da simulação utilizadas foram os mesmos apresentados previamente nas Tabelas III.9, III.10 e III.11, exceto pela pressão de injeção, que foi alterada para corresponder a pressões acima e abaixo da PMM. Como este reservatório possui PMM igual a 46022,52 kPa (informado por Sequeira (2006)), as pressões acima e abaixo da PMM foram 41368,55 e 48263,31 kPa, respectivamente. Para complementar os resultados obtidos nas simulações e manter a fluidez do texto, resultados (gráficos e discussões) adicionais estão apresentados no Apêndice B desta dissertação.

III.4.1. Análise das injeções de água e CO₂, considerando e não considerando a solubilidade do CO₂ na fase aquosa

A Figura III.6 apresenta o fator de recuperação (razão entre o volume de óleo

extraído e o volume total de óleo no reservatório) em função do tempo para as três injeções analisadas: água, CO₂ considerando e não considerando sua solubilidade na água. Na Figura III.6, é possível observar que há uma diferença no fator de recuperação obtido conforme a solubilidade do CO₂ em água é considerada, ou não. Ao se compararem ambos os resultados, observa-se que o fator de recuperação do óleo é maior para o caso que se desconsidera a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, conforme esperado. Isto porque, neste caso, todo o CO₂ injetado é solubilizado no óleo (situação ideal), favorecendo sua recuperação. Ao se considerar a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, uma parte do CO₂ é solubilizada na água e não no óleo, diminuindo o fator de recuperação do óleo, pois há uma menor interação entre o CO₂ e o óleo, ou seja, menos CO₂ é solubilizado no óleo; esta situação se aproxima mais da realidade. Observa-se esse comportamento na Figura III.6, pois o fator de recuperação obtido (80,96%) foi maior para a injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade em água, seguido por 80,77% para a injeção de CO₂ que considera sua solubilidade na água. Além disso, a injeção de água obteve 39,07%.

O fator de recuperação para injeção de água é bastante inferior ao fator de recuperação para as injeções de CO₂ (considerando ou não a solubilidade do CO₂ na fase aquosa presente no reservatório), cerca de 40% a menos. Isto está de acordo com a literatura, pois, ao injetar CO₂, há interação química entre o fluido injetado e as fases presentes no reservatório, enquanto a injeção de água é imiscível no óleo e a água injetada atua de forma mecânica, apenas deslocando o óleo do poro e ocupando o seu lugar (Muggeridge et al., 2014; Rosa et al., 2016). Dessa forma, a injeção de H₂O ocasiona uma menor recuperação de óleo quando comparada à injeção de CO₂. As injeções de CO₂ analisadas promovem um fator de recuperação muito próximo (diferença entre 1 e 1,5%) entre os anos de 1991 e 1999. Inicialmente, para as injeções de CO₂, as diferenças no fator de recuperação parecem irrelevantes mas, por se tratar de barris de petróleo produzidos, sua equivalência monetária é considerável e esta diferença é importante para a indústria, haja visto que a simulação deve ser capaz de representar a realidade com maior acurácia possível. Apesar dos resultados para as injeções de CO₂ serem equivalentes (diferença de cerca de 0,2% no final do período simulado), recomenda-se a consideração da solubilidade do CO₂ na fase aquosa por ser o comportamento mais próximo da realidade.

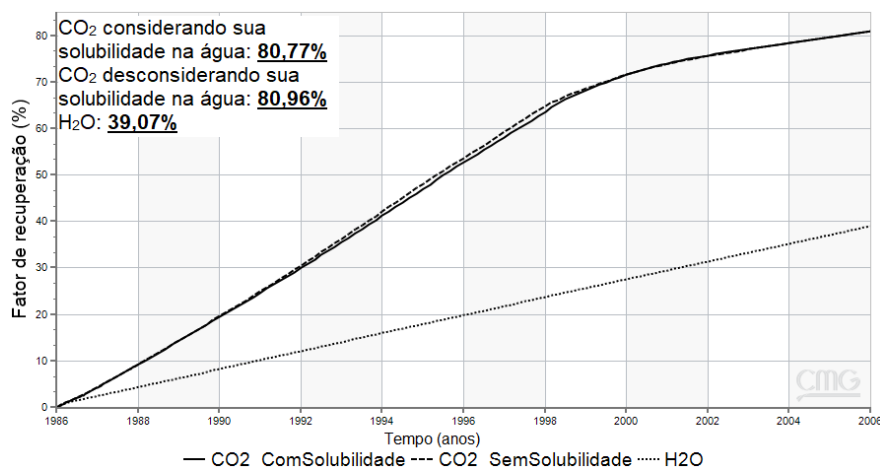


Figura III.6. Fator de recuperação versus tempo de simulação para injeção de CO₂ (considerando ou não a solubilidade do CO₂ na fase aquosa) e injeção de água. Resultados para pressão de injeção 46022,52 kPa (para as três injeções).

Observa-se que, como a malha de simulação utilizada não é muito grande, pode ser que ao utilizar um reservatório maior e o mesmo óleo e características, os resultados sejam diferentes. Por exemplo, o fator de recuperação seja menor, não atingindo um fator de recuperação superior a 80% para as injeções de CO₂.

Na Figura III.7 (a), observa-se que a injeção de água apresenta a razão gás/óleo (RGO) baixa e aproximadamente constante; isto acontece porque o fluido injetado é um líquido (água), a produção de gás depende apenas da fase de componentes leves do óleo que podem ser liberados. Para o caso da injeção de CO₂, tem-se uma RGO mais elevada e em movimento ascendente, pois parte do CO₂ injetado (gás) acaba sendo produzido devido principalmente à segregação por gravidade e formação de caminhos preferenciais. Pode-se afirmar que as injeções de CO₂ analisadas, com e sem a consideração da solubilidade na fase aquosa do reservatório, apresentam uma RGO parecida, sendo a injeção sem a consideração da solubilidade em água um pouco maior do que a injeção que considera a solubilidade do CO₂ pois, neste caso, o CO₂ não se solubiliza na água e mais gás é produzido no reservatório. O comportamento ascendente observado para as injeções de CO₂ ocorre porque a produção de gás se torna superior à de óleo após o *breakthrough* (em torno do ano de 1998, quando o movimento ascendente se inicia). Na Figura III.7 (b), referente à pressão média do reservatório em função do tempo, há uma queda na pressão em torno de 1998, indicando o começo do *breakthrough* de gás.

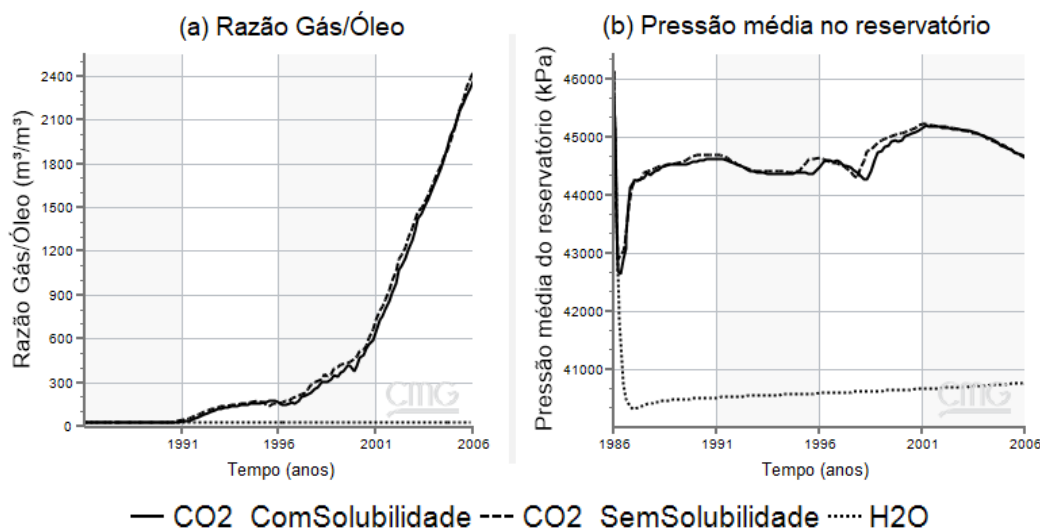


Figura III.7. (a) Razão Gás/Óleo (RGO) versus tempo de simulação e (b) pressão média do reservatório versus tempo simulado; ambas para injeção de CO₂ (considerando ou não a solubilidade do CO₂ na fase aquosa) e injeção de água.

Para as duas injeções de CO₂ analisadas, observa-se um comportamento muito parecido na Figura III.7 (b), que descreve o comportamento da pressão média do reservatório em função do tempo. A queda da pressão no início da simulação está associada ao início da produção de óleo, pois a pressão inicial do reservatório é muito elevada. Ao iniciar a produção natural de óleo, ocorre uma rápida queda na pressão média do reservatório. Salienta-se que a restrição de injeção do poço injetor é a pressão de injeção. Dessa forma, o simulador altera a vazão de injeção do fluido visando a manutenção da pressão de injeção fixada. Sendo assim, para a injeção de água, a vazão injetada é inferior à quantidade de CO₂ injetado devido ao CO₂ ser um fluido mais compressível, havendo a necessidade de uma maior quantidade deste fluido para alcançar a mesma pressão, ao comparar com um líquido como a água. Por este motivo, a queda na pressão média é mais brusca para a injeção de água do que para as injeções de CO₂ analisadas. Quando se considera a solubilidade do CO₂ em água, há um certo “atraso” na variação da pressão média quando comparada à injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade em água, pois, no último caso, uma maior quantidade de CO₂ se solubiliza no óleo mais rapidamente, tornando o deslocamento de óleo mais efetivo devido a vaporização dos componentes leves do óleo mais rapidamente, ocasionando o aumento da pressão de forma mais célere. Outro ponto observado é que, em aproximadamente 1998, ocorre o começo do *breakthrough* de CO₂, haja visto que a pressão começa a diminuir; este ponto é corroborado pelo gráfico da RGO (Figura III.7 (a)), onde a curva

ascendente se inicia. Para as injeções de CO₂, ocorre um aumento da pressão entre os anos de 1999 e 2001, seguido pela queda da pressão em, aproximadamente, 2001. Isto porque ocorre uma diminuição significativa na produção de óleo, enquanto a produção de gás aumenta consideravelmente, conforme a Figura III.8 (a).

Na Figura III.8 (a), as vazões de produção do óleo estão apresentadas para as três injeções analisadas. Percebe-se que, para a injeção de água, esta vazão é aproximadamente constante e é a menor das três injeções estudadas. Como a vazão de injeção é variável (restrição do poço injetor é a pressão de injeção, conforme a Figura III.8 (b)), a injeção de água não possui uma vazão de injeção suficientemente elevada para conseguir aumentar a pressão média do reservatório e, conseqüentemente, a produção de óleo. Para as injeções de CO₂, observa-se um comportamento semelhante, porém ligeiramente em atraso para a injeção de CO₂ que considera sua solubilidade na fase aquosa. Isto acontece porque no caso que em se desconsidera a solubilidade do CO₂ na água, todo o CO₂ injetado está disponível para se solubilizar no óleo. Já para a injeção em que se considera a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, uma parte do CO₂ injetado se solubiliza na água, mas isto não contribui para o aumento da produção de óleo. Para ambas as injeções de CO₂, observa-se uma queda brusca na produção de óleo no ano de 1998, indicando o começo do *breakthrough* de CO₂.

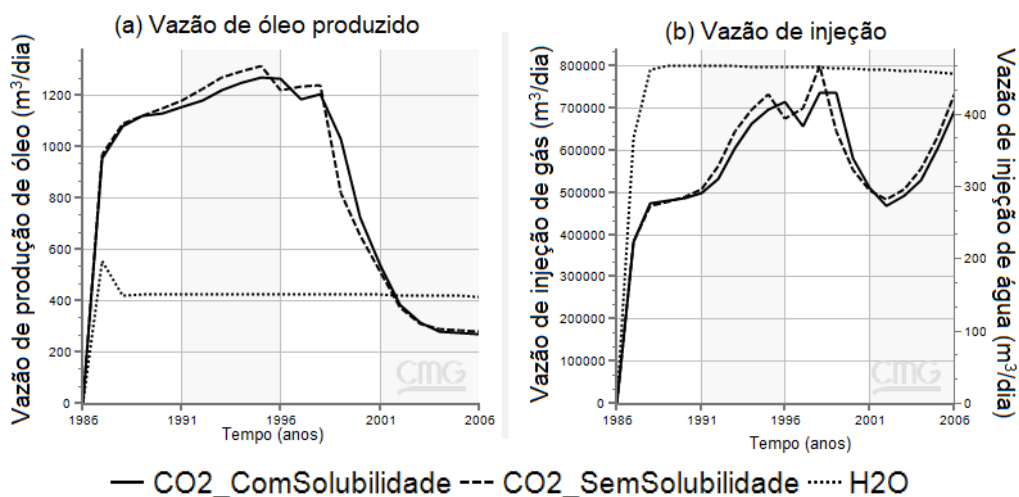


Figura III.8. (a) Vazão de óleo no poço produtor e (b) vazões de injeção no poço injetor, ambas para injeções de CO₂ e de água.

Para injeção de água, percebe-se que a queda de pressão é mais brusca quando comparada à injeção de CO₂. Como mencionado anteriormente, esta queda da pressão

está associada à produção natural de óleo. Para as injeções de CO₂, a vazão de injeção deste fluido é suficiente para aumentar a pressão do reservatório, porém a vazão de injeção de água não é suficiente para aumentar a pressão do reservatório após um determinado período de tempo. Isto porque a vazão de injeção do gás é muito maior do que a de água. Esta queda brusca de pressão também está relacionada à produção inicial de óleo ser bastante rápida e elevada (aproximadamente 953 m³/dia após um ano de simulação, vide Figura III.8 (a)), pois a pressão diminui quando a quantidade de óleo produzido aumenta. Apesar dos fatores de recuperação das injeções de CO₂ serem muito superiores ao da injeção de água, a vazão de injeção do CO₂ também é muito maior do que a da água, conseqüentemente, não é possível aumentar a pressão do reservatório com a injeção de água.

Conforme a Figura III.8 (b), a injeção de água é constante a partir do segundo ano de exploração do poço (1988), para a injeção de água. Em 1987, há um pico e em seguida uma queda na injeção de água, isto também ocorre na produção de óleo para este tipo de injeção e no mesmo período analisado (Figura III.8 (a)). Isto está relacionado à pressão média do reservatório (Figura III.7 (b)) pois, até 1987, ocorre uma queda na pressão média e, a partir desse ano, nota-se um aumento da pressão média até 1988, quando a mesma se torna aproximadamente constante.

A produção de óleo para a injeção de CO₂ considerando a solubilidade do CO₂ na fase aquosa do reservatório apresenta o mesmo padrão comportamental da injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade na água, porém, com um certo atraso na produção. Isto porque para que a quantidade de CO₂ solubilizada no óleo seja equivalente nas duas simulações de injeção de CO₂, é necessário um maior tempo de simulação para a injeção de CO₂ que considera sua solubilização em água, pois, neste caso, uma parte do CO₂ injetado é solubilizada na água, havendo uma diminuição nas vantagens obtidas com a injeção de CO₂ devido a menor quantidade de CO₂ solubilizado em óleo.

Na Figura III.8 (b), tem-se a comparação das vazões de injeção de cada fluido injetado, salienta-se que a leitura da vazão de injeção da água é no eixo direito enquanto a vazão de injeção do CO₂ é lida no eixo esquerdo do gráfico, pois a ordem de grandeza das duas vazões é distinta. Como não há variação significativa da pressão durante a injeção de água (Figura III.7 (b)), a vazão deste fluido permanece aproximadamente constante. A vazão de injeção para água é muito inferior à de CO₂ (aproximadamente 450

m³/dia para água, enquanto injeta-se entre 500.000 e 800.000 m³/dia de CO₂). Como discutido a seguir, a queda de pressão durante as injeções de CO₂ acontece porque a restrição do poço injetor é a pressão de injeção. Dessa forma, a vazão de injeção é calculada pelo simulador, visando a manutenção da pressão de injeção. Como visto na Figura III.8 (b), em 1998, existem picos de vazão de injeção para as injeções de CO₂ e, conforme a Figura III.7 (b), neste mesmo ano ocorrem as quedas de pressão. A vazão de fluido injetada é importante, pois pode interferir no valor de investimento e tornar o projeto viável (ou não). A análise econômica não faz parte do escopo deste trabalho.

Como a restrição do poço injetor utilizada foi a pressão de injeção, a vazão de injeção foi calculada pelo simulador para cada momento da injeção. Sendo assim, a vazão de injeção é variável, causando uma variação oposta na pressão (vazão de injeção do fluido e pressão média do reservatório apresentam um comportamento inversamente proporcional). Isto acontece porque o simulador tenta manter a pressão de injeção selecionada ao longo do deslocamento de óleo. Na Figura III.9, a pressão média em função do tempo para cada um dos nove blocos analisados está apresentada, bem como a vazão de injeção em função do tempo para as três injeções estudadas nesta dissertação. Por exemplo, para a injeção de CO₂ que considera a solubilidade, tem-se um pico de injeção em 1998, e, neste mesmo ano, tem-se uma queda na pressão para todos os blocos analisados. Comportamento semelhante é observado para a injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade em água. Como mencionado anteriormente, para a injeção de água, a vazão de injeção deste fluido não é suficiente para aumentar a pressão média do reservatório. Salienta-se que em 1998 a produção de óleo começa a diminuir de forma mais acentuada (Figura III.8 (a) ou Figura III.6) e por isso a pressão do reservatório diminui neste ano. A pressão começa a diminuir em 1998 (após o *breakthrough*) porque muito gás começa a ser produzido no poço produtor, liberando a pressão do reservatório. Já a vazão de injeção aumenta na tentativa de manter a pressão de injeção constante.

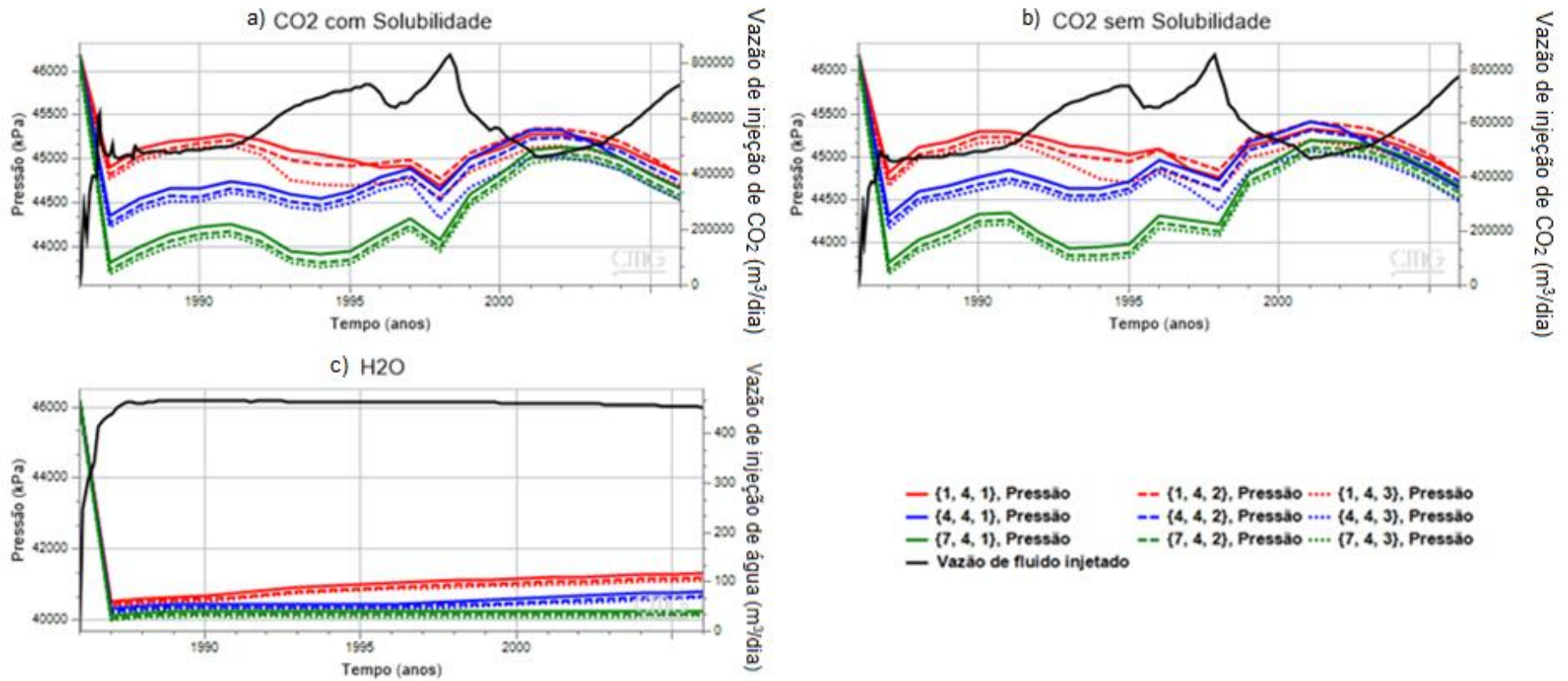


Figura III.9. Vazão de fluido injetado no poço injetor para: (a) e (b) injeções de CO₂ considerando e desconsiderando a solubilidade na água, respectivamente, e (c) injeção de água, bem como pressão no bloco analisado em função do tempo.

O comportamento inversamente proporcional destas propriedades (pressão e vazão de injeção) é esperado, pois, quando ocorre alguma queda na pressão, o simulador ajusta a vazão de injeção para manter a pressão de injeção constante e vice-versa. É importante frisar que a Figura III.9 (c), referente à injeção de água, apresenta escala da vazão de injeção diferente das injeções de CO₂, pois a vazão de injeção de CO₂ é muito maior do que a da água.

Como visto no gráfico da pressão média (Figura III.7 (b)), a injeção de água apresenta uma pressão muito abaixo das pressões obtidas para injeção de CO₂ devido à vazão de injeção da água ser muito menor do que a de CO₂, como explicado em detalhe anteriormente. A oscilação na pressão para as injeções de CO₂ são decorrentes da solubilização do CO₂ nas fases óleo e água, principalmente na fase óleo, pois a solubilização do CO₂ leva à extração e condensação dos componentes leves, tendo um impacto direto na pressão. Como a injeção de água não ocasiona CO₂ solubilizado no óleo nem na fase aquosa, não existem oscilações nesta propriedade.

Outra forma de analisar os resultados obtidos é comparando as injeções por bloco, conforme as Figuras III.10, III.11 e III.12 (referentes às densidades do gás, do óleo e da água, respectivamente, e considerando as três injeções analisadas). Como também explicado no Apêndice B, a densidade da fase gás para a injeção de água está em zero para todos os blocos na Figura III.10, pois não há alteração nesta fase com esta injeção, ou seja, não há gás livre durante esta injeção, mas apenas óleo e água no reservatório. Para as injeções de CO₂, percebe-se que o comportamento é semelhante. Porém, em alguns blocos, apresenta-se um deslocamento no tempo: normalmente a injeção que desconsidera a solubilidade do CO₂ na fase aquosa aumenta sua densidade mais rapidamente. Neste caso, como o CO₂ não se solubiliza na água, todo o gás injetado interage com o óleo e se solubiliza nele, vaporizando os hidrocarbonetos leves mais rapidamente e, desta forma, aumenta a densidade da fase gás mais rápido do que a injeção que considera a solubilidade do CO₂ na fase aquosa (parte do CO₂ injetado é solubilizado na água, diminuindo a quantidade de CO₂ que se solubiliza no óleo).

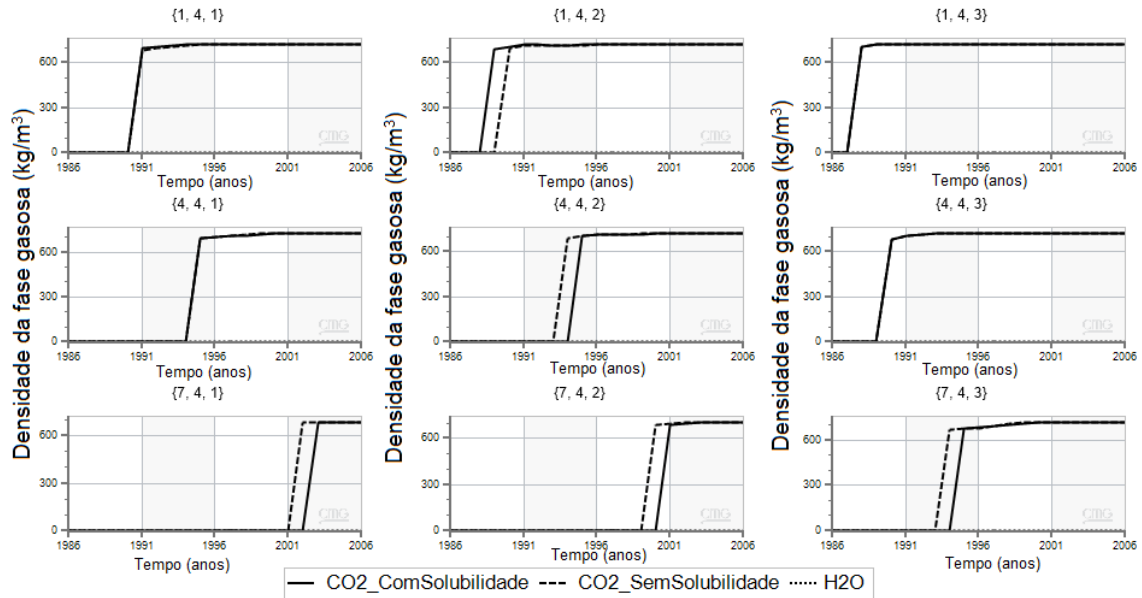


Figura III.10. Densidade da fase gasosa em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três injeções estudadas.

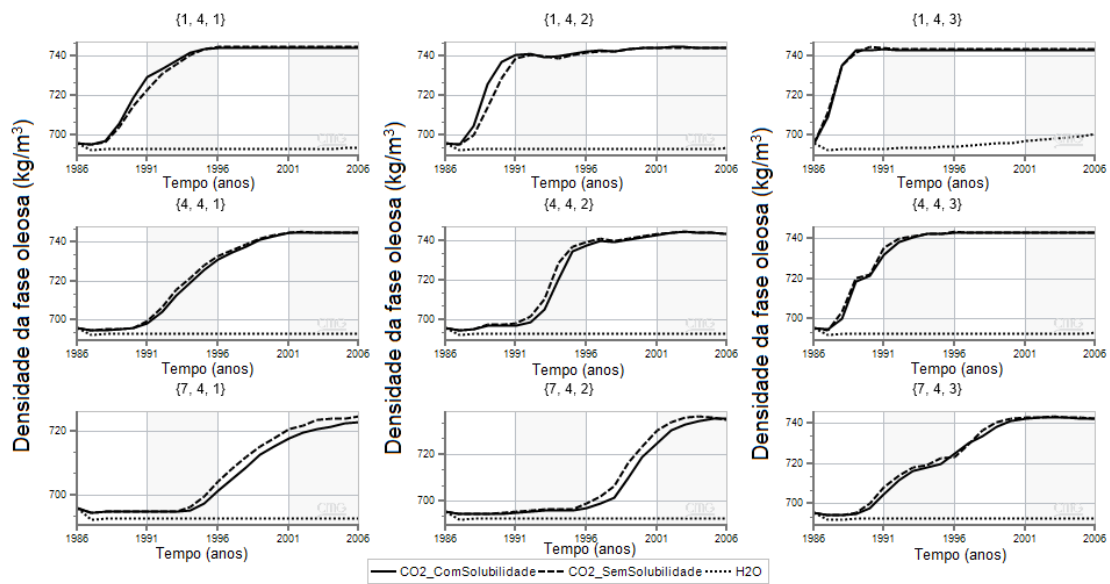


Figura III.11. Densidade da fase oleosa em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três injeções estudadas.

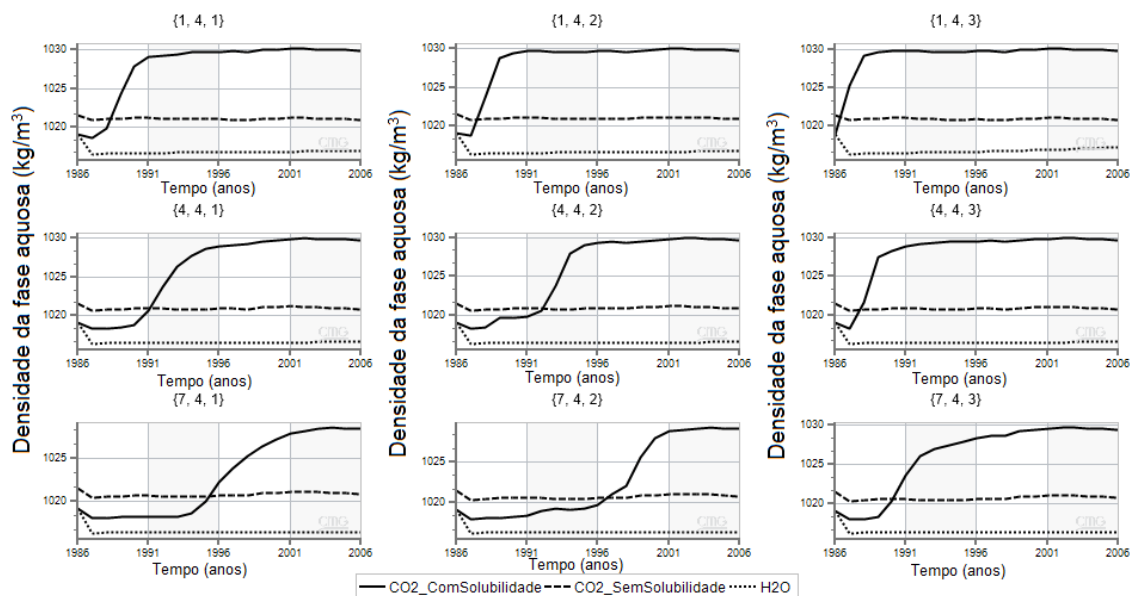


Figura III.12. Densidade da fase aquosa em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três injeções estudadas.

Como visto anteriormente, na Figura III.11 a densidade do óleo durante a injeção de água é constante e mais baixa do que para as injeções de CO₂, porque a solubilização do CO₂ injetado no óleo vaporiza os hidrocarbonetos leves, alterando a composição do óleo que permanece no reservatório, que se torna mais pesado. Além deste motivo, ocorre o inchamento do óleo devido à solubilização do CO₂ na fase óleo, levando ao aumento da densidade do óleo durante a injeção de CO₂.

Para a maior parte dos blocos analisados, a densidade do óleo é maior para a injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade na fase aquosa. Como também mencionado no Apêndice B, nesta injeção, todo o CO₂ injetado é solubilizado no óleo e vaporiza os componentes leves.

Na Figura III.12, é fácil visualizar o efeito do CO₂ solubilizado na água, pois, para as injeções de água e de CO₂ desconsiderando sua solubilidade em água, a densidade da fase aquosa é praticamente constante e não apresenta alteração significativa. Isto não acontece para a injeção de CO₂ que considera sua solubilidade em água pois, à medida que a solubilização ocorre, a densidade da água aumenta até se tornar constante (formação do patamar). Ou seja, é o ponto onde se alcança o máximo de solubilidade do CO₂ na fase aquosa; isto também é observado na Figura III.13.

Salienta-se em todos os gráficos analisados (Figuras III.10, III.11 e III.12), o

aumento da propriedade estudada ocorre de forma mais intensa na camada $k = 3, 2, 1$ e $i = 1, 4, 7$, nesta ordem, devido à posição do poço injetor e da permeabilidade do reservatório.

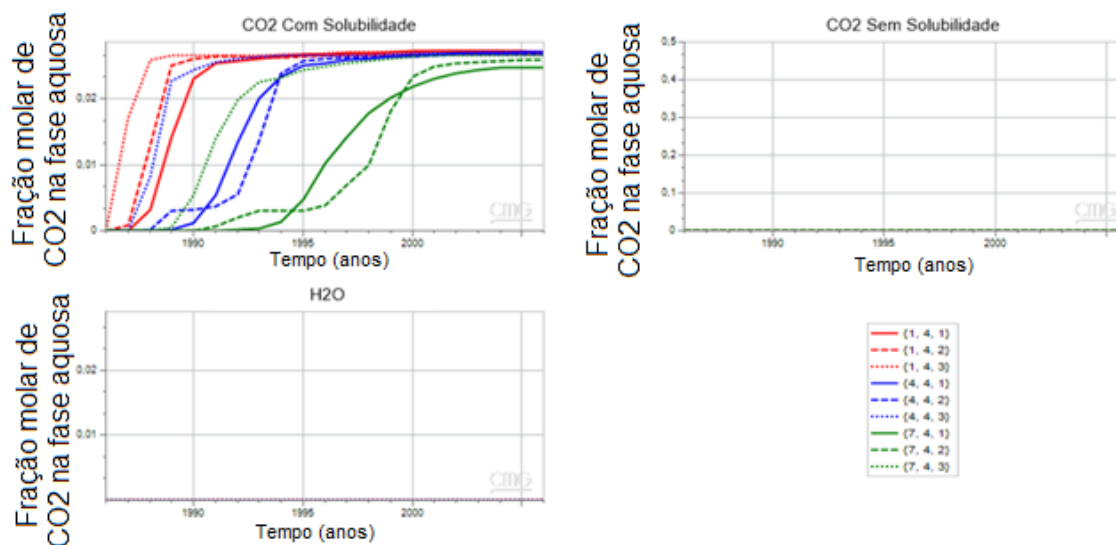


Figura III.13. Fração molar de CO₂ solubilizado na fase aquosa em função do tempo para as injeções de CO₂ considerando sua solubilidade em água (topo esquerdo); de CO₂ desconsiderando sua solubilidade em água (topo direito) e de água (inferior esquerda).

Na Figura III.13 estão apresentadas as frações molares de CO₂ na fase aquosa para as três injeções analisadas. As injeções de água e a de CO₂ que desconsidera sua solubilidade apresentam todas as curvas constantes em zero, pois não há CO₂ na fase aquosa neste caso. De forma análoga ao que foi visto na análise dos resultados para densidades, o CO₂ varre o reservatório seguindo o padrão na camada $k = 3, 2, 1$, nesta ordem devido a ordem em que o aumento da fração molar de CO₂ solubilizado na água ocorre (igual). Outro motivo é que o poço injetor se encontra na camada $k = 3$ e, em reservatórios com elevadas permeabilidades, o deslocamento do óleo ocorre inicialmente na camada horizontal e posteriormente na camada vertical (Yang et al., 2019).

Para melhor compreender a solubilização do CO₂ nas fases óleo e água, a fração molar de CO₂ nestas fases também foi estudada separadamente por blocos, conforme as Figuras III.14 e III.15 (respectivamente, para o óleo e água). Na Figura III.14, como esperado, a fração molar de CO₂ no óleo para injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade na fase aquosa é superior ao da injeção de CO₂ que considera sua solubilidade. Para a injeção de água, não há CO₂ injetado e a escala utilizada não permite a visualização do pouco CO₂ presente na composição original do óleo (fração molar original do óleo de, aproximadamente, 0,0004), sendo aproximadamente zero nestes

gráficos. Salienta-se que alguns blocos apresentam a fração molar de CO₂ no óleo tendendo a zero porque todo o óleo daquele bloco foi produzido. Logo, não há mais óleo.

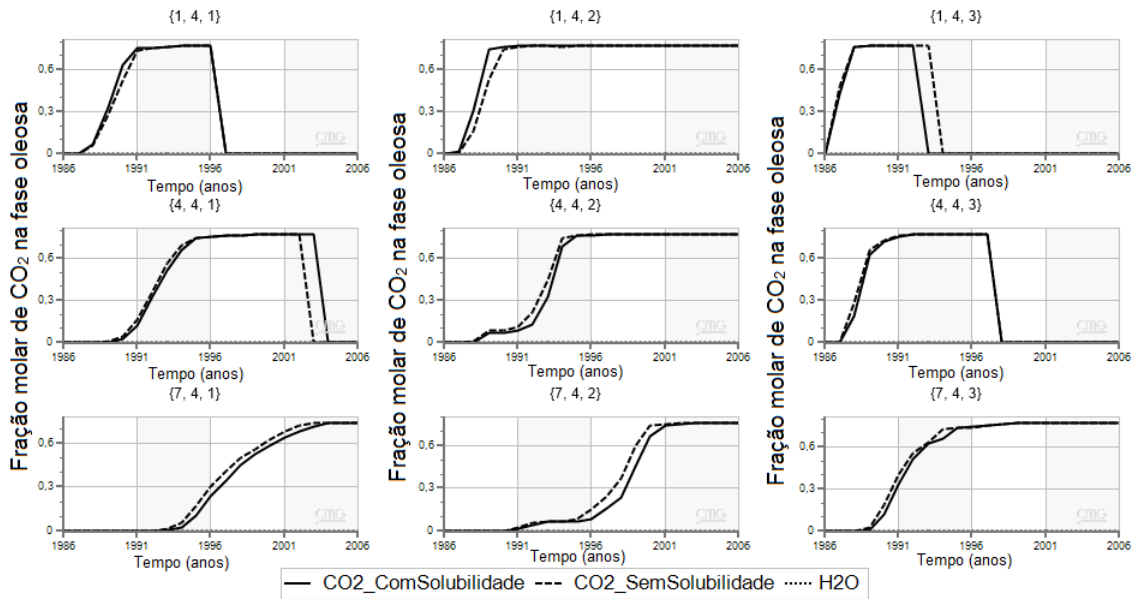


Figura III.14. Fração molar de CO₂ solubilizada no óleo em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três injeções estudadas.

