

PUCRS

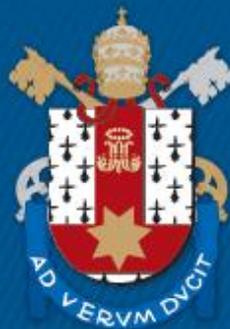
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NALINI DA SILVA PEREIRA

**INTERAÇÕES CO₂-FLUIDO-ROCHA APLICADAS À INJEÇÃO DE FLUIDOS EM
RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL**

Porto Alegre
2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



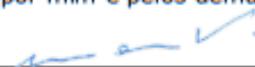
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ATA Nº 323

Aos catorze dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e um, realizou-se a 323ª sessão de defesa de dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, apresentada em caráter excepcional de forma não presencial, considerando a necessidade de adoção de medidas emergenciais para a contenção da propagação do novo coronavírus, de acordo com a Resolução PROPEQ 01/2020. A candidata Nalini da Silva Pereira apresentou a dissertação, "INTERAÇÕES CO₂-FLUIDO-ROCHA APLICADAS À INJEÇÃO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL", orientada pelo Prof. Dr. Felipe Dalla Vecchia e coorientada pelo Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias, para obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais. A comissão esteve constituída pelos professores, Dr. Felipe Dalla Vecchia, que a presidiu, Dr. João Marcelo de Medina Ketzer, Departamento de Biologia e Ciências Ambientais, da Linnaeus University - Suécia e Dra. Eleani Maria da Costa, PGETEMA, da PUCRS. A comissão APROVOU a candidata neste requisito parcial e último para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais, desde que as correções sugeridas pela banca examinadora sejam efetuadas no prazo de sessenta dias. Nada mais havendo a constar, eu, Felipe Dalla Vecchia, na qualidade de presidente da comissão examinadora, lavrei a presente ata que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão de Avaliação.

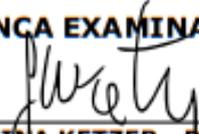


DR. FELIPE DALLA VECCHIA - ORIENTADOR



DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS - COORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



**DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA E
 CIÊNCIAS AMBIENTAIS - LINNAEUS UNIVERSITY - SUÉCIA**



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
 www.pucrs.br/politecnica

Ficha Catalográfica

P436i Pereira, Nalini da Silva

Interações CO₂-fluido-rocha aplicadas a injeção de fluidos em reservatórios do pré-sal / Nalini da Silva Pereira. – 2021. 109.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Dalla Vecchia.

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias.

1. EOR. 2. rochas carbonáticas. 3. Pré-sal. 4. CO₂. 5. armazenamento geológico. I. Vecchia, Felipe Dalla. II. Iglesias, Rodrigo Sebastian. III. Título.

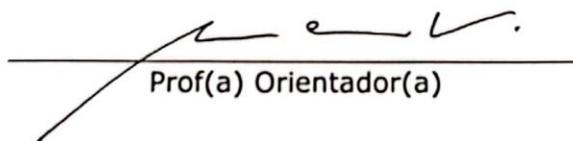
Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

PROTOCOLO DE ENTREGA DE DISSERTAÇÃO

Conforme solicitado pela banca examinadora de defesa de Dissertação de Nalini da Silva Pereira, está sendo enviado por e-mail na data abaixo UMA cópia em arquivo em PDF para a secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, com as devidas correções.

Sem mais a constar, subscrevo-me.



Prof(a) Orientador(a)

Porto Alegre, 01/09/21.



INTERAÇÕES CO₂-FLUIDO-ROCHA APLICADAS À INJEÇÃO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL

NALINI DA SILVA PEREIRA

ENGENHEIRA DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Julho, 2021



INTERAÇÕES CO₂-FLUIDO-ROCHA APLICADAS À INJEÇÃO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL

NALINI DA SILVA PEREIRA

ENGENHEIRA DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

ORIENTADOR: PROF. DR. FELIPE DALLA VECCHIA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Julho, 2021**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Felipe Dalla Vecchia pela orientação, incentivo e apoio durante toda a realização do trabalho.

Ao professor Rodrigo Iglesias pela co-orientação sempre muito prestativa.

Aos professores da banca que aceitaram o convite e se colocaram à disposição para leitura do trabalho.

Aos amigos do IPR, que me auxiliaram na realização das análises, Leti, Fran, Pâmela, Vitinho, Marcelo, Dudu, Lennon, Darlan, Vitão, Letícia Marconatto, Rosa e Tiago.

À minha família pelo apoio incondicional e decisivo.

Ao Hailton pelo amor, carinho e paciência.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivos Específicos	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
Formação do Intervalo Pré-sal	26
3.1. Processos de Recuperação do Petróleo	30
3.1.1. Recuperação Térmica.....	32
3.1.2. Métodos Miscíveis	32
3.1.2.1. Injeção de banco de GLP	32
3.1.2.2. Injeção de CO ₂	33
3.1.2.3. Métodos químicos	34
3.1.2.4. Injeção de água	34
3.2. Interação CO₂-Fluido-Rocha	36
3.2.1. Propriedades do CO ₂	36
3.2.2. Reatividade das Rochas Carbonáticas	40
3.2.3. Mecanismo de Dissolução / Precipitação dos Minerais	41
3.2.4. Estudos Experimentais	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. Metodologia	53
4.2. Amostra de Rocha Reservatório.....	54
4.3. Preparo das Amostras de Calha	55
4.4. Preparo da Fase Aquosa	57
4.5. Parâmetros Experimentais	59

4.6. Reatores Utilizados	60
4.7. Caracterização das Amostras e Soluções	61
4.7.1. Caracterização Mineral	61
4.7.1.1. Análise Granulométrica.....	61
4.7.1.2. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV EDS)	61
4.7.1.3. Difração de Raios X (DRX)	62
4.7.2. Soluções Aquosas	63
4.7.2.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	63
4.7.2.2. Cromatografia iônica (CI)	63
4.7.2.3. Medições de pH	64
4.7.2.4. Medição de alcalinidade.....	65
4.8. Procedimento Experimental	66
4.8.1. Esquema Reacional.....	67
4.8.1.1. Ensaio	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1. Caracterização Mineral	71
5.1.1. Análise Granulométrica.....	71
5.1.2. Difractometria de raios X	72
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	74
5.2. Caracterização da Fase Aquosa	77
5.2.1. pHmetria e determinação da alcalinidade	77
5.2.1.1. Medições Pré reação	77
5.2.1.2. Medições Durante a Reação.....	77
5.2.2. ICP-OES	79
5.2.2.1. Medições Pré-reação	79
5.2.2.2. Medições durante a reação.....	79
5.2.3. Cromatografia Iônica	85
5.2.3.1. Medições Pré reação	85
5.2.3.2. Medições Durante a Reação.....	86
6. CONCLUSÕES	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

8. ANEXOS.....	104
8.1. Caracterização da Fase Sólida.....	104
8.1.1. Análise de DRX para duplicata	104
8.1.2. Análise de MEV EDS para duplicata.....	105
8.2. Caracterização da Fase Aquosa	106
8.2.1. pHmetria e determinação da alcalinidade	106
8.2.1.1. Medições Pré reação	106
8.2.1.2. Medições Durante a Reação.....	107
8.2.2 Cromatografia Iônica para duplicata.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Bloco diagrama do intervalo Pré-sal.....	27
Figura 3.2. Localização do Pré-sal.....	28
Figura 3.3. Localização das bacias de Campos e Santos.....	29
Figura 3.4. Métodos de recuperação de petróleo.....	31
Figura.3.5. Esquema da recuperação avançada de óleo com a injeção de CO ₂	33
Figura 3.6. Processo de injeção de água para aplicação em operações de recuperação secundária de óleo.....	35
Figura 3.7. Densidade do CO ₂ em função da temperatura e pressão.....	37
Figura 3.8. Diagrama de fases do CO ₂ em diferentes temperaturas e pressões.	37
Figura 3.9. Comportamento da solubilidade do CO ₂ em água em função da temperatura e pressão.	38
Figura 3.10. Solubilidade do CO ₂ em função de salinidade.	39
Figura 3.11. Especiação do CO ₂ dissolvido como função do pH em uma solução de NaCl 1 M à 60 °C.	39
Figura 3.12. Padrões de dissolução encontrados para diferentes taxas de injeção de solução salina em uma rocha carbonática: (a) dissolução facial para taxas de injeção mais baixas, (b) <i>wormhole</i> cônico quando a taxa foi aumentada, (c) <i>wormhole</i> dominante para taxas de injeção intermediárias, (d) <i>wormhole</i> ramificado no caso das altas taxas de injeção e (e) dissolução uniforme com taxas extremamente altas.....	43
Figura 3.13. Representação esquemática do equipamento usado em estudos de fluxo contínuo de água/salmoura em rochas reservatório.	44
Figura 3.14. Esquema representando o aparato utilizado nos experimentos em batelada.	45
Figura 3.15. Desagregação da amostra quando em contato com a solução salina. .	47
Figura 3.16. Curva de dissolução de Ca ²⁺ e Mg ²⁺ e valores de pH em função do tempo para série 1.	50

Figura 3.17. Curvas de Ca^{2+} como uma função de Δm e os valores reais de Ca^{2+} obtidos.....	50
Figura 4.1. Esquema utilizado nos ensaios.....	54
Figura 4.2. Amostra de calha pulverizada do reservatório Pré-sal.....	54
Figura 4.3. Esquema de montagem do Soxhlet.....	55
Figura 4.4. Fluxograma de Limpeza.....	56
Figura 4.5. Comparação das alíquotas com a solução de nitrato de prata.....	57
Figura 4.6. Reator utilizado nos experimentos.....	60
Figura 4.7. Válvula para extração das alíquotas (A) e aparência da solução aquosa após passar pelo filtro (B).....	64
Figura 4.8. Modelo de curva de calibração feita com os padrões de alcalinidade conhecida e do reagente indicador colorido.....	66
Figura 4.9. Cubetas com os padrões de alcalinidade e reagente colorido representando os pontos da curva de calibração. (A) cubeta contendo o padrão de 1000 ppm, (B) padrão de 2000 ppm, (C) padrão de 4000 ppm, (E) padrão de 5000 ppm, (D) e (E) amostras de água salina.....	66
Figura 4.10. Diagrama esquemático do sistema utilizado para execução dos experimentos.....	67
Figura 4.11. Diagrama das diluições realizadas durante o experimento.....	68
Figura 4.12. Esquema ilustrando o cálculo das diluições experimentais.....	69
Figura 4.13. Esquema ilustrando as etapas do experimento.....	70
Figura 5.1. Frações do mineral que ficaram retidas em cada peneira utilizada.....	72
Figura 5.2. Difratoograma da amostra mineral antes da reação.....	72
Figura 5.3. Difratoograma da amostra mineral depois da reação.....	73
Figura 5.4. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pré reação.....	75
Figura 5.5. Imagens oriundas da análise de MEV/EDS pré reação.....	75

Figura 5.6. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pós reação.	76
Figura 5.7. Imagens provenientes da análise de MEV/EDS pós reação.	76
Figura 5.8. Variação da concentração de cálcio em função das diluições.	81
Figura 5.9. Variação da concentração de potássio em função das diluições.	82
Figura 5.10. Variação da concentração de magnésio em função das diluições.	83
Figura 5.11. Variação da concentração de silício em função das diluições.	84
Figura 5.12. Variação da concentração de bário em função das diluições.	85
Figura 5.13. Variação da concentração de sulfato em função das diluições.	87
Figura 5.14. Variação da concentração de cloro em função das diluições.	88
Figura 8.1. Difrátograma pós reação para duplicata.	104
Figura 8.2. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pós reação para a duplicata.	105
Figura 8.3. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pós reação para a duplicata.	106
Figura 8.4. Variação da concentração de cloro em função das diluições (duplicata).	107
Figura 8.5. Variação da concentração de sulfato em função das diluições (duplicata).	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Composição iônica da água de formação sintética.	58
Tabela 4.2. Composição iônica da água de injeção sintética.	58
Tabela 4.3. Proporção de sais calculadas para a água de formação e água de injeção salina.	58
Tabela 5.1. Massa dos grãos retida em cada peneira na análise granulométrica à seco.	71
Tabela 5.2. Resultados da análise quantitativa pelo método Rietveld comparando a quantidades dos elementos antes e depois da reação.	73
Tabela 5.3. Parâmetros químicos das soluções iniciais para a água de formação e água de injeção.	77
Tabela 5.4. Parâmetros químicos medidos das alíquotas retiradas do reator durante o experimento.	77
Tabela 5.5. Resultado da análise inicial para as soluções aquosas.	79
Tabela 5.6. Resultado da análise inicial para as soluções aquosas.	85
Tabela 8.1. Resultados da análise semiquantitativa para a duplicata.	105
Tabela 8.2. Parâmetros químicos iniciais para a água de formação e água de injeção para duplicata.	106
Tabela 8.3. Parâmetros químicos medidos das alíquotas retiradas do reator durante o experimento (duplicata).	107