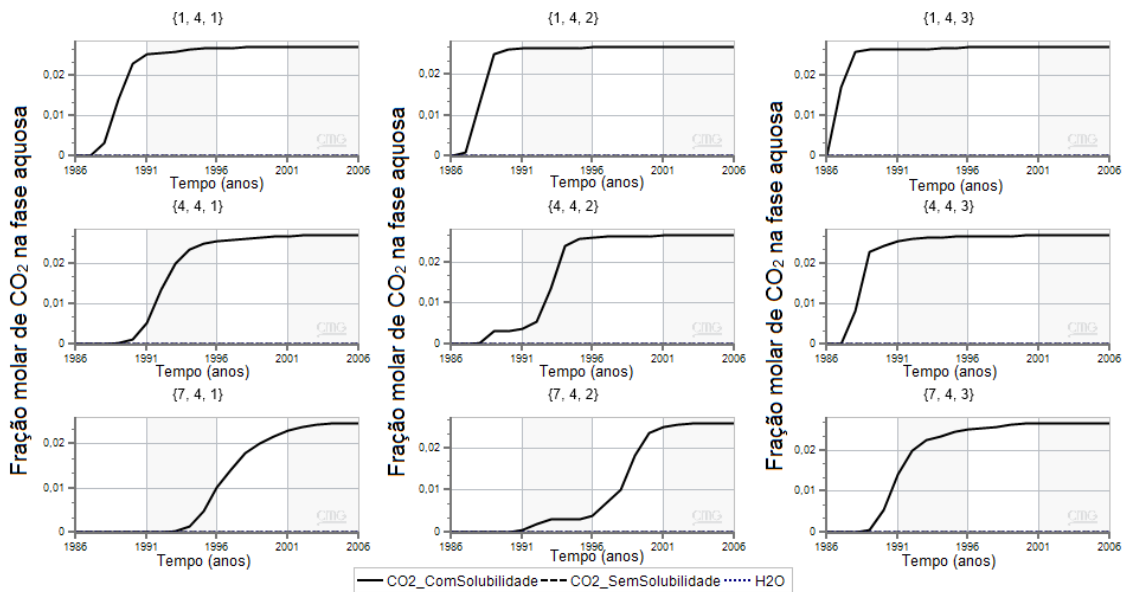


Figura III.15. Fração molar de CO₂ solubilizada na água em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três injeções estudadas.

Como a única injeção estudada que permite a solubilização do CO₂ na fase aquosa é a de CO₂ que considera sua solubilidade em água, a Figura III.15 apresenta apenas uma curva de fração molar de CO₂ na água. Apesar da densidade da água ser praticamente constante, existem alterações pequenas (nos blocos analisados, as variações são em torno

de 13 kg/m³), sendo assim a densidade da fase aquosa aumenta porém muito pouco quando comparado a fase gás e óleo. Uma análise detalhada entre a fração molar de CO₂ na fase aquosa e a densidade desta fase indicam, como esperado, uma relação entre estas duas propriedades (fração molar de CO₂ solubilizada na fase e densidade da fase) pois, nos blocos analisados, o patamar é atingido ao mesmo tempo para as duas propriedades (o mesmo ocorre para as fases óleo e gás, como já mencionado previamente). Este patamar corresponde ao ponto máximo de solubilização do CO₂ na fase aquosa.

Como a injeção de CO₂ promove a liberação de hidrocarbonetos leves, tem-se que, nas injeções de CO₂ analisadas, há o aumento da composição de metano (CH₄) na fase gás e sua diminuição na fase óleo. A produção de CH₄ aumenta e em seguida diminui, pois, como visto na Figura III.16, a fração molar de C₇₊ (componente pesado) se estabiliza em 0,2 ou em zero, quando o CO₂ injetado ocupa todos os poros do bloco. Não foi observado nenhum outro hidrocarboneto leve sendo vaporizado, com exceção do metano, pois, na composição original do óleo, entre os hidrocarbonetos leves, o metano é o que possui maior fração molar (composição original de metano no óleo é, aproximadamente, 0,24, cerca de 2700 vezes maior do que a composição original para etano).

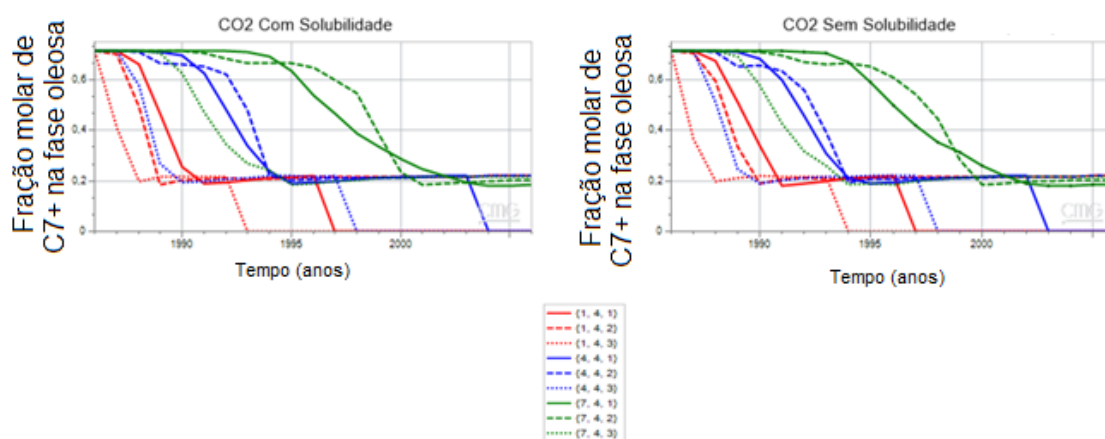


Figura III.16. Fração molar de C₇₊ na fase óleo em função do tempo para as injeções de CO₂ considerando sua solubilidade em água (esquerda); de CO₂ desconsiderando sua solubilidade em água (direita).

A produção total de óleo pode ser observada na Figura III.16, que apresenta o gráfico da fração molar do componente pesado na fase óleo (C₇₊), onde se percebe que nos blocos {1,4,3}, {1,4,1}, {4,4,3}, {4,4,1} a fração molar de C₇₊ também diminui para zero nos mesmos anos em que a fração molar de CO₂ (o que indica a produção total de

óleo naquele bloco). Já os outros blocos apresentam a fração molar de C₇₊ estáveis em aproximadamente 0,2, indicando que é a saturação residual de óleo.

Para a injeção de água, em que não há solubilização do CO₂ no óleo, a vaporização dos componentes leves do óleo (CH₄) ocorre de forma natural após alguns anos de simulação (cerca de três anos) devido à queda de pressão do reservatório. Isto acontece apenas no bloco {1,4,3}, porque é o bloco mais próximo do poço injetor, sofrendo os efeitos da injeção antes dos outros blocos. Nos demais blocos analisados, a composição de CH₄ no óleo não foi alterada de forma significativa, sendo aproximadamente constante para a composição original de CH₄ no óleo (0,24).

A solubilização do CO₂ na fase aquosa é muito superior à do metano, pois a fração molar de CO₂ em água chega a, aproximadamente, 0,027, enquanto a do metano é de 0,0015. Ou seja, a fração molar de CO₂ em água é cerca de 18 vezes maior do que a do metano, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Por este motivo, na literatura, geralmente a solubilidade de hidrocarbonetos em água é desconsiderada durante a recuperação de óleo, enquanto a de CO₂ é considerada (Yan e Stenby, 2010).

III.4.2. Análise da pressão de injeção no deslocamento de óleo através da injeção de CO₂ (acima, abaixo e na PMM)

Conforme Holm e Josendal (1974), a injeção de CO₂ recupera mais óleo se o deslocamento for do tipo miscível, ou seja, em uma pressão acima da pressão de mínima miscibilidade (PMM), podendo atingir uma recuperação próxima a 100%. Isto é observado nesta dissertação, pois a injeção de CO₂ acima da PMM obteve um fator de recuperação de, aproximadamente, 90% após 20 anos. Holm e Josendal (1974) afirmam que uma das principais características e vantagens da injeção de CO₂ é sua habilidade de vaporizar hidrocarbonetos leves do óleo, além do aumento da densidade do óleo ao utilizar a injeção de CO₂, enquanto a densidade da fase aquosa diminui devido à solubilização parcial do CO₂ (2 a 7% do CO₂ injetado). Esta aproximação das densidades das fases óleo e água diminuem o efeito da segregação por gravidade entre os fluidos do reservatório, aumentando a recuperação de óleo.

As simulações desta seção foram realizadas com a consideração da solubilização do CO₂ na fase aquosa. Sequeira (2006) informou que a PMM do óleo é 46022,52 kPa.

Escolheram-se então as pressões de injeção acima (48263,31 kPa) e abaixo (41368,55 kPa) para serem testadas no simulador. O resultado obtido para o fator de recuperação do óleo em função do tempo (Figura III.17) indica que, quando a pressão de injeção é superior à PMM, a recuperação do óleo após 20 anos de produção é maior (com máximo de aproximadamente 88%), seguido pela injeção na PMM (máximo em torno de 81%) e por fim abaixo da PMM (máximo em torno de 45%). Estes resultados estão de acordo com o esperado porque, quanto mais CO₂ solubilizado no óleo, maior a produção de óleo.

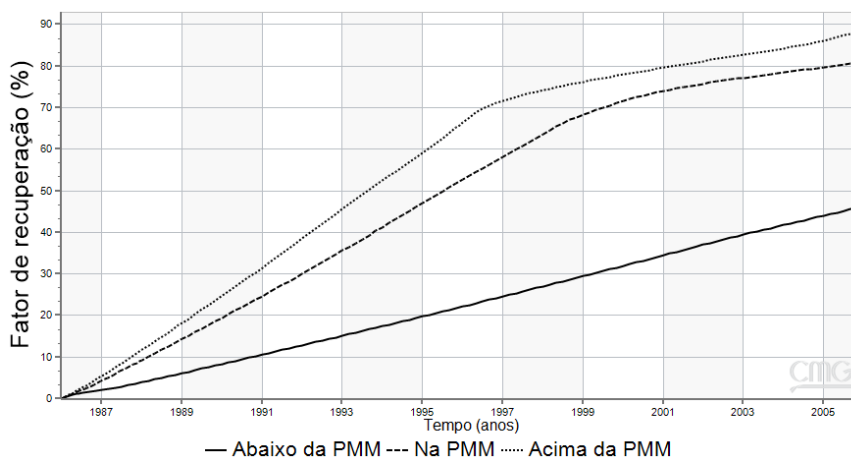


Figura III.17. Fator de recuperação versus tempo de simulação para as pressões analisadas (acima, abaixo e na PMM).

Na Figura III.18 (a), pode-se visualizar que a RGO para pressão de injeção acima da PMM é muito maior do que para a injeção na PMM e do que para a injeção abaixo da PMM. Na injeção acima da PMM, mais CO₂ é solubilizado no óleo do que nas outras injeções estudadas e, conseqüentemente, há uma maior produção de CO₂ quando ocorre o *breakthrough* (aproximadamente em 1996). Além disso, a restrição do poço injetor é a pressão de injeção e a vazão de injeção é variável, sendo alterada pelo simulador para manter a pressão de injeção mais elevada (de forma análoga ao que foi explicado na seção anterior). Dessa forma, para a injeção acima da PMM, a vazão de injeção do CO₂ é maior do que para as outras injeções analisadas e, como consequência, quando ocorre o *breakthrough* de CO₂, uma maior quantidade de CO₂ é produzida. Um comportamento semelhante é visto para a injeção de CO₂ na PMM e o *breakthrough* de CO₂ acontece em torno do ano 1998. Já para a injeção abaixo da PMM, a RGO é considerada constante, pois, devido à baixa pressão, pouco CO₂ consegue se solubilizar no óleo e, para o período de tempo simulado, o *breakthrough* de gás ainda não ocorreu.

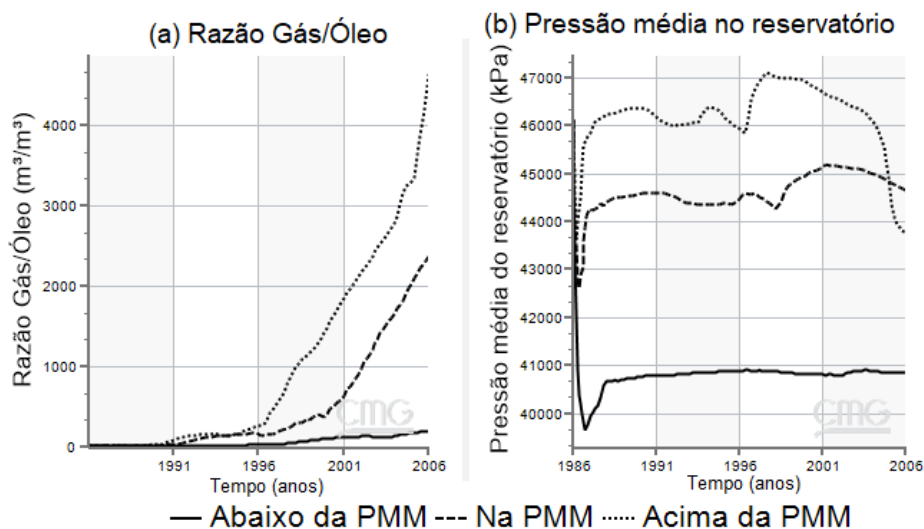


Figura III.18. (a) Razão Gás/Óleo (RGO) versus tempo de simulação e (b) pressão média do reservatório versus tempo simulado, ambas para as injeções analisadas (acima, abaixo e na PMM).

A Figura III.18 (b) apresenta o comportamento da pressão média do reservatório ao longo do tempo simulado. Assim como foi explicado na seção anterior, a queda brusca da pressão nos primeiros anos de simulação, para as três injeções analisadas, ocorre devido à produção rápida e natural de óleo (conforme a Figura III.19 (b)), associada ao fato da pressão inicial do reservatório ser muito elevada. Observa-se que quanto maior a pressão de injeção, menor a queda de pressão, porque a vazão de injeção de CO₂ é variável e é calculada pelo simulador a cada momento, visando a manutenção da pressão de injeção fixada. Sendo assim, quanto maior a pressão de injeção, maior a vazão de injeção de CO₂, o que possibilita o posterior aumento da pressão média do reservatório.

Conforme a Figura III.18 (b), a queda de pressão para as injeções acima e na PMM (em 1996 e 1998, aproximadamente) também confirmam o começo do *breakthrough* de gás nestes anos, apesar de haver um aumento posterior na pressão, seguido por uma queda de pressão em torno de 2000 e 2004 (acima e na PMM, respectivamente). Conforme a Figura III.19 (a), a vazão de injeção do CO₂ para a injeção acima da PMM aumenta bruscamente neste período enquanto a produção de óleo diminui significativamente (vide Figura III.19 (b)) no mesmo período. Para a injeção abaixo da PMM, a pressão diminui de forma acentuada no primeiro ano de simulação e se estabiliza após este ano, não sendo atingido o *breakthrough* no período simulado. A pressão média mais elevada foi a da injeção acima da PMM, pois há uma maior quantidade de gás injetado (a restrição do poço injetor é apenas a pressão de injeção, sendo a vazão de entrada variável e calculada

a cada momento pelo simulador). Logo, uma maior quantidade de gás é comprimida no reservatório, aumentando assim a sua pressão média.

Na Figura III.19 (a), estão apresentadas as vazões de injeção de CO₂ para as três injeções analisadas. Haja visto que a restrição do poço injetor é a pressão de injeção, a vazão de injeção é variável, pois o simulador a calcula visando a manutenção da pressão de injeção constante. Conforme estes resultados, para a injeção abaixo da PMM, a vazão é aproximadamente constante, porque não há solubilização do CO₂ injetado no óleo, ou seja, o CO₂ apenas mantém a pressão do reservatório. Para as injeções acima e na PMM, observa-se o aumento da vazão de injeção do CO₂ aproximadamente no mesmo período em que ocorre o *breakthrough* (conforme Figuras III.18 (a) e (b) e III.19 (b)).

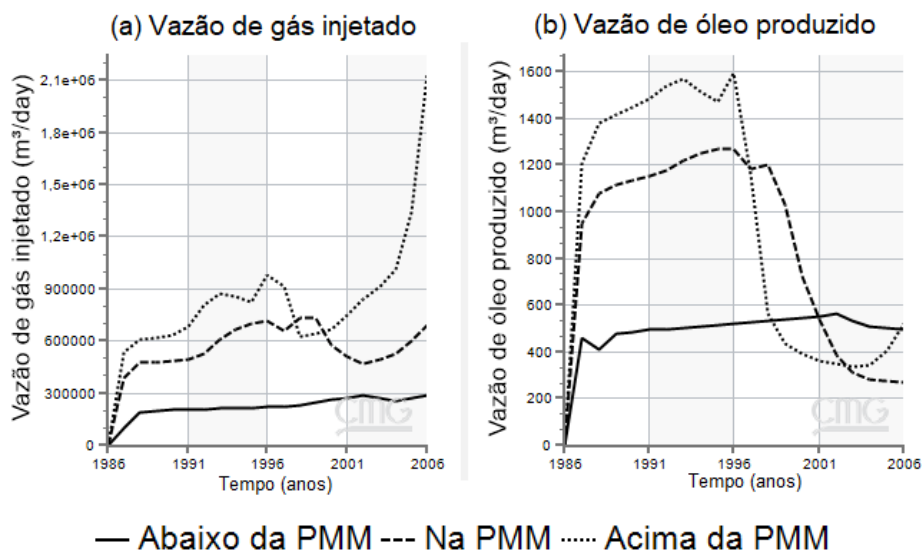


Figura III.19. (a) Vazão de injeção do CO₂ e (b) vazão de óleo no poço produtor, ambas para as três pressões de injeção analisadas (acima, abaixo e na PMM).

Na Figura III.19 (b), estão apresentadas as vazões de produção do óleo para as injeções analisadas. Com estes resultados, é possível confirmar as datas em que o breakthrough acontece para as injeções acima e na PMM: 1996 e 1998, confirmando o que foi visto nas Figuras III.18 (a) e (b). A injeção abaixo da PMM apresentou uma produção de óleo praticamente constante e muito inferior à quantidade de óleo produzido pelas outras injeções.

A Figura III.20 apresenta uma comparação entre as densidades da fase gasosa para as três injeções analisadas nesta seção. A maior diferença entre as densidades dessas fases ocorre entre a injeção na pressão abaixo da PMM e as injeções na PMM ou acima

da PMM, pois, para a injeção abaixo da PMM, o aumento da densidade da fase gasosa ocorre sempre “com atraso” quando comparada às outras injeções. Isto é devido ao maior tempo requerido para solubilização do CO₂ no óleo em pressões menores, conforme a Figura III.21 (fração molar do CO₂ no óleo em função do tempo). Ao diminuir a pressão de injeção, mais tempo é necessário para solubilizar o CO₂ no óleo, “atrasando” o aumento da densidade da fase gás e da produção de óleo.

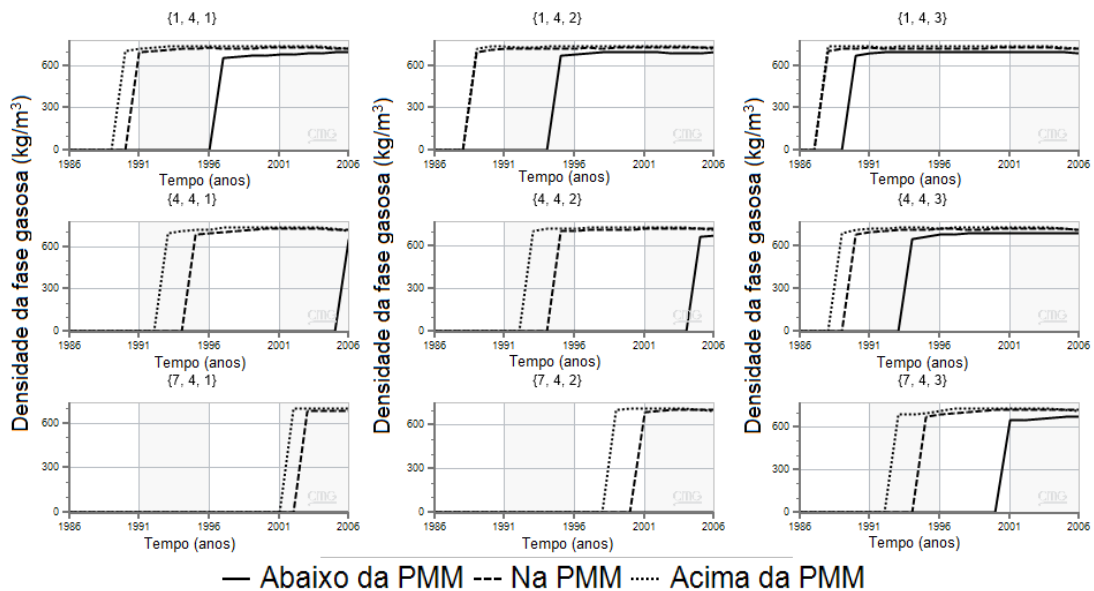


Figura III.20. Densidade da fase gasosa em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três pressões de injeção analisadas.

Como a temperatura do reservatório é constante, a solubilidade do CO₂ é variável com a pressão: em pressões mais elevadas, tem-se uma maior quantidade de CO₂ solubilizada na fase oleosa e o inverso ocorre em pressões mais baixas. Em pressões mais baixas, uma menor quantidade de CO₂ é solubilizada na fase oleosa no mesmo período de tempo. Portanto, para a injeção acima da PMM, tem-se uma alteração nas densidades das fases em um menor período, pois para as injeções na PMM e abaixo da PMM, é necessário um maior tempo de injeção para alcançar uma mesma quantidade de CO₂ solubilizada nas fases (ou uma quantidade capaz de alterar a densidade). Visto que a densidade das fases e a solubilidade do CO₂ nas fases são propriedades relacionadas, quando ocorre uma modificação na fração molar de CO₂ solubilizada em uma dada fase, a densidade desta fase também é alterada. Dessa forma, para a injeção acima da PMM, ocorreu o aumento da densidade do gás em um menor período quando comparado as injeções abaixo da PMM e na PMM, pois já havia a quantidade necessária de CO₂

solubilizado que possibilita a alteração da densidade. Para as injeções acima da PMM e na PMM, para os blocos {1,4,2} e {1,4,3}, mais próximos do poço injetor, os resultados foram praticamente iguais, pois o CO₂ forma a frente de deslocamento e consegue alcançar estes blocos rapidamente.

Na Figura III.21, verifica-se que para todas as injeções estudadas, a fração molar de CO₂ no óleo aumentou com o tempo, se estabilizando em torno de 0,77. Alguns blocos apresentam uma queda brusca para zero da fração molar de CO₂ na fase óleo: bloco {1,4,3} para a injeção abaixo da PMM; blocos {1,4,3}, {1,4,1}, {4,4,3} e {4,4,1} para injeção na PMM e blocos {1,4,3}, {1,4,1}, {4,4,3}, {4,4,1} e {1,4,2} para injeção acima da PMM. Isto ocorre devido à produção total de óleo naquele bloco pois também há uma diminuição brusca na composição de C₇₊ no mesmo período e no mesmo bloco.

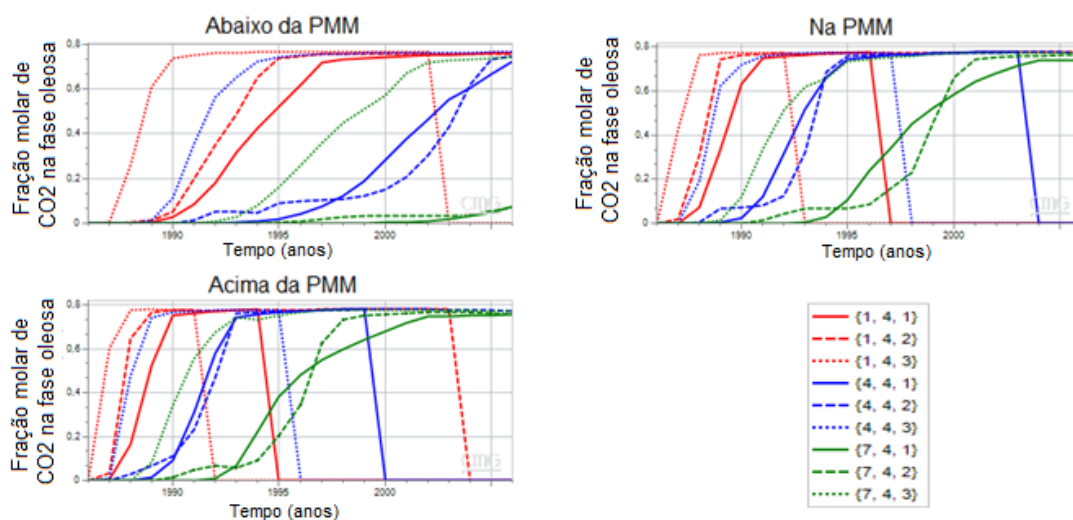


Figura III.21. Fração molar de CO₂ solubilizado na fase óleo em função do tempo para cada uma das pressões analisadas (acima, abaixo e na PMM).

A Figura III.22 mostra os resultados para densidade da fase óleo em função do tempo separado por blocos. Enquanto a variação da densidade da fase gasosa varia entre 0 kg/m³ (quando não há gás livre no reservatório, a densidade é zero, até que o CO₂ alcance o bloco) e 800 kg/m³, a variação da densidade do óleo é entre 690 e 750 kg/m³. Por este motivo, as densidades da fase oleosa são consideradas constantes quando comparadas à densidade da fase gasosa, haja visto que, na escala da Figura III.23, as variações na densidade da fase oleosa são insignificantes quando comparadas as da fase gasosa. Entretanto, percebe-se que há variação na densidade do óleo devido à injeção de

CO₂, porque o CO₂ leva à liberação dos componentes leves do óleo, tornando-o mais denso e viscoso.

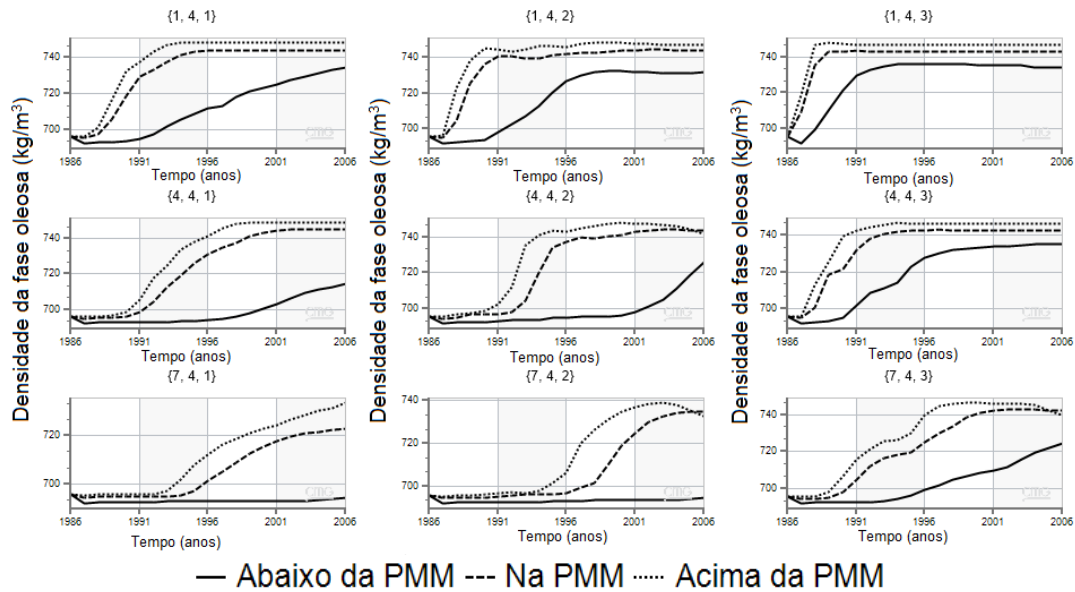


Figura III.22. Densidade da fase oleosa em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três pressões de injeção analisadas.

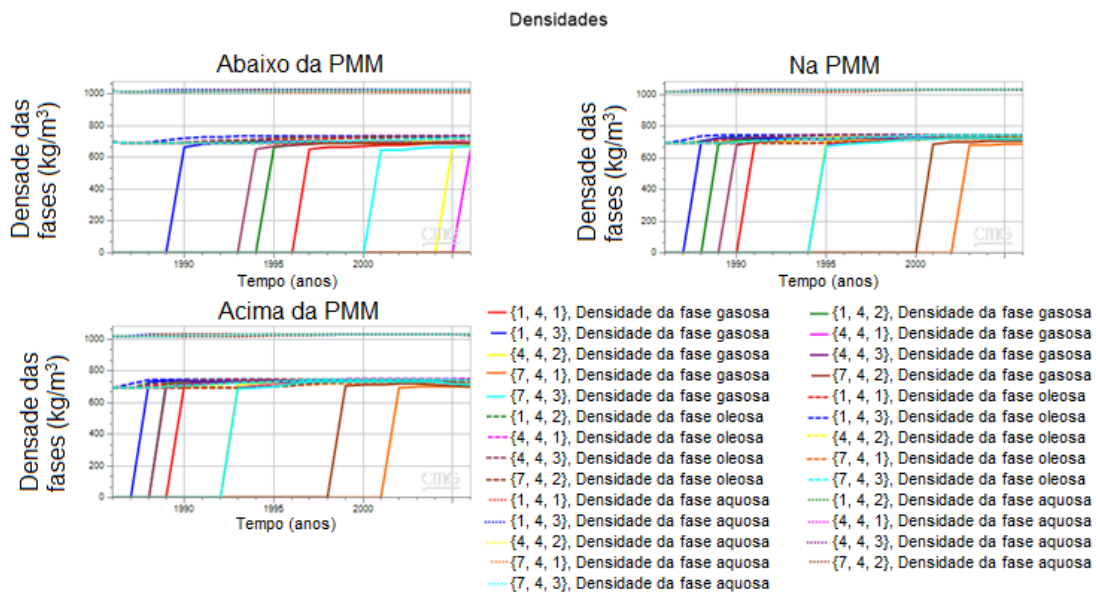


Figura III.23. Densidades das fases gás, óleo e água em função do tempo para cada uma das pressões analisadas (acima, abaixo e na PMM).

Conforme Mansour et al. (2019), para temperaturas entre 71,46 e 119,07°C e pressões entre 0 e 34473,8 kPa, a densidade da fase gás durante a injeção de CO₂ miscível está entre 600 e 800 kg/m³ (próxima à da fase óleo), conforme observado na Figura III.23.

Eles afirmam que essa aproximação entre as densidades das fases óleo e gás causa uma diminuição na segregação por gravidade entre os fluidos do reservatório, aumentando sua interação e a recuperação de óleo (Mansour et al, 2019; Holm e Josendal, 1974).

Para todas as injeções estudadas, o aumento das densidades da fase gás seguem a ordem de $k = 3,2,1$, nesta ordem, ou são aproximadamente iguais em $k = 1$ e 2 . Esta ordem segue a proximidade do bloco do poço injetor e distanciamento do poço produtor, ou seja, quanto mais próximo o bloco do injetor, mais rápido sua densidade aumenta. O aumento da densidade da fase óleo ocorre de forma quase imperceptível na escala da Figura III.23 quando comparado a fase gás (apenas cerca de 50 kg/m^3). Este aumento é devido à extração dos componentes leves do óleo, tornando-o mais pesado e espesso.

Na Figura III.24, tem-se os resultados da densidade da água em função do tempo separados por blocos. Para a injeção abaixo da PMM, observa-se que o aumento da densidade da água ocorre com atraso em relação a outras injeções. Este comportamento é visto também com outros parâmetros já estudados neste trabalho, devido à menor pressão de injeção, que ocasiona uma menor solubilização do CO₂ nas fases presentes no reservatório e, portanto, uma menor produção de óleo.

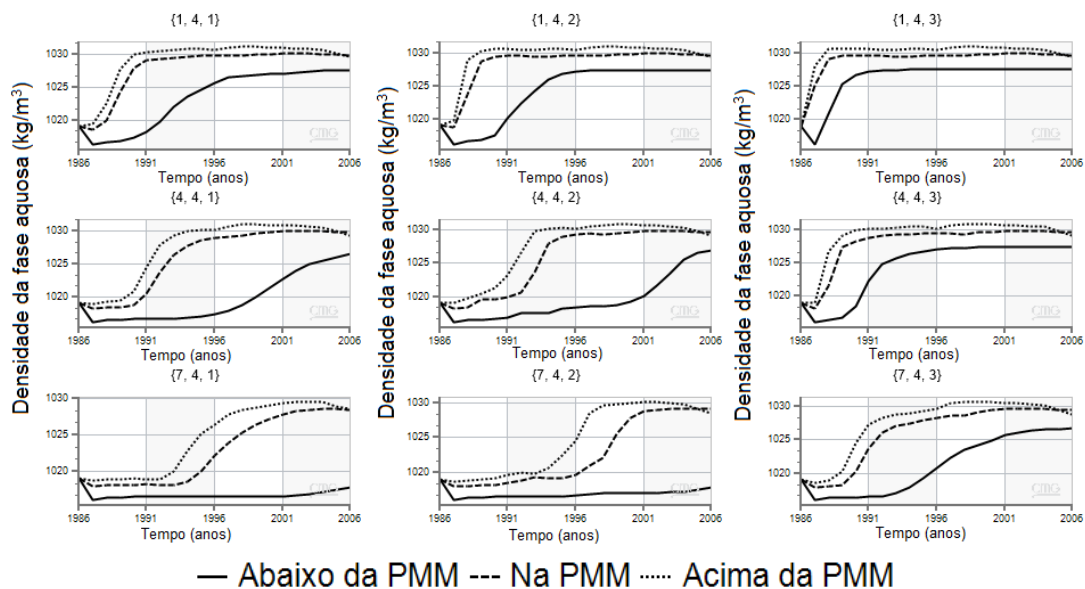


Figura III.24. Densidade da fase aquosa em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três pressões de injeção analisadas.

A densidade da água foi maior para a injeção acima da PMM, na PMM e abaixo da PMM, nesta ordem. Isto era esperado, pois o aumento da densidade está relacionado com a quantidade de CO₂ que se solubiliza na água. Com uma menor pressão de injeção,

a pressão do reservatório é mais baixa quando comparada às simulações com a pressão de injeção mais elevada. Como a solubilização do CO₂ no fluido depende da pressão do sistema, uma menor quantidade é solubilizada e, portanto, há uma menor variação na densidade do fluido quando a pressão de injeção é abaixo da PMM.

Assim como para a densidade do óleo, a densidade da água parece constante quando comparada à densidade da fase gasosa, porém apresenta uma pequena variação (1016 a 1031 kg/m³).

Como já visto na Figura III.17, a maior produção de óleo ocorre com a pressão acima da PMM e a menor foi para injeção abaixo da PMM. Nas Figuras III.25 e III.26, observa-se que a fração molar de CO₂ na água e no óleo, respectivamente, para a injeção abaixo da PMM aumenta com certo atraso, ao compará-la às outras simulações. Salienta-se a relação entre a fração molar de CO₂ solubilizada no óleo e o aumento da produção de óleo, pois a quantidade de CO₂ solubilizada em cada fase causa alterações na densidade dessa fase.

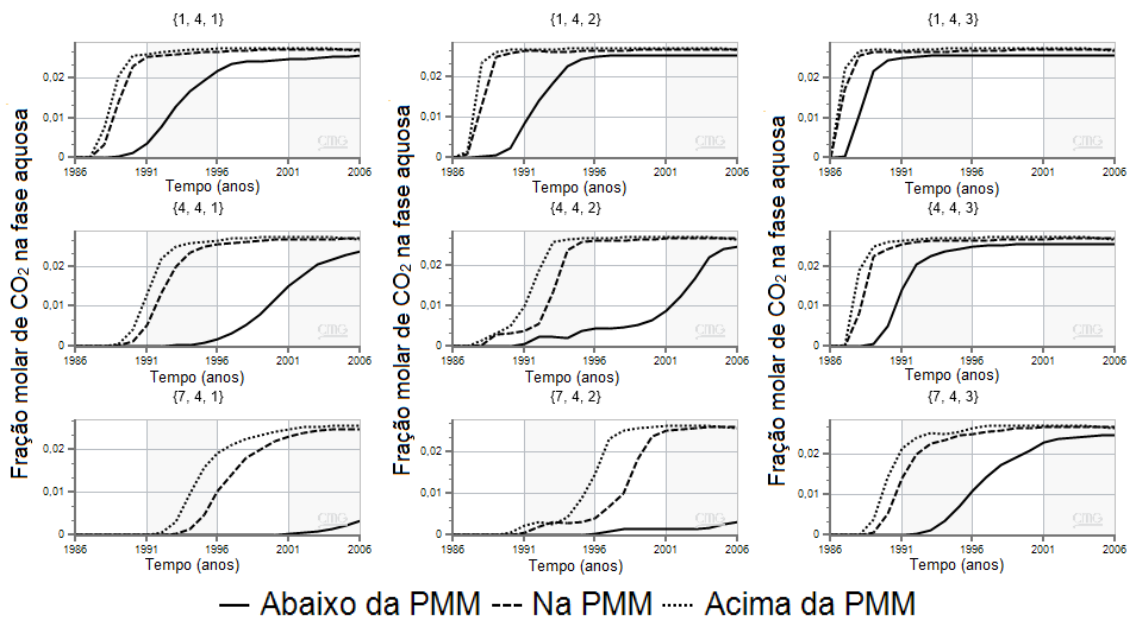
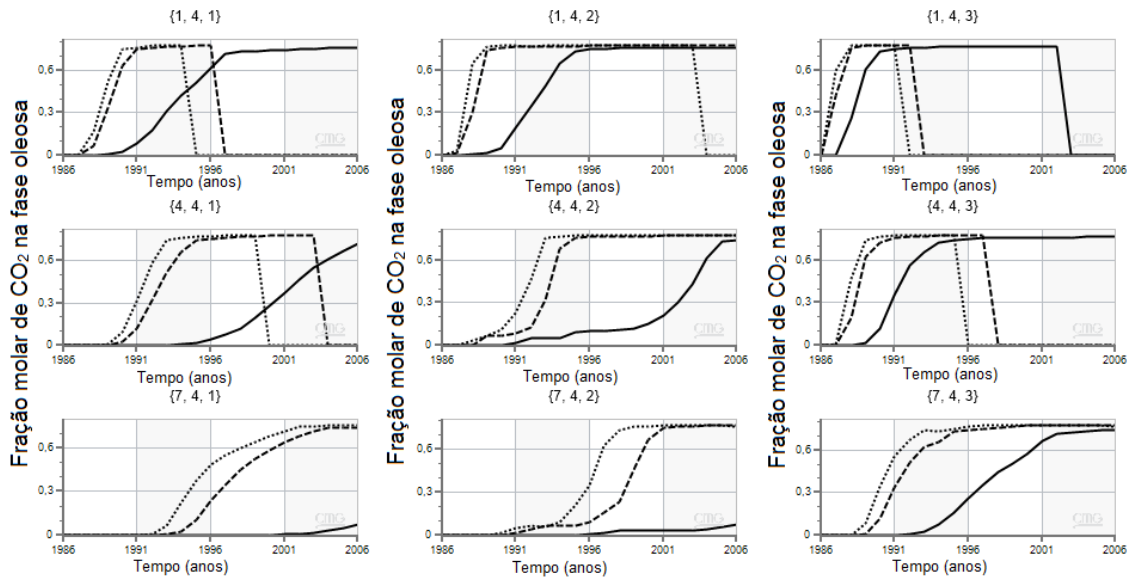


Figura III.25. Fração molar de CO₂ solubilizada na água em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três pressões de injeção analisadas.