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AI	Água de Injeção
AF	Água de Formação
API	American Petroleum Institute
BEN	Balanço Energético Nacional
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono (<i>Carbon (dioxide) Capture and Storage</i>)
CI	Cromatografia iônica
DRX	Difração de raios-x
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EOR	Enhanced Oil Recovery
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
IEA	Agência Internacional de Energia (International Energy Agency)
IFP	Instituto Francês do Petróleo
IMC	Instituto Mundial do Carvão
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IPR	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMP	Mínima pressão de miscibilidade
OOIP	Original oil in place
ϕ	Porosidade
p_{CO_2}	Pressão parcial de CO_2
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
TEOR	Thermal enhanced oil recovery
WAG	Injeção alternada de água e gás (<i>Water Alternating Gas</i>)

RESUMO

PEREIRA, NALINI. **INTERAÇÕES CO₂-FLUIDO-ROCHA APLICADAS À INJEÇÃO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL**. Porto Alegre. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) através da injeção de água do mar, é uma das técnicas mais aplicadas para manter a pressão do reservatório depois da depleção primária, em virtude da abundância de água nas proximidades dos reservatórios e eficiência para deslocar o óleo. Salienta-se que o Pré-sal apresenta altas quantidades de dióxido de carbono (CO₂) em sua composição, e com o compromisso global de reduzir as emissões de gases que causam o efeito estufa, o armazenamento geológico é uma boa alternativa para evitar os danos ambientais causados pela emissão deste gás. Desta forma este trabalho teve como objetivo estudar amostras de rocha pulverizada retiradas de um reservatório do pré-sal, e simular os efeitos da injeção de água do mar em altas concentrações de CO₂, seja para recuperação avançada de petróleo ou armazenamento geológico de carbono. As interações foram estudadas por meio de experimentos em escala de laboratório, simulando as condições geológicas em reatores (pressão 250 bar de CO₂ e 60 °C), através da alteração no equilíbrio químico no seu interior por intermédio de diluições com água de injeção, observando a interação CO₂-fluido-rocha na integridade do reservatório e nos processos de recuperação avançada de petróleo ou armazenamento geológico de CO₂. Para a caracterização das rochas pré e pós experimentos, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV EDS) e Difratomia de raios X (DRX). Análises da solução salina antes, durante e após os experimentos foram realizadas por Cromatografia Iônica e Espectroscopia de Emissão Óptica e Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES) para identificar os íons presentes na solução. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram variação das taxas de dissolução mineral durante todo o período experimental, com maior evidência nas primeiras horas de reação. Não foi verificada a ocorrência de precipitação.

Palavras-chave: EOR, rochas carbonáticas, Pré-sal, CO₂, armazenamento geológico.

ABSTRACT

PEREIRA, NALINI. **CO₂-FLUID-ROCK INTERACTIONS APPLIED TO FLUID INJECTION IN PRE-SALT RESERVOIRS**. Porto Alegre. 2020. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Enhanced Oil Recovery (EOR) through the injection of seawater is one of the most applied techniques to maintain reservoir pressure after primary depletion, due to the abundance of water in the vicinity of the reservoirs and efficiency for displace the oil. It should be noted that the pre-salt has high amounts of carbon dioxide (CO₂) in its composition, and with the global commitment to reduce greenhouse gas emissions, geological storage is a good alternative to avoid damage caused by the emission of this gas. Thus, this work aimed to study pulverized rock samples taken from a pre-salt reservoir, and to simulate the effects of the injection of seawater at high concentrations of CO₂, either for advanced oil recovery or geological carbon storage. The interactions were studied through laboratory-scale experiments, simulating the geological conditions in reactors (250 bar CO₂ pressure and 60 °C), through the change in the chemical balance inside them through dilutions with injection water, observing the CO₂-fluid-rock interaction in reservoir integrity and in advanced oil recovery processes or CO₂ geological storage. For the characterization of the rocks before and after the experiments, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM EDS) and X-ray Diffractometry (DRX) were performed. Analyzes of the saline solution before, during and after the experiments were performed by Ion Chromatography and Optical Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma (ICP - OES) to identify the ions present in the solution. The results obtained in this study showed variation in mineral dissolution rates throughout the experimental period, with greater evidence in the first hours of reaction. It was not verified the occurrence of precipitation.

Key-words: EOR, carbonate rocks, Pre-salt, CO₂, geological storage.

1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios de petróleo no intervalo do Pré-sal apresentam um enorme potencial para a economia brasileira, dado o grande volume de produção e a alta qualidade do óleo produzido nessa região. São heterogêneos, majoritariamente carbonáticos (compostos principalmente por dolomita e calcita), com a presença de óleo leve e de boa qualidade, além de significativo teor de CO₂ (BOSCO, 2015). Tais características conferem ao Brasil um protagonismo mundial na exploração e produção de petróleo e gás natural em ambiente *offshore* (BEN, 2018). Além disso, a descoberta das jazidas de Espírito Santo, Campos e Bacia de Santos, em águas ultra profundas, ampliou o cenário de exploração de petróleo no Brasil, pois com novas reservas comprovadas, a produção pôde ser aumentada significativamente, representando um dos recursos mais importantes para o Brasil (IBP, 2019; ANP 2019). Diante deste cenário de crescimento no fator oferta *versus* demanda, se torna necessário expandir a produção de petróleo, isto pode ocorrer não só através da exploração de novos campos e reservas, mas também por meio dos métodos de recuperação em campos já ativos (PEGORARO, 2012).

O cenário energético mundial passou por mudanças drásticas devido à pandemia Covid-19. Contudo, após a recente desaceleração econômica que ocasionou a diminuição nos investimentos relacionados a indústria de exploração *offshore*, as projeções futuras demonstram atenção maior na redução de custos e eficiência operacional para diminuir o impacto na recuperação de petróleo (SEYYEDATTAR; ZENDEHBOUDI; BUTT, 2020). Mesmo assim, as perspectivas sugerem que o Petróleo e Gás continuarão ocupando um lugar importante no panorama energético global até 2050, se estabilizando por volta de 2035 (EIA, 2020).

Além disso, outro fator importante para a demanda de petróleo é a pressão para a redução de emissão de carbono global que está exigindo o aumento da eficiência de fontes de energia alternativas. Por motivos que vieram à tona durante a pandemia, governantes foram impulsionados a tomar decisões relacionadas à países produtores de petróleo, que relutam em destinar recursos para injeção de CO₂ como EOR e diminuição dos impactos ambientais (ENERGY, 2021).

Nesse contexto, com objetivo de recuperar volumes maiores de óleo e gás contidos em um reservatório, diferentes tecnologias denominadas métodos de recuperação, são aplicadas pela indústria petrolífera. Os processos de recuperação de petróleo são classificados em três etapas, conforme ciclo de vida do reservatório (VELOSO *et al.*, 2014):

- Recuperação primária: é relacionada ao momento inicial de perfuração do reservatório, onde a produção se dá a partir de mecanismos naturais e ocorre a expansão dos fluidos e liberação do gás dissolvido (LATIL, 1980);
- Recuperação secundária: após a recuperação primária, é necessário fornecimento de energia adicional ao reservatório para ocorrer o processo de exploração, uma vez que a pressão do reservatório vai reduzindo durante o período de operação. Usualmente é injetado água ou gás para impulsionar o deslocamento do óleo (SHENG, 2011);
- Recuperação terciária: conhecida também como recuperação melhorada ou avançada, processo pelo qual se aumenta o fator de recuperação além da recuperação secundária pela injeção de substâncias que serão capazes de alterar a forma com que ocorre o deslocamento dos fluidos contidos no reservatório (VELOSO *et al.*, 2014).

O melhor método de recuperação de petróleo depende das características da rocha reservatório, do tipo de óleo e da água de formação (água presente nos poros armazenada durante a evolução das bacias sedimentares), já que o fluido injetado deve interagir com sistema e criar condições favoráveis para a recuperação do óleo nos poros do reservatório. Esta interação define o comportamento futuro da produção, pois quando se pratica a injeção de fluidos com diferentes composições iônicas, observam-se alterações no equilíbrio químico do sistema (AUSTAD *et al.*, 2012), que conseqüentemente, tende a buscar o reequilíbrio, modificando as propriedades das rochas e fluidos durante este processo (porosidade, permeabilidade, saturação residual das fases etc.) (GALLO; BILDSTEIN; BROSSE, 1998).

Atualmente, a prática de injetar água em reservatórios tem sido vantajosa para recuperar o óleo pois reúne alguns benefícios. Dentre eles, um dos mais relevantes é o fator econômico, já que envolve baixo custo de investimento e manutenção, comparando com outros métodos de recuperação existentes (térmicos, miscíveis e químicos) (YOUSEF *et al.*, 2011). No entanto, este processo de injeção depende de alguns fatores importantes, que devem ser levados em consideração antes da realização do projeto de recuperação secundária (GIL, 2016):

- Conformidade dos fluidos de injeção com a composição presente no reservatório;
- Profundidade do poço;
- Porosidade e permeabilidade das rochas;
- Qualidade do reservatório (teor de argila);
- Pressão de fratura da formação geológica, assim como das formações superiores e adjacentes.

Os reservatórios carbonáticos são conhecidos na engenharia de petróleo como reservatórios complexos, em consequência da alta heterogeneidade na sua estrutura, com variedade na conectividade e no tamanho dos poros, os quais variam desde nanômetros até centímetros (RAMAKRISHNAN *et al.*, 2001).

Considera-se que estas condições formam um cenário adequado para a injeção de água do mar, pois conforme (ZAHID; SHAPIRO; SKAUGE, 2012), ela reage ionicamente com a superfície da rocha, diminuindo a interação entre o óleo e a rocha e faz com que o óleo se desloque mais facilmente entre os poros. Entretanto, o contato da água injetada com o CO₂ que se encontra presente nestas camadas geológicas, provoca a dissolução deste gás na fase aquosa do reservatório, causando a sua acidificação e conseqüentemente, a diminuição do pH e a solubilização de minerais carbonáticos. Um dos maiores desafios acerca da injeção de água do mar é a formação de incrustações devido a precipitação de sais. Em grande parte dos reservatórios, a água de formação possui cátions alcalinos, como cálcio, estrôncio e bário. Os ânions de sulfato (SO₄⁻²) presentes na água do mar se combinam com esses cátions, formando precipitados, que por sua vez são altamente insolúveis. Por serem difíceis de serem removidos de forma mecânica, este precipitado pode acumular ao longo do reservatório, gerando obstáculos durante o escoamento dos fluidos e prejudicando a produção do poço (HUPSEL *et al.*, 2020).

Sabe-se que à medida que a salinidade da água aumenta, a solubilidade do CO₂ diminui. ENICK e KLARA (1990) evidenciaram que o NaCl pode atuar como um tampão, mantendo deste modo o pH da solução e tornando sob este ponto de vista a solubilidade do CO₂ dependente da concentração salina. O comportamento da rocha reservatório em presença de CO₂ em meio salino é complexo. Geralmente, a dissolução dos carbonatos não ocorre de forma homogênea e sim, por meio dos chamados caminhos preferenciais, ocasionando variações na injetividade (IZGEC, 2008). Desta forma, as reações conseqüentes desta interação precisam ser estudadas para compreender como o reservatório irá se comportar após anos de re-injeção (WILSON; MONEA, 2004).

Devido à dificuldade na obtenção e preservação de fluidos coletados destas formações rochosas, poucos estudos experimentais os utilizam (SOONG *et al.*, 2004). Por este motivo, usualmente se sintetizam soluções com composição idêntica aos fluidos da referência utilizada ou dos que são coletados direto da formação. Nestes casos, o procedimento experimental adotado consiste em preparar uma solução salina sintética que simule a água do mar e/ou água de formação, caracterizá-la por ICP-

OES e Cromatografia Iônica (IC) (DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005), medir o pH da solução salina antes, durante e após os experimentos (KASZUBA; JANECKY; SNOW, 2003) (DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005), e analisar os minerais utilizados no ensaio por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (YU *et al.*, 2012).

Neste sentido, a integridade dos materiais aplicados na construção dos sistemas de injeção e os efeitos de interação no reservatório à longo prazo, representam grande relevância em relação à segurança no procedimento de recuperação de óleo, bem como para o meio ambiente, levando em consideração as condições de operação.

A partir destes fatos, a procura por eficiência e segurança na exploração de petróleo demanda investimentos em estudos, com o propósito de compreender o desempenho dos constituintes do reservatório, pois as propriedades interativas entre rocha, fluido, e CO₂ são parâmetros que definem o comportamento futuro da produção (PIRES, 2014). O desenvolvimento de tecnologias para entender a interação entre as rochas e fluidos tem significativa relevância para pesquisas sobre petróleo e gás, o que possibilita a reprodução de ensaios experimentais para compreender o comportamento dos materiais constituintes do reservatório em diferentes condições de produção de petróleo (BRESSAN, 2014).

O custo relativamente baixo da injeção de água do mar, tendo em vista que os reservatórios do Pré-sal se encontram em região marítima, e o possível aumento do fator de recuperação, justificam a relevância da presente pesquisa, que busca compreender as possíveis alterações nas rochas, causadas pela injeção de água salina (PIZZARRO; BRANCO, 2012). Este trabalho utilizará amostras de calha (restos pulverizados de perfuração de sondagem) extraídas dos reservatórios do Pré-sal, para realizar experimentos que avaliam a reatividade dos minerais carbonáticos e interações fluido/rocha/CO₂ relacionadas ao Pré-sal. Dessa forma, busca-se entender o mecanismo de reação (dissolução/precipitação) destes minerais quando em contato com a água de injeção salina e compreender como estas interações influenciam na evolução da qualidade do reservatório atual, bem como prever as alterações que

podem ocorrer na exploração, partindo da premissa de que é utilizada a técnica de injeção de água do mar na grande maioria dos processos de recuperação de petróleo.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar as modificações mineralógicas que podem ocorrer em amostras de rocha pulverizada (calha) de um reservatório do Pré-sal, como resultado da injeção de água do mar em operações de recuperação secundária.

2.1. Objetivos Específicos

- Simular a condição de alteração de fluido no reservatório, através da injeção de quantidades crescentes de água do mar;
- Observar o comportamento geoquímico da amostra de rocha levando em consideração a modificação de fluidos no sistema;
- Verificar a influência da salinidade da fase aquosa e do CO₂ na alteração da mineralogia da rocha.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Formação do Intervalo Pré-sal

A origem dos reservatórios de hidrocarbonetos do intervalo Pré-sal está relacionada à abertura do Atlântico Sul, devido à ruptura do paleocontinente Gondwana. As bacias sedimentares da margem leste brasileira foram portanto geradas no período Cretáceo (PAPATERRA, 2010) e registraram as fases de abertura (*rift*), de transição (*sag*) e marinha (*drift*) da abertura do Atlântico (FRANÇA *et al.*, 2007). O intervalo Pré-sal teve origem durante a fase *sag*, e este intervalo compreende o período entre o Aptiano e o início do Albiano (ANP, 2017), que segundo MOREIRA *et al.* (2007), engloba o ambiente transicional entre continental e marinho raso bastante estressante. Neste contexto, foram geradas as rochas que compreendem os reservatórios do intervalo Pré-sal.

Estes reservatórios são compostos por rochas carbonáticas formadas por coquinas (calcário constituído por agregados de fragmentos de conchas (FERNÁNDEZ; PEDROSA; PINHO, 2008)) e microbialitos (associações de micróbios, microalgas e cianobactérias (FAIRCHILD; ROHN; BRITO, 2015)), além de coquinas de ostracodes (pequenos crustáceos) e clastos de estromatólitos (estruturas construídas pela ação de bactérias), intercalados com folhelhos, que são rochas sedimentares com estratificação folhada em finas lâminas e de deposição lenta (MOREIRA *et al.*, 2007; TERRA *et al.*, 2010; ANP, 2017). Estudos mais recentes evidenciam a presença de argilas magnesianas e a relação destas com a formação de crostas de calcita fascicular e esferulitos de carbonatos (EUSTÁQUIO *et al.*, 2020). O selo destes reservatórios é composto por sais, formados no topo da sequência da fase *sag* e são compostos majoritariamente pelas rochas sedimentares halita e

anidrita, e em menor proporção por taquidrita, carnalita e silvinita (MOREIRA *et al.*, 2007).

No Brasil, o intervalo Pré-sal é uma extensa reserva de hidrocarbonetos encontrada em águas ultra profundas e com alta concentração de dióxido de carbono (CO₂). Este intervalo é majoritariamente formado por rochas carbonáticas associadas à argila magnésiana (MOREIRA *et al.*, 2007; TERRA *et al.*, 2010; ANP, 2017) com espessuras entre 2 e 3 mil metros, que estão sotopostos a uma camada de sal com aproximadamente 2 mil metros de espessura que atua como selo (Figura 3.1) (MELLO, 2011).

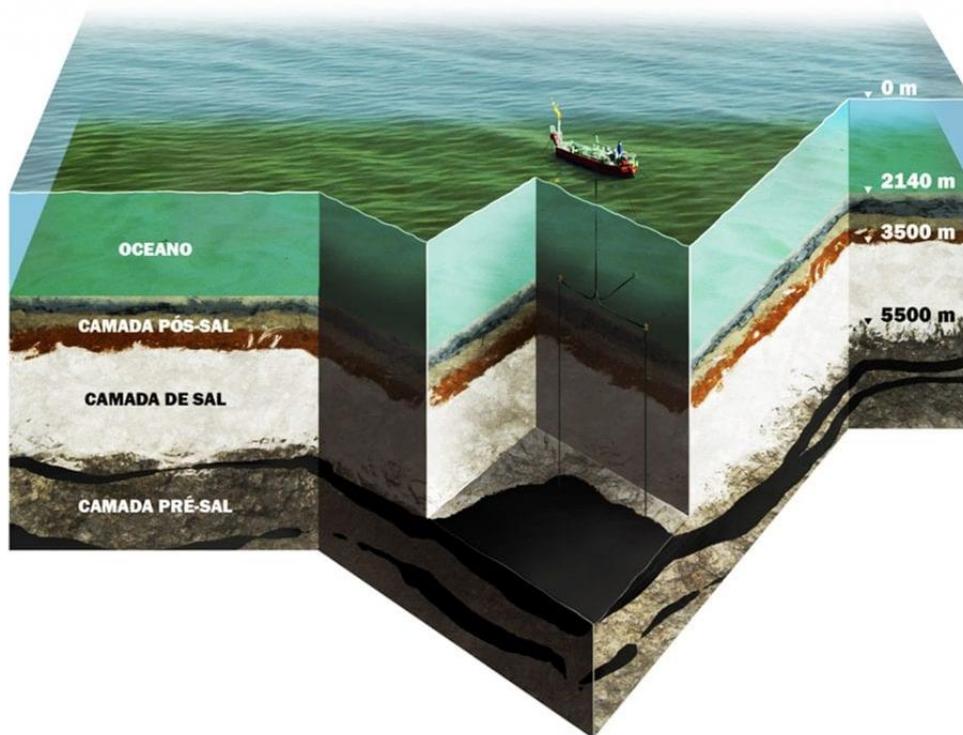


Figura 3.1. Bloco diagrama do intervalo Pré-sal.

Fonte: (CURADO, 2019)

A extensão total deste intervalo tem cerca de 800 Km de comprimento e 200 Km de largura, se estendendo desde o estado de Santa Catarina até Espírito Santo. As bacias sedimentares nas quais o intervalo Pré-sal está compreendido são: Espírito Santo, Campos e Santos. Na Figura 3.2 é possível observar o mapa da sua localização (PAPATERRA, 2010).

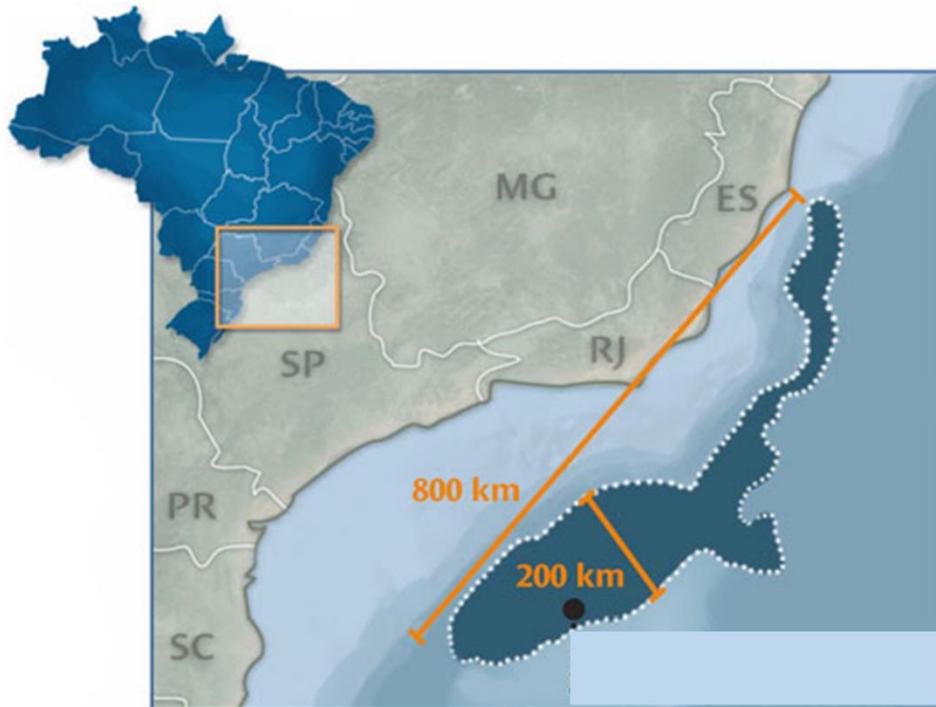


Figura 3.2. Localização do Pré-sal.

Fonte: (AZEREDO, 2014)

As rochas reservatório são definidas como depósitos de armazenamento de água, óleo e gás devido as suas características de porosidade e permeabilidade, o que possibilita que os fluidos escoem em seu meio poroso (GIL, 2016). De acordo com (MATIAS, 2015), no intervalo Pré-Sal, estes reservatórios possuem duas sequencias distintas, a parte superior é constituída de carbonatos associados a argila magnesiana, e a parte inferior consiste em coquinas, o que causa constituição heterogênea entre as diferentes formações.

Uma das principais regiões produtoras no Pré-sal é a Bacia de Santos, que possui uma área de aproximadamente 350 mil quilômetros quadrados e que se estende deste Cabo Frio (RJ) até Florianópolis (SC) (DREXLER, 2018). A Bacia de Santos compreende inúmeros campos, dentre eles encontra-se o de Tupi (Figura 3.3), descoberto em 2006. É um dos maiores campos produtores de petróleo e gás natural do Pré-sal (PETROBRAS, 2019), com reservas que totalizam cerca de 8,3 bilhões de barris de óleo recuperáveis. O sistema exploratório do campo Tupi é considerado não convencional por ser bastante heterogêneo, com grande variação de porosidade,

permeabilidade, além de possuir alta concentração de dióxido de carbono (CO₂) (VIANNA FILHO *et al.*, 2015).

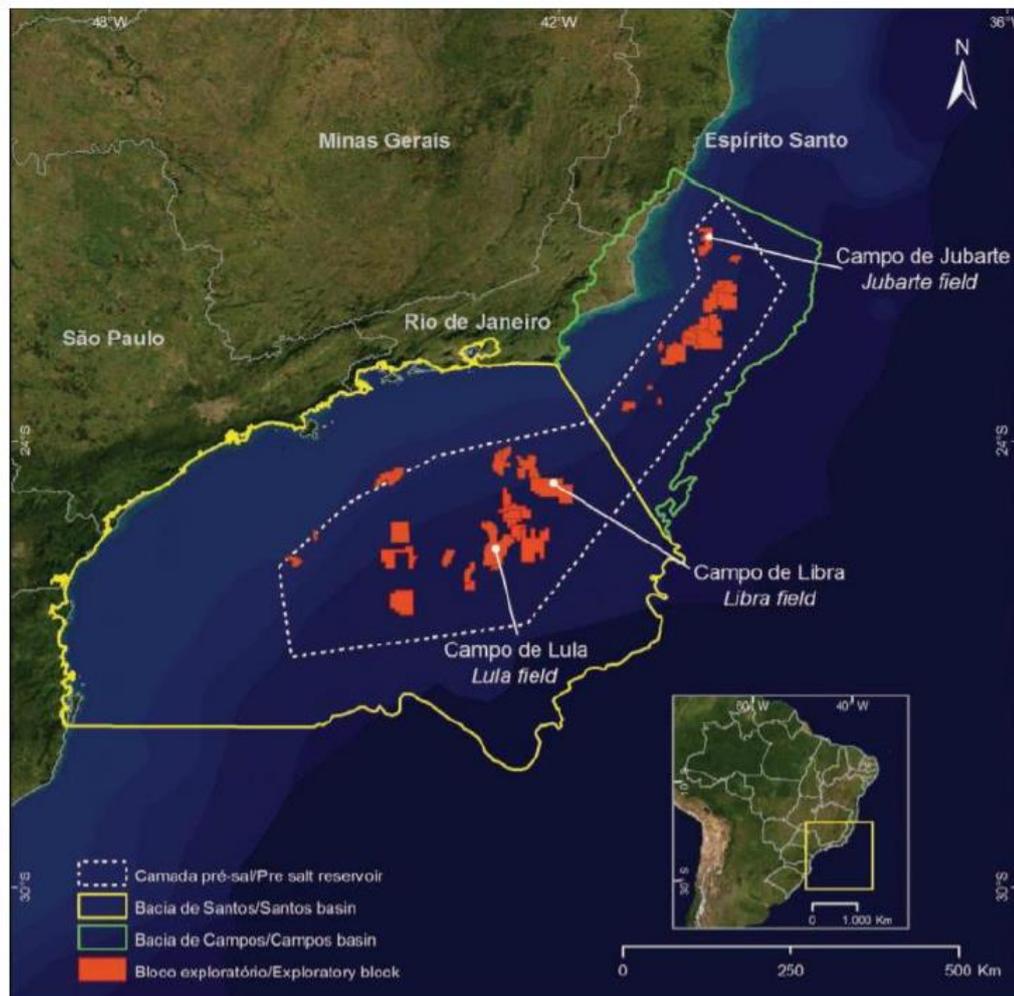


Figura 3.3. Localização das bacias de Campos e Santos.