Observa-se a relação entre a densidade da água (Figura III.24) e a fração molar de CO₂ solubilizada nesta fase (Figura III.25), pois a máxima fração molar de CO₂ solubilizada é em torno de 0,027, ocasionando uma diferença máxima nas densidades da água de 15 kg/m³.



— Abaixo da PMM --- Na PMM Acima da PMM

Figura III.26. Fração molar de CO₂ solubilizada no óleo em função do tempo separado por blocos analisados considerando as três pressões de injeção analisadas.

Conforme a Figura III.26, verifica-se que o aumento da pressão de injeção leva a uma maior fração molar de CO₂ na fase oleosa. Em alguns blocos, observa-se que a fração molar de CO₂ aumenta e depois é reduzida a zero porque, nestes blocos, ocorre a produção total de óleo. Este cenário é hipotético e ideal pois em uma situação real existe a saturação residual de óleo.

Para as injeções analisadas, observa-se que a fase de componentes leves liberados pelo óleo é composta apenas por metano (CH₄). Isto é esperado porque a composição original de CH₄ no óleo é 0,24 enquanto outros componentes leves apresentam composição na ordem de 10⁻⁵, conforme Tabela III.9. Outro ponto interessante é que o pico da composição de CH₄ ocorre quando há estabilização da densidade do gás, pois é quando o CH₄ é liberado do óleo, formando então a fase gasosa do reservatório.

Como esperado, à medida que CH₄ é vaporizado, sua composição na fase óleo diminui. A fração molar de metano remanescente no final da injeção abaixo da PMM é superior ao das injeções na PMM e acima da PMM, pois menos CO₂ se solubiliza no óleo e, portanto, menos CH₄ é liberado do óleo ao longo do período de simulação.

Assim como visto no item III.4.1, comparando a quantidade de CO₂ e de CH₄ solubilizadas na água (fração molar de CO₂ em torno de 0,027 e fração molar máxima de CH₄ em torno de 0,0014), observa-se que esta é muito inferior (aproximadamente 19

vezes menor) do que a capacidade de solubilização do CO₂ na água, conforme revelou a simulação. Ao comparar a quantidade de CH₄ que se solubiliza na água (fração molar de aproximadamente 0,005) com quantidade solubilizada no óleo (a fração em torno de 0,24), a quantidade solubilizada no óleo é cerca de 240 vezes maior, podendo ser desprezada sua solubilidade na água.

III.4.3. Comparação entre os resultados do GEM e as correlações empíricas

As correlações empíricas mais indicadas para o cálculo da densidade da água e da mistura de água e CO₂ foram, respectivamente, a de Batzle e Wang (1992) e a de Hnedkovsky et al. (1996) ou Bachu e Adams (2003), conforme visto na seção III.3. O módulo GEM, utilizado na seção III.4, calcula a densidade da fase aquosa com a correlação empírica apresentada pelas Eqs. III.36 a III.40. Como não foi possível obter dados experimentais na literatura nas mesmas condições do reservatório, a comparação entre os resultados da densidade foi realizada entre as correlações empíricas e os resultados calculados no GEM. A Tabela III.12 apresenta os desvios máximos, médios e mínimos para as três injeções analisadas neste capítulo. Para cada uma das três injeções, 189 pontos foram utilizados (obtidos nas simulações realizadas na seção III.4.1). As faixas de temperatura, pressão e fração molar de CO₂ foram obtidas nas simulações. A temperatura foi fixada na temperatura do reservatório: 114,44°C. A faixa de pressão foi entre 39.980 e 46.160 kPa e a faixa de fração molar de CO₂ foi entre zero e 0,0273.

Tabela III.12. Desvios (máximo, médio e mínimo) da densidade da fase aquosa entre as correlações empíricas e o GEM.

Injeção	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)	Desvio mínimo (%)
CO ₂ com solubilidade	4,84	4,80	4,76
CO ₂ sem solubilidade	5,07	5,07	5,06
H ₂ O	4,87	4,82	4,82

Salienta-se que a correlação de Hnedkovsky et al. (1996) foi utilizada para a injeção de CO₂ que considera sua solubilidade em água, porque parte do CO₂ injetado é solubilizado na água. Já para as injeções de água e a de CO₂ que desconsidera sua solubilidade em água, a correlação utilizada foi a de Batzle e Wang (1992), porque a água conata não apresenta sais em sua composição e não há CO₂ se solubilizando na água.

De acordo com a Tabela III.12, a densidade da fase aquosa, para as três injeções analisadas, é em torno de 5% maior quando calculada pelo simulador GEM. Ou seja, os resultados obtidos com as correlações de Batzle e Wang (1992) ou Hnedkovsky et al. (1996), conforme a necessidade de cada injeção, são próximos.

Como visto na seção III.3, os desvios experimentais obtidos para as correlações de Batzle e Wang (1992) ou Hnedkovsky et al. (1996) foram inferiores a 5% (para Batzle e Wang (1992), o desvio médio é 2,70% e para Hnedkovsky et al. (1996) é 0,66%). Ou seja, as correlações empíricas disponíveis na literatura são mais acuradas do que a correlação utilizada pelo GEM. Dessa forma, pode-se inferir que a densidade da fase aquosa calculada pelo GEM deve ser a mais acurada possível, pois uma densidade muito diferente da real pode impactar no resultado obtido do fator de recuperação de óleo, bem como em outras propriedades físicas das fases. Recomenda-se o uso das correlações empíricas de Batzle e Wang (1992) ou Hnedkovsky et al. (1996) por serem mais acuradas do que a correlação utilizada no GEM.

III.5. Conclusões parciais

Entre as três correlações testadas para água pura, os menores desvios foram obtidos com a correlação de Wagner e Pruss (2002). Destaca-se que esta correlação não considera a pressão do sistema no cálculo da densidade da água pura, ou seja, os efeitos da pressão do sistema na densidade da água pura são pequenos e podem ser desprezados, conforme Wagner e Pruss (2002). Os resultados desta dissertação mostram que, para a densidade da água pura, esta consideração é adequada. Entretanto, conforme os resultados do cálculo da densidade da mistura de água e CO₂, a correlação de Wagner e Pruss (2002) não é adequada, porque seus desvios foram maiores quando comparados à correlação de Batzle e Wang (1992). Isto porque a mistura de água e CO₂ contém CO₂ solubilizado (um gás), como gases são fluidos mais compressíveis do que líquidos, a pressão é uma variável importante e que deve ser considerada nos cálculos.

Os desvios obtidos para as nove correlações do cálculo da densidade da mistura de água e CO₂ foram mais acurados para as correlações de Bachu e Adams (2003) ou Hnedkovsky et al. (1996), ambas utilizando a correlação de Batzle e Wang (1992) no cálculo da densidade da água pura. Dessa forma, nota-se que a densidade da mistura de

CO₂ e água é mais sensível a variações na pressão do sistema (diferente da água pura) e deve ser considerada no cálculo da densidade.

A densidade da água pura pode substituir a densidade da mistura de CO₂ e água nas seguintes faixas de temperatura, pressão e fração molar de CO₂: entre 4,85 e 198°C, entre 2,15 e 100,7 MPa e entre 0 e 0,039. Isto pode ser feito porque o desvio máximo entre as densidades da água pura e da mistura de água e CO₂ foi em torno de 1,3%.

As simulações realizadas neste capítulo utilizaram como base um exemplo de reservatório da CMG e os dados do óleo utilizado foram fornecidos por Sequeira (2006). A análise dos resultados para injeção de água mostra que não houve variações significativas na densidade das fases estudadas, pois a água injetada não se mistura com o óleo. Consequentemente, o fator de recuperação de óleo obtido para este método foi menor quando comparado aos resultados da injeção de CO₂. Já para a injeção de CO₂, a densidade da fase gasosa aumentou consideravelmente. Logo, o fator de recuperação também foi maior. Entre as injeções de CO₂ estudadas, verificou-se que os fatores de recuperação obtidos no final do período de simulação foram praticamente idênticos.

O aumento da fração molar de CO₂ dissolvida em água (de zero até, aproximadamente, 0,026 neste trabalho) é responsável pela menor solubilização do CO₂ em óleo. Isto resulta em um maior fator de recuperação do óleo quando a solubilidade do CO₂ é desconsiderada. Dessa forma, conclui-se que a solubilidade do CO₂ em água deve ser considerada na simulação do deslocamento de óleo através da injeção de CO₂ para que os resultados obtidos na simulação tenham a maior acurácia possível. O aumento da densidade e da fração molar de CO₂ nos blocos analisados acontece em função da distância do poço injetor (primeiro nos blocos mais próximos até alcançar os mais distantes), ou seja, as posições dos poços injetor e produtor também afetam a produção de óleo.

Sobre a pressão de injeção, conforme esperado, o fator de recuperação foi maior para a pressão acima da PMM, seguido pelas injeções na PMM e abaixo da PMM. Isto acontece porque como a pressão de injeção é mais elevada, uma maior quantidade de CO₂ consegue se solubilizar na fase óleo e, consequentemente, uma maior quantidade de componentes leves é vaporizada do óleo, aumentando assim o fator de recuperação.

Considerando as injeções acima, abaixo e na PMM, nota-se que a densidade da fase

gasosa aumenta com o tempo. Contudo, de forma análoga ao que foi visto na comparação das injeções de CO₂ (considerando ou não sua solubilidade em água) com a injeção de água, a densidade da fase aquosa não apresenta alteração significativa. Salienta-se que o método de cálculo do GEM para a densidade da fase aquosa (mistura de água e CO₂) é em função da pressão do sistema e da compressibilidade isotérmica da água.

Ao aumentar a pressão de injeção, verifica-se que a fração molar de CO₂ na fase óleo aumenta mais rapidamente, havendo blocos em que a produção de óleo é total (situação hipotética, que não ocorre na realidade devido à saturação residual de óleo).

A comparação entre a densidade da fase aquosa calculada com correlações empíricas e com o simulador GEM revela que o simulador GEM calcula a densidade da fase aquosa cerca de 5% maior do que os resultados com correlações empíricas. Como os desvios experimentais entre as correlações empíricas utilizadas foi menor que 5% (vide seção III.3), pode-se afirmar que a correlação utilizada pelo GEM é menos acurada do que correlações empíricas disponíveis na literatura. Salienta-se que o GEM não permite a utilização de outra correlação para o cálculo da densidade da fase aquosa, exceto a que já está implementada no simulador. Outro ponto importante é que, ao superestimar o valor da densidade da fase aquosa, o GEM pode afetar os resultados de outras propriedades físicas e até mesmo do fator de recuperação do óleo.

III.6. Referências

AASEN, A.; HAMMER, M.; SKAUGEN, G.; JAKOBSEN, J.P.; WILHELMSSEN, O. Thermodynamic models to accurately describe the PVT_{xy}-behavior of water/carbon dioxide mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 442, 125-139, 2017.

ABUDOUR, A.M.; MOHAMMAD, S.A.; ROBINSON, R.; GASEM, K.A.M. Volume-translated Peng-Robinson equation of state for saturated and single-phased liquid densities. *Fluid Phase Equilib.*, 335, 74-87, 2012.

ABUDOUR, A.M.; MOHAMMAD, S.A.; ROBINSON, R.; GASEM, K.A.M. Volume-translated Peng-Robinson equation of state for liquid densities of diverse binary mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 349, 37-55, 2013.

ADAMS, J.J.; BACHU, S. Equations of state for basin geofluids: Algorithm review and intercomparison for brines. *Geofluids*, 2, 257-271, 2002.

ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Prototype of an engineering equation of state for heterosegmented polymers. *Ind. Eng Chem. Res.* 37, 4453-4462, 1998.

Capítulo III - Cálculo da Densidade da Água Pura e da Mistura H₂O+CO₂: Efeitos no Fator de Recuperação do Óleo por Injeções Contínuas de Água Pura ou CO₂

AMARASINGHE, W.; FJELDE, I.; RYDLAND, J.-A.; GUO, Y. Effects of permeability on CO₂ dissolution and convection at reservoir temperature and pressure conditions: A visualization study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 99, 103082, 2020.

ANDERSEN, G.; PROBST, A.; MURRAY, L.; BUTLER, S. An accurate PVT model for geothermal fluids as represented by CO₂-H₂O-NaCl mixtures. *The Seventeenth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, CA, 239, 1992.

BACHU, S.; ADAMS, J.J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. 2003. *Energy Conversion and Management*, 44, 3151-3175, 2003.

BARBALHO, T.C.S. Caracterização de amostras de petróleo e modelagem termodinâmica. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BATZLE, M.; WANG, Z. Seismic properties of pore fluids. *Geophysics*, 57, 11, 1396–408, 1992.

CROVETTO, R.; WOOD, R.H.; MAJER, V.J. Revised densities of {xCO₂ + (1-x)H₂O} with x < 0.014 at supercritical conditions. Molar volumes, partial molar volumes of CO₂ at infinite dilution, and excess molar volumes. *J. Chem. Thermodynamics*, 23, 1139-1146, 1991.

CUI, Z.; LI, H. Toward accurate density and interfacial tension modeling for carbon dioxide/water mixtures. *Petroleum Science*, 18, 509-529, 2021.

DIAMANTONIS, N.I.; ECONOMOU, I.G. Modeling the phase equilibria of a H₂O-CO₂ mixture with PC-SAFT and tPC-SAFT equations of state. *Molecular Physics*, 110, 1205-1212, 2012.

DUAN, Z.; HU, J.; LI, D.; MAO, S. Density of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl Systems up to 647 K and 100 MPa. *Energy Fuels*, v. 22, p. 1666-1674, 2008.

ENICK, R.M.; KLARA, S.M. CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chem. Eng. Commun.*, 90, 23–33, 1990.

GARCIA, J.E. Density of aqueous solutions of CO₂. Report LBNL-49023 Lawrence Berkeley National Laboratory, CA, 2001.

GERNERT, J.; SPAN, R. EOS-CG: a Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures, *J. Chem. Thermodyn.*, 93, 274-293, 2016.

GILL, A.E. *Atmosphere-Ocean Dynamics*. Academic Press, New York, 1982.

GIL-VILLEGAS, A.; GALINDO, A.; WHITEHEAD, P.J., MILLS, S.J.; JACKSON, G.; BURGUESS, A.N. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *J. Chem. Phys.* 106, 4168–4186, 1997.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4, 1244–1260, 2001.

HEBACH, A.; OBERHOF, A.; DAHMEN, N. Density of Water + Carbon Dioxide at Elevated Pressures: Measurements and Correlation. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 950-953, 2004.

HNEDEKOVSKY, L.; WOOD, R.H.; MAJER, V. Volumes of Aqueous Solutions of CH₄, CO₂, H₂S, and NH₃ at Temperatures from 298.15 K to 705 K and Pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 28 (2), 125-142, 1996.

HOLM, L.W.; JOSENDAL, V.A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide. *Journal of Petroleum Technology*, 26, 12, 1427-1438, 1974.

Capítulo III - Cálculo da Densidade da Água Pura e da Mistura H₂O+CO₂: Efeitos no Fator de Recuperação do Óleo por Injeções Contínuas de Água Pura ou CO₂

HU, Q.; GUO, H.; LU, X.; LU, W.; CHEN, Y.; ZHU, Y.; GENG, L. Determination of P-V-T-x properties of the CO₂-H₂O system up to 573.15 and 120 MPa-Experimentas and model. *Chemical Geology*, 424, 60-72, 2016.

IGLESIAS, E.R.; MOYA, S.L. An accurate formulation of the solubility of CO₂ in water for geothermal applications. *The Seventeenth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, CA, p. 231, 1992.

ISLAM, A.W.; CARLSON, E.S. Viscosity Models and Effects of Dissolved CO₂. *GRC Trans.*, 36, 1269-1274, 2012.

JI, X.Y.; TAN, S.P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. SAFT1-RPM approximation extended to phase equilibria and densities of CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8419-8427, 2005.

KONTOGEORGIS, G.M.; MICHELSEN, M.L.; FOLAS, G.K.; DERAWI, S.; SOLMS, N.; STENBY, E.H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part. 1. Pure Compounds and self-associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4855-4868, 2006.

KONTOGEORGIS, G.M.; VOUTSAS, E.C.; YAKOUMIS, I.V.; TASSIOS, C.P. An equation of state for associating fluids. *Ind Eng. Chem. Res.* 35, 4310, 1996.

KUNZ, O.; WAGNER, W. The GERG-2008 wide range equation of state for natural gases and other mixtures: na expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 3032-3091, 2012.

LI, Z.; DONG, M.; LI, S.; DAI, L. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1026-1031, 2004.

MANSOUR E.M.; AL-SABAGH A.M.; DEZOUKY S.M.; ZAWAWY F.M.; RAMZI M. A laboratory investigation of carbon dioxide-enhanced oil recovery by focusing on CO₂-oil physical properties. *Egypt. J. Pet.*, 28, 21-26, 2019.

MAO, S.; DUAN, Z. The Viscosity of aqueous Alkali-Chloride Solutions up to 623 K, 1,000 bar, and High Ionic Strength. *Int. J. Thermophysics*, 30, 1510-1523, 2009.

MCBRIDE-WRIGHT, M.; MAITLAND, G.C.; TRUSLER, J.P.M. Viscosity and Density of Aqueous Solutions of Carbon Dioxide at Temperatures from (274 to 449) K and at Pressures up to 100 MPa. *J. of Chem. Eng. Data*, v. 60, p. 171-180, 2014.

MICHELSEN, M.L.; MOLLERUP, J.M. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*, second ed., Tie-Line Publications, Holte, Denmark, 2007.

MONTEIRO, M.F.; MOURA-NETO, M.H.; PEREIRA, C.G.; CHIAVONE-FILHO, O. Description of phase equilibrium and volumetric properties for CO₂-water and CO₂-ethanol using CPA equation of state. *J. of Supercritical Fluids*, 161, 2020.

MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON, H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SALINO, P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil.Trans. R.Soc. A*, 372, 20120320, 2014.

NIGHTSWANDER, J.A.; KALOGERAKIS, N.; MEHROTRA, A.K. Solubilities of Carbon Dioxide in Water and 1 wt % NaCl Solution at Pressures up to 10 MPa and Temperatures from 80 to 200 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 355-360, 1989.

NIST – National Institute of Standards and Technology. Saturation Properties for Water – Pressure Increments. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?PLow=0.000613&PHigh=22&PInc=0.5&Applet=on&Digits=5&I>

Capítulo III - Cálculo da Densidade da Água Pura e da Mistura H₂O+CO₂: Efeitos no Fator de Recuperação do Óleo por Injeções Contínuas de Água Pura ou CO₂

D=C7732185&Action=Load&Type=SatT&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=mol%2Fm³&HUnit=kJ%2Fmol &WUnit=m%2Fm³&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm²&RefState=DEF. Acesso em 11 nov. 2019.

PATEL, N.C.; TEJA, A.S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 463-473, 1982.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FREZE, R.A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.*, 8, 7-23, 1982.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 15, 59-64, 1976.

PITZER, K.S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solution (Chapter 3)*, 2nd edition, CRC Press, Boston, 1991.

PLYASUNOV, A.V.; O'CONNELL, J.P.; WOOD, R.H. Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. I. Equations for partial molar volumes at infinite dilution and standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (3), 495-512, 2000.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall International Series, 1999.

REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233-244, 1949.

SALMANI, H.J.; LOTFOLLAHI, M.N.; MAZLOUMI, S.H. Phase equilibris modeling of polar systems with cubic-plus-polar (CPP) equation of state. *J. of Molecular Liquids*, 310, 2020.

ROSA, K.R.S.A.; BEZERRA, M.C.M.; PONZIO, E.A.; ROCHA, A.A. Recuperação Avançada de Petróleo: Potencialidades da injeção WAG (water Alternating Gas). *Rev. Virtual Quim.*, 8, 3, 723-738, 2016.

SEDLBAUER, J.; O'CONNELL, J.P.; WOOD, R.H. A new equation of state for correlation and prediction of standard molal thermodynamic properties of aqueous species at high temperatures and pressures. *Chem. Geol.*, 163, 43-63, 2000.

SEQUEIRA, D.S. *Compositional Effects on gas-oil interfacial tension and miscibility at reservoir conditions*. 241 f. Dissertação (Mestrado) – Louisiana State University, Baton Rouge, 2006.

SHUKLA, R.; RANJITH, P.; HAQUE, A.; CHOI, X. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity. *Fuel*, 89, 2651-2664, 2010.

SILVA, L.A.; CARVALHO, L.S.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Solubilidade e reatividade de gases. *Quim. Nova*, 40, 824-832, 2017.

SMITH, J.M. VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203, 1972.

SONG, Y.; NISHIO, M.; CHEN, B.; SOMEY, A.S.; OHSUMI, T. Measurement on CO₂ Solution Density by Optical Technology. *J. of Vis.*, 6 (1), 41-51, 2003

SUN, R.; DUBESSY, J. Prediction of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOSEDE including multi-polar contribution. Part I: application to H₂O-CO₂ system. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 74, 1982-1998, 2010.

TABASINEJAD, F.; MOORE, R.; MEHTA, S.; FRAASSEN, K.V.; BARZIN, Y.; RUSHING, J.; NEWSHAM, K. Water solubility in supercritical methane, nitrogen, and carbon dioxide: measurement and modeling from 422 to 483 K and pressures from 3.6 to 134 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 4029-4041, 2011.

TENG, H.; YAMASAKI, A. CHUN, M.K.; LEE, H. Solubility of liquid CO₂ in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Thermody.*, 29, 1301-1310, 1997.

TODHEIDE, K.; FRANCK, E. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem.*, 37, 387-401, 1964.

TSIVINTZELIS, I.; KONTOGEORGAS, G.M.; MICHELSEN, M.L.; STENBY, E.H. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂. *Fluid Phase Equilib.*, 306, 38-56, 2011.

WAGNER, W.; PRUSS, A.; The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387-535, 2002.

YAN, W.; STENBY, E.H. The Influence of CO₂ Solubility in Brine on Simulation of CO₂ Injection into Water Flooded Reservoir and CO₂ WAG. Paper SPE 131094, SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Barcelona, 14-17 June 2010.

YANG, Z.L.; YU, H.Y.; CHEN, Z.W.; CHENG, S.Q.; SU, J.Z. A compositional model for CO₂ flooding including CO₂ equilibria between water and oil using the Peng-Robinson equation of state with the Wong-Sandler mixing rule. *Petroleum Science*, 16, 874-889, 2019.

YONG, W.P.; AWANG, M. Water/Carbon Dioxide Phase Equilibria Using Thermodynamic Perturbation Theory. *Journal of Applied Sciences*, 14, 3055-3062, 2014.

YUAN, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, J.; SONG, Y.; CHI, Y. Molecular simulation of equal density temperature in CCS under geological sequestration conditions. *Greenhouse Gases Science and Technology*, 0, 1-13, 2019.

YUANHUI, J.I.; XIAOYAN, J.I.; XIN, F.; CHANG, L.; LINGHONG, L.; XIAOHUA, L. Progress in the study on the phase equilibria of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl systems. *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, 439-448, 2007.

ZHOU, X.; YUAN, Q.; ZHANG, Y.; WANG, H.; ZENG, F.; ZHANG, L. Performance evaluation of CO₂ flooding process in tight oil reservoir via experimental and numerical simulation studies. *Fuel*, 236, 730-746, 2019.

CAPÍTULO IV - CÁLCULO DA DENSIDADE DAS FASES: EFEITOS DA MISTURA DE SALMOURA E CO₂ NO FATOR DE RECUPERAÇÃO DO ÓLEO

IV.1. Introdução

Os principais métodos de recuperação de óleo apresentados no capítulo II (injeção de CO₂, H₂O, CO₂WAG, LSW, HSW, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG) são simulados (GEM) neste capítulo a fim de avaliar qual deles apresenta o maior fator de recuperação sob o efeito da densidade das fases. Durante o escoamento de fluidos, ocorre a alteração da densidade das fases, ou seja, a aproximação das densidades das fases leva a uma menor segregação gravitacional. Consequentemente, há uma modificação na tensão interfacial entre as fases (que diminui) e no fator de recuperação de óleo (que aumenta).

Os resultados deste capítulo foram obtidos de forma análoga ao capítulo III, porém com a diferença da composição da fase aquosa analisada pois, além do CO₂ dissolvido na água, também há NaCl. Apresenta-se a revisão dos métodos empíricos e fenomenológicos para o cálculo da densidade da fase aquosa da mistura de água, sal e CO₂, bem como a comparação de oito correlações empíricas da literatura para esta mistura e sua aplicação durante o escoamento de fluidos em reservatório utilizando o módulo composicional GEM da CMG. Por fim, a comparação entre a densidade da fase aquosa, calculada pelo GEM utilizando uma correlação linear (vide seções III.1.2 e III.4), e pelas correlações empíricas mais acuradas. Além de um modelo fenomenológico, foi realizada.

IV.2. Modelos Empíricos para o cálculo da densidade da fase aquosa de salmoura (NaCl) e CO₂

Como mencionado na seção III.2, a grande vantagem da utilização de modelos empíricos é o baixo esforço computacional necessário para sua aplicação, além das variáveis de entrada normalmente serem mais simples, quando comparados aos modelos fenomenológicos. Geralmente, modelos empíricos são obtidos a partir de uma regressão

de dados experimentais, possuindo determinadas condições de validade, de acordo com as faixas de temperatura, pressão, e composição em que foram obtidos. Uma limitação destes modelos são as faixas de validade muito estreitas, sendo necessário avaliar a possibilidade de extrapolação destas faixas ou procurar outra correlação que possua faixas de validade mais adequadas.

O NaCl foi selecionado para compor a água conata do reservatório e a água de injeção porque é o principal componente da água do mar, além de ser o sal mais utilizado na avaliação dos métodos empíricos e fenomenológicos da literatura. Nesta seção, as correlações empíricas mais citadas na literatura para o cálculo da densidade da mistura água-sal-CO₂ são apresentadas. Conforme a disponibilidade dos dados de entrada requeridos para aplicação, oito correlações empíricas foram selecionadas para comparação na seção IV.4.

Conforme explicado na seção III.1.2, a mistura de água e CO₂ não é ideal e pode ser simplificada representada pelo conceito de volume molar aparente. Dessa forma, Andersen et al. (1992) propuseram uma correlação para calcular o volume molar aparente da mistura água-NaCl-CO₂. Eles consideraram o volume molar aparente do CO₂ igual ao da água, exceto próximos a temperaturas e pressões críticas. Os resultados encontrados apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais e uma boa precisão (desvio relativo abaixo de 1%).

Adams e Bachu (2002) compararam 7 correlações para o cálculo da densidade da mistura de água-NaCl ou de água conata de composição não especificada, e determinaram que a correlação proposta por Batzle e Wang (1992) é a mais indicada (desvio relativo médio menor que 1%) além de possuir uma faixa de aplicação maior quando comparada às outras correlações. A restrição da equação de Batzle e Wang (1992) é o uso exclusivo com NaCl. Para considerar o CO₂ em solução, Bachu e Adams (2003) apresentaram um fator de correção na correlação de Batzle e Wang (1992) para o cálculo da densidade de H₂O-NaCl, o que tornou a correlação aplicável ao sistema CO₂-H₂O-NaCl. Os resultados obtidos por Bachu e Adams (2003) foram satisfatórios quando comparados aos dados experimentais, com desvio relativo médio de 0,5%.

Lins et al. (2022) realizou uma comparação entre nove correlações empíricas bem estabelecidas na literatura para o cálculo da densidade de salmoura saturada com CO₂.

Foram comparadas as correlações propostas por Li et al. (2011) e Song et al. (2013) para a mistura de água, CO₂ e NaCl, utilizando 339 dados experimentais com incerteza menor que 0,07% (em Song et al. (2013)) e 847 dados experimentais (em Li et al. (2011)). Seus resultados mostram que a correlação de Song et al. (2013) é mais indicada, por apresentar um desvio relativo médio menor (0,34%) do que a de Li et al. (2011), necessitando de uma menor quantidade de parâmetros, mas aplicável para faixas de temperatura e pressão mais estreitas. Além destas correlações, os resultados de Lins et al. (2022) indicam que as correlações propostas por Teng e Yamasaki (1998), Song et al. (2005) e Bando et al. (2004) apresentaram desvios relativos, respectivamente, de 0,25%, 0,50% e 0,75%. A correlação de Teng e Yamasaki (1998) foi mais eficiente em elevada temperatura (148,85°C) e baixa fração molar de CO₂ (zero a 0,01). Já a correlação de Song et al. (2005) apresentou um desempenho mais acurado para baixa temperatura (1,85°C) e fração molar de CO₂ (zero a 0,02), assim como a correlação de Bando et al. (2004) (temperaturas de 1,85°C e 59,85°C, e fração molar de CO₂ de 0,004 a 0,016).

Apesar de algumas correlações serem aceitas para água do mar e/ou água salina de composição não conhecida (Bachu e Adams, 2003; Song et al., 2005; Teng e Yamasaki, 1998) ou indicar o uso da correlação também para CaCl₂ (Bastami et al., 2018; Calabrese et al., 2019)), nesta dissertação, todas as correlações foram testadas apenas para NaCl, haja visto que é o sal que compõe a água conata e a água de injeção. As principais correlações presentes na literatura para o sistema H₂O-CO₂-sal são apresentadas na Tabela IV.1.

Observa-se que não existe um consenso na literatura sobre qual a correlação mais indicada para o cálculo da densidade do sistema CO₂-salmoura, especialmente em elevadas temperaturas, pressões e tipo de sal. Além disso, é necessário ter cautela na escolha da correlação a ser utilizada devido à sua aplicabilidade com respeito ao sal que pode ser utilizado. Neste trabalho, as oito correlações testadas para o cálculo da densidade do sistema CO₂-salmoura (Bachu e Adams (2003), Bando et al. (2004), Calabrese et al. (2019), Li et al. (2011), Song et al. (2005), Song et al. (2013), Teng e Yamasaki (1998), Yan et al. (2011)) estão apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Correlações empíricas mais citadas na literatura para o cálculo da densidade da mistura salmoura-CO₂, testadas apenas com NaCl.

Referência	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)	Molalidade de sal (mol/kgH ₂ O)
Andersen et al. (1992)	297,04 – 588,71	0,1 – 34,47	Até 0,51
Teng e Yamasaki (1998)	278 - 293	6,44 – 29,49	Até 0,60
Bachu e Adams (2003)	293,15 – 623,15	5 - 100	Até 5,48
Bando et al. (2004)	303,15 – 333,15	10 - 10	0 – 1,11
Song et al. (2005)	276,15 – 283,15	4,0 - 12	Até 3,99
Li et al. (2011)	273 - 573	10 ⁻⁴ - 100	1 - 6
Yan et al. (2011)	323,2 – 413,2	5,0 - 40	1 - 5
Song et al. (2013)	333,15 – 393,15	10 - 18	1 - 4
Bastami et al. (2018)	328,15 – 375,15	6,89 – 20,68	4,11 – 10,43
Calabrese et al. (2019)	274,81 – 448,97	1,27 – 100,12	0,77 - 2,5

IV.3. Modelos Fenomenológicos para o cálculo da densidade da fase aquosa de salmoura (NaCl) e CO₂

Como visto na seção III.2, existem diversas formas de calcular a densidade da mistura de H₂O-CO₂ através de diversas EDEs e regras de mistura. Nesta seção, o mesmo tipo de abordagem é empregado para salmoura contendo CO₂. Como a água conata utilizada neste trabalho é composta apenas por NaCl (íons presentes na água conata: Na⁺, Cl⁻), o cálculo da densidade da salmoura com CO₂ é apresentado apenas para este sal.

Na dissolução de um sal em água, são formadas ligações iônicas entre os íons que compõem o sal e a água. Isto leva a uma menor solubilização do CO₂ na mistura, pois as forças intermoleculares das moléculas de CO₂ são do tipo de van der Waals (Teng et al., 1997). Devido à presença das forças iônicas entre os sais e a água, a modelagem da mistura de CO₂-água-sal é mais complexa do que a da mistura de CO₂-água, necessitando a utilização de modelos γ - ϕ ou de uma adaptação dos modelos ϕ - ϕ . Ou seja, para a utilização dos modelos ϕ - ϕ é necessária a incorporação na regra de mistura de um termo que descreva as interações eletrolíticas ou utiliza-se um modelo de G^E combinado a uma EDE (Springer et al., 2012).

Para facilitar o entendimento, os modelos principais de uma revisão da literatura, bem como as faixas de temperatura e pressão utilizadas por cada autor, estão apresentados na Tabela IV.2 e discutidos no texto a seguir.

Tabela IV.2. Características dos principais modelos fenomenológicos de cálculo da densidade de salmoura com CO₂.

Referência	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)	Sal (Molalidade de sal (mol/kgH ₂ O))	Tipo do modelo
Bowers e Helgeson (1983)	273,15 – 873,15	0 - 300	NaCl (---)	RK-BH
Duan et al. (1995)	573,15 – 1273,15	0 - 600	NaCl (0,34 – 0,86)	RK-BH, Anderko-Pitzer
Ji et al. (2005)	298 - 373	Até 20	NaCl (---)	SAFT1
Akinfiyev e Diamond (2010)	251,15 – 373,15	0,1 - 20	NaCl (Qualquer)	Pitzer, Duan
Springer et al. (2012)	273,15 – 573,15	Até 40,53	NaCl (0 – 4,82)	MSE (HKF-HGK-SRK)
Zhao (2014)	273,15 - 523,15	0,02 - 200	NaCl (Até saturação)	PSUCO ₂ : RK, Pitzer

---: não informado.

A modelagem de soluções aquosas de CO₂ com NaCl tem sido amplamente discutida na literatura. Diversos autores estudaram a solubilidade do CO₂ na mistura de água e NaCl ou o comportamento de fases deste sistema: Zuo e Guo (1992) (PT: Patel-Teja); Gu (1998) (EDE PT); Kiepe et al. (2002) (SRK-LIFAC: equação de Soave-Redlich-Kwong associada ao modelo LIFAC); Ji et al. (2005) (SAFT1: equação SAFT com a modificação proposta por Adidharma e Radosz (1998)); Portier e Rochelle (2005) (PR: Peng-Robinson); Yuanhui et al. (2007) (NRTL-HG; NRTL-RK: cálculo do coeficiente de atividade com NRTL e modelo de Hengelson (HG) e equação de Redlich-Kwong (RK) para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor; Pitzer-HG: cálculo do coeficiente de atividade com o modelo de Pitzer e modelo de Hengelson para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor), Yan e Chen (2010) (PC-SAFT-NRTL: equação PC-SAFT associado ao modelo NRTL), Hou et al. (2013b) (PR-NRTL: Peng-Robinson associado ao modelo NRTL). As siglas utilizadas nesta dissertação estão descritas na Lista de Abreviaturas.

Bowers e Helgeson (1983) propuseram uma modificação na EDE RK (RK-BH: equação de Redlich-Kwong com as modificações propostas por Bowers e Helgeson (1983)) para o cálculo da densidade da mistura de CO₂-NaCl-H₂O. Eles afirmam que esta equação apresenta uma boa acurácia e pode ser utilizada com outros sais encontrados

normalmente nos deslocamentos de óleo em reservatórios de petróleo, como KCl, MgCl₂ e CaCl₂. A avaliação com outros sais está fora do escopo desta dissertação.

Duan et al. (1995) estudaram as solubilidades do sal (NaCl) e do CO₂ e propriedades do equilíbrio PVTx do sistema H₂O-CO₂-NaCl através de uma modificação da EDE AP (Anderko-Pitzer), obtendo um desvio relativo para densidade do sistema H₂O-CO₂-NaCl entre 4 e 7%. Eles compararam os resultados obtidos com a EDE modificada de Anderko-Pitzer com os da EDE RK-BH. Segundo os autores, a EDE RK-BH é muito limitada, haja visto que não consegue prever o comportamento de fases de forma acurada e sua extrapolação de dados de densidade não é satisfatória. Ao comparar os resultados obtidos com as duas EDEs, percebe-se que os erros obtidos na comparação com os dados experimentais de fato são cerca de cinco vezes menores ao utilizar a EDE de Anderko-Pitzer modificada por Duan et al. (1995) frente a EDE RK-BH.

Ji et al. (2005) utilizaram a equação SAFT1 (abordagem ϕ - ϕ) para calcular a densidade da mistura de CO₂-H₂O-NaCl. Para pressões abaixo de 10,5 MPa, os resultados não apresentam desvios relativos significativos (abaixo de 1%), sendo menores do que a incerteza dos dados experimentais.

Akinfiyev e Diamond (2010) propuseram um modelo de abordagem γ - ϕ , em que o coeficiente de atividade é baseado no modelo de Pitzer (Pitzer, 1991), enquanto o coeficiente de Setchenow (Kiepe et al, 2002) é utilizado no cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor. Foram obtidos bons resultados de densidade da mistura de H₂O-NaCl-CO₂. Devido às elevadas condições de temperatura e pressão avaliadas por Akinfiyev e Diamond (2010) para validar o modelo proposto, eles utilizaram a equação de Duan et al. (2008) (baseada no modelo de Rogers e Pitzer (1982)) para comparação com seus resultados, pois não encontraram dados experimentais disponíveis na literatura (a elevadas condições de temperatura e pressão) para a densidade da mistura de H₂O-NaCl-CO₂. As duas equações apresentam grandes divergências em pressões elevadas. O modelo de Akinfiyev e Diamond (2010) tem uma elevada acurácia para o cálculo de densidades entre 273,15K e 373,15K, a até 10 MPa. Para temperaturas entre 251,15 e 273,15K e pressões entre 10 e 20 MPa, foram realizados menos testes pelos autores, mas o modelo também é considerado satisfatório nessa faixa de temperatura e pressão.

Springer et al. (2012) desenvolveram um modelo baseado no modelo MSE (*mixed-solvent electrolyte*: modelo eletrólitos misturados com solvente), proposto por Wang et al. (2002). O modelo MSE é baseado na EDE HKF (EDE Helgeson-Kirkham-Flowers) para o cálculo do potencial químico de estado padrão do sal. A EDE HGK (EDE Haar-Gallagher-Kell) é usada para o cálculo do potencial químico de estado padrão da água e a EDE SRK para o cálculo do coeficiente de fugacidade; o coeficiente de atividade é calculado utilizando a equação de Pitzer (1991). A alteração proposta por Springer et al. (2012) se dá através da adição de um termo dependente da pressão em parâmetros de interação binária durante o cálculo do coeficiente de atividade do modelo MSE. Esta alteração permite prever o equilíbrio termodinâmico de soluções aquosas de íons cloreto com CO₂. Para a solução de H₂O-NaCl-CO₂, foi possível observar o efeito *salting-out*, como esperado: o aumento de NaCl na solução diminui a solubilidade do CO₂ em todas as temperaturas analisadas. Os autores afirmam que o modelo proposto por eles é capaz de calcular as propriedades da mistura H₂O-CO₂-cloreto com acurácia.

Algumas das EDEs apresentadas permitem sua utilização com outros sais de cloreto. Isto é interessante para águas conatas que tem mais de um sal de cloreto em sua composição, como MgCl₂, CaCl₂, NaCl e KCl. Porém, a análise da densidade da salmoura com CO₂ de outros sais que não o NaCl não faz parte do escopo desta dissertação.

Ao comparar os modelos fenomenológicos disponíveis na literatura para a mistura de H₂O-CO₂ (apresentado no capítulo III) e H₂O-CO₂-sal, nota-se que há uma maior quantidade e variedade de EDEs e regras de mistura para o primeiro tipo de mistura. Isto acontece pois H₂O-CO₂ é uma mistura mais simples e há uma maior gama de aplicações, o que a torna mais estudada.

A comparação das faixas de temperatura, pressão e concentração de sal entre os modelos empíricos e fenomenológicos mostra que as correlações empíricas apresentam faixas mais estreitas para estas três propriedades. Dessa forma, caso o sistema analisado não esteja dentro das faixas cobertas pelos modelos empíricos, recomenda-se o uso de EDEs por já serem validadas nestas faixas de temperatura, pressão e concentração de sal.

Neste trabalho, a densidade da mistura de água, sal (NaCl) e CO₂ é calculada com o modelo PSUCO₂, proposto por Zhao (2014), e disponível gratuitamente no *website*: http://www.pvtlab.com/gas_brine/psuco2/psuco2_main.php. Este modelo calcula o

equilíbrio de fases do sistema salmoura-CO₂ e é baseado na EDE de Redlich-Kwong (modificada por Spycher e Pruess (2003)) e no modelo do coeficiente de atividade de Pitzer para avaliação do efeito da salinidade na solubilidade do gás na fase aquosa. O modelo PSUCO₂ apresenta uma interface amigável, de fácil acesso e o modelo de cálculo é acurado (desvio médio de 3,9%). É possível selecionar o(s) sal(is) presente(s) na mistura, conforme a necessidade: NaCl, CaCl₂, MgCl₂, KCl e/ou Na₂SO₄. As faixas de temperatura, pressão e concentração de sal aceitas por este modelo são, respectivamente, 273,15 a 523,15 K, 0,02 a 200 MPa e a quantidade limite de sais dissolvidos é a saturação da fase aquosa. Zhao (2014) sugere cautela ao utilizar este modelo em elevadas pressões e temperaturas, pois a convergência não é garantida nessas condições. Zhao (2014) comparou os resultados com outros cinco modelos fenomenológicos: Akinfiev e Diamond (2010), Mao et al. (2013), Spycher e Pruess (2010), Duan et al. (2006) e o *software* comercial OLI Studio 9.0.6 e os resultados comparativos mostram que o modelo PSUCO₂ é satisfatório e acurado frente aos modelos comparados.

IV.4. Avaliação Comparativa de Correlações Empíricas para o Cálculo da Densidade de Salmoura Saturada com CO₂

Inicialmente, oito correlações para o cálculo da densidade da salmoura de NaCl e CO₂ são avaliadas e, em seguida, a mais acurada é selecionada para comparação com os resultados obtidos no GEM (discutidos detalhadamente nesta seção) e com o modelo fenomenológico PSUCO₂ (apresentado na seção IV.3). A avaliação das oito correlações foi realizada com dados experimentais da literatura e as correlações analisadas foram: Bachu e Adams (2003), Bando et al. (2004), Calabrese et al. (2019), Li et al. (2011), Song et al. (2005), Song et al. (2013), Teng e Yamasaki (1998), Yan et al. (2011). As faixas de temperatura, pressão, concentração de sal e concentração de CO₂ em que as correlações são válidas, conforme seus autores, estão apresentadas na Tabela IV.3.

A avaliação comparativa dos modelos fenomenológicos não foi realizada nesta dissertação porque o modelo PSUCO₂ selecionado já foi previamente comparado com outros cinco modelos fenomenológicos, incluindo um *software* comercial (OLI Studio 9.0.6), conforme descrição na seção anterior. Como resultado, Zhao (2014) mostrou que, entre os seis modelos fenomenológicos comparados por ele, o modelo PSUCO₂ apresenta os menores desvios médios, sendo o mais acurado e indicado para uso.

Tabela IV.3. Correlações empíricas utilizadas nesta dissertação para o cálculo da densidade da mistura de água, NaCl e CO₂ e suas faixas de aplicação. NaCl foi o único sal testado nesta dissertação.

Referência	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Molalidade do sal (mol/kgH ₂ O)	Fração molar de CO ₂
Teng e Yamasaki (1998)	278 - 293	6,44 – 29,49	Até 0,60	0 - saturação
Bachu e Adams (2003)	293,15 – 623,15	5 - 100	Até 5,48	0 - saturação
Bando et al. (2004)	303,15 – 333,15	10 – 20	0 - 0,5	0 - saturação
Li et al. (2011)	273 - 573	10 ⁻⁴ - 100	1 - 6	0 - saturação
Yan et al. (2011)	323,2 – 413,2	5,0 - 40	1 - 5	0,0034 - 0,0257
Song et al. (2005)	276,15 – 283,15	4,0 - 12	Até 3,99	0 – 0,0343
Song et al. (2013)	333,15 – 393,15	10 - 18	1 - 4	0 - 0,0125
Calabrese et al. (2019)	274,81 – 448,97	1,27 – 100,12	0,77 - 2,5	0 - 0,0159

IV.4.1. Metodologia

A seleção destas correlações foi feita com base na literatura, que indicou as mais utilizadas. A validação das correlações apresentadas na Tabela IV.3 foi realizada com dados experimentais disponíveis na literatura, porém a quantidade de dados utilizados em cada correlação foi distinta para cada uma delas devido aos dados necessários para a implementação de cada correlação. Dessa forma, a Tabela IV.4 apresenta a relação entre a quantidade de dados experimentais utilizados na validação, sua respectiva referência e faixas de temperatura e pressão, além do detalhamento das fontes de dados experimentais.

Para as correlações empíricas do cálculo da densidade da salmoura de NaCl com CO₂ dissolvido que não determinaram uma correlação específica para o cálculo da densidade da salmoura livre de CO₂, foi necessário utilizar uma correlação empírica para o cálculo da densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido). A correlação empírica proposta por Batzle e Wang (1992) foi utilizada para o cálculo da densidade da salmoura de NaCl e é apresentada na Eq. IV.1.

$$\rho_b = 478 + 7,4162S + 0,00052158\rho_w^2 \quad (\text{Eq. IV.1})$$

onde ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (kg/m³); S é a fração mássica de NaCl (ppm/10⁶); ρ_w é a densidade da água pura (kg/m³).

Já a densidade da água pura foi calculada com a correlação de Batzle e Wang (1992), conforme identificado na Eq. III.14.

Tabela IV.4. Quantidade de dados experimentais, e suas referências, utilizados nas correlações para salmoura de NaCl e CO₂.

Correlação	Quantidade de dados utilizados	Faixas de temperatura (K) e pressão (MPa) experimentais testadas	Referência
Teng e Yamasaki (1998)	91	T: 275,12 - 422,98 P: 15,16 - 99,79	McBride-Wright et al. (2014): 91
Bachu e Adams (2003)	267	T: 275,15 - 422,93 P: 15,16 - 99,79	Li et al. (2011): 37 McBride-Wright et al. (2014): 133 Zhang et al. (2011): 97
Bando et al. (2004)	507	T: 274,81 - 473,14 P: 9,945 - 100,12	Calabrese et al. (2019): 207 Song et al. (2013): 300
Li et al. (2011)	846	T: 274,81 - 473,14 P: 1,29 - 100,12	Calabrese et al. (2019): 207 McBride-Wright et al. (2014): 303 Song et al. (2013): 300 Yan et al. (2011): 36
Yan et al. (2001)	507	T: 274,81 - 473,14 P: 9,945 - 100,12	Calabrese et al. (2019): 207 Song et al. (2013): 300
Song et al. (2005)	91	T: 275,12 - 422,98 P: 15,16 - 99,79	McBride-Wright et al. (2014): 91
Song et al. (2013)	339	T: 274,82 - 448,98 P: 1,29 - 100,12	McBride-Wright et al. (2014): 303 Yan et al. (2011): 36
Calabrese et al. (2019)	300	T: 332,26 - 473,14 P: 9,945 - 18,014	Song et al. (2013): 300

A correlação proposta por Teng e Yamasaki (1998) é apresentada na Eq. IV.2. Salienta-se que a descrição de todas as variáveis é apresentada na Lista de Símbolos.

$$\rho_s = \rho_b - 42,2x_{CO_2} + 33200x_{CO_2}^2 \quad (\text{Eq. IV.2})$$

onde ρ_s é a densidade da salmoura de NaCl e CO₂ (kg/m³); ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (kg/m³); x_{CO_2} é a fração molar do CO₂.

A correlação proposta por Bachu e Adams (2003) necessita do cálculo prévio da densidade da água pura. Como visto no capítulo III, a correlação empírica mais acurada

para esta propriedade é a proposta por Batzle e Wang (1992), vista na Eq. III.14. A correlação para o cálculo da densidade da salmoura com CO₂, proposta por Bachu e Adams, é apresentada nas Eqs. IV.3 a IV.6.

$$\rho_b = \rho_w + S\{0,668 + 0,44S + 1 \cdot 10^{-6}[300P - 2400PS + T(80 - 3T - 3300S - 13P + 47PS)]\} \quad (\text{Eq. IV.3})$$

$$V_{CO_2} = 37,51 - 9,585 \cdot 10^{-2}T + 8,74 \cdot 10^{-4}T^2 - 5,044 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (\text{Eq. IV.4})$$

$$V_b = \frac{V_{CO_2}\rho_w}{\rho_b} \quad (\text{Eq. IV.5})$$

$$\rho_s = \frac{\rho_b}{1 - w_{CO_2} \left(1 - \rho_b \frac{V_b}{M_{CO_2}}\right)} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

onde ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (g/cm³); ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³); S é a fração mássica de NaCl (ppm/10⁶); P é a pressão do sistema (MPa); T é a temperatura do sistema (°C); V_{CO_2} é o volume molar aparente do CO₂ na mistura de H₂O-CO₂ (cm³/mol); V_b é o volume molar aparente do CO₂ na mistura de H₂O-NaCl-CO₂ (cm³/mol); ρ_s é a densidade da mistura de H₂O-NaCl-CO₂ (g/cm³); w_{CO_2} é a fração mássica do CO₂; M_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44,01 g/mol).

Bando et al. (2004) sugeriram o uso da Eq. IV.7, enquanto Song et al. (2005) sugerem o uso da Eq. IV.8 para o cálculo da densidade da salmoura com CO₂:

$$\rho_s = \rho_b + 196x_{CO_2} + 15400x_{CO_2}^2 \quad (\text{Eq. IV.7})$$

$$\rho_s = \rho_b + 0,273w_{CO_2} \quad (\text{Eq. IV.8})$$

onde ρ_s é a densidade da salmoura de NaCl e CO₂ (kg/m³); ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (kg/m³); x_{CO_2} é a fração molar do CO₂; w_{CO_2} é a fração mássica do CO₂.

A correlação apresentada por Li et al. (2011) é apresentada na Eq. IV.9 e o parâmetro K é calculado através da Eq. IV.10. Assim como a correlação de Bachu e Adams (2003), a correlação de Li et al. (2011) também requer a densidade da água pura

como dado de entrada. Então, a correlação de Batzle e Wang (1992) foi utilizada para o cálculo desta propriedade, conforme resultados do capítulo III (Eq. III.14).

$$\rho_s = \frac{1000 + 58,4428m_{NaCl} + 44,0098m_{CO_2}}{\frac{1000 + 58,4428m_{NaCl}}{\rho_b} + \frac{18,0153(1 + K)m_{CO_2}}{\rho_w}} \quad (\text{Eq. IV.9})$$

$$K = 0,0003838402T^2 - 0,5595385T + 304,29268 - \frac{72044,305}{T} + \frac{6300338,8}{T^2} + P \left(-0,57709332 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,00082764653T - 0,43813556 + \frac{101,44907}{T} - \frac{8677,7045}{T^2} \right) \quad (\text{Eq. IV.10})$$

onde ρ_s é a densidade da salmoura de NaCl e CO₂ (g/cm³); m_{NaCl} é a molalidade do NaCl na mistura (mol/kg); m_{CO_2} é a molalidade do CO₂ na mistura (mol/kg); ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (g/cm³); ρ_w é a densidade da água pura (g/cm³); T é a temperatura do sistema (K); P é a pressão do sistema (bar).

A correlação proposta por Yan et al. (2011) utiliza o volume molar aparente do CO₂ (é a mesma utilizada por Bachu e Adams (2003), conforme a Eq. IV.4), para calcular a densidade aparente do gás na solução (Eq. IV.11) e a densidade da mistura de salmoura e CO₂ (Eq. IV.12).

$$\rho_{CO_2}^o = \frac{44,01}{V_{CO_2}} \quad (\text{Eq. IV.11})$$

$$\rho_s = \left[1 + w_{CO_2} \left(\frac{\rho_b}{\rho_{CO_2}^o} - 1 \right) \right]^{-1} \rho_b \quad (\text{Eq. IV.12})$$

onde $\rho_{CO_2}^o$ é a densidade aparente do gás em solução (g/cm³); V_{CO_2} é o volume molar aparente do CO₂ na mistura de H₂O-CO₂, calculado com a Eq. IV.4 (cm³/mol); ρ_s é a densidade da salmoura de NaCl e CO₂ (g/cm³); w_{CO_2} é a fração mássica do CO₂; ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (g/cm³).

Song et al. (2013) sugerem o uso da correlação apresentada na Eq. IV.13 para o cálculo da densidade da salmoura com CO₂.

$$\begin{aligned} \rho_S = & (0,8868 + 4,612 \cdot 10^{-4}P + 5,0708 \cdot 10^{-3}m_{NaCl} + 0,14891m_{NaCl}^{1/3} + 1,1711 \\ & \cdot 10^{-2}w_{CO_2}^{1/2} - 7,4335 \cdot 10^{-3}w_{CO_2}^{1/3}) + (1,5789 \cdot 10^{-3} - 1,9575 \cdot 10^{-6}P \\ & + 3,3686 \cdot 10^{-4}m_{NaCl} - 2,0919 \cdot 10^{-3}m_{NaCl}^{1/3} - 5,3 \cdot 10^{-5}w_{CO_2}^{1/2} \\ & + 1,8936 \cdot 10^{-5}w_{CO_2}^{1/3})T + (-1,1438 \cdot 10^{-5} + 1,3304 \cdot 10^{-8}P \\ & - 1,5925 \cdot 10^{-6}m_{NaCl} + 1,0504 \cdot 10^{-5}m_{NaCl}^{1/3} - 1,1061 \cdot 10^{-7}w_{CO_2}^{1/2} \\ & + 1,5172 \cdot 10^{-7}w_{CO_2}^{1/3})T^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq. IV.13})$$

onde ρ_S é a densidade da salmoura de NaCl e CO₂ (g/cm³); P é a pressão do sistema (MPa); w_{CO_2} é a fração mássica do CO₂; m_{NaCl} é a molalidade do NaCl na mistura (mol/kg); T é a temperatura do sistema (°C).

A correlação mais atual analisada neste trabalho foi a de Calabrese et al. (2019). Estes autores modificaram a correlação de McBride-Wright et al. (2014), apresentada no capítulo III para a mistura de água e CO₂, tornando-a adequada para o sistema de salmoura com CO₂. Calabrese et al. (2019) utilizam a mesma equação do volume parcial molar do CO₂ utilizado por McBride-Wright et al. (2014), a Eq. III.24, além das Eqs. IV.14 a IV.16

$$M_b = \frac{M_w(1 + m_{NaCl}M_{NaCl})}{1 + m_{NaCl}M_w} \quad (\text{Eq. IV.14})$$

$$V_b = \frac{M_{NaCl}}{\rho_b} \quad (\text{Eq. IV.15})$$

$$\rho_S = \frac{x_{CO_2}M_{CO_2} + (1 - x_{CO_2})M_{NaCl}}{x_{CO_2}V_{CO_2} + (1 - x_{CO_2})V_b} \quad (\text{Eq. IV.16})$$

onde M_b é a massa molar da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (g/mol); M_w é a massa molar da água (18,01 g/mol); m_{NaCl} é a molalidade do NaCl na mistura (mol/kg); M_{NaCl} é a massa molar do NaCl (58,44 g/mol); V_b é o volume molar do CO₂ na salmoura (cm³/mol); ρ_b é a densidade da salmoura de NaCl (sem CO₂ dissolvido) (g/cm³); ρ_S é a densidade da salmoura de NaCl e CO₂ (g/cm³); x_{CO_2} é a fração molar de CO₂; M_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44,01 g/mol); V_{CO_2} é o volume molar aparente do CO₂ na mistura de H₂O-CO₂ (cm³/mol).

A validação das oito correlações citadas foi realizada com os dados experimentais, conforme a Tabela IV.4, e os resultados calculados com as correlações foram comparados

com os dados experimentais da densidade da salmoura com CO₂. Os desvios foram calculados com a Eq. III.17. Entre as oito correlações para o cálculo da densidade da mistura de H₂O-NaCl-CO₂ analisadas, a mais acurada foi selecionada após comparação com dados experimentais da literatura. Em uma etapa posterior, esta correlação é comparada com os resultados obtidos no simulador composicional da CMG (GEM), apresentados a seguir, na seção IV.5.

O simulador composicional GEM considera a fase aquosa composta pela água conata, CO₂ solubilizado na água e água injetada no reservatório. Os cálculos são realizados nas condições de temperatura e pressão do reservatório. Conforme explicitado no capítulo III, o simulador composicional da CMG (GEM) utiliza equação de estado para o cálculo das densidades das fases óleo e gás. Entretanto, para o cálculo da densidade da fase aquosa, uma correlação linear em função da pressão e da compressibilidade isotérmica da água é utilizada, conforme Eqs. IV.17 a IV.21.

$$\rho_w = \rho_{ref} \left(1 + C_w(P - P_{ref}) \right) \quad (\text{Eq. IV.17})$$

$$V_w = \frac{x_w}{\rho_w} \quad (\text{Eq. IV.18})$$

$$V_S = V_w + x_{NaCl}V_{NaCl} + x_{CO_2}V_{CO_2} \quad (\text{Eq. IV.19})$$

$$M_S = x_wM_w + x_{NaCl}M_{NaCl} + x_{CO_2}M_{CO_2} \quad (\text{Eq. IV.20})$$

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_S} \quad (\text{Eq. IV.21})$$

onde ρ_w é a densidade da água pura (kg/m³); ρ_{ref} é a densidade de referência da água em 15°C e 14,7 psi (1571,1 gmol/ft³); C_w é a compressibilidade isotérmica da água ($3,3 \cdot 10^{-6} \text{psi}^{-1}$); P é a pressão (psi); P_{ref} é a pressão de referência (14,7 psi); V_w é o volume parcial molar da água; x_w é a fração molar da água na fase aquosa; V_S é o volume molar da fase aquosa; x_{NaCl} é a fração molar do NaCl na fase aquosa; V_{NaCl} é o volume molar do NaCl na fase aquosa; x_{CO_2} é a fração molar de CO₂ na fase aquosa; V_{CO_2} é o volume molar do CO₂ na fase aquosa; M_S é a massa molar da fase aquosa; M_w é a massa molar da água (18,01 g/gmol); M_{NaCl} é a massa molar do NaCl (58,44 g/gmol); M_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44,01 g/gmol); ρ_S é a densidade da fase aquosa (kg/m³).

Outra comparação foi realizada entre o simulador composicional da CMG (GEM) e o modelo fenomenológico PSUCO₂, descrito na seção IV.3, através da inserção dos dados de entrada necessários para o uso do PSUCO₂: temperatura, pressão e composição da salmoura. Estes dados foram obtidos no GEM, em cada ano de simulação, e inseridos manualmente no *software* do modelo PSUCO₂. Neste caso, a comparação com dados experimentais foi inviável pois não foram encontrados dados da densidade da mistura de água, CO₂ e NaCl nas condições de temperatura e pressão do reservatório.

Em seguida, a análise dos resultados obtidos no simulador composicional GEM, com o modelo fenomenológico PSUCO₂ e com o uso da correlação empírica de maior acurácia foi realizada comparando-se a diferença entre as densidades da salmoura com CO₂, pois, nas condições de temperatura e pressão simuladas no reservatório, não havia dados experimentais disponíveis para uma comparação mais acurada, ou seja, com relação ao desvio experimental.

IV.4.2. Resultados e Discussão

Comparando as faixas de temperatura e pressão das Tabelas IV.3 e IV.4, percebe-se que a maior parte das correlações foram testadas para temperatura e pressão fora das faixas recomendadas pelos autores, sendo uma extrapolação destas correlações. Isto aconteceu devido à dificuldade de encontrar os dados experimentais necessários para a utilização das correlações analisadas dentro das faixas recomendadas.

Dessa forma, as correlações de Bachu e Adams (2003) e Calabrese et al. (2019) estão dentro dos limites de pressão recomendados pelos autores enquanto Bando et al. (2004), Yan et al. (2011), Song et al. (2005) e Song et al. (2013) foram testadas em pressões fora dos limites superior e inferior indicados pelos respectivos autores. As correlações propostas por Teng e Yamazaki (1998) e Li et al. (2011) foram testadas em pressões acima do limite superior indicado.

Com relação aos limites de temperatura, apenas a correlação de Li et al. (2011) foi testada em temperaturas dentro da faixa recomendada, pois a faixa de aceitação é mais extensa quando comparada a das outras correlações. As correlações de Bando et al. (2004), Yan et al. (2011), Teng e Yamazaki (1998), Song et al. (2005) e Song et al. (2013) foram testadas em temperaturas fora dos limites superior e inferior de temperatura

indicados por seus autores. Já a correlação de Bachu e Adams (2003) foi testada fora do limite inferior de temperatura enquanto a correlação de Calabrese et al. (2019) foi testada fora do limite superior de temperatura.

É necessário ter cautela na extrapolação das correlações pois não se pode afirmar que uma faixa de dados se comportará da mesma forma que outra faixa analisada previamente, ou seja, a correlação pode não ser confiável fora da sua faixa de aplicação. Portanto, a análise das faixas de validade das correlações e os dados experimentais utilizados no estudo destas correlações é importante porque pode ser que determinadas correlações sejam válidas em uma faixa de temperatura e/ou pressão maior do que os autores analisaram.

Na Tabela IV.5 é possível verificar os desvios entre a densidade da salmoura e CO₂ calculados com cada correlação e o valor experimental. Pode-se observar que os maiores desvios máximo e médio foram apresentados pela correlação proposta por Li et al. (2011), 7,15% e 1,43%, respectivamente. Já os menores desvios máximo e médio foram obtidos com a correlação de Teng e Yamasaki (1998): 0,33% e 0,07%, respectivamente. Com as outras correlações, os desvios obtidos foram satisfatórios, pois o desvio médio é menor que 1%. Então, a escolha da correlação mais adequada depende da faixa de pressão e temperatura de validade da correlação e dos dados de entrada necessários para utilização de cada correlação.

Neste trabalho, a correlação de Teng e Yamasaki (1998) foi utilizada na comparação com os resultados obtidos no simulador composicional da CMG (GEM) para a densidade da salmoura com CO₂. Como os dados calculados pelo GEM estavam fora das faixas de temperatura e pressão de validade da correlação de Teng e Yamasaki (1998), a correlação de Calabrese et al. (2019) também foi selecionada para avaliar a influência destas faixas no uso das correlações. Dessa forma, duas correlações empíricas foram utilizadas na comparação com o simulador composicional da CMG (GEM): Teng e Yamasaki (1998) e Calabrese et al. (2019).

Tabela IV.5. Desvios máximo, médio e mínimo para as correlações do cálculo da densidade da salmoura com CO₂.

Correlação	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)	Desvio mínimo (%)
Teng e Yamasaki (1998)	0,33	0,07	0,00
Yan et al. (2001)	0,71	0,12	0,00
Bachu e Adams (2003)	2,45	0,41	0,00
Bando et al. (2004)	0,73	0,14	0,00
Song et al. (2005)	0,44	0,21	0,00
Li et al. (2011)	7,15	1,43	0,00
Song et al. (2013)	1,21	0,34	0,00
Calabrese et al. (2019)	0,69	0,18	0,00

Outro ponto avaliado para as correlações do cálculo da densidade do sistema H₂O-NaCl-CO₂ é a quantidade de parâmetros e a quantidade de casas decimais destes parâmetros. As correlações que utilizam muitos parâmetros e/ou muitas casas decimais nos parâmetros são: Bachu e Adams (2003), Li et al. (2011) e Song et al. (2013), sendo que a correlação de Li et al. (2011) atinge até 11 casas decimais. Já as correlações de Teng e Yamasaki (1998), Bando et al. (2004), Song et al. (2005), Yan et al. (2011) e Calabrese et al. (2019) utilizam poucos parâmetros e seus parâmetros apresentam poucas casas decimais. As correlações mais acuradas são as que utilizam uma menor quantidade de parâmetros. Ou seja, de forma análoga ao visto no capítulo III, uma maior quantidade de parâmetros e/ou maior quantidade de casas decimais não significam, necessariamente, uma maior acurácia. Por vezes, uma correlação mais simples é capaz de descrever bem o comportamento dos dados.

As Figuras IV.1 (a) e (b) mostram a dispersão dos desvios de densidade da salmoura com CO₂ em função da pressão e temperatura, respectivamente. Nota-se que o melhor ajuste de dados foi obtido com a correlação de Teng e Yamasaki (1998), corroborando o que foi observado na Tabela IV.5. Os maiores desvios foram obtidos com as correlações de Li et al. (2011), Bachu e Adams (2003) e Song et al. (2013), pois apresentam uma maior dispersão dos desvios, tanto para a faixa de pressão quanto para de temperatura. As correlações de Bando et al. (2004), Yan et al. (2011), Calabrese et al. (2019) e Li et al. (2011) apresentam uma concentração de desvios na faixa de pressão entre 10 e 20 MPa, o que pode indicar erros sistemáticos experimentais nos dados experimentais de Song et al. (2013) (referência comum utilizada na validação destas

correlações), haja visto que estas correlações são válidas entre 10 e 20 MPa, conforme seus respectivos autores.

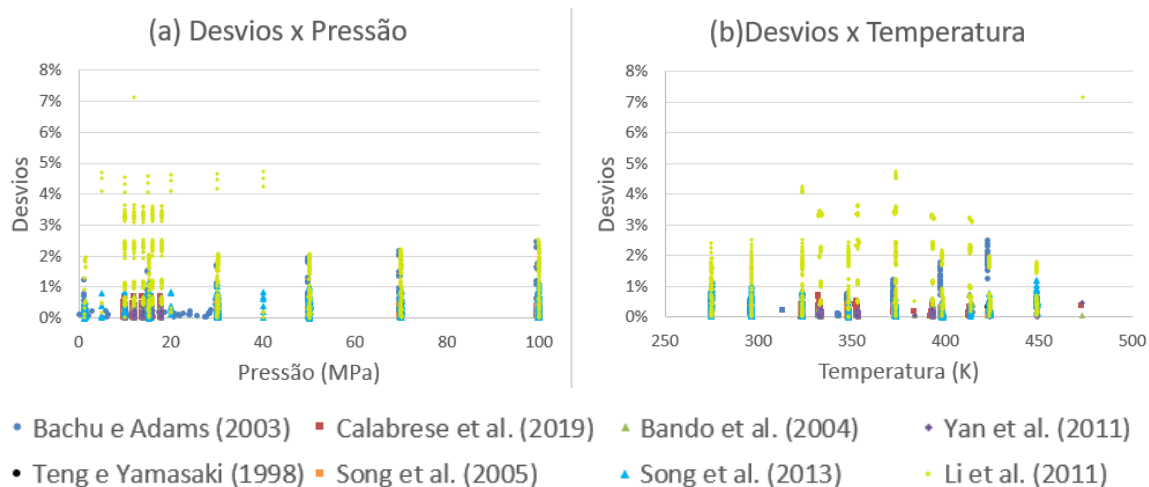


Figura IV.1. Desvios entre as correlações para o cálculo da densidade da mistura de H₂O-NaCl-CO₂ e os dados experimentais em função da (a) pressão (MPa), (b) temperatura (K).

IV.5. Monitoramento do Deslocamento do Óleo devido à Injeção Alternada de Água de Baixa e Alta Salinidade e CO₂ (CO₂LSWAG e CO₂HSWAG) ao longo do tempo e em posição fixa

Conforme abordado no capítulo II, duas das injeções mais utilizadas atualmente são as injeções alternadas de CO₂ e água de alta salinidade (CO₂HSWAG) e baixa salinidade (CO₂LSWAG). Normalmente, o uso da água de alta salinidade ocorre em plataformas *offshore* devido à grande disponibilidade da água do mar (alta salinidade), que não requer tratamento prévio de dessalinização para o seu uso. Já o uso da água de baixa salinidade está associado à alteração da molhabilidade da rocha para molhável a água, o que aumenta o fator de recuperação de óleo, tornando a recuperação de petróleo viável economicamente (atrelado ao valor do barril de petróleo) mesmo com a necessidade de dessalinizar a água do mar (para o caso de plataformas *offshore*). Dessa forma, a análise destes métodos de recuperação de petróleo é importante para avaliar qual injeção é mais adequada (maior fator de recuperação) e quais os impactos nas propriedades físicas das fases presentes no reservatório (água, óleo e gás), tal como a densidade destas fases.

Um novo cenário de simulação foi utilizado neste capítulo (óleo, reservatório e

características de simulação distintos do capítulo III). Isto aconteceu porque, ao utilizar sal na água conata e nas injeções, os resultados não foram satisfatórios devido a malha de simulação do capítulo III ser menor porque a rodada de simulação terminou muito rapidamente. Por este motivo, neste capítulo, o óleo utilizado foi obtido na literatura, em Killough e Kossack (1987), e sua composição é apresentada na Tabela IV.6. Já as propriedades do reservatório carbonático foram obtidas em Carvalhal et al. (2019), sendo apresentadas, na Tabela IV.7. A malha 21 x 21 x 8 utilizada está apresentada na Figura IV.2, o bloco selecionado para análise dos resultados foi o {11,11,4} devido a sua posição central na malha de simulação. O tempo total de simulação corresponde a 5 anos.

Tabela IV.6. Composição e propriedades do óleo. Pressão de bolha 15857,95 kPa. A densidade dos fluidos foi calculada com a equação de estado PR, durante a simulação.

Componente	Fração molar	Pressão crítica (kPa)	Temperatura crítica (°C)	Massa molar	Fator acêntrico
C ₁	0,5	4604,32	-82,59	16,04	0,0130
C ₃	0,03	4249,24	96,68	44,10	0,1524
C ₆	0,07	3012,32	234,29	86,18	0,3007
C ₁₀	0,2	2096,01	344,52	142,29	0,4885
C ₁₅	0,15	1378,95	432,41	206,00	0,6500
C ₂₀	0,05	1116,95	493,52	282,00	0,8500
CO ₂	0	---	---	---	---

---: não há CO₂ presente na composição original do óleo.

Tabela IV.7. Características do reservatório.

Propriedade	Valor
Número de blocos i, j, k	21 x 21 x 8
Dimensão dos blocos i, j, k (m)	7,62 x 7,62 x 7,62
Profundidade (m)	1371,60
Contato água-óleo (m)	1424,94
Permeabilidade horizontal (mD)	200
Permeabilidade vertical (mD)	20
Porosidade	0,20
Saturação da água conata	0,46
Saturação inicial de óleo	0,54
Pressão inicial (kPa)	55158,07
Temperatura do reservatório (°C)	71,11
Salinidade (composição apenas NaCl)	
Água conata (ppm)	136493
Água de baixa salinidade (ppm)	5000
Água de alta salinidade (ppm)	50000

As restrições dos poços injetor e produtor estão descritas na Tabela IV.8: no injetor, a restrição foi a vazão de entrada de fluido (água ou gás) fixa e no produtor foi a

pressão mínima de fundo do poço. Conforme a Tabela IV.7, para todas as simulações, a salinidade e composição inicial da água conata foi a mesma: 136493 ppm e composta por apenas NaCl. Para a água de injeção, apenas o NaCl foi selecionado por ser o sal presente na água conata (mais informações sobre a escolha do sal são dadas posteriormente). Entretanto, a salinidade da água de injeção foi variável conforme a injeção: para água, considerou-se que não existiam sais dissolvidos (apenas água); a água de baixa salinidade tem concentração de 5000 ppm de sais enquanto a de alta salinidade apresenta uma concentração de 50000 ppm (10 vezes a da água de baixa salinidade). A única reação considerada foi a de dissociação do NaCl, pois esta dissertação considera apenas os efeitos físicos entre a rocha e o óleo, ou seja, a geoquímica é desconsiderada (mais informações a seguir). A solubilidade do CO₂ na fase aquosa foi considerada.

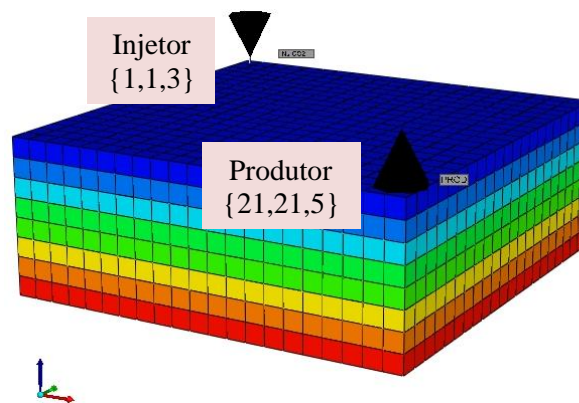


Figura IV.2. Reservatório utilizado.

Tabela IV.8. Restrições dos poços, mesmas condições para as injeções de CO₂ e de H₂O (qualquer salinidade). Parâmetros da WAG foram utilizados para as injeções pertinentes.

Propriedade	Valor
Razão volumétrica WAG	1:1
Período de simulação (anos)	5
Ciclo WAG (anos)	1
1 Injetor	
Localização	{1,1,3}
Vazão de entrada (m ³ /dia)	159
1 Produtor	
Localização	{21,21,5}
Pressão mínima (kPa)	6894,76

A escolha do sal foi realizada através de uma análise da literatura (AlQuraishi et al., 2019; Dang et al., 2014; Kulkarni e Rao, 2005; Skrettingland et al., 2010), pois a maior parte dos trabalhos considera apenas NaCl. Este sal é o mais representativo nas

injeções, na água do mar (muitas vezes usada como fluido de injeção) e na água conata e, por este motivo, foi selecionado nesta dissertação.

Como na literatura normalmente consideram-se os efeitos geoquímicos, nesta dissertação, estes efeitos foram desconsiderados, para avaliar a influência dos efeitos físicos nas propriedades das fases presentes no reservatório. Ou seja, para as injeções analisadas, foi ignorada a troca iônica entre o sal (NaCl) e a rocha, sendo possível estudar a alteração das propriedades físicas com maior detalhe. Outro ponto importante é que, principalmente nas injeções de água de baixa salinidade, a geoquímica tem um papel significativo no aumento da recuperação de petróleo. Porém, nesta dissertação, deseja-se também avaliar o desempenho das injeções de água de baixa salinidade analisadas (LSW e CO₂LSWAG) quando os efeitos geoquímicos são negligenciados. Esta consideração é feita sabendo que em aplicações em campo (reais) a geoquímica é considerada pois as interações entre os fluidos e a rocha ocorrem.

Nesta seção (IV.5), o fator de recuperação, a densidade e a viscosidade das fases presentes no reservatório são monitoradas em função do tempo para as injeções de H₂O, LSW, HSW, CO₂, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG. Na seção seguinte (IV.6), os resultados em função da pressão são apresentados para as mesmas injeções analisadas nesta seção. A salinidade da água de alta salinidade utilizada é dez vezes maior do que a salinidade da água de baixa salinidade (50000 e 5000 ppm, respectivamente), ambas as salmouras são compostas apenas por NaCl, conforme explicado previamente.

IV.5.1. Comparação entre Injeção de H₂O, LSW e HSW em um reservatório

Os resultados para o fator de recuperação do óleo para todas as injeções analisadas estão apresentados na Figura IV.3 e na Tabela IV.9. Salienta-se que os menores fatores de recuperação foram alcançados para as injeções de HSW, LSW e H₂O (as três estão sobrepostas), seguido pela injeção de CO₂ e as injeções alternadas (CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG, nesta ordem), conforme discutido mais detalhadamente a seguir.