Fonte: (KETZER *et al.*, 2015).

Outra peculiaridade deste campo é a realização de injeção alternada de água e gás no reservatório, conhecida como injeção WAG (*Water Alternating Gas*), para dar destinação ao CO₂ produzido no campo e auxiliar na recuperação dos hidrocarbonetos (ver Seção 3.2) (ANP, 2018).

A presença de CO₂ associada ao gás nos reservatórios do Pré-sal é amplamente conhecida, podendo variar desde 10 a 79% dependendo da região e do campo (PETROBRAS, 2019). DE ALMEIDA *et al.* (2010) associa essa formação aos processos orgânicos e inorgânicos durante a desenvolvimento e evolução dos

reservatórios. SANTOS NETO, CERQUEIRA e PRINZHOFER (2012) relatam que a grande quantidade de CO₂ é resultado do gradiente geotérmico acentuado e intrusões ígneas durante o período de formação das bacias de Santos e Campos. Esses reservatórios estão submetidos a elevadas pressões, geralmente superiores a 550 bar (PETROBRAS, 2014b).

Em consequência da dificuldade de se obter amostras reais dos reservatórios localizados no Pré-sal, a maior parte das pesquisas relacionadas são realizadas com formações análogas. Amostras como coquinas são bastante utilizadas, por estarem disponíveis na região nordeste do território brasileiro, em depósitos lacustres ou marinhos, como na formação do Morro de Chaves na bacia de Sergipe por exemplo.

3.1. Processos de Recuperação do Petróleo

As primeiras nomenclaturas para designar as técnicas de recuperação de óleo e gás eram de acordo com a ordem cronológica de aplicação. Desta maneira, logo após a etapa de recuperação primária, eram utilizados os métodos de recuperação secundária e posteriormente a recuperação terciária (ROSA, A.; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Um reservatório inexplorado possui uma quantidade de energia natural chamada energia primária (VELOSO *et al.*, 2014). Durante o processo de produção do poço (recuperação primária), esta energia é liberada, causando o declínio da pressão dos reservatórios. Desta forma, decorrido um período de exploração de hidrocarbonetos, a energia natural do sistema (pressão) se torna insuficiente para a produção do óleo, e um método de recuperação secundária é necessário para que esta pressão seja aumentada novamente para extrair óleo adicional, incrementando a produção (PARAFITA, 2014).

Segundo BARILLAS (2008) as práticas mais utilizadas para esta finalidade são injeções de água e/ou gases. A água exerce a função de projetar o óleo para fora do sistema, agindo como um pistão e ocupando os espaços conforme o óleo vai sendo expulso. Quando ocorre a injeção de gás miscível não existe interface entre os fluidos,

deste modo o processo de recuperação de óleo se dá a partir de interações químicas e físicas entre o CO₂ injetado e o óleo presente no reservatório, é geralmente aplicado para óleos leves e médios com grau API maior que 30 (>30° API) e em reservatórios rasos de baixas temperaturas (HOLM; JOSENDAL, 1974). Para os autores ROSA, CARVALHO e XAVIER (2006), a definição para recuperação secundária seria a quantidade adicional de óleo obtida pela adição de energia primária e energia secundária transferida para a jazida artificialmente. Já BAUTISTA (2010), diferencia os métodos em convencionais e especiais, onde os convencionais são o resultado do acréscimo da energia natural através da injeção de água ou gás miscível, e os especiais compreendem injeção de compostos químicos e gases miscíveis, dentre outros.

Os métodos especiais de recuperação de petróleo (EOR), recuperação terciária ou recuperação avançada caracterizam o mesmo procedimento, porém podem ser utilizados tanto após um processo de recuperação convencional, quanto em outros períodos da operação do reservatório, pois além de restituir a pressão de formação geológica, a técnica melhora o deslocamento do óleo (GALVÃO, 2012). Os métodos de recuperação são esquematizados na Figura 3.4.

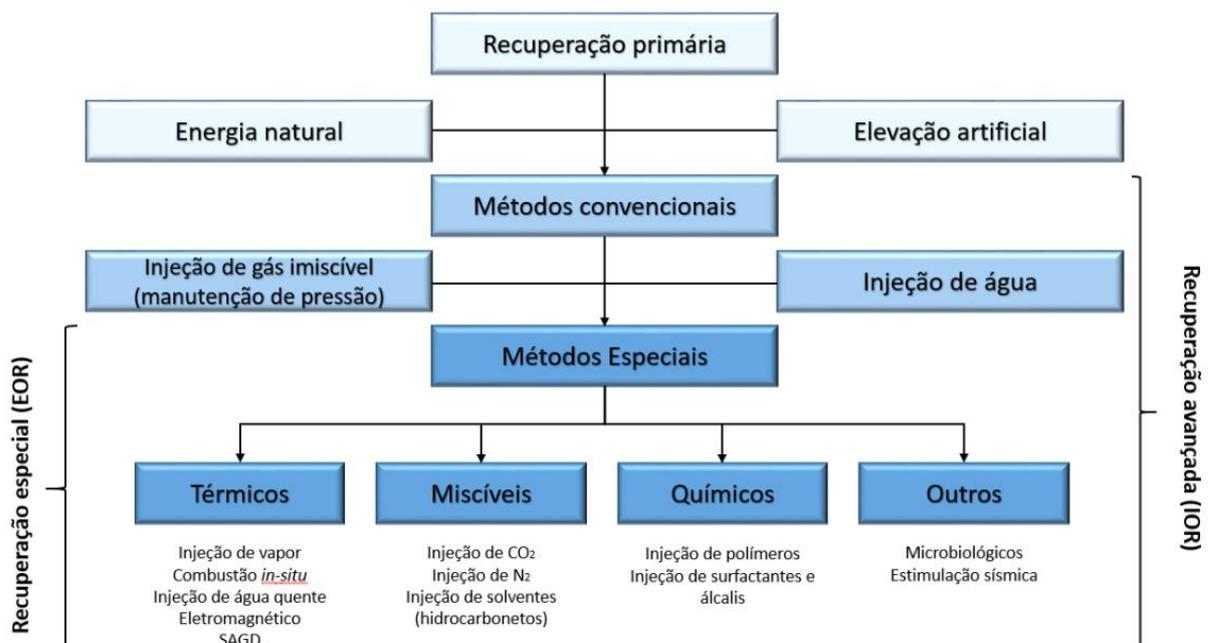


Figura 3.4. Métodos de recuperação de petróleo.

Fonte: Imagem adaptada de (ROSA, A.; CARVALHO; XAVIER, 2006)

3.1.1. Recuperação Térmica

Reservatórios com óleos muito viscosos e pesados frequentemente possuem taxas de recuperação que não são satisfatórias no que diz respeito a recuperação primária. Visando otimizar este processo, métodos de recuperação térmica que aumentam a temperatura média no reservatório, podem ser utilizados para reduzir a viscosidade dos fluidos e, conseqüentemente, facilitar a movimentação dentro do meio poroso (MANICHAND; MATA; MATA, 2009).

Existem dois tipos de métodos de recuperação térmicas, a injeção de fluidos aquecidos e a combustão *in situ*. O principal utilizado atualmente é a injeção de fluidos, porém, se torna necessário o desenvolvimento de sistemas alternativos a serem aplicados quando não é obtido a eficiência satisfatória com este processo. O método por combustão *in situ* baseia-se na queima de parte do próprio óleo dentro do reservatório, para a obtenção de calor, fazendo com que o calor gerado resulte no aumento do fator de recuperação (ROSA, A.; CARVALHO; XAVIER, 2006).

3.1.2. Métodos Miscíveis

Este procedimento busca reduzir ou eliminar as tensões interfaciais pelo uso da injeção de fluidos miscíveis ao óleo, causando a redução das forças capilares e interfaciais que retêm o óleo no reservatório. Os principais fluidos utilizados atualmente são gás liquefeito de petróleo (GLP) e o dióxido de carbono (ROSA, A.; CARVALHO; XAVIER, 2006).

3.1.2.1. Injeção de banco de GLP

Compostos por etano, propano ou butano, estes hidrocarbonetos líquidos apresentam miscibilidade ao primeiro contato, o que significa que ao entrar em contato com o óleo do reservatório, imediatamente se tornam miscíveis.

3.1.2.2. Injeção de CO₂

O procedimento de injeção de CO₂ favorece tanto questões econômicas, quanto ambientais, visto que associa a alta taxa de recuperação de hidrocarbonetos à alternativa de armazenamento geológico de carbono (GASPAR *et al.*, 2005). Neste processo o CO₂ se dissolve no óleo e, em função da sua vaporização, inchamento, e redução da viscosidade, contribui para o deslocamento do óleo pelo reservatório (TABER; MARTIN; SERIGHT, 1997).

O CO₂ tornou-se uma opção de fluido de injeção viável na otimização da produção de petróleo e gás na década de 70. No entanto, com o passar dos anos, surgiu a necessidade de capturar CO₂ e evitar a sua emissão para a atmosfera, tornando o armazenamento geológico uma opção favorável (IEA, 2001). A Figura 3.6 mostra um esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de CO₂.

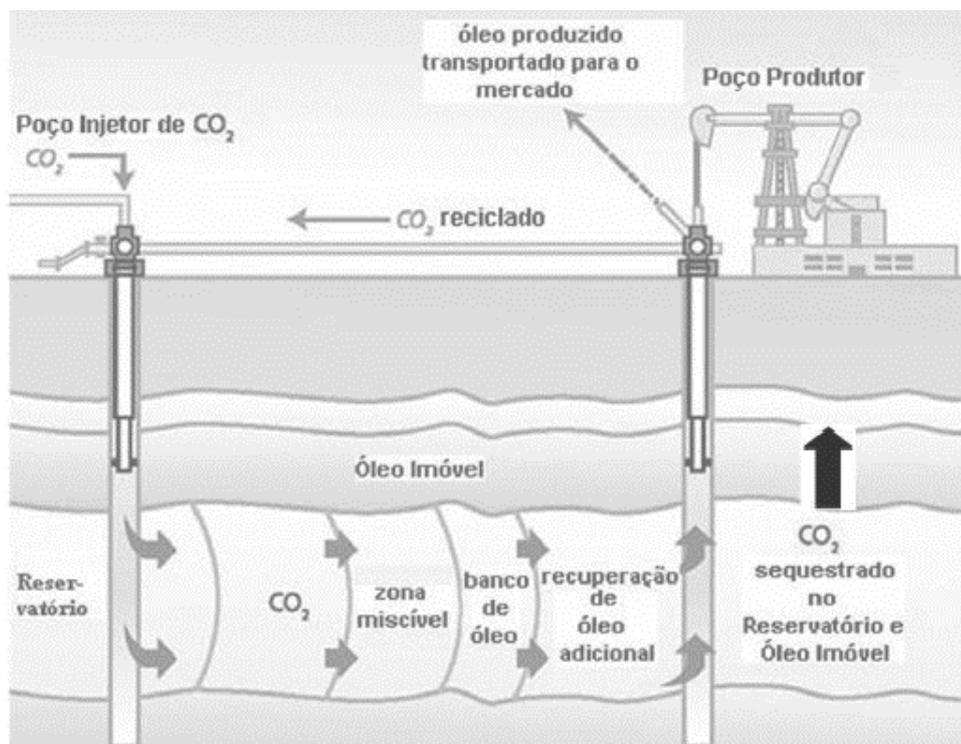


Figura.3.5. Esquema da recuperação avançada de óleo com a injeção de CO₂.

Fonte: Imagem adaptada de (IPCC, 2005).

No pré-sal a injeção do CO₂ é feita por meio do método WAG (*Water Alternating Gas*), sendo que existem dois projetos para WAG no campo de Tupi na Bacia de Santos (ROSA, A. J.; MACHADO, 2017). No desenvolvimento do campo Tupi, a proposta era de não emitir CO₂ para a atmosfera, em virtude da sua elevada quantidade presente no gás natural produzido. A solução escolhida foi incorporar sistemas de separação às plataformas de produção flutuantes (FPSO), e então reinjetar a corrente de gás rica em CO₂ novamente no reservatório (PIZZARRO; BRANCO, 2012). O resultado de Tupi tem se mostrado satisfatório em termos operacionais, e não se detectou perda de injetividade na troca de água para gás. Atualmente todo o CO₂ produzido no pré-sal da bacia de Santos está sendo injetado no campo de Tupi (ROSA, A. J.; MACHADO, 2017).