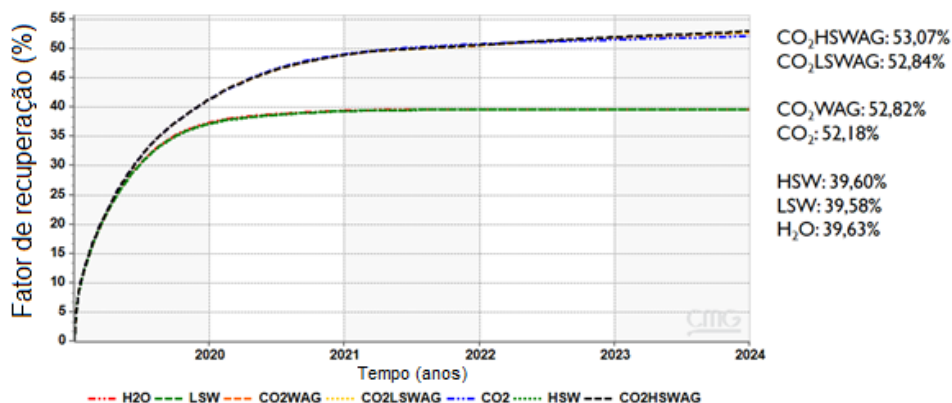


Figura IV.3. Comparação entre os fatores de recuperação obtidos para todas as injeções analisadas.

Tabela IV.9. Resultados finais para o fator de recuperação para todas as injeções analisadas.

Injeção	Fator de recuperação final (%)
H ₂ O	39,63
LSW	39,58
HSW	39,60
CO ₂	52,18
CO ₂ WAG	52,82
CO ₂ LSWAG	52,84
CO ₂ HSWAG	53,07

Nesta seção, são comparados os resultados obtidos em função do tempo para as simulações de três injeções de água com diferentes salinidades: H₂O, LSW e HSW. A Figura IV.4 apresenta o fator de recuperação para as injeções de H₂O, LSW e HSW. Como a saturação de água no reservatório é elevada (0,46) e os efeitos geoquímicos não foram considerados, as curvas do fator de recuperação estão sobrepostas em aproximadamente 39% (as diferenças estão nas casas decimais) na Figura IV.4. Isto acontece devido principalmente à desconsideração dos efeitos geoquímicos, haja visto que as interações químicas entre a rocha e os íons dissolvidos na água (conata e injetada) não são consideradas; ou seja, para que os efeitos da LSW sejam observados no fator de recuperação, deve-se considerar a geoquímica. Outro ponto relevante é a salinidade da água injetada, que pode não ter sido suficiente para impactar o fator de recuperação. Ao observar os resultados com maior detalhe, percebe-se que a injeção de água (H₂O) foi 0,03% maior do que a injeção HSW, indicando que os resultados são equivalentes para estas três injeções.

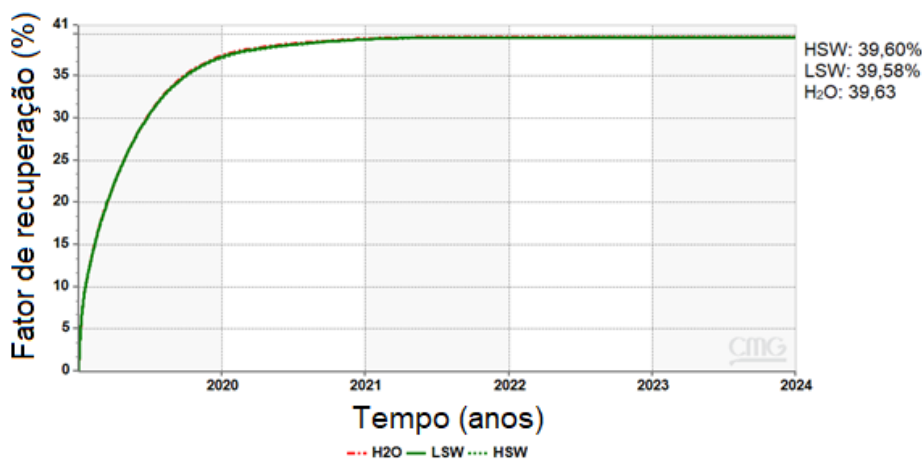


Figura IV.4. Fator de recuperação para as injeções de H₂O, LSW e HSW.

AlQuraishi et al. (2019) realizaram experimentos em dois testemunhos de arenito diferentes e compararam o fator de recuperação obtido com HSW (64,20% no primeiro e 48,76% no segundo testemunho) e LSW (53,42% no primeiro testemunho e 47,3% no segundo). Dessa forma, a HSW apresentou uma recuperação maior em ambos os casos. Isto foi devido a uma baixa quantidade de minerais de argila na rocha, o que diminui os efeitos favoráveis a recuperação durante a LSW. Como a salinidade da água de alta salinidade é mais próxima da salinidade da água conata, a troca iônica com a rocha é menos favorecida neste tipo de injeção. Conseqüentemente, a alteração da molhabilidade da rocha para mais molhável à água é menos favorecida.

Dang et al. (2016) também realizaram experimentos comparativos entre LSW e HSW e seus resultados e justificativas foram análogos aos obtidos por AlQuraishi et al. (2019). Nesta dissertação, os resultados comparativos entre as injeções de LSW e HSW apresentaram um maior fator de recuperação de óleo para a injeção de HSW, resultados condizentes ao observado por AlQuraishi et al. (2019) e Dang et al. (2016). Ademais, a água conata utilizada neste trabalho é mais salina do que as águas de alta e de baixa salinidade utilizadas nas injeções (água conata é 2,7 vezes mais salina do que a água de alta salinidade e 27,3 vezes mais do que a água de baixa salinidade). Dessa forma, há uma menor troca iônica entre a água conata e a água injetada durante a injeção HSW.

O estudo da viscosidade ao longo do escoamento é importante porque é possível monitorar o deslocamento através desta propriedade, haja visto que a razão de mobilidade deve ser sempre inferior a 1 (para que o óleo saia, sua mobilidade sempre deve ser maior do que a do fluido injetado) (Afzali et al., 2018; Muggeridge et al., 2014). Já o

acompanhamento da densidade das fases é necessário, pois esta propriedade influencia na segregação por gravidade (Kokal e Al-Kaabi, 2010; Massarweh e Abushaikha, 2021). Além disso, quanto menor a diferença entre as densidades das fases, menor a tensão interfacial e, portanto, maior a recuperação (Kulkarni e Rao, 2005).

Na Figura IV.5 (a), tem-se as densidades, salinidade da água e a pressão no bloco analisado ($\{11,11,4\}$) e na Figura IV.5 (b) estão as viscosidades das fases para as injeções de H₂O, LSW e HSW. O impacto de uma maior salinidade da água é visível na densidade e viscosidade da fase aquosa pois estas propriedades também se alteram com modificações na salinidade. Por exemplo, para a injeção HSW, verifica-se que a densidade e a viscosidade são mais elevadas devido à maior quantidade de sal (NaCl) dissolvido na fase aquosa, quando comparada às injeções LSW e H₂O. Isto acontece devido à dissociação do sal no meio aquoso, pois ocorre a formação de ligações do tipo íon-dipolo com as moléculas de água. Como este tipo de ligação é forte, há o aumento da viscosidade da fase aquosa, porque a resistência do fluido ao escoamento é maior. As densidades e viscosidades das outras fases (óleo e gás) não apresentaram alterações significativas, porque a água injetada não é solúvel no óleo nem no gás (para as três injeções analisadas, a fase gás é composta apenas por metano) e, portanto, não existem modificações significativas nestas fases, ou seja, as três injeções permanecem sobrepostas nos gráficos analisados.

Considerando apenas as propriedades da fase aquosa, que se alteraram na Figura IV.5, percebe-se que as alterações na densidade e viscosidade da água não são suficientes para alterar o fator de recuperação. Isto é, a diminuição da variação entre as viscosidades das fases óleo e água contribuem na mobilidade. Entretanto, o fator de recuperação não se altera. A relação entre salinidade, viscosidade da água e densidade da água é proporcional, ou seja, quanto maior a salinidade, maiores serão estas propriedades da fase aquosa. Considerando apenas os efeitos físicos no deslocamento de óleo, o aumento destas propriedades resulta em um fator de recuperação de óleo ligeiramente maior com o aumento da salinidade da água injetada.

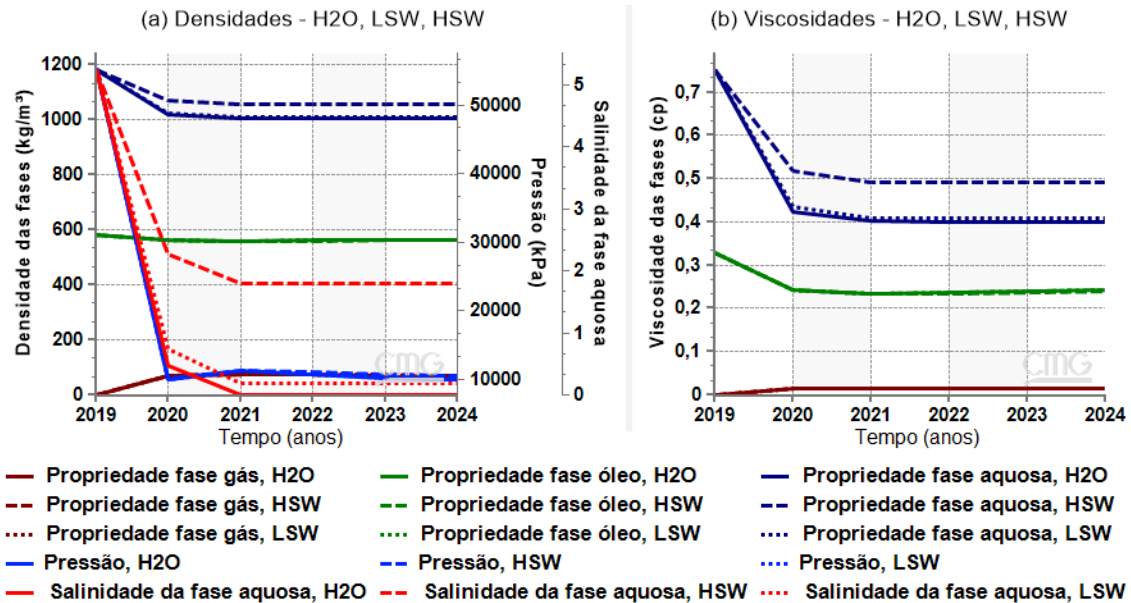


Figura IV.5. Comportamento da pressão no bloco {11,11,4}, salinidade da água e (a) densidades e (b) viscosidades em função do tempo para as injeções de H₂O, LSW e HSW.

Uma simulação complementar foi realizada com os mesmos parâmetros utilizados na HSW, exceto pela salinidade da água conata (definida como a metade da água conata da injeção HSW: 68246,5 ppm), a título de verificar o efeito da salinidade da água conata nas propriedades analisadas nesta dissertação. A Figura IV.6 apresenta (a) o fator de recuperação de óleo, (b) a densidade da fase aquosa, (c) viscosidade da fase aquosa e (d) salinidade da fase aquosa. Conforme a Figura IV.6, o fator de recuperação é menor para a rodada complementar com a água conata de menor salinidade, bem como menores variações na viscosidade e densidade da fase aquosa. Ou seja, a densidade e viscosidade da fase aquosa se alteram de forma mais sutil, não impactando no fator de recuperação. Isto acontece porque, para HSW, a densidade e viscosidade da fase aquosa são mais elevadas no início da recuperação quando comparadas a da rodada complementar de HSW com a água conata definida como a metade daquela utilizada na injeção HSW. Dessa forma, a aproximação entre as densidades das fases, bem como entre as viscosidades das fases, é maior no final da simulação para HSW, o que leva a uma menor tensão interfacial entre as fases (maior número capilar) e a um maior fator de recuperação.

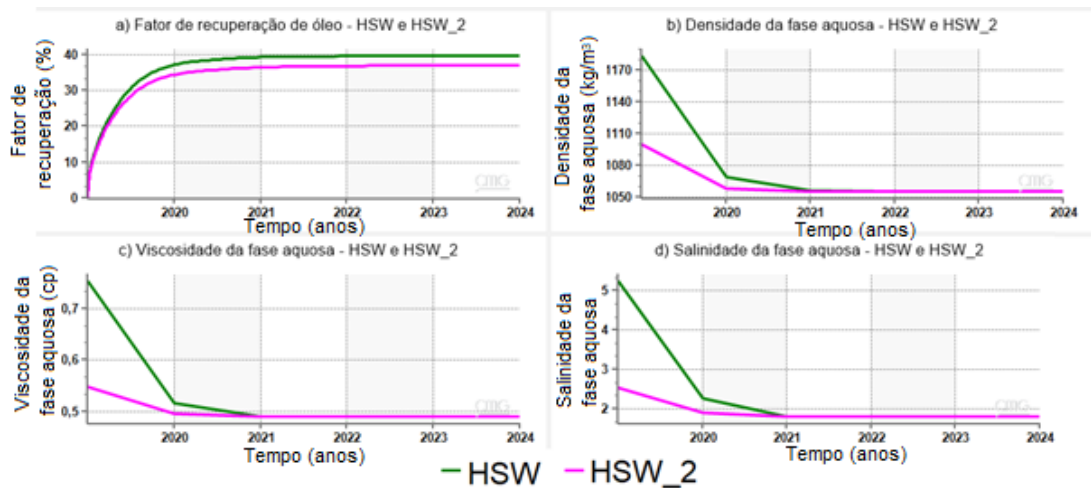


Figura IV.6. Comparação entre as injeções HSW e HSW_2 (mesmos parâmetros da HSW, exceto pela água conata que foi definida como a metade da utilizada na HSW). (a) Fator de recuperação; (b) densidade da fase aquosa; (c) viscosidade da fase aquosa e (d) salinidade da fase aquosa. Propriedades analisadas no bloco {11,11,4}.

IV.5.2. Comparação entre Injeção de CO₂ e CO₂WAG

De forma análoga ao realizado para as injeções de H₂O, LSW e HSW na seção IV.5.1, nesta seção, a análise das propriedades das fases e do fator de recuperação é realizada para as injeções de CO₂ e CO₂WAG. Observa-se que, para todas as injeções WAG analisadas neste capítulo (CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG), o ciclo de injeção começa com a injeção de CO₂, sendo cada ciclo composto pelo período de 1 ano. Devido a temperatura e pressão média do reservatório ao longo da simulação serem superiores as condições de temperatura e pressão críticas do CO₂, as injeções que utilizam CO₂ ocorrem nas condições supercríticas.

Analisando os resultados para o fator de recuperação da injeção de CO₂ e CO₂WAG, na Figura IV.7, nota-se que não há uma diferença significativa no fator de recuperação entre elas (apenas nas casas decimais, menor do que 1%) e que, no último ano de simulação, CO₂WAG ultrapassa sutilmente a produção obtida com a injeção de CO₂. É importante salientar que a água conata presente no reservatório estudado contém NaCl dissolvido. Como a injeção de CO₂ é contínua, a água conata permanece com a mesma salinidade inicial. Entretanto, isto não ocorre para a injeção CO₂WAG, pois, à medida que a injeção de água é realizada, a água conata vai sendo diluída. É provável que, por este motivo, a injeção CO₂WAG não tenha apresentado um fator de recuperação maior do que para a injeção de CO₂.

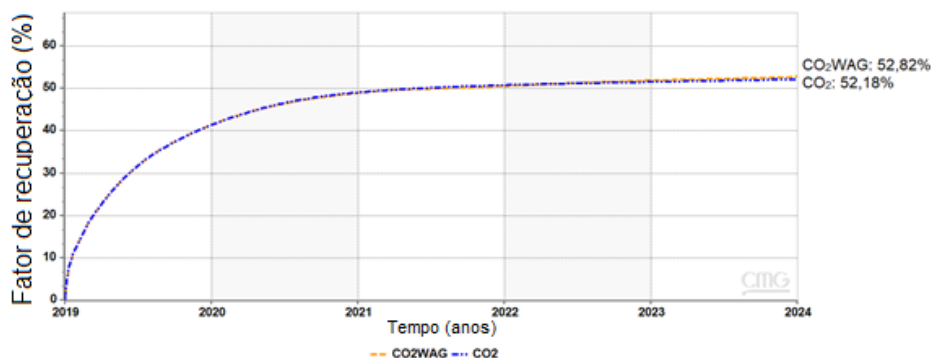


Figura IV.7. Fator de recuperação para as injeções de CO₂ e CO₂WAG.

Conforme visto no capítulo II, a literatura relata que os resultados comparativos entre os fatores de recuperação nas injeções de CO₂ e CO₂WAG costumam ser maiores para o segundo método (Afzali et al., 2018; Kulkarni e Rao, 2010; Massarweh e Abushaika, 2021). Um dos maiores benefícios da injeção CO₂WAG é o menor consumo de CO₂ durante a injeção (comparado a injeção contínua), havendo uma maior viabilidade econômica (Kulkarni e Rao, 2010; Massarweh e Abushaika, 2021).

Como já mencionado, a injeção CO₂WAG se inicia com o ciclo de injeção do CO₂. Portanto, o comportamento da densidade e viscosidade são idênticos no primeiro ano de simulação para ambas as injeções, conforme a Figura IV.8 (a) e (b). Há um leve aumento da densidade da fase óleo devido à solubilização do CO₂ nesta fase. Como no primeiro ano de simulação aproximadamente 40% do óleo é recuperado, durante este período ocorrem as maiores alterações nas propriedades físicas das fases. Logo, após um ano de simulação, para injeção de CO₂, as densidades e viscosidades das fases estão aproximadamente constantes, pois a maior parte do óleo já foi produzida. Isto é atribuído à alteração na composição da fase óleo, conforme a Figura IV.9 (a).

Na Figura IV.9 (a), à medida que a injeção de CO₂ ocorre no primeiro ano, para as duas injeções analisadas, uma grande quantidade do componente leve (metano) é extraída da fase oleosa para a fase gasosa (a composição original de CH₄ na fase oleosa é 0,5 e, no final do primeiro ano simulado, é, aproximadamente, 0,07) e o CO₂ é solubilizado no óleo (quantidade de CO₂ presente na fase oleosa no final do primeiro ano é 0,55). Dessa forma, há o aumento do fator de recuperação após o primeiro ano simulado.

No segundo ano de simulação, para a injeção de CO₂, o metano é vaporizado em sua totalidade (zero após dois anos de simulação) e, a partir daí, ocorre um decréscimo

sutil na fração molar de CO₂ solubilizada em óleo, pois parte deste CO₂ retorna ao estado gasoso e é produzido. Para a injeção CO₂WAG, o segundo ano de simulação consiste em injeção de água, então a composição da fase óleo permanece aproximadamente constante. Entretanto, ocorre a solubilização do CO₂ na fase aquosa presente no reservatório (conforme Figura IV.9 (b)). No terceiro ano, CO₂ é novamente injetado, aumentando sua composição no óleo (em menor proporção do que no primeiro ano) e na fase aquosa. Neste ano, ainda há CH₄ na composição do óleo (0,06), pois a quantidade de CO₂ injetada não foi o suficiente para vaporizá-lo completamente. O metano volta a ser vaporizado no terceiro ciclo de injeção de CO₂ (último ano de simulação), pois uma quantidade maior de CO₂ é solubilizada no óleo neste ano. Na seção IV.6, o comportamento das propriedades analisadas é estudado em função da pressão.

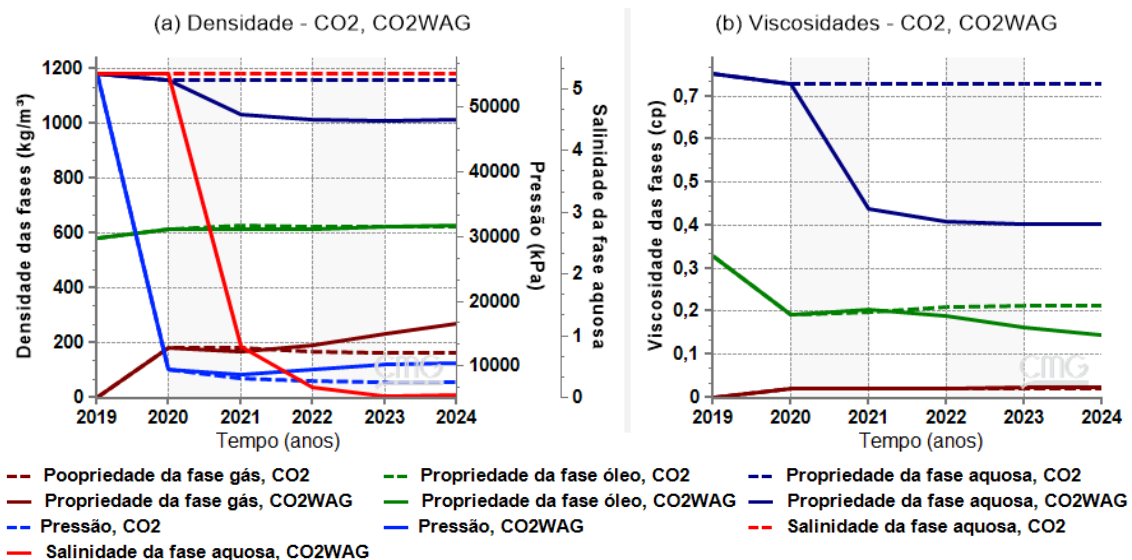


Figura IV.8. (a) Densidades e (b) viscosidades das fases óleo, água e gás para as injeções de CO₂ e CO₂WAG no bloco {11,11,4}. A salinidade da fase aquosa e pressão no bloco analisado ({11,11,4}) estão apresentadas nas figuras (a) e (b).

Apesar do CO₂ injetado após o primeiro ano de simulação ainda se solubilizar no óleo, esse acréscimo não é o suficiente para provocar alterações significativas na densidade da fase oleosa (cerca de 11,35 kg/m³ de diferença entre a densidade da fase oleosa no começo do segundo ano de simulação e no final da simulação, e mesma diferença para as injeções de CO₂ e CO₂WAG). Já as propriedades da fase aquosa apresentam uma diminuição, pois, como há alguns ciclos de injeção de água na CO₂WAG, a água conata do reservatório (uma salmoura) é diluída e o CO₂ injetado se solubiliza mais facilmente quando há menos sal presente na água. Dessa forma, ocorre uma diminuição na densidade e viscosidade da fase aquosa, ou seja, a diferença entre as

densidades e viscosidades das fases presentes no reservatório diminuem, promovendo uma maior recuperação de óleo devido à maior mobilidade do óleo e menor segregação gravitacional entre as fases.

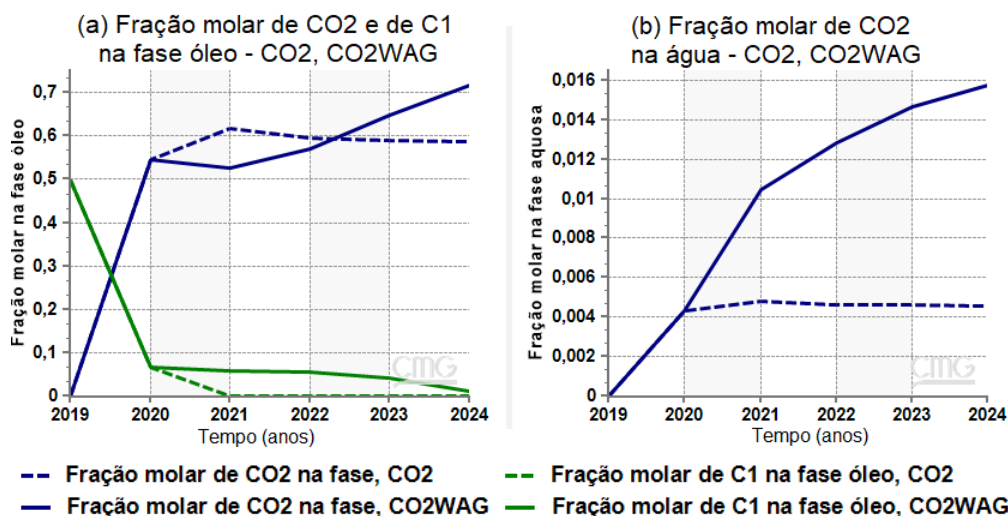


Figura IV.9. (a) Fração molar de C₁ e de CO₂ na fase óleo e (b) fração molar de CO₂ na fase aquosa, ambas no bloco {(11,11,4)} para as injeções de CO₂WAG e CO₂.

A solubilização do CO₂ no óleo promove a vaporização dos componentes leves do óleo (Verma, 2015). Por este motivo, a densidade da fase gasosa aumenta à medida que o CO₂ chega nos blocos do reservatório (não há gás livre antes da injeção de CO₂) e a viscosidade do óleo diminui nos últimos dois anos de simulação.

O aumento da solubilidade do CO₂ no óleo ocasiona o aumento da densidade do óleo (Ahmed et al., 2012; Lansangan e Smith, 1993). Nas Figuras IV.8 (a) e IV.9 (a), é possível observar o aumento sutil da densidade da fase óleo devido à solubilização do CO₂ na fase óleo. Mansour et al. (2019) informam que, em injeções de CO₂ em elevadas pressões, a densidade da fase gasosa aumenta, pois pode atingir as condições críticas do CO₂. Portanto, a diferença entre as densidades das fases oleosa e gasosa é reduzida (redução também da tensão interfacial), conforme observado nos gráficos, e de forma mais pronunciada durante a injeção de CO₂WAG, isto aumenta o fator de recuperação.

A redução da viscosidade do óleo (Lansangan e Smith, 1993) ocorre devido à solubilização do CO₂ na fase oleosa, pois o CO₂ é menos viscoso do que os componentes leves do óleo. Este comportamento da viscosidade e densidade também são observados por Grigg (1995), que ainda afirma que a densidade do óleo aumenta em torno de 2% após a solubilização do CO₂ no óleo. Os principais mecanismos da injeção de CO₂ são a redução da viscosidade do óleo e o aumento do inchamento do óleo (Chung et al., 1988).

IV.5.3. Comparação entre Injeção de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG

Assim como visto nas seções IV.5.1 e IV.5.2, nesta seção os resultados para as injeções de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG são apresentados em função do tempo. De forma análoga ao que foi realizado para a injeção de CO₂WAG (seção IV.5.2), os ciclos WAG nesta seção também são compostos por 1 ano cada, a razão WAG utilizada é 1:1 e CO₂ foi o fluido injetado no começo da simulação. Conforme mencionado na seção IV.5.2, as injeções que utilizam CO₂ ocorrem acima das condições supercríticas do CO₂.

Na literatura, geralmente a injeção CO₂LSWAG apresenta um fator de recuperação maior do que a CO₂HSWAG. Isto ocorre ao se considerarem os efeitos geoquímicos (AlQuraishi et al., 2019; Dang et al., 2016), porém, o presente trabalho considerou apenas os efeitos físicos. Por este motivo, as curvas do fator de recuperação estão sobrepostas na Figura IV.10, sendo sutilmente maiores para a CO₂HSWAG.

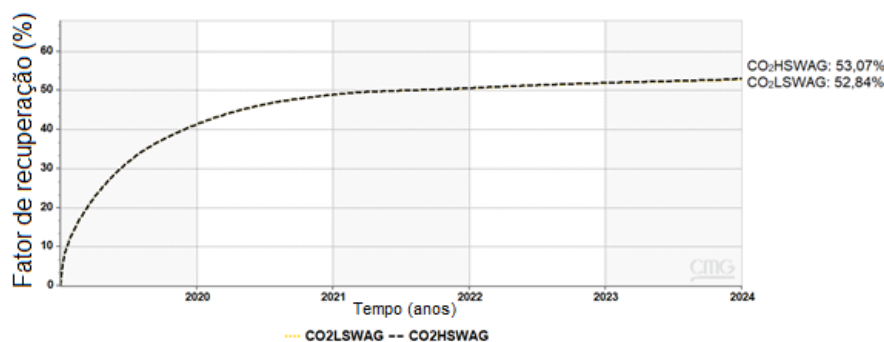


Figura IV.10. Fator de recuperação para as injeções de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG.

Duas rodadas complementares foram realizadas para a injeção CO₂LSWAG, conforme a Figura IV.11, alterando a razão de injeção WAG para 2:1 e 3:1 (na Figura IV.10, a razão WAG é 1:1). Ao aumentar a razão de injeção WAG, tem-se um fator de recuperação maior devido a uma maior pressão no reservatório, obtida graças ao maior volume de água injetada no reservatório. Com o aumento da pressão, mais óleo é deslocado ao poço produtor e, conseqüentemente, um maior fator de recuperação é obtido. Além disso, existe uma menor diferença entre a maior densidade das fases (água) e a menor densidade entre as fases (gás) para as rodadas complementares, comparando com a CO₂LSWAG. Isto porque, no segundo ano de simulação (injeção de água), a fração molar de CO₂ na fase gás diminui, já que ocorre a solubilização do CO₂ na fase aquosa (maior pressão), de acordo com o aumento da razão WAG. Isto leva ao aumento da densidade da fase gasosa e a redução da densidade da fase aquosa, aproximando as

densidades das fases, e favorecendo o aumento do fator de recuperação de óleo.

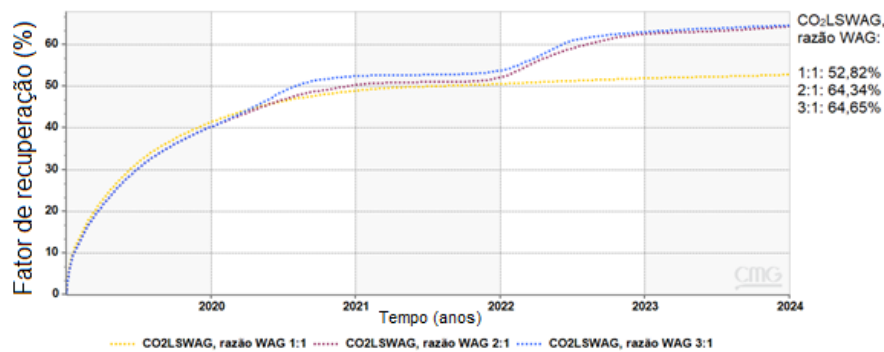


Figura IV.11. Fator de recuperação para a injeção CO₂LSWAG considerando três razões WAG distintas: 1:1; 2:1; 3:1.

Conforme a Figura IV.12, referentes a (a) densidades, salinidade da fase aquosa, pressão no bloco analisado ({11,11,4}) e (b) viscosidades das fases, o estudo gráfico é semelhante ao realizado para a injeção de CO₂WAG, pois, como analisado detalhadamente na seção IV.5.2, no final da simulação ocorre a aproximação entre a maior e menor densidades (água e gás, respectivamente), bem como entre as viscosidades das fases óleo e água, o que aumenta o fator de recuperação de óleo devido a consequente redução da tensão interfacial. A densidade da fase óleo permanece constante.

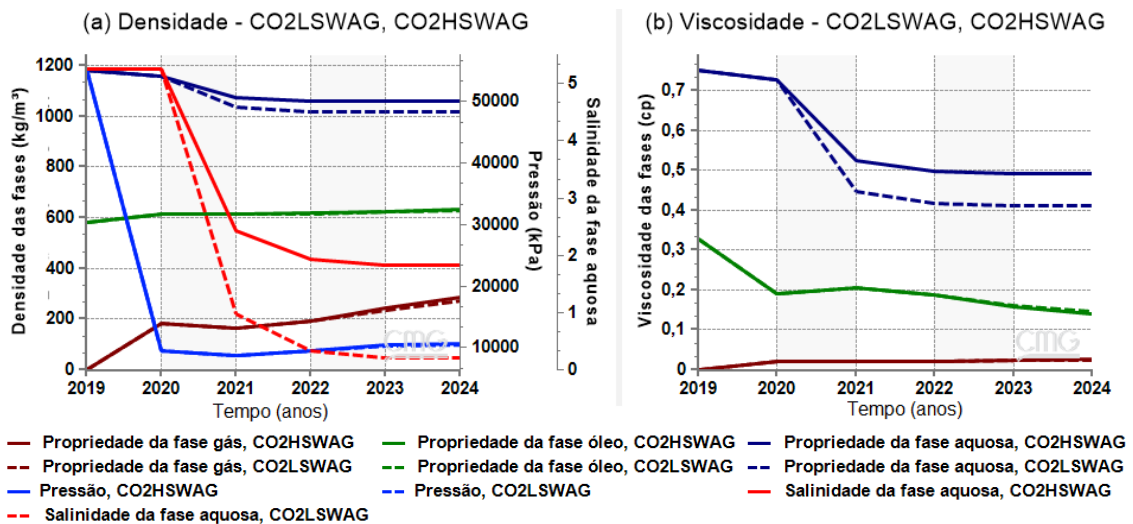


Figura IV.12. (a) Densidades e (b) viscosidades das fases óleo, água e gás no bloco {11,11,4} para as injeções de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG. A salinidade da fase aquosa e pressão no bloco analisado ({11,11,4}) estão apresentadas nas figuras (a) e (b) para facilitar a compreensão.

Haja visto que as injeções CO₂LSWAG e CO₂HSWAG são idênticas, exceto pela salinidade da água injetada, tem-se que, para estas duas injeções, apenas as propriedades da fase aquosa são distintas: densidade, viscosidade e salinidade da fase aquosa; as demais

fases analisadas apresentam resultados sobrepostos nas Figuras IV.12 (a) e (b). Isto é devido à quantidade de CO₂ dissolvido na fase aquosa, conforme a Figura IV.13 (a). Graças à maior salinidade da fase aquosa durante a injeção CO₂HSWAG, uma menor quantidade de CO₂ se dissolve na fase aquosa, ou seja, há mais CO₂ disponível para solubilização na fase óleo, o que contribui para o aumento sutil do fator de recuperação.

Na Figura IV.13 (b), as composições molares de CO₂ e metano na fase óleo estão apresentadas. De forma análoga ao visto para a injeção de CO₂WAG (seção IV.5.2), tem-se a vaporização do metano quando CO₂ é solubilizado na fase óleo para ambas as injeções (CO₂LSWAG e CO₂HSWAG), resultando em um aumento sutil (aumento de cerca de 51,09 kg/m³, comparação entre o início e o final da simulação) da densidade do óleo. Na Figura IV.13 (b), observa-se também que, no final da simulação, a composição de CO₂ na fase óleo é diferente para as injeções CO₂LSWAG e CO₂HSWAG. Como visto previamente, uma maior quantidade de sal na fase aquosa reduz a quantidade de CO₂ dissolvido na água devido principalmente à grande força intermolecular entre as moléculas de sal e água. Isto é observado na Figura IV.13 (b), visto que existe mais CO₂ dissolvido na fase óleo, assim como há menos CH₄ nesta fase (foi vaporizado) para a injeção de CO₂HSWAG.

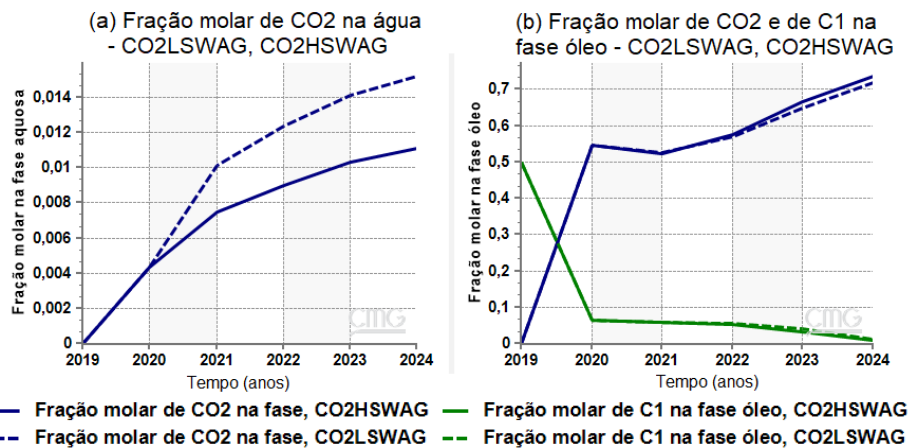


Figura IV.13. (a) Fração molar de CO₂ na fase aquosa e (b) fração molar de CO₂ e de C₁ na fase óleo, ambas no bloco {11,11,4} para as injeções CO₂LSWAG e CO₂HSWAG.

Novamente, destaca-se que as mudanças na densidade e viscosidade das fases não são suficientes para alterarem significativamente o fator de recuperação. Isto é devido à salinidade da água conata, que é cerca de 2,5 vezes maior do que a da injeção de água de alta salinidade, dificultando a alteração das propriedades físicas estudadas nesta dissertação e, conseqüentemente, o aumento do fator de recuperação.

O comportamento das viscosidades das fases (Figura IV.12 (b)) é idêntico (curvas sobrepostas) para as fases oleosa e gasosa, ou seja, a alteração apenas da composição da água de injeção não foi o suficiente para diferenciar os resultados das injeções de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG. A viscosidade da fase aquosa é diferente para as duas injeções analisadas, porque uma maior salinidade da água de injeção (CO₂HSWAG) resulta em uma maior viscosidade e vice-versa, porque quando há mais sais dissolvidos na fase aquosa, existe uma maior resistência de escoamento das fases. Para ambas as injeções (CO₂LSWAG e CO₂HSWAG), constata-se que há o aumento da viscosidade da fase gasosa e redução da viscosidade da fase aquosa, havendo a diminuição da tensão interfacial e consequente aumento do fator de recuperação.

AlQuraishi et al. (2019) realizaram estudos experimentais com as injeções de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG em dois testemunhos (ambos de arenitos) distintos: no primeiro, os resultados foram equivalentes (aumento no fator de recuperação de 20,98% para CO₂HSWAG e de 19,23% para CO₂LSWAG); já no segundo, a CO₂LSWAG apresentou um fator de recuperação maior (35,1% de acréscimo) do que a CO₂HSWAG (16,44% de acréscimo). Os resultados do primeiro testemunho utilizado por AlQuraishi et al. (2019) foram devidos à baixa composição de minerais em sua superfície, o que influencia negativamente a injeção de baixa salinidade. Como nesta dissertação os efeitos geoquímicos de troca iônica com a rocha não foram considerados, espera-se que os resultados de CO₂LSWAG e CO₂HSWAG sejam muito próximos (equivalentes) ou melhores para CO₂HSWAG. AlQuraishi et al. (2019) concluíram que a maior recuperação obtida com CO₂LSWAG e CO₂HSWAG, quando comparadas a LSW e HSW, respectivamente, é atribuída aos efeitos da injeção de CO₂ e sua capacidade de se solubilizar menos na água de maior salinidade e não a salinidade da água injetada. Outro ponto apontado por AlQuraishi et al. (2019) e Dang et al. (2016) é a necessidade da consideração da troca iônica entre os fluidos do reservatório e a rocha durante injeções com água de baixa salinidade.

IV.6. Monitoramento do Deslocamento do Óleo devido à Injeção Alternada de Água de Baixa e Alta Salinidade e CO₂ (CO₂LSWAG e CO₂HSWAG) em função da pressão e em posição fixa

Na seção anterior (IV.5), as propriedades físicas analisadas nesta dissertação foram estudadas em função do tempo para as injeções de H₂O, LSW, HSW, CO₂, CO₂WAG, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG. Nesta seção, estas propriedades são analisadas em função da pressão no bloco analisado ({11,11,4}). Essa análise durante o deslocamento de óleo deve ser feita porque ocorre a variação da pressão ao longo do reservatório e ao longo do tempo, e estas propriedades são dependentes da pressão.

No início da seção IV.5, para todas as injeções analisadas, informou-se que a restrição do poço injetor é a vazão máxima de injeção do fluido, ou seja, o simulador GEM calcula a pressão necessária para manter a vazão de injeção abaixo ou igual ao valor fixado. Por este motivo, a pressão de injeção (consequentemente, a pressão do bloco analisado) pode sofrer oscilações durante o deslocamento de óleo.

A Figura IV.14 apresenta os resultados da pressão no bloco analisado ({11,11,4}) em função do tempo para todas as injeções analisadas nesta seção (H₂O, LSW, HSW, CO₂, CO₂WAG, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG). Conforme visto na seção IV.5, cerca de 35 a 40% do fator de recuperação de óleo é obtido no primeiro ano de simulação para todas as injeções analisadas (Figura IV.3). Haja visto que a pressão inicial do reservatório é muito elevada (aproximadamente 4,5 vezes maior do que a pressão estabilizada no segundo ano de simulação) e por haver uma grande produção de óleo no primeiro ano de simulação, ocorre uma queda de pressão, porque o fluido injetado (água ou gás) não é o suficiente para manter a pressão do bloco analisado tão elevada como no início da simulação. Salienta-se que a temperatura do reservatório é constante e superior a temperatura crítica do CO₂. Além disso, conforme a Figura IV.14, a pressão média ao longo da simulação também é superior a pressão crítica do CO₂, ou seja, as injeções que utilizam o CO₂ ocorrem nas condições supercríticas deste gás. A seguir, a densidade, a viscosidade e a fração molar de CO₂ são analisadas em função da pressão.

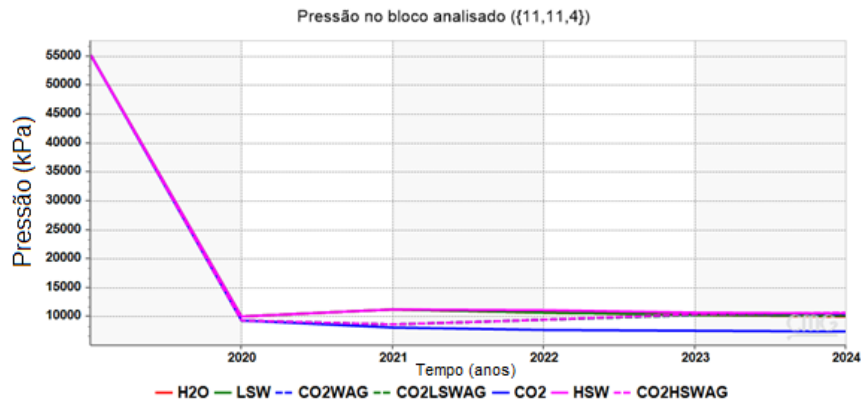


Figura IV.14. Pressão no bloco analisado ({11,11,4}) em função do tempo, para as injeções de H₂O, LSW, HSW, CO₂, CO₂WAG, CO₂LSWAG, CO₂HSWAG.

IV.6.1. Injeção de CO₂

Conforme a Figura IV.15, a salinidade da água é constante, pois a injeção de CO₂ não contém sais dissolvidos no fluido injetado, mantendo a salinidade inicial da água do reservatório constante. Conforme visto na seção IV.5.2 (resultados ao longo do tempo), após o primeiro ano de simulação, as densidades e viscosidades das fases permanecem aproximadamente constantes. A grande quantidade de óleo recuperada no primeiro ano de simulação é atribuída ao aumento da fração molar de CO₂ nas fases oleosa e aquosa, responsáveis pelo aumento da densidade da fase água.

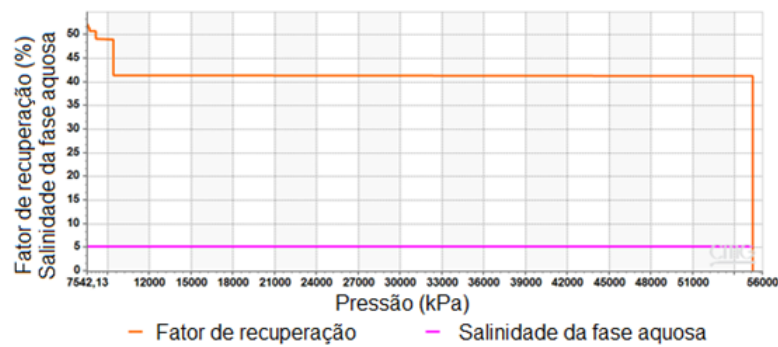


Figura IV.15. Fator de recuperação e salinidade da água em função da pressão no bloco analisado ({11,11,4}) para a injeção de CO₂.

O fator de recuperação do óleo decresce com o aumento da pressão porque a pressão inicial do reservatório é a pressão mais alta, haja visto que ocorre uma queda na pressão logo no primeiro ano simulado (a análise cronológica é da direita para a esquerda na Figura IV.15). Ou seja, ao longo do tempo, a pressão do reservatório diminui (grandezas inversamente proporcionais), conforme visto anteriormente nas análises em função do tempo (seção IV.5.2), devido à grande produção de óleo (cerca de 40%) no

primeiro ano de simulação. Por este motivo, há um aumento brusco no fator de recuperação em elevada pressão (pressão inicial do reservatório), à direita do gráfico, pois é o ponto em que a produção de óleo se inicia no reservatório. Salienta-se que esta pressão é a pressão no bloco intermediário analisado ({11,11,4}) e não a pressão média do reservatório, enquanto o fator de recuperação observado é o valor médio do reservatório porque o simulador não apresenta esta propriedade por blocos.

Em termos da saturação de óleo no bloco analisado, tem-se um aumento da saturação de óleo com o aumento da pressão no bloco. Isto acontece porque, conforme explicado acima, a análise cronológica ocorre da direita para a esquerda na Figura IV.15. Portanto, há uma maior quantidade de óleo (maior saturação) no começo da simulação, quando a pressão é mais elevada. À medida que o óleo é produzido e sua saturação diminui, ocorre a redução da pressão devido à própria produção de óleo. É importante ressaltar que, nos gráficos em função do tempo, a estabilização da pressão no bloco {11,11,4} ocorre em torno de 9000 kPa no primeiro ano de simulação (até 2020), vide Figura IV.14. Após este período, a pressão é aproximadamente constante.

Conforme a Figura IV.16, as propriedades analisadas (densidade, viscosidade e fração molar de CO₂) na fase aquosa são aproximadamente constantes com o aumento da pressão (variações muito sutis: a densidade da água aumentou 2,15% e a viscosidade da água aumentou 3,15%, a fração molar de CO₂ na fase aquosa foi de zero para 0,0047), porque a solubilidade do CO₂ na água é muito baixa. Em elevada pressão, ocorre o começo da simulação, em que não há ainda CO₂ disponível (está sendo injetado), seguido por uma queda na pressão. Por este motivo, a solubilização do CO₂ na fase óleo ocorre em pressões mais baixas. Dessa forma, em elevadas pressões, uma alteração significativa nas propriedades analisadas não é observada. A fração molar do CO₂ no óleo apresenta um pico antes de 9000 kPa devido à vaporização do componente leve (CH₄) presente no óleo (vide Figura IV.16). O comportamento decrescente também é observado para a densidade do óleo, porém de forma mais sutil (redução de 7,17%).

De acordo com Chung et al. (1988), a densidade da fase aquosa aumenta entre 1,23% e 2,23% com o aumento da pressão (faixa analisada: 99,56 a 28161,44 kPa) em três temperaturas fixas (23,89, 60 e 93,33°C), como é observado nesta dissertação (aumento de 2,15%). Chung et al. (1988) ainda afirmam que há o aumento da viscosidade do óleo com o aumento da pressão, conforme visto nesta dissertação. Isto está associado

à transferência de massa entre a fase injetada (CO₂) e óleo até que o equilíbrio entre as fases seja atingido. Em seguida, ocorre a vaporização dos componentes leves do óleo para a fase gás, enquanto o CO₂ se solubiliza no óleo (Chung et al., 1988).

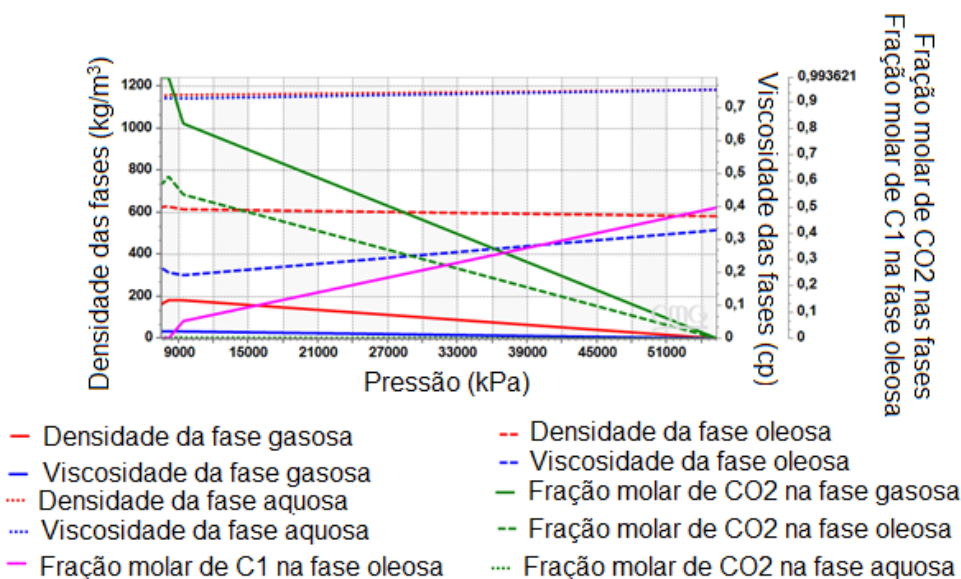


Figura IV.16. Densidade, viscosidade, fração molar de CO₂ nas fases óleo, água e gás e fração molar de C₁ na fase óleo em função da pressão no bloco {11,11,4} para injeção de CO₂ no reservatório.

A densidade da fase gás aumenta à medida que o fluido injetado (CO₂) chega no bloco intermediário analisado, pois não há gás livre no reservatório antes da injeção de CO₂. A densidade do óleo apresenta um pico um pouco antes de 9000 kPa e, nesta mesma pressão, observa-se uma mudança de comportamento da densidade da fase gasosa, que começa a diminuir. Ou seja, o gás injetado está sendo solubilizado no óleo nesta pressão, alterando as densidades das fases. Salienta-se também que não há CO₂ na composição original do óleo (conforme a Tabela IV.6), ou seja, a fração molar de CO₂ observada é totalmente proveniente da injeção de CO₂. Por este motivo, a fração molar de CO₂ das fases óleo e gás diminuem com o aumento da pressão. Cronologicamente, o deslocamento de óleo ocorre da pressão mais elevada para a mais baixa, visto que o fluido injetado não é o suficiente para manter a pressão tão alta. Ou seja, quando o CO₂ se solubiliza no óleo, está ocorrendo uma diminuição da pressão do reservatório, pois parte do gás é solubilizada no óleo. De forma análoga, a fração molar de CO₂ no gás diminui com o aumento da pressão, pois parte do CO₂ injetado é solubilizado no óleo e na água e também ocorre a vaporização do metano, que é liberado da fase oleosa para fase gasosa.

Como há liberação do componente leve do óleo, a viscosidade do óleo aumenta

porque o mesmo se torna mais pesado com o aumento da pressão. A viscosidade da fase gasosa é aproximadamente constante, pois a quantidade de componentes leves liberada do óleo não é suficiente para alterar esta propriedade. Vale ressaltar que, como a pressão no reservatório diminui ao longo do tempo, há uma menor diferença entre as densidades das fases oleosa e gasosa, bem como entre as viscosidades das fases óleo e gás, resultando em uma maior recuperação de óleo devido à menor diferença na segregação gravitacional, à aproximação das tensões interfaciais destas fases e ao aumento da mobilidade do óleo.

IV.6.2. Injeção de água

Na Figura IV.17, o aumento do fator de recuperação em elevadas pressões corresponde ao começo da simulação, pois o tempo e a pressão são inversamente proporcionais. Conforme visto na seção IV.5.1, ao longo da injeção de água, observa-se que a salinidade da água presente no reservatório diminui, pois os sais que compõem a água conata são diluídos à medida que água é injetada. Como a pressão diminui ao longo do tempo de simulação e a salinidade da água também diminui com o tempo, o comportamento observado para a salinidade da água em função da pressão também é diretamente proporcional: a salinidade da água presente no reservatório aumenta com o aumento da pressão.

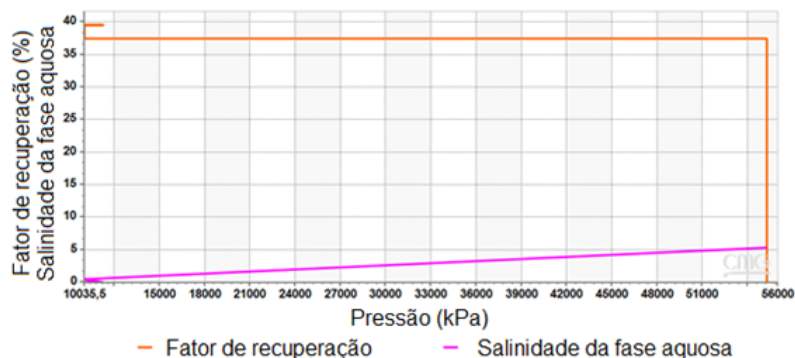


Figura IV.17. Fator de recuperação e salinidade da água em função da pressão no bloco analisado ($\{11,11,4\}$) para a injeção de H₂O.

Durante o deslocamento de óleo por injeção de água não há interação entre as fases presentes no reservatório, sendo um processo físico. Por este motivo, muitas vezes o resultado do fator de recuperação de óleo obtido com a injeção de água não é atrativo, ao compará-lo com outros tipos de deslocamento (Zhang e Sarma, 2013), inclusive com a injeção de CO₂ vista na seção IV.6.1. As simulações realizadas por Zhang e Sarma

(2013) mostram que a injeção de CO₂ obteve um fator de recuperação em torno de 95%, enquanto o da injeção de água foi aproximadamente 45%. Nos resultados desta dissertação, a injeção de CO₂ levou a um fator de recuperação cerca de 13% maior do que a injeção de água.

Na Figura IV.18, é possível observar que as frações molares de CO₂ nas fases oleosa, aquosa e gasosa são zero, porque não há CO₂ na composição original do óleo e não há injeção deste componente. Entre as propriedades analisadas, a densidade e a viscosidade da fase aquosa são as que se alteram de forma mais significativa devido à diluição da água conata, o que reduz a salinidade da água em função do tempo, responsável por alterar as propriedades da fase aquosa. Como mencionado anteriormente, a relação entre a pressão e o tempo é inversamente proporcional, ou seja, a salinidade da água aumenta com o aumento da pressão. Por este motivo, a densidade e viscosidade da fase aquosa aumentam com o aumento da pressão. Conforme explicado na seção IV.5, a razão para isso é a maior força intermolecular entre o sal e a água do que entre as moléculas de água, resultando em uma maior resistência ao escoamento de fluidos no reservatório e, consequentemente, levando a um menor fator de recuperação quando comparada as outras injeções analisadas nesta dissertação (vide seções IV.5 e IV.6).

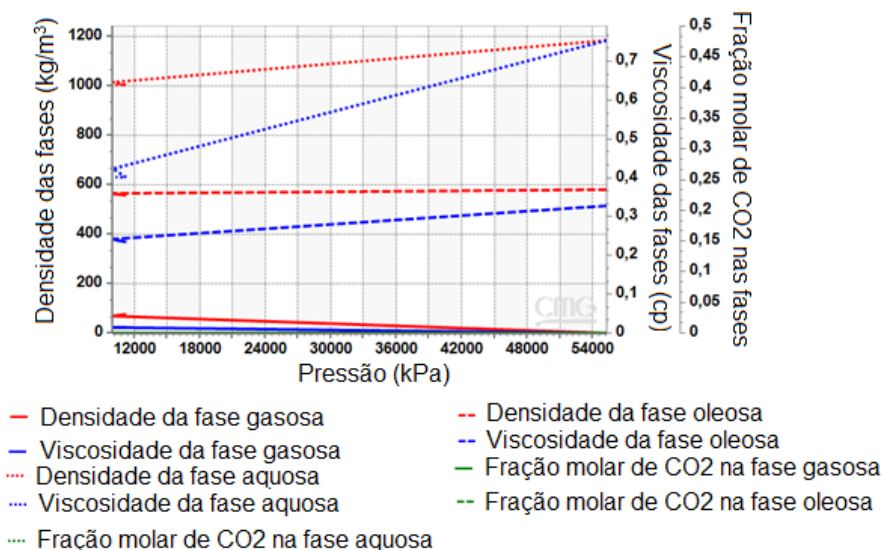


Figura IV.18. Densidade, viscosidade e fração molar de CO₂ nas fases óleo, água e gás em função da pressão no bloco {11,11,4} para injeção de H₂O no reservatório.

A viscosidade do óleo aumenta com o aumento da pressão porque uma parte dos componentes leves presentes no óleo é vaporizada (em menor quantidade do que durante a injeção de CO₂). Por não haver gás livre no reservatório no início da simulação, a

densidade da fase gás diminui com o aumento da pressão: à medida que os componentes leves são vaporizados, ocorre a formação da fase gás no reservatório. Como a pressão inicial do reservatório é a mais elevada, ocorre a diminuição da densidade da fase gás com o aumento da pressão, já que esta fase está sendo criada (em pressão mais baixas) à medida que os componentes leves são vaporizados. A densidade do óleo e a viscosidade do gás permanecem aproximadamente constantes, pois a vaporização dos componentes leves não é suficiente para alterar estas propriedades.

IV.6.3. Injeção CO₂WAG

Como a restrição do poço injetor é a vazão de injeção de fluido, a pressão do reservatório sofre variações ao longo do tempo, visando a manutenção da vazão determinada previamente. Sendo assim, a pressão mais elevada é a pressão inicial do reservatório, o que resulta em uma relação inversamente proporcional entre o tempo e a pressão. Conforme visto para injeção de água em função da pressão (seção IV.6.2), a salinidade da água do reservatório durante a CO₂WAG também aumenta com o aumento da pressão pois, ao longo do tempo, a água conata está sendo diluída com a água injetada, diminuindo assim sua composição de sais, vide Figura IV.19. O fator de recuperação do óleo durante a injeção CO₂WAG diminui com o aumento da pressão, porque a pressão inicial do reservatório é a mais elevada, diminuindo com o tempo.

O escoamento de fluidos não é uniforme porque a pressão do bloco oscila, principalmente em deslocamentos alternados, devido à alteração do fluido injetado, que também altera a pressão do bloco analisado ($\{11,11,4\}$). Por este motivo, em pressões em torno de 10000 kPa, existem linhas mais curtas que divergem do comportamento geral das curvas. É importante ressaltar que, nos resultados da pressão no bloco em função do tempo (Figura IV.14), observa-se que as maiores diferenças no comportamento de fases ocorrem até em torno de 9000 kPa e, após esta pressão, os resultados tendem a ser constantes, pois o fator de recuperação do óleo aumenta de forma mais discreta. Este aumento rápido na produção é responsável também pelo comportamento das curvas até 10000 kPa, em que ocorre aumento das propriedades fora do padrão comportamental observado de forma geral.

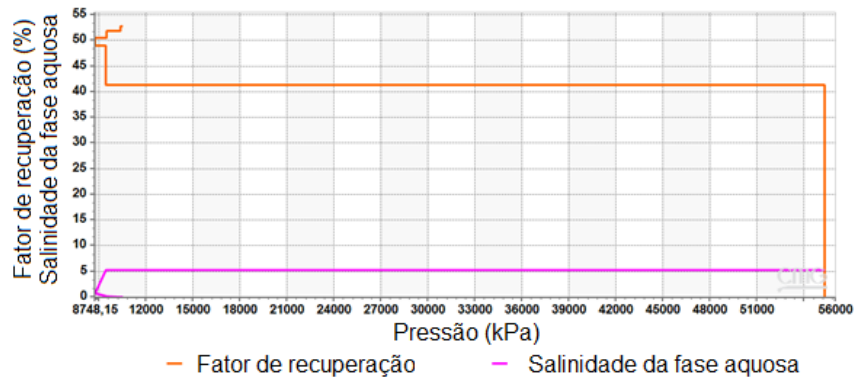


Figura IV.19. Fator de recuperação e salinidade da água em função da pressão no bloco analisado para a injeção CO₂WAG.

Na Figura IV.20, observa-se que a densidade da fase aquosa apresenta um aumento rápido até 9500 kPa e, em seguida, é aproximadamente constante, pois parte do CO₂ injetado se solubiliza na água conata e é responsável pelo aumento da sua densidade. Entretanto, a quantidade de CO₂ solubilizada na água não é suficiente para alterar a densidade da água de forma significativa. A densidade da fase gasosa também apresenta um aumento rápido até cerca de 10500 kPa. Porém, após esta pressão, começa a diminuir com o aumento da pressão. Conforme explicado previamente, isto é esperado, pois é o comportamento oposto ao observado com relação ao tempo de simulação.

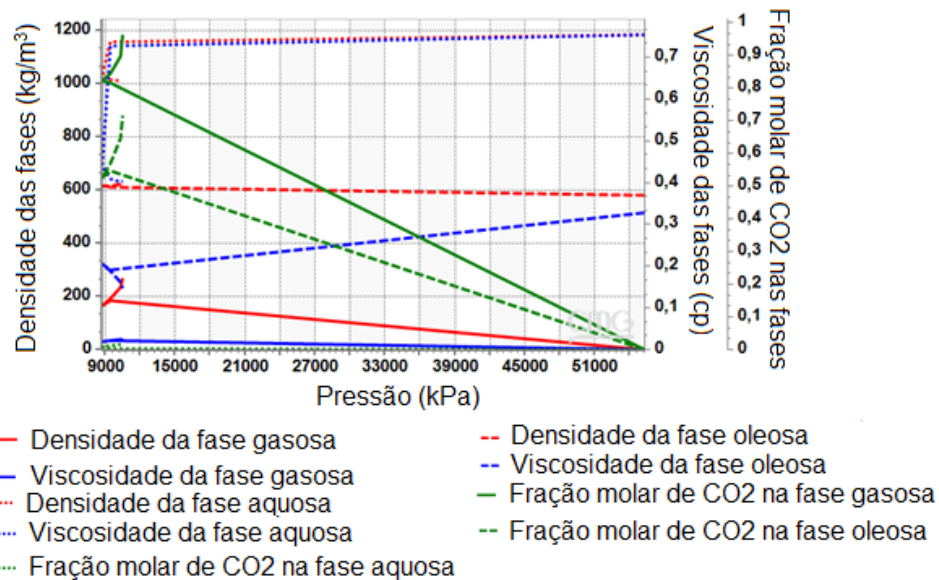


Figura IV.20. Densidade, viscosidade e fração molar de CO₂ nas fases óleo, água e gás em função da pressão no bloco {11,11,4} para injeção de CO₂WAG no reservatório.

A viscosidade da fase gasosa, a densidade do óleo e a fração molar de CO₂ na fase aquosa são alteradas de forma muito sutil com o aumento da pressão, podendo ser

consideradas constantes. A fração molar de CO₂ que se solubiliza na água conata é muito pequena (máximo de 0,016 no final do período de tempo simulado) devido à presença de sais na água (efeito *salting-out*). Apesar da viscosidade da fase gás reduzir com o aumento da pressão, esta propriedade é considerada constante (no período simulado a variação foi cerca de 0,025 cP). Isto acontece porque a fase gasosa é composta majoritariamente por CO₂, mesmo após a vaporização dos componentes leves.

As frações molares de CO₂ nas fases gasosa e oleosa diminuem com o aumento da pressão, pois, conforme explicado para injeção de CO₂, os gráficos em função da pressão correspondem ao comportamento oposto com relação ao tempo de simulação. À medida que CO₂ é injetado e solubilizado nas fases oleosa e gasosa, sua fração molar naquela fase aumenta e a pressão diminui (análise com relação ao tempo de simulação), pois a fração solubilizada não compõe mais a fase gasosa, havendo menos CO₂ disponível na fase gasosa do reservatório e, conseqüentemente, diminuindo a pressão. Então, a fração molar de CO₂ nas fases oleosa, aquosa e gasosa diminui com relação à pressão, pois a quantidade de gás no reservatório diminui quando o gás se solubiliza nas fases.

A viscosidade da água apresenta um aumento rápido em baixas pressões (até 9400 kPa) e depois se mantém constante. O aumento da viscosidade desta fase está atrelado à solubilização de CO₂ na água conata presente no reservatório. Já a viscosidade do óleo diminui em baixas pressões (até aproximadamente 10500 kPa) e aumenta com o aumento da pressão. Ou seja, a viscosidade do óleo diminui ao longo do tempo devido à solubilização do CO₂ e vaporização dos componentes leves, diminuindo a diferença entre as viscosidades do óleo e gás. Então, o comportamento da viscosidade do óleo em função da pressão no bloco aumenta com o aumento da pressão.

IV.6.4. Injeções com sal: LSW, HSW, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG

Como visto para as injeções sem sal, a pressão no bloco é inversamente proporcional ao tempo e apresenta pequenas oscilações ao longo do tempo. Por este motivo, na Figura IV.21, os gráficos do fator de recuperação do óleo e da salinidade da água para as injeções com sal (LSW, HSW, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG) podem apresentar mais de um ponto em uma determinada pressão (um ponto no eixo x corresponde a mais de um ponto no eixo y). A queda brusca do fator de recuperação,

observada em elevadas pressões, ocorre devido ao início da produção, ou seja, corresponde ao tempo zero de produção que acontece nesta pressão.

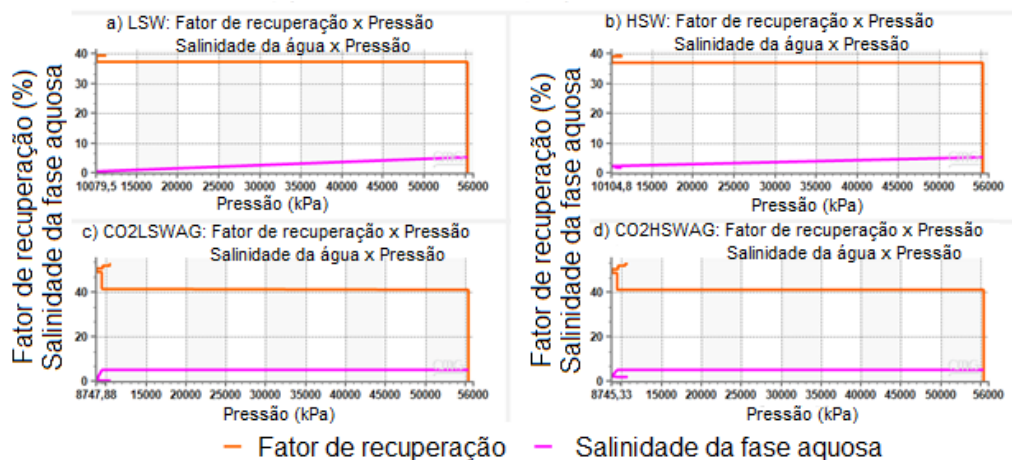


Figura IV.21. Fator de recuperação e salinidade da água em função da pressão no bloco analisado ($\{11,11,4\}$) para as injeções: (a) LSW; (b) HSW; (c) CO₂LSWAG; (d) CO₂HSWAG.

Considerando os pares da Figura IV.21 (a) + (b) e (c) + (d), referentes a LSW + HSW e CO₂LSWAG + CO₂HSWAG, respectivamente, nota-se um comportamento muito semelhante tanto para o fator de recuperação quanto para a salinidade da água. Isto também é visto nos gráficos em função do tempo (Figuras IV.4, IV.5, IV.10 e IV.12 e IV.12), sendo muito pequena a diferença entre os fatores de recuperação obtidas para cada par de injeção (entre 0,02% para LSW + HSW e 0,25% para CO₂LSWAG e CO₂HSWAG).

Sobre a salinidade da água, como esperado, ocorre o aumentando com a pressão. Nas injeções de baixa salinidade, ocorre uma maior diluição dos sais presentes na água conata do reservatório devido à menor concentração de sais na água de injeção. O aumento da salinidade com o aumento da pressão está associado à pressão inicial do reservatório ser a mais elevada e a salinidade da água conata ser muito superior (cerca de 2,7 vezes maior do que a salinidade utilizada na injeção de água de alta salinidade) e, à medida que ocorre a injeção de água, a água conata é diluída. Além disso, em pressões mais elevadas, a força entre as moléculas de sal e da água aumentam por causa da menor distância entre as mesmas, o que torna a sua separação mais difícil. Apesar das injeções WAG possuírem menos ciclos de injeção de água do que as injeções contínuas, os valores finais de salinidade da fase aquosa para as injeções de HSW e CO₂HSWAG foram iguais, assim como os valores finais desta propriedade para as injeções LSW e CO₂LSWAG. As

injeções de alta salinidade apresentaram uma salinidade da água no final da simulação 1,64 vezes maior do que as injeções de baixa salinidade.

O comportamento da densidade, viscosidade e fração molar de CO₂ nas fases para as injeções LSW e HSW são essencialmente iguais, conforme a Figura IV.22. As frações molares de CO₂ nas fases aquosa, oleosa e gasosa são nulas porque não há fonte de CO₂ nestas injeções e a composição original de óleo também não possui CO₂. A densidade e viscosidade das fases oleosa e gasosa podem ser consideradas iguais para HSW e LSW, havendo uma diminuição da densidade da fase gasosa (cerca de 69 kg/m³ para ambas as injeções) e um leve aumento para fase oleosa (em torno de 17 kg/m³ para ambas as injeções) devido à vaporização dos componentes leves. A maior diferença entre as duas injeções está na densidade e viscosidade da fase aquosa devido à composição de sal que é alterada em cada uma das injeções.

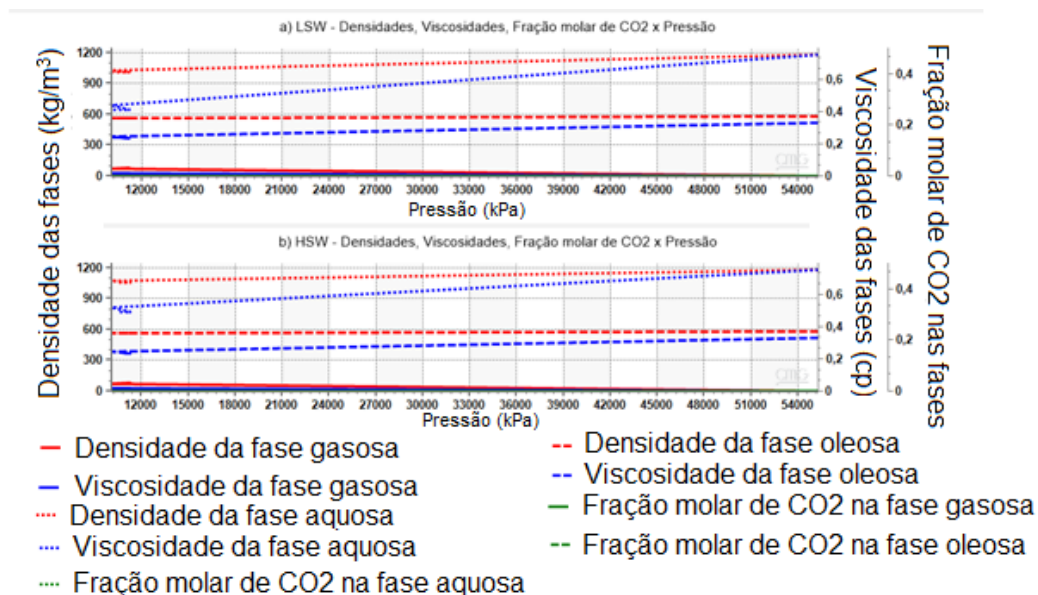


Figura IV.22. Densidade, viscosidade e fração molar de CO₂ nas fases óleo, água e gás em função da pressão no bloco {11,11,4} para injeção de (a) LSW e (b) HSW no reservatório

De forma análoga ao observado nas injeções LSW e HSW, para as injeções CO₂LSWAG e CO₂HSWAG, os comportamentos das propriedades são semelhantes, conforme a Figura IV.23. Há a diminuição da densidade do gás com o aumento da pressão devido à pressão do começo da simulação ser a maior obtida durante o período simulado, ou seja, como as densidades do gás e do óleo estão mais próximas em baixas pressões, o deslocamento do óleo é favorecido em pressões menos elevadas, pois há uma menor

segregação gravitacional entre os fluidos e a tensão interfacial neste caso também é menor. Outro ponto observado é uma aproximação entre as viscosidades das fases oleosa e gasosa em baixas pressões, o que contribui para o deslocamento de fluidos no reservatório, pois diminui a razão de mobilidade.

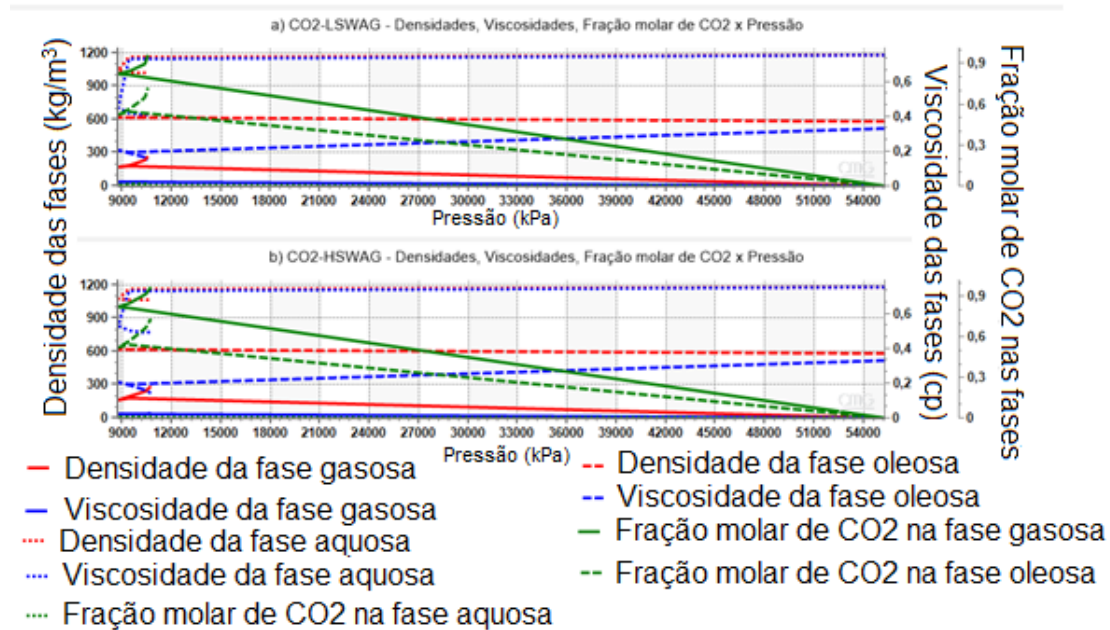


Figura IV.23. Densidade, viscosidade e fração molar de CO₂ nas fases óleo, água e gás em função da pressão no bloco {11,11,4} para injeção de (a) CO₂LSWAG e (b) CO₂HSWAG. reservatório.

IV.7. Comparação entre os resultados do simulador composicional GEM, as correlações empíricas e o modelo fenomenológico PSUCO₂

A fim de comparar as correlações empíricas de Teng e Yamasaki (1998) e Calabrese et al. (2019), o modelo fenomenológico PSUCO₂ e o simulador composicional GEM, a cada ano de simulação um valor da densidade da fase aquosa (H₂O-NaCl-CO₂) e demais dados de entrada necessários foram coletados, resultando em seis pontos (cinco anos simulados e o momento zero: período 2019 a 2024). A comparação foi feita para cada uma das injeções simuladas apresentadas neste capítulo. A temperatura do reservatório é fixa em 71,11°C. Como explicado previamente, o único sal considerado é o NaCl pois a água conata e de injeção são compostas apenas por este sal. As faixas de pressão, salinidade e fração molar de CO₂ estão apresentados na Tabela IV.10.

Tabela IV.10. Faixas de pressão, salinidade e fração molar de CO₂ utilizadas na comparação dos resultados das correlações empíricas, modelo PSUCO₂ e o simulador composicional GEM. A temperatura utilizada é constante em 71,11°C.