3.1.2.3. Métodos químicos

Os métodos químicos destinam-se a reservatórios que possuem óleos viscosos. Este método realiza a injeção de substâncias que sejam vulneráveis quimicamente entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. Principais fluidos injetados: polímeros, surfactantes, solução alcalina (ROSA, A. J.; MACHADO, 2017).

3.1.2.4. Injeção de água

A injeção de água em reservatórios de hidrocarbonetos para a realização de operações de recuperação secundária pode ser realizada com água doce, água do mar e água de formação (THOMAS, 2001). A água para esta aplicação é normalmente coletada em rios, lagos ou mananciais por meio de poços perfurados para este fim. Porém, antes que a injeção aconteça, é necessário o tratamento específico das águas, de acordo com um protocolo convencional para que se tornem aptas a entrar em contato com o reservatório.

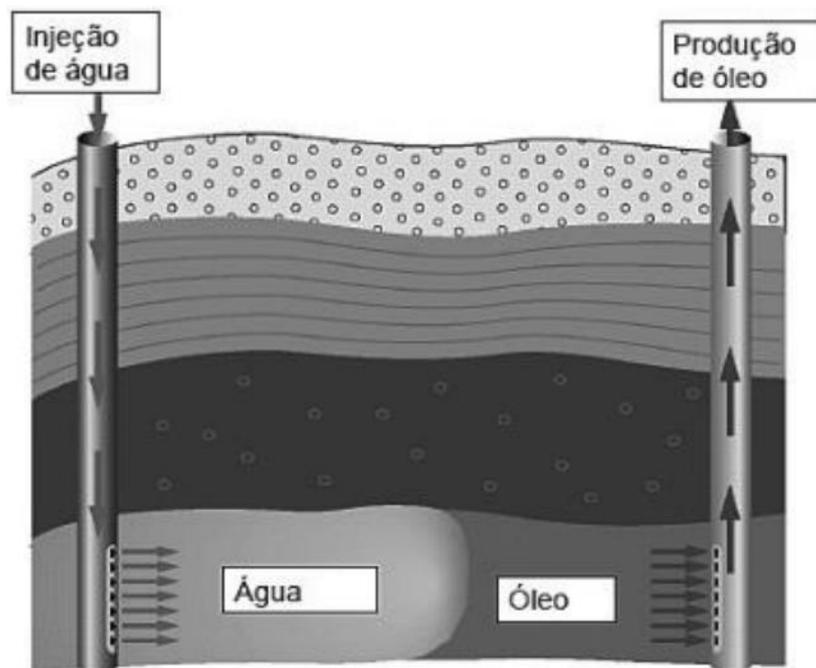


Figura 3.6. Processo de injeção de água para aplicação em operações de recuperação secundária de óleo.

Fonte: Imagem adaptada de (SANTANA, 2008).

Neste processo, a água injetada é denominada fluido deslocante, e tem a função de deslocar o óleo presente nos poros da rocha (fluido deslocado), preenchendo os poros das rochas (Figura 3.6).

Os impactos da injeção de água salina só foram reconhecidos após as publicações de JADHUNANDAN (1990) e (JADHUNANDAN; MORROW, 1991) quando se admitiu a relevância da composição da água de injeção para aumentar o seu potencial de recuperação de hidrocarbonetos. TANG e MORROW (1999) relataram com seus ensaios de laboratório a ocorrência de alterações de pressão e pH no reservatório, conforme a salinidade da água injetada era variada.

A partir de um estudo sobre rochas carbonáticas, com o objetivo de observar o impacto da variação da salinidade e composição iônica nas interações entre rocha/óleo/salmoura, YOUSEF et al. (2011) verificou o aumento no percentual de recuperação quando eram injetadas salmouras de salinidades semelhantes à água do mar. Os autores concluíram que quando se injetava salmoura de composição iônica diferente da água de formação, os resultados mostraram uma recuperação terciária

de óleo considerável, indicando a importância de se estudar o efeito da salinidade e/ou dissolução da água de formação sobre a integridade dos reservatórios.

3.2. Interação CO₂-Fluido-Rocha

As alterações estruturais da rocha reservatório ocorrem consequência das interações entre a rocha, o fluido reativo e o CO₂ injetado no reservatório, dependendo das condições termodinâmicas, composição da rocha, dos fluidos, e do tipo de regime presente (ALGIVE *et al.*, 2007).

Pesquisas sobre interações entre CO₂-fluido-rocha para estudar processos de recuperação avançada de petróleo fundamentam-se sobretudo em experimentos de escala laboratorial e modelagens numéricas, buscando reproduzir condições de temperatura, pressão e meio encontradas nos reservatórios (KASZUBA; JANECKY; SNOW, 2003). Utilizando sistemas com reatores em batelada ou com fluxo contínuo, os experimentos reproduzem pressões e temperaturas similares às encontradas nas formações geológicas. De acordo com HOLLOWAY (1997), a validade dos dados obtidos experimentalmente depende primeiramente de estudos para caracterização do reservatório, além da utilização dos parâmetros experimentais corretos, como composição mineralógica, composição físico-química da água de formação, pressão, temperatura, tempo de reação e cinética da dissolução, pois as interações que transcorrem entre CO₂-fluido-rocha são singulares em cada caso e não podem ser generalizadas (SIQUEIRA, 2018). Outro aspecto importante é o tempo de reação, pois algumas reações geoquímicas são lentas, podendo se prolongar por milhares de anos. No entanto, é possível aumentar a reatividade com experimentos sob alta temperatura e com amostras de rocha moídas ou trituradas e com isto, diminuir o tempo de ensaio (BRESSAN, 2014).

3.2.1. Propriedades do CO₂

Os reservatórios geológicos em geral se situam em profundidades superiores à 800 m, nesta localização dióxido de carbono (CO₂) encontra-se no estado supercrítico, considerando um gradiente litostático típico de 100 bar/km. Em condições

normais de temperatura e pressão, o CO₂ se encontra no estado gasoso, sua densidade é de 2,8 kg/cm³ e varia com a temperatura e pressão (Figura 3.7) (BACHU, S.; ADAMS, 2003). A Figura 3.8 ilustra o diagrama de fases do CO₂ para diferentes temperaturas e pressões.

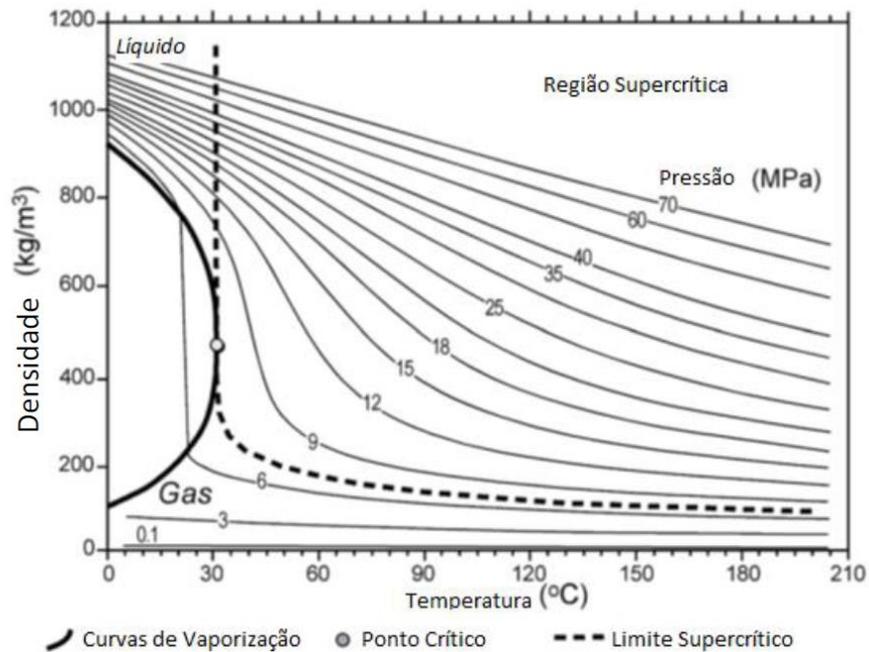


Figura 3.7. Densidade do CO₂ em função da temperatura e pressão.

Fonte: (BACHU, S.; ADAMS, 2003).

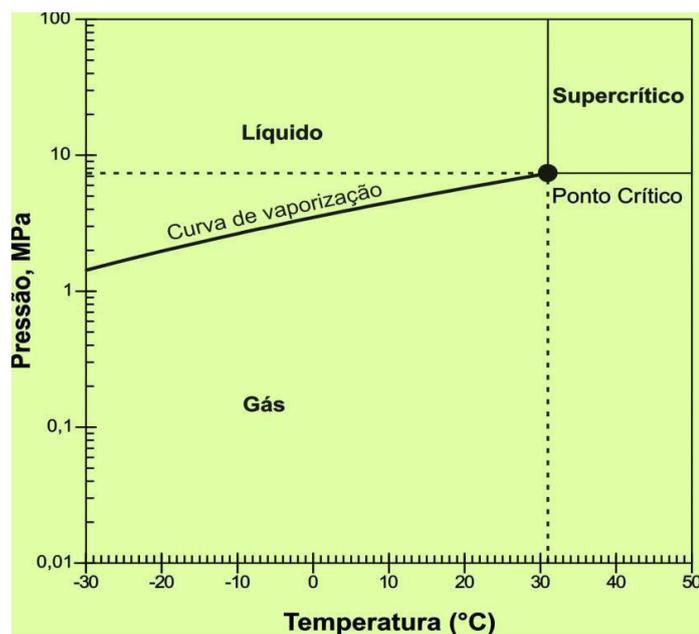


Figura 3.8. Diagrama de fases do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões.

Fonte: (BACHU, S., 2002)

Em temperaturas acima de 31,1 °C e pressões maiores do que 73,8 MPa o CO₂ comporta-se como um gás de alta densidade e ocupa os poros das rochas no estado supercrítico (BACHU, S.; ADAMS, 2003). Nas condições de armazenamento geológico, o CO₂ pode estar apresentado na forma de fluido supercrítico úmido e solução aquosa saturada com CO₂, DUAN e LI (2008) e LI e ZHENHAODUAN (2007).

BACHU e ADAMS (2003), determinaram que para um valor fixo de pressão, a solubilidade do CO₂ na água diminui com o aumento da temperatura, contudo, após atingir um valor mínimo, a condição se modifica, passando a aumentar com a elevação da temperatura (Figura 3.9). Em contrapartida, a solubilidade do dióxido de carbono em salmoura diminui com o aumento da salinidade (Figura 3.10).

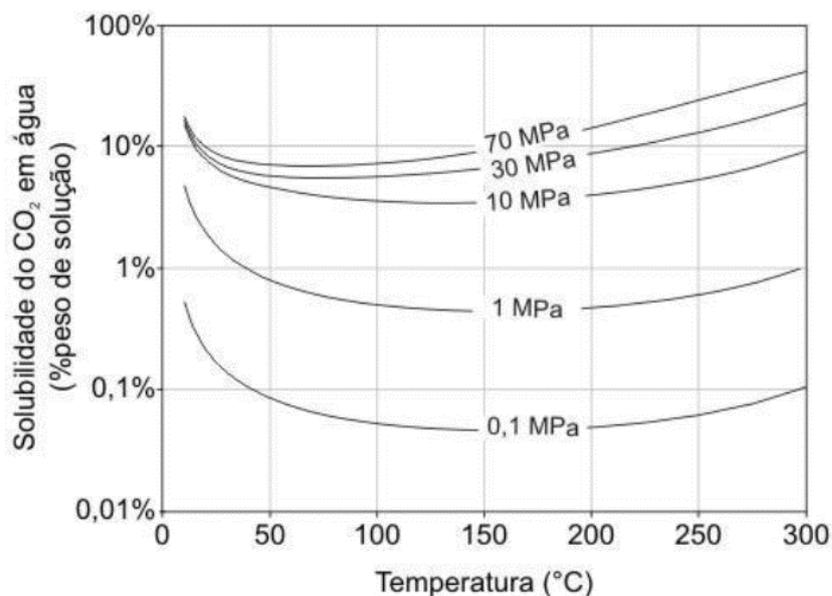


Figura 3.9. Comportamento da solubilidade do CO₂ em água em função da temperatura e pressão.

Fonte: (BACHU, S.; ADAMS, 2003)

Além da pressão, temperatura e salinidade, o pH da solução salina também influencia na dissolução e precipitação dos minerais. DRUCKENMILLER e MAROTO-VALER (2005) observaram que em sistemas fechados, o dióxido de carbono dissolvido é predominante em pH baixos (meios ácidos, pH ≤ 4). Já a formação de íons bicarbonatos é prevalectante em pH neutros (≈ 6), e os íons carbonatos em pH elevados (meios básicos, pH ≈ 9).