Injeção	Pressão (MPa)	Salinidade (fração mássica de NaCl)	Fração molar de CO ₂
H ₂ O	10,03 – 55,25	4.10 ⁻⁶ – 30,69	0 - 0*
CO ₂	7,54 – 55,25	30,69 – 30,69**	0 – 0,0048
LSW	10,07 – 55,25	1,05 – 30,69	0 – 0*
HSW	10,10 – 55,25	10,55 – 30,69	0 – 0*
CO ₂ WAG	8,74 – 55,25	0,13 – 30,69	0 – 0,0158
CO ₂ LSWAG	8,74 – 55,25	1,17 – 30,69	0 – 0,0152
CO ₂ HSWAG	8,74 – 55,25	10,63 – 30,69	0 – 0,0111

*Simulações não contém CO₂ dissolvido na fase aquosa porque não há injeção de CO₂.

**Simulação não tem injeção de água de qualquer salinidade portanto a salinidade da fase aquosa é constante.

Os resultados para a densidade da salmoura com CO₂ obtidos no GEM (detalhados na seção IV.5) com as correlações de Teng e Yamasaki (1998) e Calabrese et al. (2019), bem como com o modelo fenomenológico PSUCO₂, estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas IV.11, IV.12 e IV.13. A comparação destes resultados foi feita com relação aos resultados do GEM, pois dados experimentais nas mesmas condições de reservatório (temperatura e pressão) não foram encontrados na literatura.

Tabela IV.11. Desvios máximo, médio e mínimo (com relação aos resultados do GEM) para a correlação de Teng e Yamasaki (1998).

Comparação entre a correlação do simulador composicional GEM e a correlação de Teng e Yamasaki (1998)

Injeção	Desvio Máximo (%)	Desvio Médio (%)	Desvio Mínimo (%)
H ₂ O	3,67	2,39	1,54
CO ₂	4,33	4,22	3,67
LSW	3,67	2,14	1,15
HSW	3,67	1,01	0,35
CO ₂ WAG	4,31	2,60	1,14
CO ₂ LSWAG	4,31	2,43	0,91
CO ₂ HSWAG	4,31	1,70	0,32

Tabela IV.12. Desvios máximo, médio e mínimo (com relação aos resultados do GEM) para a correlação de Calabrese et al. (2019).

Comparação entre a correlação do simulador composicional GEM e a correlação de Calabrese et al. (2019)			
Injeção	Desvio Máximo (%)	Desvio Médio (%)	Desvio Mínimo (%)
H ₂ O	3,67	2,39	1,54
CO ₂	4,29	4,18	3,67
LSW	3,67	2,14	1,15
HSW	3,67	1,01	0,35
CO ₂ WAG	4,27	2,78	1,32
CO ₂ LSWAG	4,27	2,64	1,07
CO ₂ HSWAG	4,27	1,58	0,10

Tabela IV.13. Desvios máximo, médio e mínimo (com relação aos resultados do GEM) para o modelo fenomenológico PSUCO₂.

Comparação entre a correlação do simulador composicional GEM e o modelo fenomenológico PSUCO ₂			
Injeção	Desvio Máximo (%)	Desvio Médio (%)	Desvio Mínimo (%)
H ₂ O		*	
CO ₂	0,26	0,26	0,25
LSW		*	
HSW		*	
CO ₂ WAG	2,82	1,75	0,25
CO ₂ LSWAG	2,61	1,62	0,25
CO ₂ HSWAG	1,04	0,67	0,25

*Não possui CO₂ presente no reservatório nem na água injetada.

Nas Tabelas IV.11 e IV.12, nota-se que os resultados para o desvio médio das duas correlações com os resultados do GEM são muito próximos, sendo o maior desvio máximo de 4,33% para Teng e Yamasaki (1998) assim como o maior desvio médio (4,22%). Os maiores desvios foram obtidos para a injeção de CO₂. Nesta injeção, a salinidade da água é constante durante todo o período simulado, porque não há injeção de água de qualquer salinidade. Ou seja, a salinidade da fase aquosa é a maior, considerando as injeções analisadas, vide a Tabela IV.10. Além disso, na temperatura do reservatório (71,11°C), as pressões do reservatório são mais baixas para a injeção de CO₂ do que para as outras injeções analisadas, conforme a Tabela IV.10.

Como visto na análise das correlações (seção IV.4.2), a correlação de Calabrese et al. (2019) não foi muito eficaz no cálculo das densidades entre 10 e 20 MPa, valores próximos da pressão do reservatório. Por este motivo, os maiores desvios observados para a injeção de CO₂ podem estar atrelados a uma faixa de pressão e/ou de salinidade em que as correlações empíricas utilizadas não alcançam uma boa acurácia. De forma geral, os

desvios médios entre as correlações empíricas selecionadas com relação ao simulador composicional GEM foram superiores aos desvios médios calculados com relação aos dados experimentais (Tabela IV.5). Entre as duas correlações comparadas com o GEM, as duas podem ser utilizadas no cálculo da densidade da salmoura com CO₂, pois a diferença entre os desvios está na segunda casa decimal, indicando que seus resultados estão muito próximos. Outro ponto observado é que a correlação de Teng e Yamasaki (1998) pode ter a faixa de temperatura válida extrapolada, haja visto que seus resultados foram acurados em uma temperatura cerca de 50 K maior que o valor de validade, que é de 293 K, ou seja, esta correlação pode ser extrapolada para 344,26 K.

Salienta-se que não foi possível utilizar o modelo PSUCO₂ com as injeções de H₂O, LSW nem HSW, pois, para utilizar este modelo, é necessário que exista CO₂ no sistema estudado (restrição do *software* PSUCO₂), o que não ocorre para estas três injeções. Como nestas injeções não havia CO₂ e o óleo não possui CO₂ em sua composição original, não há CO₂ presente no reservatório nestes casos.

Os resultados obtidos no GEM e com o modelo PSUCO₂ mostram que os desvios são aproximadamente a metade quando comparados com as correlações empíricas, conforme as Tabelas IV.11, IV.12 e IV.13. Como visto na seção IV.3, usualmente os modelos fenomenológicos são mais acurados do que correlações empíricas. Contudo, são modelos mais robustos e requerem uma maior quantidade de dados de entrada. Um ponto interessante é que os menores desvios entre o modelo PSUCO₂ e o simulador composicional GEM ocorreram para a injeção de CO₂ que possui a maior salinidade entre as injeções analisadas, conforme mostrado na Tabela IV.10. Portanto, para salmouras de maior salinidade, indica-se o uso do modelo fenomenológico PSUCO₂ ou GEM por serem mais acurados do que as correlações empíricas nestas condições (para o modelo PSUCO₂, é necessário que CO₂ seja injetado). Para os demais cenários analisados, recomenda-se o uso das duas correlações utilizadas.

Outra observação é que Zhao (2014) comparou o modelo PSUCO₂ com dados experimentais, obtendo um desvio médio de 3,9%. Como os desvios médios entre o modelo PSUCO₂ e o GEM foram mais próximos do que entre as correlações empíricas e o GEM, tem-se que as correlações empíricas são mais acuradas, já que o desvio médio experimental das correlações empíricas avaliadas nesta dissertação é menor.

IV.8. Conclusões parciais

A correlação mais indicada para o cálculo da densidade da salmoura (NaCl) com CO₂ é a de Teng e Yamasaki (1998), devido aos menores desvios máximo e médio obtidos. Apesar do bom desempenho, esta correlação não é válida na faixa de temperatura e pressão do reservatório utilizado no simulador composicional da CMG. Por este motivo, a correlação de Calabrese et al. (2019) também foi utilizada, já que suas faixas de temperatura e pressão contemplam as faixas de temperatura e pressão simuladas no reservatório com o *software* GEM.

A comparação das correlações de Teng e Yamasaki (1998) e Calabrese et al. (2019) com o *software* GEM, para o cálculo das densidades da salmoura com CO₂, indicam que ambas apresentam desvios semelhantes com relação ao GEM (a média dos desvios médios para Teng e Yamasaki (1998) foi 2,36%, enquanto para Calabrese et al. (2019) foi 2,39%). Dessa forma, qualquer uma das duas é considerada acurada para o cálculo da densidade da mistura de salmoura e CO₂. Quando comparada com as outras injeções analisadas, a injeção de CO₂ é a que apresenta a maior salinidade da fase aquosa e também é a que apresenta os maiores desvios. Por este motivo, infere-se que a salinidade da salmoura influencia mais do que as faixas de temperatura e pressão do sistema.

A comparação do modelo fenomenológico PSUCO₂ com os resultados obtidos no GEM indicam que seus desvios são menores do que quando as correlações empíricas foram utilizadas, conforme esperado, pois modelos fenomenológicos costumam ser mais robustos e acurados do que correlações empíricas. É importante salientar que os menores desvios no cálculo da densidade da salmoura com CO₂ com relação aos resultados do GEM ocorreram para a injeção de CO₂ e o oposto foi observado para as correlações empíricas devido a maior salinidade da fase aquosa nesta injeção. Portanto, conclui-se que para salmouras de salinidade mais elevada (cerca de 136493 ppm), o cálculo da densidade da fase aquosa com o modelo PSUCO₂ ou o GEM são os mais indicados. Como os desvios médios experimentais das duas correlações analisadas é menor do que o desvio médio experimental para o modelo fenomenológico PSUCO₂, o uso das correlações é mais indicado, exceto para salinidades muito elevadas.

Os maiores fatores de recuperação foram observados para CO₂HSWAG ou CO₂LSWAG, pois os efeitos geoquímicos não foram considerados, objetivando-se

apenas a investigação dos efeitos físico-químicos no fator de recuperação de óleo. Dessa forma, nota-se que, para alterações significativas no fator de recuperação, a consideração da geoquímica é necessária.

Visto que existe uma relação diretamente proporcional entre a salinidade da água e as propriedades físicas da fase aquosa (densidade e viscosidade), a injeção de salmoura fornece uma densidade maior do que a injeção de água pura. O comportamento da viscosidade da fase aquosa é análogo ao da densidade da fase aquosa. Observa-se que essas alterações da densidade e viscosidade da fase aquosa não são suficientes para modificar o fator de recuperação de forma significativa.

A pressão inicial do reservatório utilizada é a pressão mais elevada durante as simulações realizadas (para todas as injeções). Por esta razão, tem-se uma queda de pressão após o início da simulação em decorrência da produção de óleo e da vazão de fluido injetado não ser o suficiente para manter a pressão inicial. Outro ponto observado é que ocorre uma redução entre as densidades/viscosidades das fases oleosa e gasosa, o que leva a uma menor tensão interfacial entre estas fases e uma menor segregação por gravidade. Consequentemente, há um acréscimo na produção de óleo.

IV.9. Referências

AFZALI, S.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on Enhanced Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) injection. *Fuel*, 227, 218-246, 2018.

AHMED, T.; NASRABADI, H.; FIROOZABADI, A. Complex flow and composition path in CO₂ injection schemes from density effects. *Energy&Fuels*, 26, 4590-4598, 2012.

ALQURAIISHI, A.A.; AMAO, A.M.; AL-ZAHRANI, N.I.; ALQARNI, M.T.; ALSHAMRANI, S.A. Low salinity water and CO₂ miscible flooding in Berea and Bentheimer sandstones. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 31, 286-295, 2019.

ADAMS, J.J.; BACHU, S. Equations of state for basin geofluids: Algorithm review and intercomparison for brines. *Geofluids*, 2, 257-271, 2002.

ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Prototype of an engineering equation of state for heterosegmented polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4453-4462, 1998.

AKINFIEV, N.N.; DIAMOND, L.W. Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 295, 104-124, 2010.

ANDERSEN, G.; PROBST, A.; MURRAY, L.; BUTLER, S. An accurate PVT model for geothermal fluids as represented by CO₂-H₂O-NaCl mixtures. *The Seventeenth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, CA, 239, 1992.

BACHU, S.; ADAMS, J.J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. 2003. *Energy Conversion and Management*, 44 (20), 3151-3175, 2003.

- BANDO, S.; TAKEMURA, F.; NISHIO, M.; HIHARA, E.; AKAI, M. Viscosity of aqueous NaCl solutions with dissolved CO₂ at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1328–1332, 2004.
- BASTAMI, A.; POURAFSHARY, P.; SHAFIEI, A. Densities for ternary system of CaCl₂-H₂O-CO₂ at elevated P-T: An experimental and modeling approach. *Energies*, 11, 2018.
- BATZLE M.; WANG Z. Seismic properties of pore fluids. *Geophysics*, 57, 11, 1396–408, 1992.
- BOWERS, T.S.; HELGESON, H.C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 68, 1059-1075, 1983.
- CALABRESE, C.; MCBRIDE-WRIGHT, M.; MAITLAND, G.C.; TRUSLER, J.P.M. Extension of Vibrating-Wire Viscometry to Electrically Conducting Fluids and Measurements of Viscosity and Density of Brines with Dissolved CO₂ at Reservoir Conditions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, n. 9, 3831-3847, 2019.
- CARVALHAL, A.S.; COSTA, G.M.N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B. Simulation of enhanced oil recovery in pre-salt reservoirs: The effect of high CO₂ content in low salinity water alternating gas injection. Paper SPE-196684-MS apresentado no SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dhabi, 17-19, Setembro, 2019.
- CHUNG, F.T.H.; JONES, R.A.; NGUYEN, H.T. Measurements and correlations of the physical properties of CO₂/heavy-crude-oil mixtures. *SPE Reservoir Engineering*, August, 1988.
- DANG, C.; NGHIEM, L.; NGUYEN, N.; CHEN, Z.; NGUYEN. Evaluation of CO₂ low salinity water-alternating-gas for enhanced oil recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 237-258, 2016.
- DANG, C.T.Q.; NGHIEM, L.X.; CHEN, Z.; NGUYEN, N.T.B.; NGUYEN, Q.P. CO₂ low salinity water alternating gas: A new promising approach for enhanced oil recovery. Paper SPE-169071-MS. Apresentado no SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, EUA, 12-16 de Abril de 2014.
- DUAN, Z.; HU, J.; LI, D.; MAO, S. Density of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl Systems up to 647 K and 100 MPa. *Energy and Fuels*, 22, 1666-1674, 2008.
- DUAN, Z.; MOLLER, N.; WEARE, J.H. Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (14), 2869-2882, 1995.
- DUAN Z.; SUN R.; ZHU C.; CHOU I.-M. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Marine Chemistry*, 98, 131-139, 2006.
- ENICK, R.M.; KLARA, S.M. CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chem. Eng. Commun.* 90, 23–33, 1990.
- GRIGG, R.B. Dynamic phase composition, density, and viscosity measurements during CO₂ displacement of reservoir oil. Proceedings of the Society of Petroleum Engineers (SPE). Paper presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry; San Antonio, Texas, U.S.A., 14-17 Feb, 1995.
- GU, F.Y. Solubility of carbon dioxide in aqueous sodium chloride solution under high pressure. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, 12 (2), 118-123, 1998.
- HOU, S.X.; MAITLAND, G.C.; TRUSLER, J.P. Phase equilibria of (CO₂ + H₂O + NaCl) and (CO₂ + H₂O + KCl): Measurements and modeling. *J. of Supercritical Fluids*, 78, 78-88, 2013b.
- JACKSON, D.D.; ANDREWS, G.L.; CLARIDGE, E.L. Optimum WAG ratio vs. rock wettability in CO₂ flooding. In: SPE 14303 presented at the Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, NV, 22–25 September, 1985.
- JI, X.Y.; TAN, S.P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. SAFT1-RPM approximation extended to phase equilibria and densities of CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8419-8427, 2005.
- KIEPE, J.; HORSTMANN, S.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO₂+H₂O mixtures containing NaCl or KCl at temperatures between 313 and 393K and pressures up to 10MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4393-4398, 2002.

KILLOUGH, J.E.; KOSSACK, C.A. Fifth comparative solution Project: Evaluation of miscible flood simulators. Paper SPE 16000 apresentado no Ninth SPE Symposium on Reservoir Simulation, San Antonio, EUA 1-4, Fevereiro, 1987.

KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: challenges and opportunities. World Petroleum Council: Official Publication, 64-69, 2010.

KULKARNI, M.; RAO, D. Experimental investigation of various methods of tertiary gas injection. SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers; 2005.

LANSANGAN, R.M.; SMITH, J.L. Viscosity, density, and composition measurements of CO₂/west Texas oil systems. SPE Reservoir Eng., 8 (3), 175-182, 1993.

LI, D.; GRAUPNER, B.J.; BAUER, S. A method for calculating the liquid density for the CO₂-H₂O-NaCl system under CO₂ storage condition. Energy Procedia, 4, 3817-3824, 2011.

LINS, I.E.S.; SANTANA, G.P.; COSTA, G.M.N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B. New correlations for interfacial tension of CO₂-water-electrolyte systems at high pressure. Fluid Phase Equilibria, 555, 113354, 2022.

MANSOUR, E.M.; AL-SABAGH, A.M.; DEZOUKY, S.M.; ZAWAWY, F.M.; RAMZI, M. A laboratory investigation of carbon dioxide-enhanced oil recovery by focusing on CO₂-oil physical properties. Egypt. J. Pet., 28, 21-26, 2019.

MAO S.; ZHANG D.; LI Y.; LIU N. An improved model for calculating CO₂ solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO₂-H₂O-NaCl fluid inclusions, Chemical Geology, 347, 43-58, 2013.

MASSARWEH, O.; ABUSHAICA, A.S. A review of recent developments in CO₂ mobility control in enhanced oil recovery. Petroleum. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.05.002>

MCBRIDE-WRIGHT, M.; MAITLAND, G.C.; TRUSLER, J.P.M. Viscosity and Density of Aqueous Solutions of Carbon Dioxide at Temperatures from (274 to 449) K and at Pressures up to 100 MPa. J. of Chem. Eng. Data, 60, 171-180, 2014.

MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON, H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SALINO, P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. Phil.Trans. R.Soc. A, 372, 20120320, 2014.

PITZER, K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solution (Chapter 3), 2nd edition, CRC Press, Boston, 1991.

PORTIER, S.; ROCHELLE, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira formation at Sleipner. Chemical Geology, 217, 187-199, 2005.

ROGERS, P.S.Z.; PITZER, K.S. Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions J. Phys. Chem. Ref. Data, 11(1), 15, 1982.

ROSTAMI, P.; MEHRABAN, M.F.; SHARIFI, M.; DEJAM, M.; AYATOLLAHI, S. Effect of water salinity on oil/brine interfacial behaviour during low salinity waterflooding: A mechanistic study. Petroleum, 5 (4), 367-374, 2019.

SKRETTINGLAND, K.; HOLT, T.; TWEHEYO, M.T.; SKJEVRAK, I. Snorre low salinity water injection – Core flooding experiments and single well field pilot. Paper SPE 129877. Apresentado no SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, EUA, 24 a 28 Abril 2010.

SONG, Y.; CHEN, B.; NISHIO, M.; AKAI, M. The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature. Energy, 30, 2298-2307, 2005.

SONG, Y.; ZHAN, Y.; ZHANG, Y.; LIU, S.; JIAN, W.; LIU, Y.; WANG, D. Measurements of CO₂-H₂O-NaCl solution densities over a wide range of temperatures, pressures, and NaCl concentrations. Journal of Chemical & Engineering Data, 58, n. 12, 3342-3350, 2013.

SPRINGER, R.D.; WANG, Z.; ANDERKO, A.; WANG, P.; FELMY, A.R. A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide-water-chloride salt systems across the H₂O-rich to the CO₂-rich regions. Chemical Geology, 322-323, 151-171, 2012.

- SPYCHER, N.; PRUESS, K.; ENNIS-KING J. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3015–3031, 2003.
- SPYCHER, N.; PRUESS, K. A phase-partitioning model for CO₂-brine mixtures at elevated temperatures and pressures: Application to CO₂-enhanced geothermal systems, *Transport in Porous Media*, 82, 173-196, 2010.
- TENG, H.; YAMASAKI, A. CHUN, M.K.; LEE, H. Solubility of liquid CO₂ in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Thermody.*, 29, 1301-1310, 1997.
- TENG, H.; YAMASAKI, A. Solubility of liquid CO₂ in synthetic sea water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions. *Journal of chemical & engineering data*, 43, 1, 2-5, 1998.
- VERMA, M.K. Fundamentals of carbon dioxide-enhanced oil recovery (CO₂-EOR) - A supporting document of the assessment methodology for hydrocarbon recovery using CO₂-EOR associated with carbon sequestration: U.S. Geological Survey Open-File Report 2015–1071, 2015.
- WANG, P.M.; AANDERKO, A.; YOUNG, R.D. A speciation-based model for mixed solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, 203, 141–176, 2002.
- YAN, Y.; CHEN, C.C. Thermodynamic modeling of CO₂ solubility in aqueous solutions of NaCl and Na₂SO₄, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55, 623–634, 2010.
- YUANHUI, J.I.; XIAOYAN, J.I.; XIN, F.; CHANG, L.; LINGHONG, L.; XIAOHUA, L. Progress in the study on the phase equilibria of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl systems. *Chin. J. Chem. Eng.*, 15 (3), 439-448, 2007.
- YAN, W.; HUANG, S.; STENBY, E.H. Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 6, 1460-1477, 2011.
- ZHANG, Y.; CHANG, F.; SONG, Y.; ZHAO, J.; ZHAN, Y.; JAN, W. Density of carbon dioxide + brine solution from Tianjin reservoir under sequestration conditions. *Journal of Chemical Engineering Data*, 56, 565-573, 2011.
- ZHANG, Y.; SARMA, H. Modelling of possible impact of reservoir brine salinity during CO₂ injection. Paper SPE-165222, presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2-4 July 2013.
- ZHAO, H. Phase equilibria in CO₂-brine system for CO₂ storage. PhD Dissertation. The Pennsylvania State University - University Park, 2014.
- ZUO, Y.X.; GUO, T.M. Application of the Patel-Teja cubic equation of state to high pressure electrolyte systems. *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 43 (1), 15-21, 1992.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo, as principais conclusões obtidas nesta dissertação são sintetizadas e sugestões para trabalhos futuros nesta área de estudo são apresentadas.

V.1. Conclusões

Esta dissertação teve como objetivo geral estudar o comportamento da densidade das fases e outras propriedades relevantes relacionadas (viscosidade das fases e solubilidade do CO₂ nas fases presentes no reservatório) com o fator de recuperação do óleo, para vários métodos de injeção, usando dados da literatura, tanto do óleo como do reservatório. Com esta finalidade, simulações foram realizadas no módulo composicional GEM ao longo do tempo, pressão e posição no reservatório, durante o deslocamento de óleo com as injeções de H₂O, CO₂, LSW, HSW, CO₂WAG, CO₂LSWAG e CO₂HSWAG. O GEM utiliza uma correlação empírica para o cálculo da densidade da fase aquosa, enquanto a densidade das fases oleosa e gasosa são calculadas com uma equação de estado cúbica. Por este motivo, uma avaliação da acurácia da correlação utilizada pelo GEM no cálculo da densidade da fase aquosa é importante.

A revisão da literatura indica que não há um consenso sobre qual o método de injeção mais indicado, devido às propriedades inerentes a cada reservatório e a cada óleo. O mesmo pode ser afirmado sobre a revisão bibliográfica das correlações empíricas disponíveis na literatura para o cálculo da densidade da fase aquosa, composta por (a) água e CO₂ dissolvido; e (b) água, NaCl e CO₂ dissolvidos. Com base nos menores desvios relativos e utilizando dados experimentais da literatura, esta dissertação concluiu que as seguintes correlações são as mais acuradas: Wagner e Pruss (2002), para densidade da água sem CO₂ dissolvido; Bachu e Adams (2003) ou Hnedkovsky et al. (1996), para densidade da água com CO₂ dissolvido, associada à correlação de Batzle e Wang (1992), para a densidade da água sem CO₂ dissolvido; e Teng e Yamasaki (1998), para a densidade da água com CO₂ e NaCl dissolvidos.

Para a injeção de água (neste caso, a água conata não possui sais em sua composição, conforme o capítulo III), não foi observada uma variação significativa na densidade das fases, pois não há interações químicas entre a água injetada e os fluidos presentes no reservatório, o que leva a uma menor alteração das propriedades físicas analisadas nesta dissertação, quando comparada à injeção de CO₂ ou às injeções alternadas estudadas nesta dissertação. Para a injeção de CO₂, tanto considerando ou não sua solubilidade na fase aquosa, houve um aumento da densidade da fase gás, o que levou ao aumento do fator de recuperação de óleo, devido à interação física entre o CO₂ injetado e a fase oleosa, o que leva à vaporização dos componentes leves presentes no óleo e o consequente aumento da densidade da fase gasosa. O fator de recuperação obtido para as duas injeções de CO₂, considerando ou não sua solubilidade na fase aquosa, foi praticamente o mesmo, pois, mesmo na injeção que considera a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, o máximo atingido para a fração molar de CO₂ na fase aquosa foi de apenas 0,026, não sendo suficientemente elevado para impactar de forma significativa o fator de recuperação.

A avaliação da pressão de injeção para a injeção de CO₂ mostra que o fator de recuperação obtido com a injeção acima da PMM, na PMM e abaixo da PMM foi de aproximadamente 88%, 81% e 45%, respectivamente. Verifica-se que a densidade da fase gasosa aumenta na mesma ordem observada para o fator de recuperação.

Também conclui-se que há uma relação entre o aumento da densidade da fase gás e o fator de recuperação de óleo, visto que a segregação por gravidade diminui e, consequentemente, o fator de recuperação aumenta. Como os efeitos geoquímicos não foram considerados nesta dissertação, visando a análise apenas dos efeitos físicos no fator de recuperação do óleo, as injeções de CO₂HSWAG e CO₂LSWAG forneceram os maiores fatores de recuperação. A relação entre a densidade, a viscosidade e a solubilidade do CO₂ na fase aquosa é analisada, observando-se uma relação diretamente proporcional entre estas propriedades, bem como entre estas propriedades em função da salinidade da água injetada. Apesar disso, ao comparar as injeções de água de baixa salinidade com a de alta salinidade, a alteração nas propriedades físicas citadas não foi o suficiente para ocasionar um aumento significativo no fator de recuperação (entre 0,02% e 0,25%).

Sobre a comparação entre a correlação empírica para o cálculo da densidade da fase aquosa e os resultados em condições de reservatório obtidos no GEM, tem-se as seguintes conclusões: para a injeção sem sal, a correlação de Hnedkovsky et al. (1996) e de Batzle e Wang (1992) foram utilizadas para o cálculo da densidade da fase aquosa e da água pura (respectivamente). Considerando que os desvios relativos experimentais (média de 0,66%) foram menores do que os desvio entre o GEM e a correlação empírica (desvio médio em torno de 5%) , conclui-se que a correlação empírica é mais acurada do que o GEM. Resultados semelhantes foram observados para a injeção com NaCl, pois, apesar das correlações empíricas de Teng e Yamasaki (1998) e Calabrese et al. (2019) apresentarem maiores desvios com relação ao GEM (maior desvio médio de 4,22 para Teng e Yamasaki (1998) e de 4,18% para Calabrese et al. (2019)) do que o modelo fenomenológico (maior desvio médio de 1,75%), as correlações empíricas são mais acuradas do que o GEM e o modelo fenomenológico, porque a análise prévia com dados experimentais revelou desvios relativos aos dados experimentais menores (desvio médio de 0,07% para Teng e Yamasaki (1998) e de 0,18% para Calabrese et al. (2019)) do que os obtidos entre o GEM e as correlações empíricas. Salienta-se que o modelo fenomenológico apresentou desvio médio experimental de 3,9%, sendo superior aos resultados das correlações empíricas.

V.2. Recomendações para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros nesta área de estudo, recomenda-se:

- Avaliar os efeitos geoquímicos para os diferentes métodos de recuperação terciária de óleo, com análise do comportamento da densidade das fases;
- analisar o efeito da composição da salmoura, para as injeções com água de salinidade diferente, incluindo a água conata: outras salinidades de NaCl, uso de outros sais e mistura de sais;
- analisar o efeito da composição da rocha, contendo carbonato de cálcio pois pode causar a dissolução da rocha, influenciando na recuperação;
- utilizar uma malha de simulação que contenha falhas geológicas e avaliar seus efeitos nos resultados;

- otimizar o fator de recuperação de óleo, para os dois cenários apresentados nos capítulos III e IV, considerando a influência das seguintes restrições dos poços: razão volumétrica WAG, ciclo WAG, utilizar água como primeiro fluido injetado na WAG, vazão do fluido de entrada no poço injetor, pressão de fundo mínima no poço produtor, pressão de fundo máxima no poço injetor, localização dos poços injetor e produtor, entre outras;
- determinar experimentalmente a densidade da fase aquosa, composta por (a) água e CO₂ dissolvido, e (b) água, NaCl e CO₂ dissolvidos, em condições de reservatório, para melhor comparação entre o GEM, as correlações empíricas e o modelo fenomenológico, pois dados experimentais desta propriedade não foram encontrados na literatura.

V.3. Referências

BACHU, S.; ADAMS, J.J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. 2003. *Energy Conversion and Management*, 44, 3151-3175, 2003.

BATZLE, M.; WANG, Z. Seismic properties of pore fluids. *Geophysics*, 57, 11, 1396–408, 1992.

CALABRESE, C.; MCBRIDE-WRIGHT, M.; MAITLAND, G.C.; TRUSLER, J.P.M. Extension of Vibrating-Wire Viscometry to Electrically Conducting Fluids and Measurements of Viscosity and Density of Brines with Dissolved CO₂ at Reservoir Conditions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 9, 3831-3847, 2019.

HNEDKOVSKY, L.; WOOD, R.H.; MAJER, V. Volumes of Aqueous Solutions of CH₄, CO₂, H₂S, and NH₃ at Temperatures from 298.15 K to 705 K and Pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 28 (2), 125-142, 1996.

TENG, H.; YAMASAKI, A. Solubility of liquid CO₂ in synthetic sea water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions. *Journal of chemical & engineering data*, 43, 1, 2-5, 1998.

WAGNER, W.; PRUSS, A.; The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387-535, 2002.

APÊNDICE A - CONCEITOS INTRODUTÓRIOS DO CAPÍTULO II

Para facilitar a compreensão do Capítulo II e discussão dos resultados apresentados nos capítulos III e IV, este Apêndice foi elaborado para explicar alguns conceitos e definições introdutórios.

A.1. Introdução

Para um melhor entendimento do que acontece no reservatório durante a utilização dos métodos de recuperação avançada (*Enhanced Oil Recovery* - EOR), alguns conceitos básicos são apresentados a seguir.

A mobilidade de um fluido é a sua capacidade de se mover no reservatório, definida como a razão entre a permeabilidade relativa do fluido e sua viscosidade (Fanchi e Christiansen, 2017). A mobilidade do óleo sempre deve ser maior do que a mobilidade do fluido injetado. Por isso, a razão de mobilidade deve ser mantida menor do que 1. Esta propriedade afeta as eficiências de varrido macroscópicas (escala volumétrica) e microscópicas (escala de poro) (Afzali et al., 2018; Muggeridge et al., 2014)

$$RM = \frac{\lambda_{inj}}{\lambda_o} \quad (\text{Eq. A-1})$$

onde RM é a razão de mobilidade; λ_{inj} é a mobilidade do fluido injetado e λ_o é a mobilidade do óleo.

O número capilar é um número adimensional que relaciona as forças viscosas com as forças capilares, porque há uma relação entre a tensão interfacial, viscosidade e velocidade do fluido (Dandekar, 2013). O número capilar é definido por:

$$NCA = \frac{v\mu}{\sigma} \quad (\text{Eq. A-2})$$

onde NCA é o número capilar; v é a velocidade de Darcy (velocidade intersticial); μ é a viscosidade do fluido injetado e σ é a tensão interfacial entre os fluidos deslocado e deslocante.

Este número deve ser o maior possível durante o deslocamento de fluidos. Isto pode ser alcançado através da redução da tensão interfacial (uso de surfactantes e/ou energia térmica). A alteração da tensão interfacial afeta outras propriedades, tais como as densidades e viscosidades das fases presentes no reservatório. Ou seja, a redução da tensão interfacial leva à aproximação das densidades e das viscosidades das fases, aumentando a recuperação de óleo. Quando a injeção de fluidos é miscível, o número capilar tende ao infinito, porque a tensão interfacial entre as fases é zero. Além disso, a saturação de óleo tende a zero nestas condições (Afzali et al., 2018; Muggeridge et al., 2014). O meio mais utilizado para aumentar o número capilar é a redução da tensão interfacial entre o óleo e o fluido deslocante pois o diferencial de pressão normalmente não é suficiente para manter a velocidade intersticial elevada durante a injeção de um fluido viscoso.

Uma elevada razão de mobilidade, como nas injeções de gases, leva à formação de caminhos preferenciais, o que reduz a eficiência de varrido. Isto ocorre mais facilmente quando a permeabilidade do reservatório é elevada (Afzali et al., 2018). Dessa forma, a permeabilidade do reservatório afeta o escoamento do óleo, pois, em permeabilidades mais elevadas, os efeitos da densidade das fases são mais pronunciados do que em reservatórios de baixa permeabilidade. Ahmed et al. (2012) estudaram os efeitos da densidade das fases na formação de caminhos preferenciais durante a injeção de CO₂ e afirmam que, ao desconsiderar os efeitos do aumento da densidade do óleo, não há formação de caminhos preferenciais. Entretanto, ao considerar os efeitos do aumento da densidade do óleo, ocorre formação de caminhos preferenciais. O aumento no fator de recuperação, observado por Ahmed et al. (2012), considerando os efeitos do aumento da densidade da fase óleo foi de 5% em comparação com a desconsideração da densidade (45 e 40%, respectivamente).

A molhabilidade descreve a preferência da rocha de estar em contato com o óleo ou com a água (Almeida, 2022; Bruin, 2012). A determinação da molhabilidade de uma rocha é difícil já que os diferentes tipos de rocha, suas morfologias e estruturas físicas afetam essa propriedade. Na literatura, a teoria mais aceita é que os grandes poros são molháveis a óleo enquanto que os pequenos poros e interstícios dentro dos poros são molháveis a água, devido ao tamanho das moléculas de óleo e de água, haja visto que as moléculas presentes no óleo são maiores do que as de água. A molhabilidade da rocha

pode ser alterada por modificações em algumas propriedades, tais como porosidade, composição da rocha, composição da água conata e do óleo. Uma outra forma de alterar a molhabilidade da rocha é através de interações entre fluidos e a rocha: interação ácido-base na superfície da rocha, precipitação de asfaltenos, interações entre os componentes polares do óleo e o fluido injetado (a exemplo da injeção de água de baixa salinidade) (Muggeridge et al., 2014).

Quando a rocha é molhável a água, a superfície da rocha fica recoberta com água, o que facilita o escoamento do óleo pelo reservatório, porque não há interação química entre o óleo e a rocha. Entretanto, a quantidade de óleo armazenada na escala de poro (óleo residual devido aos efeitos capilares) pode ser alta, haja visto que a pressão necessária para retirar este óleo é muito elevada e, usualmente, não é alcançada após o *breakthrough* de água. Após o *breakthrough* de água, não é possível recuperar uma quantidade satisfatória de óleo devido à queda de pressão associada, pois uma grande quantidade de água é produzida. Já para rocha molhável ao óleo, há mais óleo residual nos poros do reservatório, porque o filme de água na superfície da rocha é mais fino ou inexistente. Todavia, o *breakthrough* de água ocorre de forma precoce, porque a água não fica retida nos poros (como na rocha molhável a água) e escoar mais rapidamente em direção ao poço produtor. Isto leva a uma produção de óleo mais baixa (devido à queda de pressão associada ao *breakthrough*) mais rapidamente (Muggeridge et al., 2014).

A eficiência de recuperação consiste da eficiência de varrido (macroscópica) e da eficiência de deslocamento (microscópica). A eficiência de varrido designa a capacidade do fluido injetado atingir as diversas regiões do reservatório, ou seja, é a parte do reservatório que consegue ser varrida pelo fluido injetado. Ela depende de fatores como malha de drenagem, heterogeneidade e permeabilidade do reservatório, importância relativa entre efeitos viscosos e gravitacionais, razão de mobilidade, entre outros (Muggeridge et al., 2014; Pegoraro, 2012).

Já a eficiência de deslocamento (microscópica) representa o quanto se pode recuperar de óleo microscopicamente a partir de uma porção de rocha por onde passou o fluido deslocante, ou seja, quanto de óleo foi deslocado dos poros pela injeção de fluido deslocante. Ela está relacionada com a saturação do óleo residual, aos efeitos capilares (número capilar) responsáveis por manter o óleo aprisionado nos poros e à permeabilidade relativa da rocha. Em suma, a eficiência de deslocamento pode ser

umentada através da alteração da molhabilidade da rocha para molhável à água e do aumento do número capilar, ou seja, minimização da tensão interfacial entre o óleo e o fluido injetado (Muggeridge et al., 2014; Pegoraro, 2012). Matematicamente, a eficiência de recuperação é expressa por:

$$E = EV \cdot ED \quad (\text{Eq. A-3})$$

onde E é a eficiência de recuperação; EV é a eficiência de varrido e ED é a eficiência de deslocamento.

A.2. Referências

AFZALI, S.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on Enhanced Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) injection. *Fuel* 2018, 227, 218-246.

AHMED, T.; NASRABADI, H.; FIROOZABADI, A. Complex flow and composition path in CO₂ injection schemes from density effects. *Energy & Fuels*, 26, p. 4590-4598, 2012.

ALMEIDA, A.C. Interações Rocha/Fluido e Fluido/Fluido na Injeção de Água de Baixa Salinidade em Reservatórios Siliciclásticos de Petróleo. 341 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

BRUIN, W.J. de. Simulation of Geochemical Processes during Low Salinity Water Flooding by Coupling Multiphase Buckley-Leverett Flow to the Geochemical Package PHREEQC: A Case Study for an Oil Field on the Norwegian Continental Shelf. 143 f. Tese (Mestrado) - Curso de Applied Earth Sciences, Delft University Of Technology, Stjørdal, 2012.

DANDEKAR, A.Y. **Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

FANCHI, J.R.; CHRISTIANSEN, R.L. **Introduction to Petroleum Engineering**. New Jersey: Wiley, 2017.

MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON, H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SALINO, P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil.Trans. R.Soc. A*, 372, 20120320, 2014.