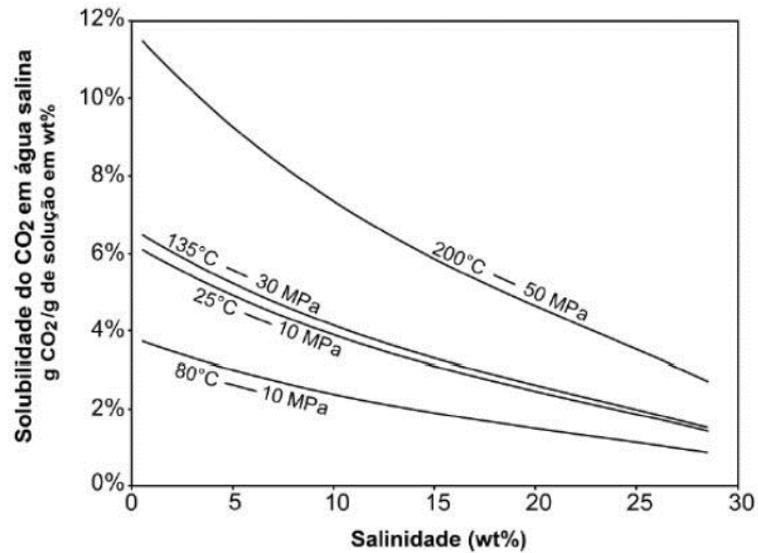


Figura 3.10. Solubilidade do CO₂ em função de salinidade.

Fonte: (BACHU, S. B. D. *et al.*, 2007)

Desta forma, pH altos beneficiam a precipitação de minerais carbonáticos em consequência da alta concentração de íons carbonato. Por outro lado, conforme a solução se torna cada vez mais ácida, a dissolução dos carbonatos também pode aumentar (Figura 3.11) (POKROVSKY; GOLUBEV; SCHOTT, 2005).

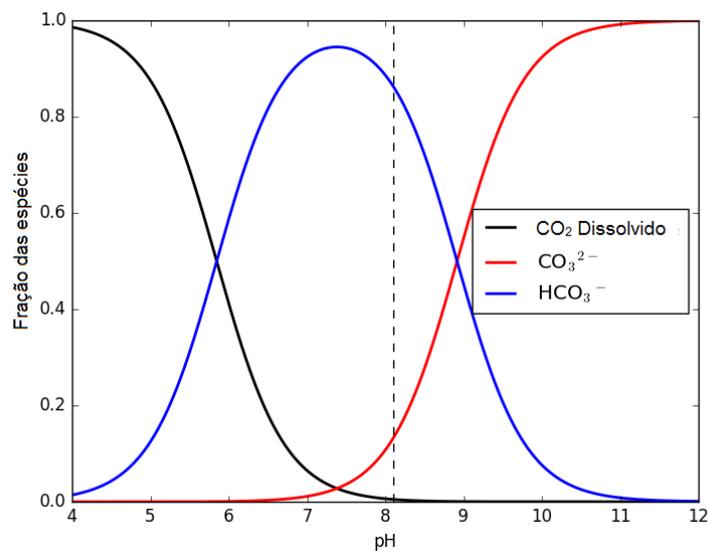


Figura 3.11. Especiação do CO₂ dissolvido como função do pH em uma solução de NaCl 1 M à 60 °C.

Fonte: (LAGNEAU; PIPART; CATALETTE, 2005).

KHARAKA *et al.* (2014) investigaram o armazenamento geológico de CO₂, em aquíferos salinos sedimentares, simulando através de modelagens a injeção de CO₂ à 1500 m de profundidade em uma seção de arenito de 24 m de espessura, de um reservatório de salmoura e óleo na Costa do Golfo, nos EUA. As amostras de água salina obtidas foram analisadas antes, durante e depois da injeção, para que os resultados pudessem ser comparados e assim averiguar mudanças na composição do fluido. Os resultados pré injeção, mostraram uma salmoura do tipo Na-Ca-Cl com 93.000 mg / L de sólidos totais dissolvidos (TDS) e saturada com CH₄ nas condições do reservatório. Após o processo de injeção CO₂, a caracterização da solução indicou aumentos significativos na alcalinidade (de 100 para 3000 mg/L) e Fe (de 30 a 1100 mg/L), quedas bruscas no pH (6,5 - 5,7), e variações nas composições isotópicas de H₂O, carbono inorgânico dissolvido e CH₄.

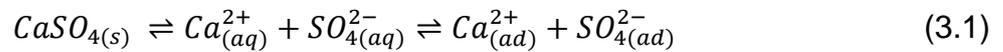
Através da associação dos dados experimentais e modelagem geoquímica, foi observado que houve rápida dissolução de minerais, especialmente calcita e oxihidróxidos de ferro, causados pelos baixos valores de pH da salmoura em contato com o CO₂ supercrítico injetado, e que o pH da salmoura teria caído ainda mais se não fosse o tamponamento por dissolução de carbonatos e oxihidróxidos de ferro. Esta dissolução poderia acarretar a origem de caminhos preferenciais nas rochas e posteriorentemente ocasionar vazamentos de CO₂ e salmoura.

3.2.2. Reatividade das Rochas Carbonáticas

Conforme AUSTAD *et al.* (2012), anteriormente ao processo de injeção, considera-se que os minerais carbonáticos do interior do reservatório estejam carregados positivamente, devido à alta concentração de Ca²⁺ e à presença de Mg²⁺ na água de formação e pH>9 (a quantidade dos íons CO₃²⁻ e SO₄²⁻ na água de formação é insignificante).

Quando a solução salina é injetada na rocha carbonática, o íon SO₄²⁻ migra para a superfície positivamente carregada, reduzindo a carga que anteriormente era positiva. Através da repulsão eletrostática, a concentração de cátions Ca²⁺ próxima à superfície aumenta. Então estes íons se ligam aos íons negativamente carregados do grupo carboxílico e se desprendem da superfície. A área de superfície e reatividade

dos íons varia para as diferentes rochas carbonáticas, a equação 3.5 explica o mecanismo químico dos efeitos observados (AUSTAD *et al.*, 2012).



Os íons $Ca_{(aq)}^{2+}$ e $SO_{4(aq)}^{2-}$ estão dissolvidos na água de formação e os íons $Ca_{(ad)}^{2+}$ e $SO_{4(ad)}^{2-}$ são aqueles adsorvidos na superfície.

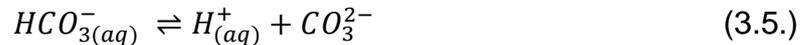
3.2.3. Mecanismo de Dissolução / Precipitação dos Minerais

O processo de dissolução dos minerais geralmente causa o aumento da porosidade e permeabilidade das rochas. Em contrapartida, a precipitação dos sais pode bloquear o espaço poroso, reduzindo a permeabilidade do sistema (HOEFNER; FOGLER, 1988).

A dissolução da calcita inicialmente é um processo de transferência de massa ou de transporte limitado, embora possam existir outras condições restritivas. GHARBI (2014) descreve a dissolução de calcita na presença de água e CO₂ em sete passos:

- 1) Difusão ou transporte de reagentes para a superfície sólida;
- 2) Adsorção dos reagentes na superfície sólida;
- 3) Migração dos reagentes na superfície para um sítio ativo;
- 4) Reação química entre os reagentes adsorvidos e o sólido;
- 5) Migração de produtos para longe do local da reação;
- 6) Dessorção dos produtos para a solução;
- 7) Difusão ou transporte de produtos longe da superfície.

O CO₂ precisa dissolver primeiro na fase aquosa para que seja capaz de reagir com os outros componentes. No momento em que o CO₂ entra em contato com a água (3.2), ele se dissolve e forma o ácido carbônico (H₂CO₃) (3.3). Posteriormente este ácido se dissocia originando íons bicarbonato (HCO₃⁻) (3.4). A dissolução do HCO₃⁻ forma o íon carbonato (CO₃²⁻) e hidrogênio (H⁺) (3.5) (AL-SHALABI; SEPEHRNOORI; POPE, 2014).



A dissolução do mineral pelo fluido reativo pode ocasionar a formação de *wormholes* (buracos de minhoca), canais de alta permeabilidade ou ainda caminhos preferenciais. Isto acontece à medida que o meio é dissolvido pelo reagente do fluido, conseqüentemente aumentando o tamanho dos poros gradualmente, recebendo mais fluidos reativos através destes poros maiores e abrindo os canais de fluxo no sólido poroso.

As formas de dissolução estão fortemente ligadas à taxa de injeção e propriedades dos fluidos e rochas. FREDD e MILLER (2000) ilustram o contexto de buraco de minhoca através da injeção de fluidos reativos em meio poroso variando a taxa de injeção. A importância deste estudo provém da dissolução irregular dos carbonatos, pois estes canais de fluxo são capazes de se estender profundamente na matriz da rocha podendo resultar em um colapso do reservatório. De acordo com os autores, que estudaram cinco formas de injeção de fluidos em rochas carbonáticas, experimentos com taxas de injeção mais baixas (Figura 3.12a) fazem com que o fluido reaja logo no início do teste, e faz com que a dissolução se concentre na face da amostra. Quando a taxa de injeção foi pouco aumentada, o fluido reativo penetrou no meio poroso e ocasionou erosão nas estruturas da rocha, originando um *wormhole* cônico (Figura 3.12b), que foi justificado pela forma instável como ocorreu a reação (comportamento padrão em meios porosos heterogêneos como o caso das rochas carbonáticas). Para taxas de injeção intermediárias, o fluido reativo entrou preferencialmente nos poros maiores, criando um canal dominante. Neste cenário, a forma criada foi o *wormhole* cilíndrico (Figura 3.12c). Este formato é criado normalmente quando a dissolução é concentrada devido à velocidade alta do fluido injetado. Segundo FREDD e FOGLER (1999) este seria o método mais eficaz para se aumentar a permeabilidade do reservatório em processos de acidificação.

No caso das altas taxas de injeção (Figura 3.12d), o processo gerou *wormholes* ramificados através da entrada do fluido em diferentes tamanhos de poros. Desta forma, a reação se torna mais lenta e os canais se distribuem. Por último, na condição de injeção com taxas extremamente altas (Figura 3.12e), o fluido reativo é forçado a entrar em todos os poros, resultado na dissolução uniforme do meio poroso.

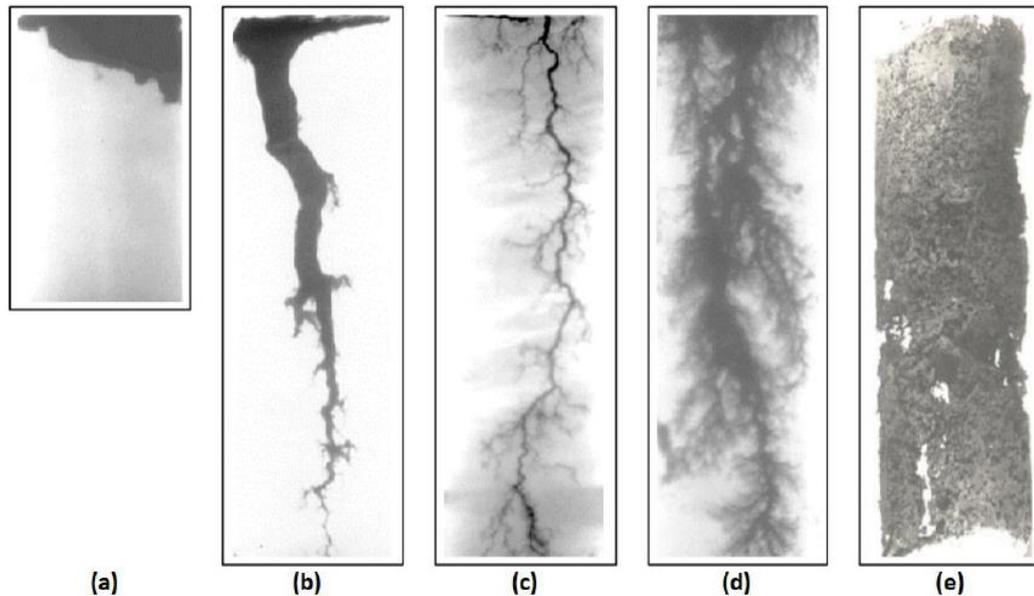


Figura 3.12. Padrões de dissolução encontrados para diferentes taxas de injeção de solução salina em uma rocha carbonática: (a) dissolução facial para taxas de injeção mais baixas, (b) *wormhole* cônico quando a taxa foi aumentada, (c) *wormhole* dominante para taxas de injeção intermediárias, (d) *wormhole* ramificado no caso das altas taxas de injeção e (e) dissolução uniforme com taxas extremamente altas.

Fonte: (FREDD; MILLER, 2000)

3.2.4. Estudos Experimentais

Para simular experimentalmente condições de reservatório, usualmente são utilizadas reações em sistemas estáticos (em batelada) ou dinâmicos (com fluxo contínuo de CO_2). Nas reações de fluxo contínuo as amostras de rochas e a solução aquosa são colocadas sob fluxo constante de CO_2 pressurizado (Figura 3.13). Já nos reatores em batelada, são empregados vasos de pressão que possam ser submetidos a condições de pressão e temperatura similares às encontradas nas formações geológicas. Desta forma, a solução salina, a amostra de rocha e o CO_2 reagem no interior do vaso de pressão conforme as condições experimentais desejadas

(KETZER *et al.*, 2009). Na Figura 3.14 pode-se observar a imagem de um vaso de pressão, utilizado no Laboratório de Modelagem Geoquímica (LAMOG), do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) da PUCRS, para a realização de experimentos em batelada.

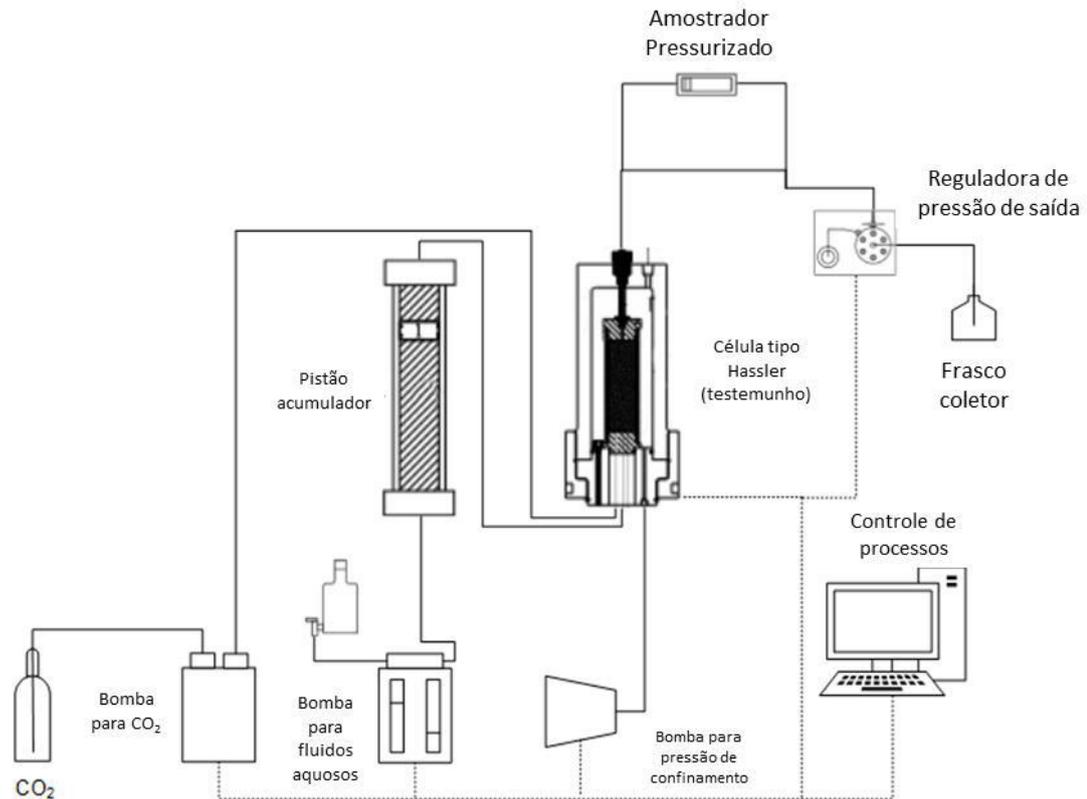


Figura 3.13. Representação esquemática do equipamento usado em estudos de fluxo contínuo de água/salmoura em rochas reservatório.

Fonte: (SIQUEIRA, 2018).

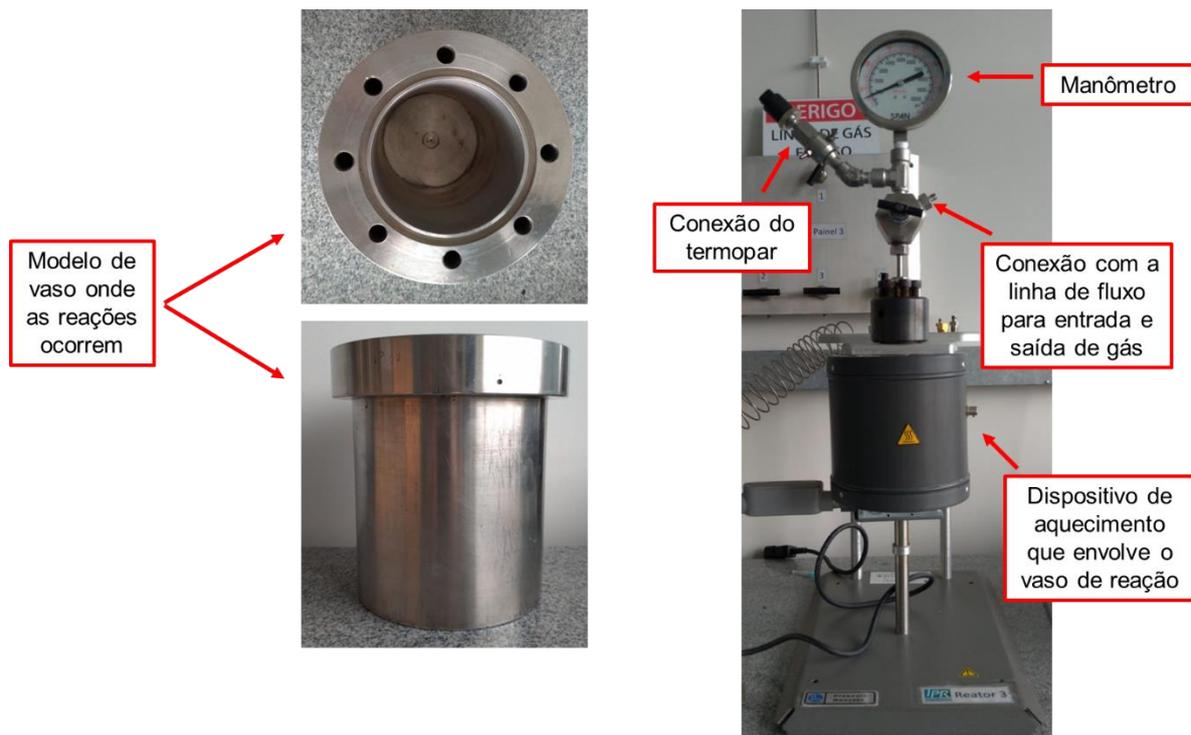


Figura 3.14. Esquema representando o aparato utilizado nos experimentos em batelada.

Dentre os principais estudos relacionados ao sequestro geológico de carbono, destaca-se o trabalho de KASZUBA, JANECKY e SNOW (2003) o qual teve o objetivo de compreender o comportamento reativo do CO_2 supercrítico através da abordagem experimental. Para simular as condições de um aquífero salino localizado na Bacia de Delaware (sudeste do Novo México, EUA), um sistema em batelada foi mantido a 200 °C e 200 bar por 59 dias para se aproximar do estado estacionário e, em seguida, foi injetado CO_2 e o sistema foi mantido nestas condições por mais 80 dias. Os resultados mostraram que além da diminuição do pH, ocorre a precipitação de magnesita e de minerais de silicato (quartzo, plagioclásio, microclina e biotita) em consequência da dissolução aquosa do dióxido de carbono em condição supercrítica.

CREDOZ et al. (2009) realizaram experimentos em batelada com amostras rochosas provenientes da formação Comblanchie em Charmotte na bacia de Paris (França) e de Chinle em Moabe (Utah/EUA). Amostras de carbonatos (calcita e dolomita) e minerais de argila (ilita, esmectita e caulinita) foram estudados para descrever a reatividade das rochas após interação com fluidos mistos de CO_2 / salmoura. As rochas foram submetidas a temperaturas e pressões de 80°C a 150 °C e de 1 a 150 bar, respectivamente, e as salmouras foram utilizadas para representar

o fluido encontrado nos aquíferos salinos. A duração total dos experimentos variou entre 30 e 360 dias. Como resultado, os autores verificaram que os minerais carbonáticos primários são os minerais mais reativos, com dissolução parcial ou total (dependendo das condições experimentais), proporcionando um efetivo tamponamento do pH em solução. A dolomita e a calcita se dissolveram de forma parcial ou totalmente já nos primeiros 30 dias de experimento, enquanto 360 dias foram necessários para identificar claramente a dissolução parcial da caulinita e uma desestabilização da fração de esmectita do componente de illita / esmectita. Estes resultados mostram que durante a seleção do local de injeção de CO₂, é necessário a caracterização da composição dos minerais, considerando os principais fenômenos geoquímicos envolvidos durante sua reatividade com fluidos mistos de CO₂-salmoura garantindo a segurança no armazenamento de CO₂.

Um estudo que buscou avaliar a integridade mineralógica de rochas reservatório da Formação Furnas da Bacia do Paraná através da interação entre CO₂/rocha/fluido foi realizado por BRESSAN (2014), com o uso de reatores de alta pressão em experimentos em batelada. Foram coletadas 23 amostras da formação Furnas e 9 da formação ponta Grossa, ambas da bacia do Paraná. Todas as amostras foram submetidas a temperatura de 60 °C e 150 bar por 360 horas, imersas em solução salina tendo como referência a composição salina da água do mar (DREVER, 1988).

Os resultados apresentados indicaram que em algumas amostras houve à precipitação de novas fases minerais, como o carbonato de cálcio e magnésio, porém o baixo valor de pH inicial pode ter corroborado para a baixa taxa de aprisionamento mineral identificado nas amostras da Formação Furnas. Estas amostras demonstraram ter mineralogia bastante estável em relação à interação com o CO₂. Desta forma, tempos de reação mais longos podem reproduzir melhores resultados em termos de aprisionamento mineral. Porém, houve dissolução dos minerais da rocha, observado pelo aumento nas concentrações de magnésio e potássio em solução, podendo sugerir o armazenamento iônico (LU *et al.*, 2012). O aspecto de uma das amostras antes e depois do experimento pode ser visualizado na Figura 3.15

que apresenta a desagregação da amostra quando colocada em solução salina para a experimentação.

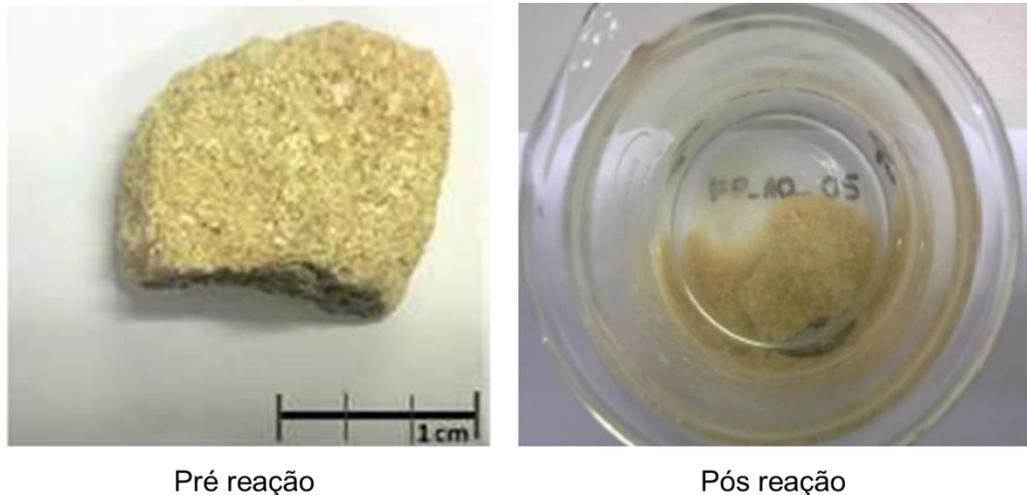


Figura 3.15. Desagregação da amostra quando em contato com a solução salina.

Fonte: (BRESSAN, 2014)

BO e ZHANG (2018) analisaram a solubilidade da calcita e da nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em água carbonatada. As condições experimentais envolviam temperaturas que variavam de 25 °C a 70 °C e pressões máximas de 725 psi. Os resultados mostraram que a solubilidade da calcita aumentou com a elevação da pressão de CO_2 , e diminuiu com a redução da temperatura do sistema em todas as situações estudadas. Nos casos que as duas fases sólidas coexistiram, a solubilidade da nesquehonita se manteve muito próximo aos resultados obtidos em relação aos casos únicos, enquanto a solubilidade da calcita diminuiu em 1 ordem de grandeza.