PEGORARO, R.T. Escoamento Trifásico em Meios Porosos: Permeabilidade Relativa Óleo-Gás-Água. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

APÊNDICE B - FIGURAS COMPLEMENTARES DO CAPÍTULO III

Este apêndice apresenta algumas figuras complementares às simulações realizadas no capítulo III. Os resultados deste Apêndice foram obtidos nas mesmas condições (propriedades e características do óleo e do reservatório) apresentadas no capítulo III. Este Apêndice é dividido em duas partes, a primeira para as simulações comparando as injeções de água e de CO₂ (considerando e desconsiderando sua solubilidade na água); e a segunda referente aos resultados das simulações em que se alterou a pressão de injeção para acima, abaixo e na PMM.

B.1. Simulação da Recuperação de Petróleo por Injeção de Fluidos

A Figura B.1 apresenta a variação da pressão em cada um dos nove blocos analisados em função do tempo. Mais uma vez, observa-se que o comportamento da pressão em função do tempo para as injeções de CO₂ é semelhante. Nestes dois casos, tem-se a queda da pressão em 1998, conforme visto e explicado nas Figuras III.7 (a) e (b) e III.8 (a), e o *breakthrough* de CO₂. A solubilização do CO₂ no óleo ocasiona a vaporização dos componentes leves do óleo, causando a oscilação da pressão. Como não há CO₂ para se solubilizar no óleo na injeção de água, não há oscilação na pressão e um comportamento mais uniforme da pressão ao longo de todo o reservatório é observado.

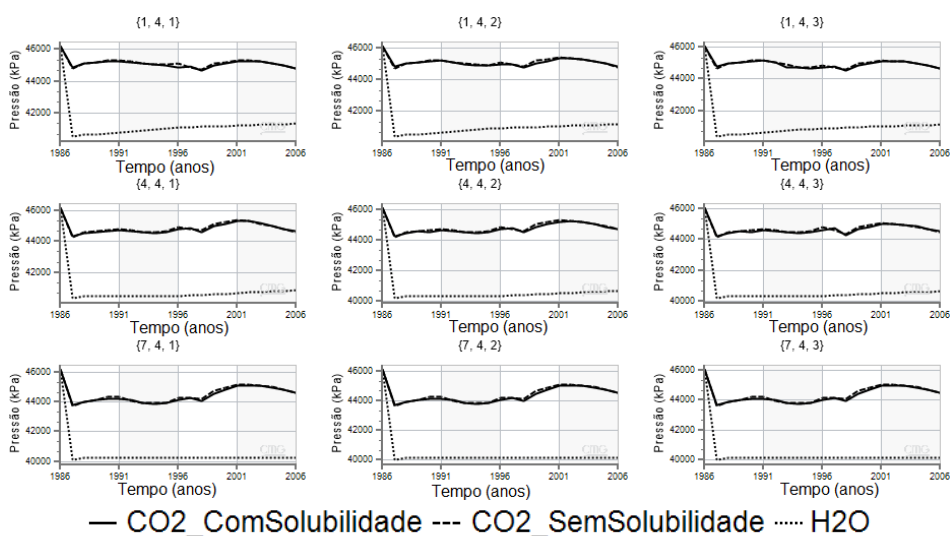


Figura B.1. Pressão do bloco em função do tempo para as três injeções analisadas.

Na Figura B.2, conforme esperado, percebe-se que as saturações de gás e água aumentam respectivamente para as injeções de CO₂ e de água, enquanto a saturação de óleo diminui (de forma mais acentuada para as injeções de CO₂, pois produzem mais óleo). No caso da saturação de gás para injeção de água, nota-se que esta propriedade é nula para esta injeção porque com a queda de pressão, ocasionada pela injeção de água, o único gás vaporizado é o metano (CH₄). Contudo, o CH₄ vaporizado é logo produzido, não permanecendo no reservatório. Ou seja, não há gás livre durante a injeção de água. Este comportamento é previsto, pois, à medida que se injeta o fluido no reservatório, espera-se que sua saturação aumente, já que o óleo produzido é retirado do poro pelo fluido injetado, que toma o seu lugar e assim aumenta a sua saturação.

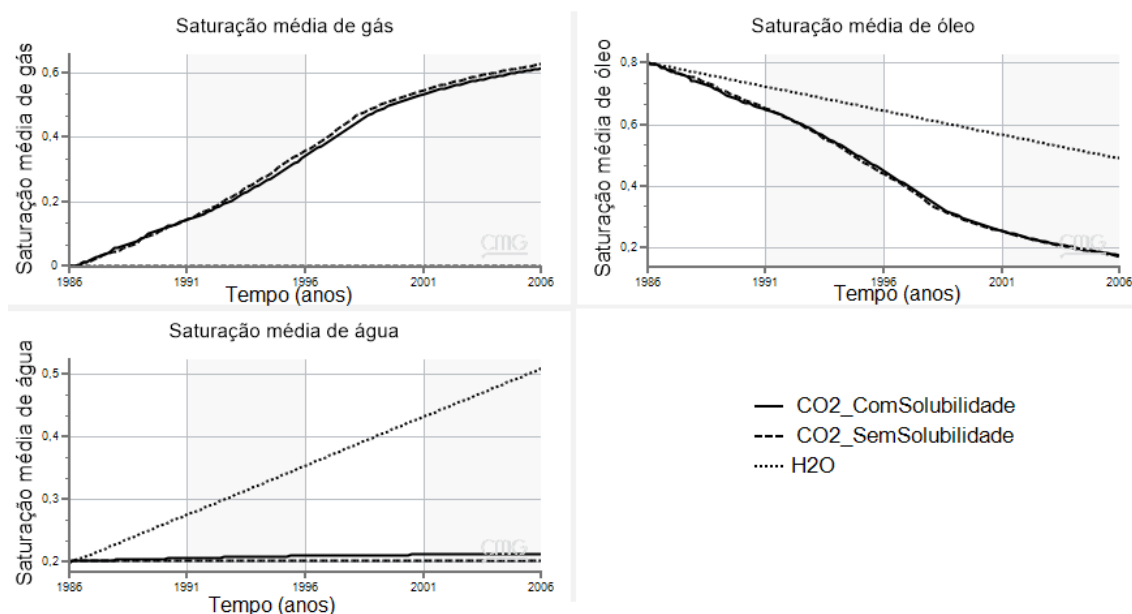


Figura B.2. Saturações médias de gás, óleo e água para as três injeções analisadas.

Na Figura B.3, têm-se as densidades das fases oleosa, gasosa e aquosa, em função do tempo, para as injeções de CO₂ e de água. Para injeção de água, todas as curvas referentes à densidade da fase gasosa estão sobrepostas em zero pois não há gás livre no reservatório. As densidades das fases óleo e água permanecem constantes e sobrepostas para os blocos analisados, pois não há interação entre as fases oleosa e aquosa presentes no reservatório, devido à característica imiscível da água com relação ao óleo. Isto não é observado para injeção de CO₂, pois, além de formar a fase gás e aumentar a densidade dessa fase, há interação do CO₂ e o óleo presente no reservatório. Como a injeção de CO₂ leva à vaporização dos componentes leves do óleo, há a liberação destes componentes.

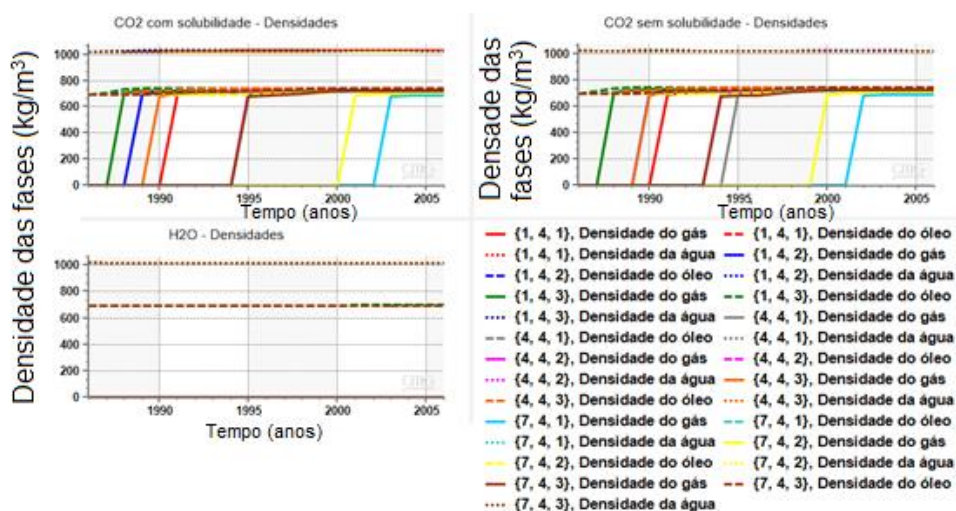


Figura B.3. Densidades das três fases em função do tempo para as injeções de CO₂ e água.

Para injeção de CO₂ considerando sua solubilidade na fase aquosa do reservatório, observa-se que o aumento da densidade da fase gás ocorre conforme a proximidade do bloco analisado do poço injetor (para os blocos com $i = 1, 7$ e $j = 4$, primeiro aumentou em $k = 3, 2, 1$, nesta ordem). Os blocos $\{4,4,1\}$, $\{4,4,2\}$ e $\{7,4,3\}$ apresentaram-se sobrepostos e o bloco $\{4,4,3\}$ apresentou o aumento da densidade da fase gás antes destas curvas sobrepostas. Para a injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade em água, o comportamento obtido foi semelhante ao analisado previamente, sendo que as curvas sobrepostas correspondem aos blocos $\{1,4,2\}$ e $\{4,4,3\}$; $\{7,4,3\}$ e $\{4,4,2\}$.

De forma geral, a densidade da fase gás para a injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade na fase aquosa ocorreu mais cedo do que para a injeção de CO₂ que considera sua solubilidade. Isto acontece porque, na injeção que desconsidera a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, uma maior quantidade de CO₂ é solubilizada no óleo mais rapidamente pois todo o CO₂ injetado está disponível para solubilização no óleo; isto acelera os efeitos dos mecanismos associados a injeção de CO₂, inclusive alteração das densidades das fases. Para a injeção de CO₂ que considera sua solubilidade em água, uma parte do CO₂ injetado é solubilizada na água (e não no óleo), ou seja, a parte solubilizada na água não contribui com o aumento da recuperação de óleo nem com os efeitos causados pela injeção de CO₂. Dessa forma, um período maior de simulação é necessário para que as quantidades de CO₂ solubilizadas no óleo sejam equivalentes nas duas injeções de CO₂. Como o fator de recuperação obtido é ligeiramente superior para o caso que não é considerada a solubilidade do CO₂, este comportamento é o esperado.

Na Figura B.3, observa-se que no ano em que ocorre o *breakthrough* de CO₂ (1998), foi observado um aumento sutil (1,09% e 1,34%) na densidade da fase gás no bloco {7,4,3}, respectivamente, para as injeções de CO₂ que considera e que desconsidera sua solubilidade em água. Já a densidade do óleo apresentou um aumento de 0,67% e 0,98%, ambos no bloco {7,4,2}, para a injeção que considera a solubilidade do CO₂ em água e a que desconsidera, respectivamente. Conforme explicado previamente, a injeção que desconsidera a solubilidade do CO₂ em água apresenta maiores alterações nas propriedades físicas devido à maior quantidade de CO₂ solubilizado em óleo. Possivelmente, este aumento nas densidades é devido a formação de caminhos preferenciais durante o *breakthrough* de CO₂. Isto acontece porque no *breakthrough* existe um rápido escoamento do CO₂ ao poço produtor (localizado no bloco {7,7,1}), não havendo interações químicas entre o óleo e o CO₂ injetado. Por este motivo, os blocos que apresentam alterações nas densidades são os mais próximos do poço produtor.

Na Figura B.4, referente à fração molar de CO₂ na fase óleo, a escala do gráfico da injeção de água foi a mesma utilizada para as injeções de CO₂ para uma base de comparação mais fácil. Como não há fonte de CO₂ na injeção de água, todos os blocos analisados estão sobrepostos em zero.

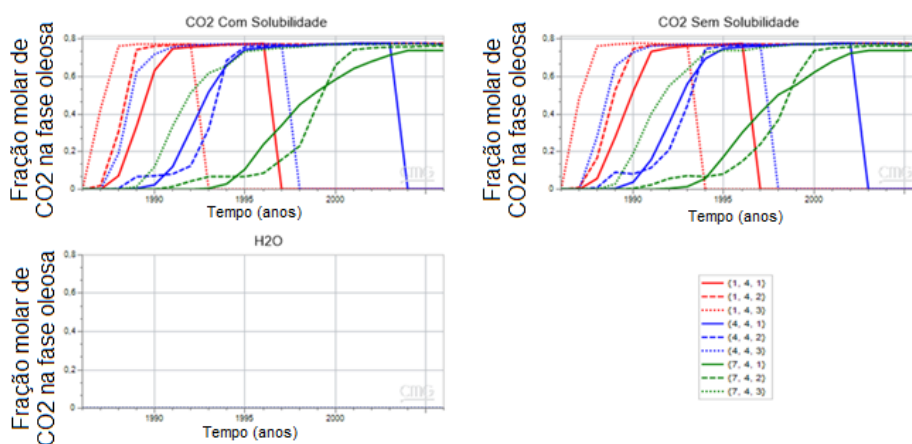


Figura B.4. Fração molar de CO₂ solubilizado na fase óleo em função do tempo para as injeções de CO₂ considerando (topo esquerdo) e desconsiderando (topo direito) sua solubilidade em água e de água (inferior esquerda).

Na Figura B.4, os resultados para as injeções de CO₂ são semelhantes e seguem o padrão de proximidade ao poço injetor pois o aumento da fração molar de CO₂ no óleo ocorre primeiro na camada $k = 3,2,1$, nesta ordem, conforme já indicado anteriormente. Alguns blocos apresentam uma queda brusca na fração molar de CO₂ no óleo ({1,4,3};

{1,4,1}; {4,4,3}; {4,4,1} para duas injeções de CO₂ estudadas). Isto acontece pois nestes blocos ocorreu a produção total de óleo, ou seja, o CO₂ injetado agora ocupa todos os poros destes blocos. Isto também é visto na Figura III.16.

Um ponto interessante, observado por Duchenne et al. (2015), que também é destacado nesta dissertação, é que, quando a fração molar de CO₂ no óleo forma um patamar, é o momento em que as densidades das fases óleo e gás formam também um patamar. Isto acontece pois há liberação dos hidrocarbonetos leves do óleo, ou seja, estes componentes se desprendem do óleo e se integram a fase gás. Os gráficos da densidade das fases em função do tempo também foram obtidos separadamente por bloco analisado, conforme a Figura B.5 (para a injeção de CO₂ considerando sua solubilidade em água). Na Figura B.5, fica mais claro que o aumento da densidade da fase gás ocorre mais rapidamente da camada k = 3,2,1 e i = 1,4,7, nesta ordem, devido a posição do poço injetor no bloco {1,1,3} pois o fluido injetado escoava mais facilmente na direção horizontal seguida pela vertical. A injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade na fase aquosa apresenta um comportamento análogo e, visando uma leitura mais fluida, seus gráficos não foram incluídos nesta dissertação. Os resultados para injeção de água são sobrepostos e constantes (não há alteração das fases) e também não foram incluídos nesta dissertação.

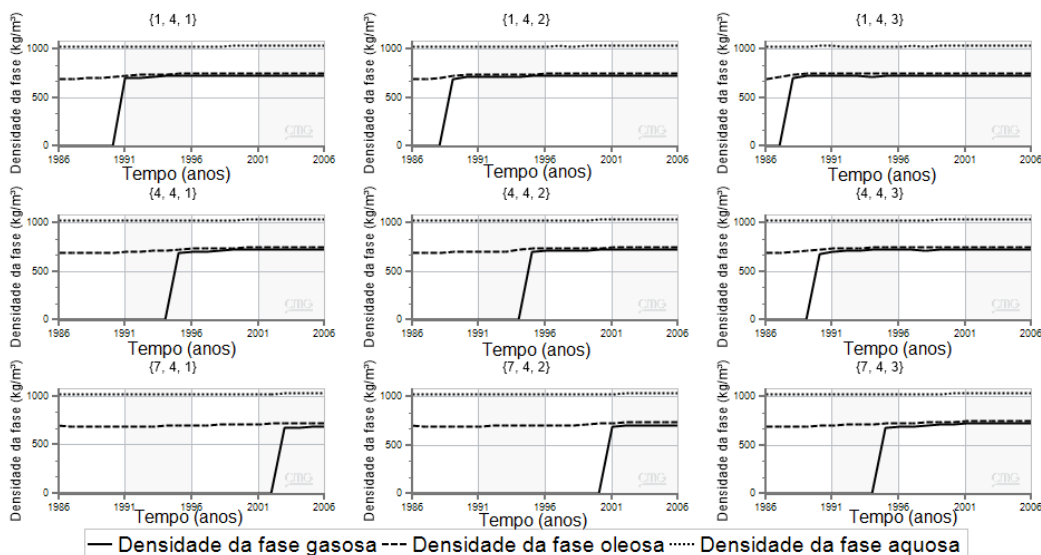


Figura B.5. Densidade das fases água, óleo e gás em função do tempo para a injeção de CO₂ considerando sua solubilidade na fase aquosa.

Como visto na Figura III.7 (b), a pressão no reservatório não aumenta homogeneamente. Haja vista que o simulador fornece os resultados em função da pressão vinculados ao tempo de simulação (respeitando a cronologia também) e as variações na

pressão já explicadas anteriormente, é natural que na Figura B.6 existam alguns “zigue-zagues” nas densidades. Estes “zigue-zagues” ocorrem porque o comportamento da pressão não é linear com o tempo e o simulador constrói estes gráficos vinculados ao tempo de simulação. Por exemplo, para o bloco {1,4,1}, em 1990 (4 anos de simulação), a pressão era 45235,50 kPa e a densidade da fase gás era zero; 45286,35 kPa e 45216,90 kPa são as pressões para os anos consecutivos (1991 e 1992), observa-se que a pressão está oscilando. Os resultados para a densidade da fase gás para os anos de 1991 e 1992, respectivamente, são: 697,30 e 704,35 kg/m³. Ou seja, os resultados em função da pressão são apresentados pelo simulador também cronologicamente. De forma análoga ao que foi visto para os gráficos de densidade ao longo do tempo por bloco (Figura B.5), nota-se que a densidade da fase gás também aumenta com o aumento da pressão enquanto que a densidade das fases óleo e água permanecem praticamente constantes (exceto para os “zigue-zagues” já mencionados). O comportamento para a injeção de CO₂ que desconsidera sua solubilidade em água é análogo a este e por este motivo sua representação gráfica não foi apresentada. Para a injeção de água, os gráficos apresentaram resultados considerados constantes e por este motivo não foram apresentados nesta dissertação.

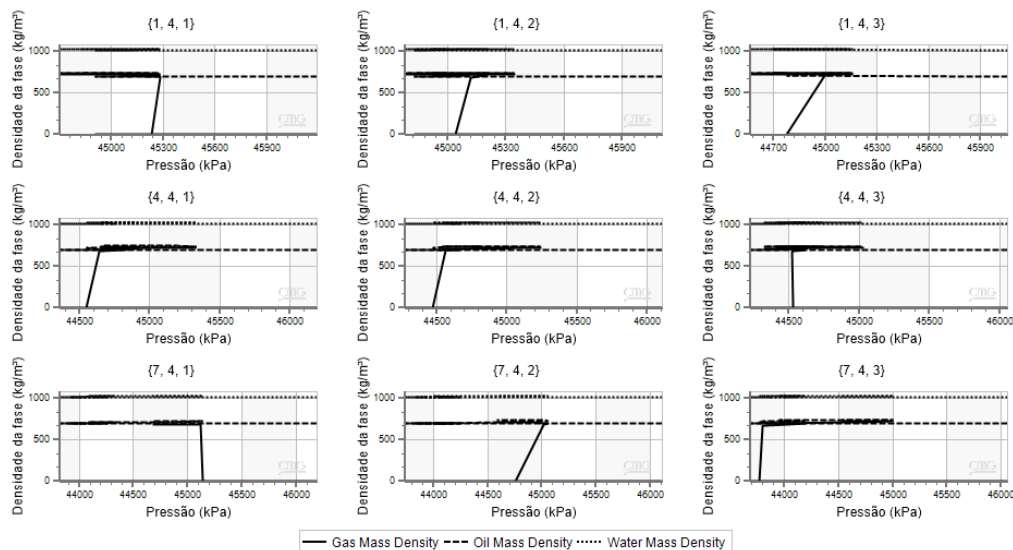


Figura B.6. Densidade das três fases em função da pressão do bloco separado por blocos analisados para injeção de CO₂ considerando sua solubilidade na água.

B.2. Análise da pressão de injeção no deslocamento de óleo através da injeção de CO₂ (acima, abaixo e na PMM)

Na Figura B.7, observa-se uma relação inversamente proporcional entre a vazão de CO₂ injetada e a pressão no bloco. Isto ocorre porque o simulador tenta manter a pressão de injeção constante no valor definido (acima, abaixo ou na PMM) para manter a vazão de injeção definida (restrição do injetor). Sendo assim, quando há um pico na vazão de injeção ocorre uma queda na pressão e vice-versa. Para a injeção abaixo da PMM, não ocorre *breakthrough* de gás pois a pressão é constante ao longo dos 20 anos de simulação e a vazão de injeção está em movimento ascendente no final do período simulado. Já as injeções na PMM e acima da PMM apresentam *breakthrough* em torno de 1998 e 1996, respectivamente. Observa-se que quanto maior a pressão de injeção, mais rápido ocorre o *breakthrough* porque mais CO₂ se dissolve no óleo em um menor período de tempo. Então, o óleo se satura de CO₂ mais rapidamente, sendo produzido também mais rápido. Por este motivo, deve-se ter muita cautela ao selecionar a pressão de injeção utilizada em um dado reservatório pois a vida útil de produção pode ser mais longa ou curta, conforme a pressão de injeção utilizada.

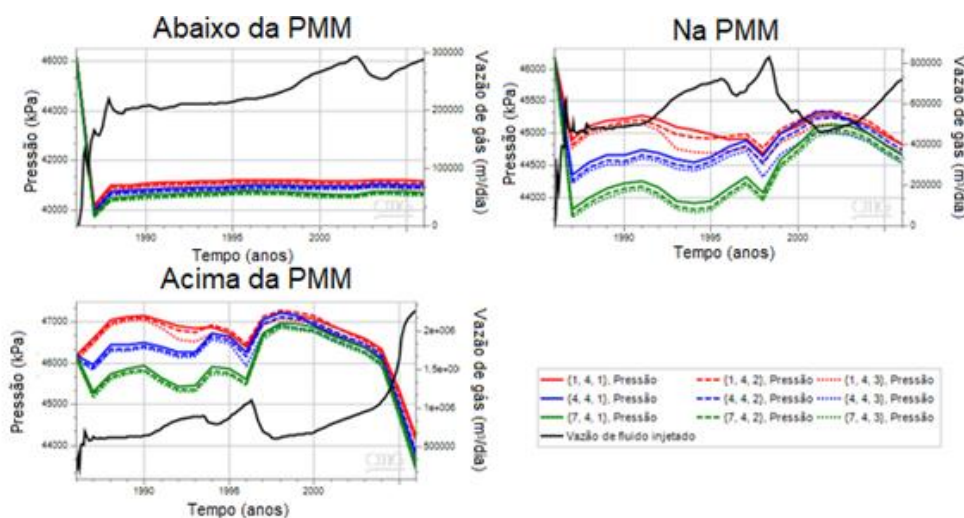


Figura B.7. Vazão de gás injetado no poço injetor para as pressões analisadas (acima, abaixo e na PMM) bem como pressão média do reservatório em função do tempo.

Outro ponto observado na Figura B.7 é que as pressões nos nove blocos analisados são semelhantes, porém, a medida que o poço injetor (localizado na camada $k = 1$) está mais distante na camada k , a pressão é mais baixa. Isto acontece porque, como a permeabilidade da camada k (25, 50, 50 mD) é menor do que as permeabilidades das

camadas i e j (200, 50, 500 mD), o CO₂ injetado escoava preferencialmente entre as camadas i e j (escoamento horizontal), sendo o escoamento entre a camada k (escoamento vertical) mais dificultado.

Na Figura B.8, tem-se que o comportamento das saturações das fases oleosa, aquosa e gasosa seguem o esperado, pois há diminuição da saturação de óleo e aumento da saturação de gás enquanto a saturação de água permanece constante ao longo do tempo simulado, conforme explicado na seção B.1.

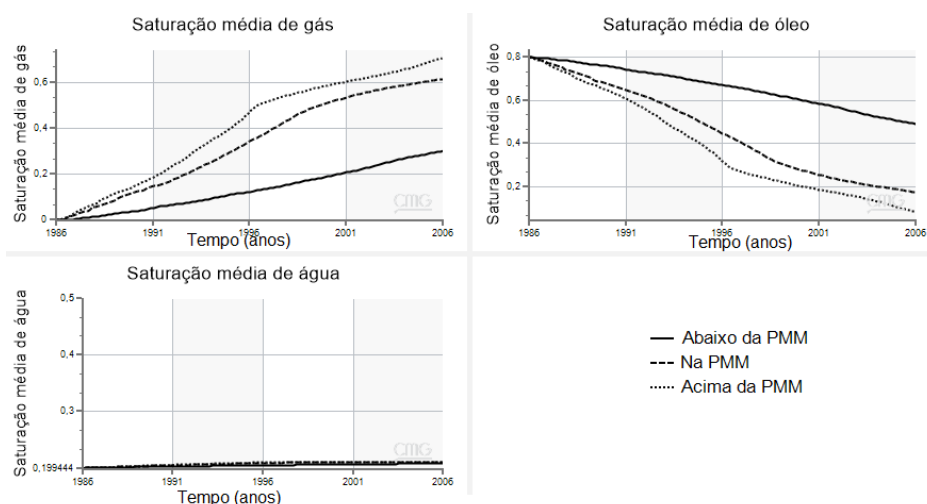


Figura B.8. Saturações médias de gás, óleo e água para cada uma das pressões analisadas (acima, abaixo e na PMM).

Conforme a Figura B.8, a maior saturação de gás ocorre na injeção acima da PMM, seguida pelas injeções na PMM e abaixo da PMM. Como na injeção acima da PMM tem-se uma maior quantidade de CO₂ injetado, é natural que sua saturação de gás seja maior quando comparada as outras pressões de injeção analisadas. Espera-se que a saturação de óleo diminua com o tempo. Logo, para a injeção acima da PMM, tem-se a menor saturação de óleo, pois é a pressão que produziu uma maior quantidade de óleo.

Para todas as pressões de injeção estudadas, tem-se que a densidade da fase água é praticamente constante, pois não existem alterações significativas na composição da fase aquosa durante a injeção de CO₂. Para a injeção de CO₂ abaixo da PMM, nota-se que o aumento da densidade da fase gás ocorre de forma mais lenta quando comparado às injeções na PMM e acima da PMM. Isto porque, abaixo da PMM, a injeção é considerada imiscível e, portanto, o CO₂ não se solubiliza no óleo, demorando um tempo maior para que o escoamento do reservatório ocorra de forma mais efetiva, chegando a todos os blocos analisados. Ainda sobre a injeção abaixo da PMM, observa-se que o CO₂ injetado

(fase gás) não consegue chegar em dois blocos ($\{7,4,1\}$ e $\{7,4,2\}$) mais próximos do poço produtor, e por este motivo a densidade da fase gás nestes blocos é mantida constante em zero pois não há gás livre nestes blocos. Salienta-se que o CO_2 injetado escoar no reservatório de forma gradual, ou seja, o CO_2 não alcança todos os blocos no momento em que é injetado. Por este motivo, pode existir blocos que não são atingidos pelo CO_2 durante a sua injeção.

Para estas simulações, com as três pressões de injeção analisadas, a solubilização do CO_2 na fase aquosa foi considerada para que os resultados apresentados sejam mais próximos dos resultados reais. Sendo assim, parte do CO_2 injetado se solubiliza na água e não no óleo. Conforme a Figura B.9, para a injeção abaixo da PMM e na PMM, a máxima fração de CO_2 solubilizado na água foi de 0,026 enquanto que para injeção acima da PMM foi de 0,027. Apesar das frações de CO_2 solubilizadas em água serem muito próximas para as três pressões de injeção estudadas, observa-se que para a injeção abaixo da PMM, nos blocos mais próximos do poço produtor ($\{7,4,1\}$ e $\{7,4,2\}$), a fração molar de CO_2 solubilizado na água foi de 0,0031 (cerca de 8 vezes menor do que o valor médio dos outros blocos). Estes blocos ($\{7,4,1\}$ e $\{7,4,2\}$) são os mesmos que não apresentaram modificação na densidade da fase gasosa porque o CO_2 injetado não consegue alcançá-los durante a injeção de CO_2 , conforme a Figura III.23. Observa-se que ao aumentar a pressão de injeção, mais blocos apresentam uma queda na composição de CO_2 ou de C_{7+} devido a maior miscibilidade do CO_2 e consequente produção de óleo mais rápida.

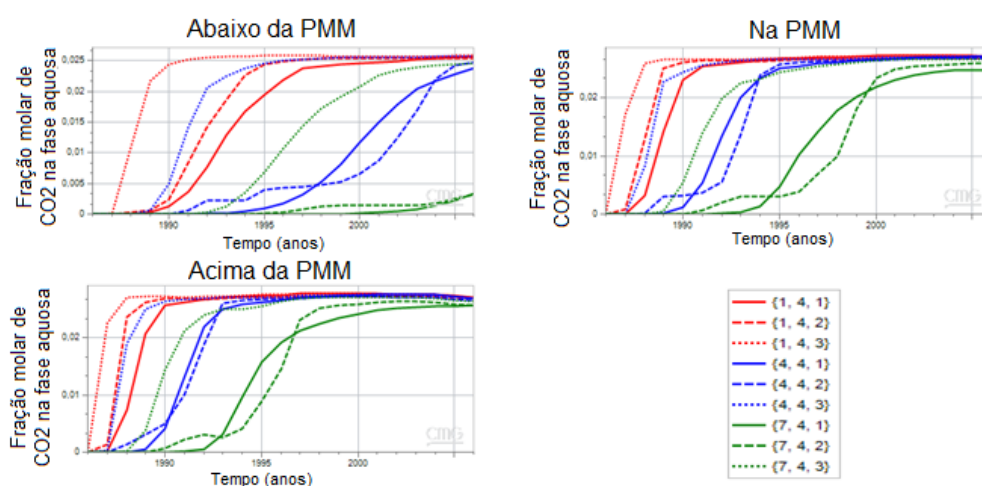


Figura B.9. Fração molar de CO_2 solubilizado na fase aquosa em função do tempo para cada uma das pressões analisadas (acima, abaixo e na PMM).

Assim como na seção III.4.1, visando uma melhor compreensão do comportamento da densidade das fases, a densidade das fases óleo, água e gás foram analisadas também separadas por bloco nas Figuras B.10, B.11 e B.12 (abaixo da PMM, na PMM e acima da PMM, respectivamente). Na Figura B.10, fica mais fácil visualizar que as densidades das fases água e óleo são praticamente constantes em todos os blocos analisados para a injeção abaixo da PMM. Para as pressões na PMM e acima da PMM, há um aumento muito sutil na densidade do óleo enquanto que a densidade da fase aquosa também permanece praticamente constante em todos os blocos. Isto acontece pois, como a pressão de injeção é maior nestes casos, uma maior quantidade de CO₂ se dissolve no óleo, tornando a produção de óleo maior.

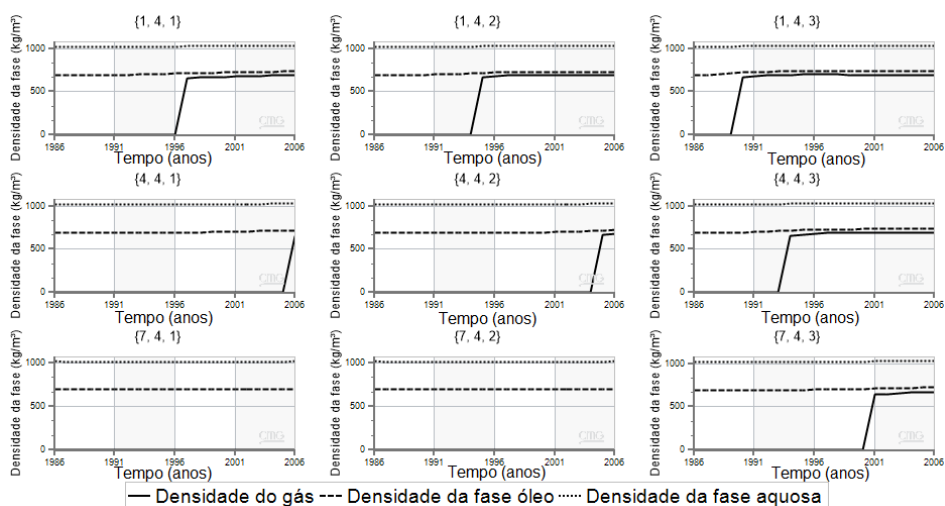


Figura B.10. Densidade das fases água, óleo e gás em função do tempo para pressão de injeção abaixo da PMM.

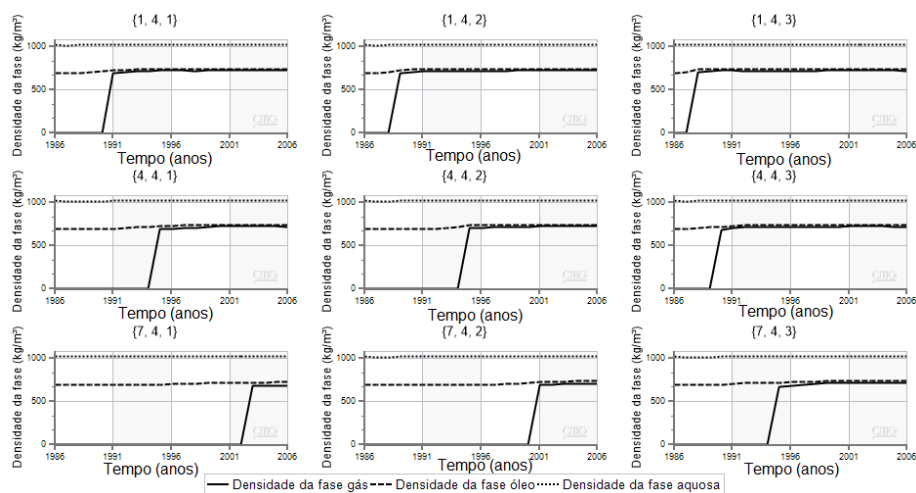


Figura B.11. Densidade das fases água, óleo e gás em função do tempo para pressão de injeção na PMM.

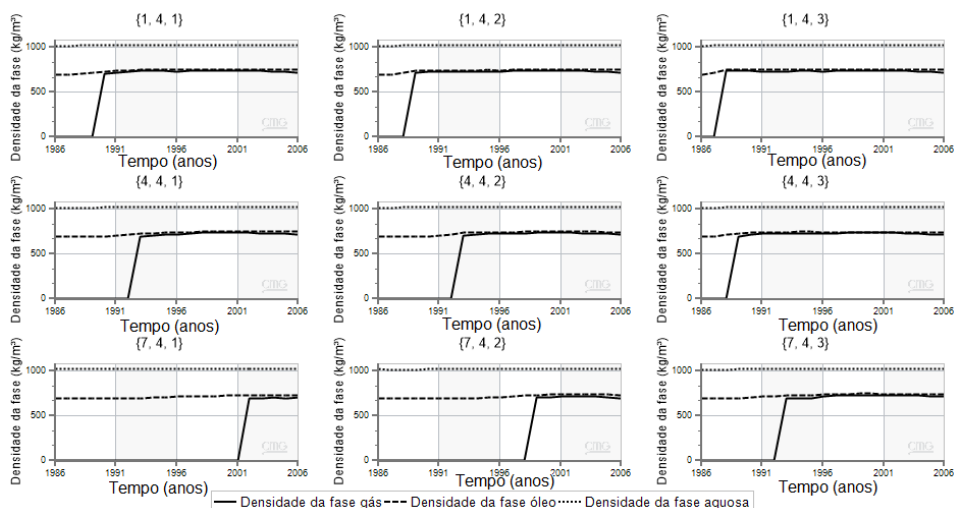
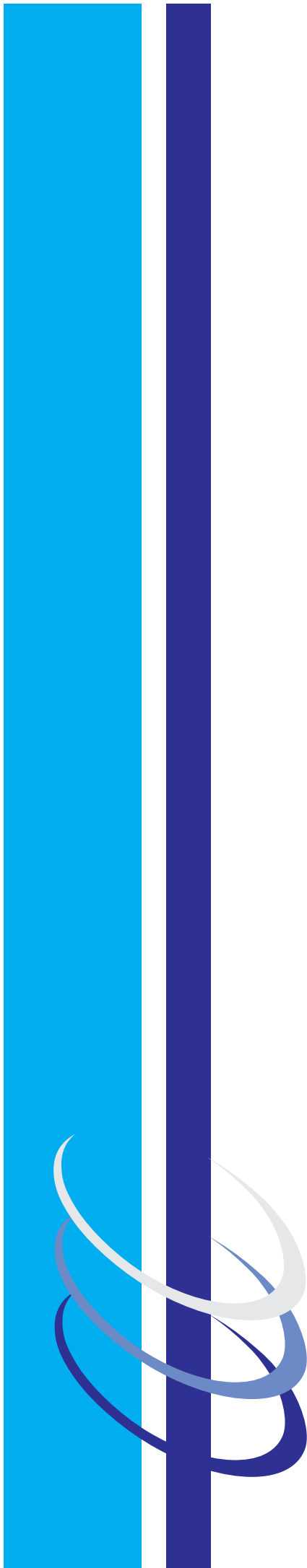


Figura B.12. Densidade das fases água, óleo e gás em função do tempo para pressão de injeção acima da PMM.

B.3. Referências

DUCHENNE, S.; PUYOU, G.; CORDELIER, P.; HY-BILLIOT, J.; HAMON, G. Efficient experimental-data acquisition for miscible CO₂ water-alternating-gas-injection corefloods in carbonate. Paper SPE 169045, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, 12-16 April 2014. Accepted 3 August 2015.



UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>