POKROVSKY, GOLUBEV e CASTILLO (2009) estudaram a Cinética de dissolução de calcita, dolomita e magnesita em soluções aquosas a pH neutro em pressões de 1 atm a 55 atm de CO_2 . Foram realizados 248 experimentos com amostras de calcita, dolomita e magnesita, submersas em soluções de NaCl 0,1 M e pH variando de 3 a 6, em função da concentração de íons bicarbonato. A magnesita foi colocada em reator de fluxo misto, com temperaturas variando de 100 °C a 150 °C e pressão de $\text{CO}_2 \leq 3 \times 10^{-4}$ atm. Com as amostras de calcita e a dolomita, foi utilizado disco rotativo, temperaturas de 25 °C, 60 °C, 100 °C e 150 °C e pressão de $\text{CO}_2 > 1$

atm, em sistema fechado preenchido com solução salina. A duração dos experimentos variou de 5 a 15 h dependendo da composição do fluido e do mineral.

O experimento demonstrou que o efeito de pressão de CO₂ não foi considerado tão relevante quando comparado ao fator pH ou concentrações de íons bicarbonato. Os autores também observaram o aumento das taxas de dissolução com pressão de CO₂ em soluções ácidas (pH≤4) devido à diminuição do pH após a dissolução de CO₂, enquanto a diminuição das taxas com pCO₂ no pH neutro é devido à inibição da taxa de dissolução pelos íons carbonato e bicarbonato. Outros itens relevantes foram apresentados:

- 1) As taxas de dissolução de magnesita e dolomita em temperaturas de 25 °C a 100 °C podem ser entendidas através da adsorção de superfície e constantes cinéticas;
- 2) O aumento da velocidade de dissolução com a elevação da Pressão de CO₂ em soluções ácidas livres de carbonato podem ser explicadas pelo incremento na concentração de espécies de bicarbonato através da diminuição do pH;
- 3) Em soluções neutras na presença de bicarbonato de sódio, as velocidades de dissolução diminuem com o aumento na pressão do CO₂ esse aumento é devido à dissolução dos carbonatos, o que favorece a formação de MgCO₃ e MgHCO₃;
- 4) Finalmente, a temperatura tem um efeito muito fraco nas taxas de dissolução de todos os minerais carbonáticos entre 100 °C e 150 °C em soluções ácidas e pode ser explicado pelo aumento na entalpia do carbonato de cálcio.

As taxas de dissolução de rochas carbonáticas obtidas através de experimentos com reatores em batelada foi também estudada por SIQUEIRA (2018). O autor observou como as interações CO₂/fluido/rocha atuam no armazenamento

geológico de CO₂ e nos processos de recuperação avançada de petróleo. Com temperatura de 60 °C, pressão de 250 bar e utilizando água salina sintética para simular as condições de um poço real do pré sal, os experimentos foram divididos em duas séries. Na primeira etapa experimental, as amostras ficaram aproximadamente 8 dias dentro de um reator com agitação mecânica e um eletrodo medindo o pH continuamente. Já durante a segunda etapa foram utilizados reatores sem possibilidade de realizar amostragens durante o experimento e, desta forma, foi necessário realizar ensaios independentes com tempo de duração de 30 minutos cada.

Na primeira fase que utilizou rocha calcítica, foi possível observar que a dissolução mineral ocorreu em sua maioria nas primeiras 6 h de reação, corroborando com os estudos de BACHU e ADAMS (2003) e de DUAN e SUN (2003). O comportamento do Ca²⁺ foi avaliado em função do tempo, gerando uma equação que possibilitou a comparação dos dados obtidos experimentalmente com dados da literatura, obtendo um coeficiente de determinação R² de 0,971922 (Figura 3.16). Em contrapartida, a concentração permaneceu em equilíbrio na maior parte do tempo de reação (DUAN *et al.*, 2006).

Para os experimentos da segunda etapa, que utilizou rocha dolomítica, o comportamento do Ca²⁺ e da variação da perda de massa em função do tempo resultou um coeficiente de determinação R²=0,9703 (Figura 3.17), sugerindo que este modelo pode ser utilizado para avaliar os processos de dissolução do cálcio. Com base nos resultados apresentados, observou-se que a dissolução mineral ocorreu nas primeiras 6 h de reação e que a acidificação da solução salina pela dissolução do CO₂ foi o principal efeito das reações, causando a dissolução da dolomita, magnesita e calcita (verificado pelo aumento nos íons Ca²⁺, Mg²⁺, e HCO₃⁻ da solução). Estes resultados reforçam a necessidade de se monitorar as condições de injeção em reservatórios para a garantia da sua integridade estrutural.

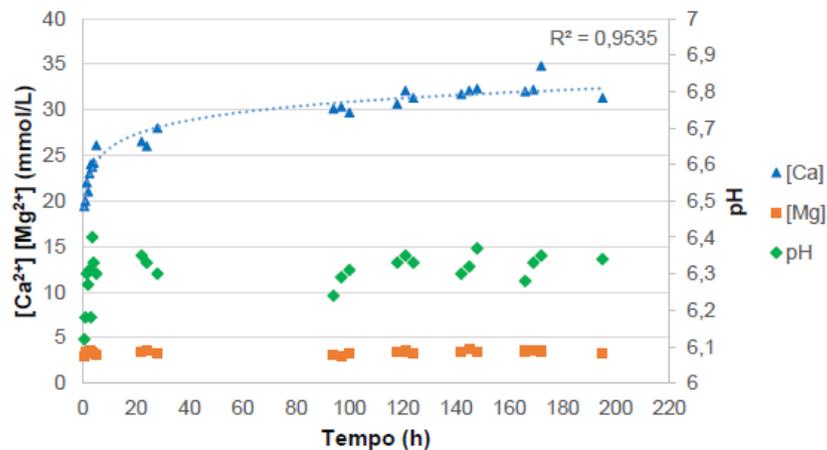


Figura 3.16. Curva de dissolução de Ca^{2+} e Mg^{2+} e valores de pH em função do tempo para série 1.

Fonte: (SIQUEIRA, 2018)

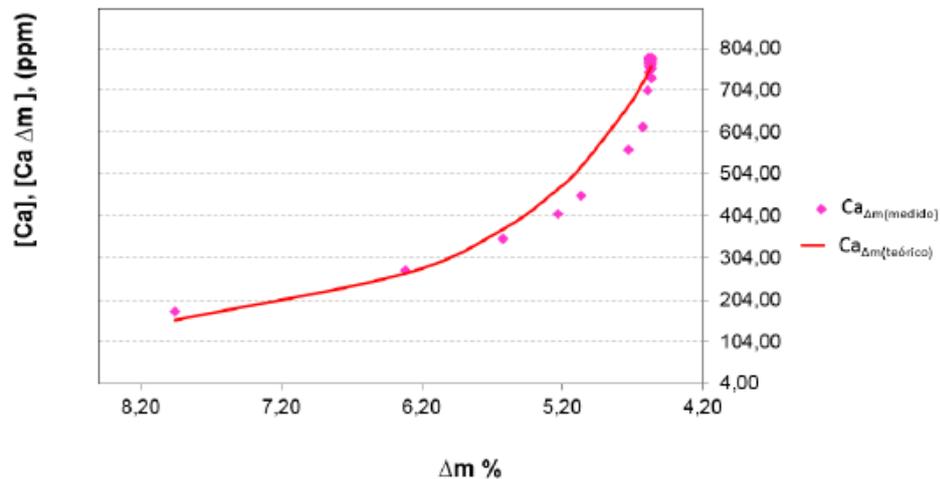


Figura 3.17. Curvas de Ca^{2+} como uma função de Δm e os valores reais de Ca^{2+} obtidos.

Fonte: (SIQUEIRA, 2018)

O estudo publicado por POKROVSKY, GOLUBEV e SCHOTT (2005) sobre a cinética de dissolução dos minerais carbonáticos, pesquisou em quais taxas a calcita, a dolomita e magnesita se dissolviam à 25 °C e pH de 3 à 4, em função da salinidade e pressão parcial de CO_2 . As condições avaliadas demonstram que as taxas de dissolução de carbonato não são proporcionais a quantidade de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ e dependem pouco da pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$). Em 2009, POKROVSKY juntamente com seus colaboradores analisaram a cinética de dissolução dos minerais carbonáticos em soluções aquosas de pH ácido e conseqüentemente o efeito da temperatura em condições distantes do equilíbrio. Assim como no estudo de 2005, observaram apenas uma fraca dependência da taxa de dissolução de

carbonato em $p\text{CO}_2$. Por outro lado, obtiveram resultados significativos em reação às concentrações de íons de carbonato e bicarbonato dissolvido, o pH elevado e o efeito inibidor do CO_2 . A dolomita e a magnesita mostraram um fator de inibição da dissolução em pH 5 e 6 aproximadamente dez vezes maior que a inibição da calcita. Em pH ácidos e neutros e temperatura de 150 °C, as taxas de dissolução foram iguais ou menores que à 100 °C e 60 °C.

Seguindo a linha de pesquisa em recuperação aprimorada de petróleo, WANG *et al.* (2013) produziram uma série de experimentos sobre a reatividade de dolomita em dióxido de carbono supercrítico saturado com água. Aplicando condições de um reservatório no Sudoeste de Wyoming, com temperaturas entre 55 °C e 220 °C e pressões de 25 Mpa durante 7 dias, alcançaram resultados indicando que a dolomita se dissolve, porém, não reage com o CO_2 supercrítico anidro. No entanto, quando realizada a reação com a solução saturada de dióxido de carbono, foi possível observar a precipitação de minerais de carbonato. Os autores verificaram que a dissolução e a reprecipitação dos minerais podem afetar a dinâmica do contato entre as fases e a permeabilidade do reservatório, além de influenciarem na molhabilidade das rochas, pressão capilar, e por consequência a taxa de injetividade e produção de uma operação aprimorada de recuperação de óleo.

IZGEC *et al.* (2005) utilizaram um sistema *core flooding* para fluxo contínuo com CO_2 e resultados de tomografia computadorizada visando descrever as modificações ocorridas em plugues de rochas compostas por carbonatos. As amostras foram saturadas com salmouras de diferentes concentrações, compostas de misturas salinas variadas, em seguida injetadas com CO_2 , enquanto suas alterações de porosidade e permeabilidade eram medidas. Na faixa de temperatura estudada (entre 18 °C e 50 °C), as tendências de permeabilidade e da porosidade foram semelhantes e desta forma, uma vez conhecida a porosidade, o comportamento da permeabilidade foi previsto por uma equação do tipo Cozeny. Geralmente o processo de dissolução resulta no aumento da porosidade e permeabilidade do mineral. Por outro lado, a precipitação de sais reduz a permeabilidade do sistema aumentando a resistência ao fluxo. Além disso, enquanto a injeção de solução salina aumentou a permeabilidade inicial da rocha em 20%, o mesmo processo com água destilada aumentou cerca de

40% e, à medida que a salinidade da salmoura aumentava, a redução da permeabilidade foi observada.

ELKHOURY, AMELI e DETWILER (2013) realizaram experimentos em amostras fraturadas usando quatro vazões diferentes de fluido em condições de reservatório. A injeção foi feita com em reator de fluxo, com salmoura equilibrada com CO₂ a 60 °C através de fraturas com uma abertura média de aproximadamente 300 µm. Em baixas taxas de fluxo (1 mL/min), foi observado formações de *wormholes*, e em taxas de fluido mais altas (20 mL/min), a dissolução ocorreu mais uniformemente sobre as superfícies de fratura. Os mesmos resultados foram encontrados por GARCIA-RIOS *et al.*, (2015) que investigaram a influência da taxa de injeção na dissolução e precipitação de carbonatos. Os resultados mostraram que ocorre a dissolução da superfície para fluxos baixos de fluidos, e conforme se aumenta a taxa de fluxo, acontece a formação de *wormholes* ou a dissolução uniforme em casos de taxas mais altas.

O estudo de GUNTER, WIWEHAR e PERKINS (1997) visou simular a validade da retenção mineral do CO₂ armazenado em aquífero salino. Através do software PATHARC.94, utilizado para prever o comportamento da alcalinidade e o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, foram realizados experimentos a 105 °C e 90 bar durante um mês. Neste intervalo de tempo não se observou alterações químicas significativas, devido à lenta cinética da reação. A variação mais representativa correspondeu ao aumento da alcalinidade, atribuído à dissolução mineral. Como resultado, a captura de CO₂ pela formação de siderita, calcita e bicarbonato aquoso foi previsto para ocorrer de 6 a 40 anos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados neste estudo e os procedimentos e experimentos desenvolvidos em laboratório para verificar o efeito da diluição da água de formação pela injeção de solução salina (água do mar dessulfatada) em amostras de calha de um reservatório do pré-sal da Bacia de Santos.

4.1. Metodologia

A metodologia aplicada foi dividida em cinco etapas: conforme o esquema apresentado na Figura 4.1, as quais são descritas conforme segue:

- Etapa 1: Preparo das amostras de rocha;
- Etapa 2: Preparo das soluções;
- Etapa 3: Caracterização inicial da rocha e da solução;
- Etapa 4: Reações em batelada;
- Etapa 5: Análise e caracterização final das amostras.

Os experimentos foram realizados em duplicata, nas mesmas condições, mas em períodos distintos, para que pudesse ser feita a conferência dos resultados.

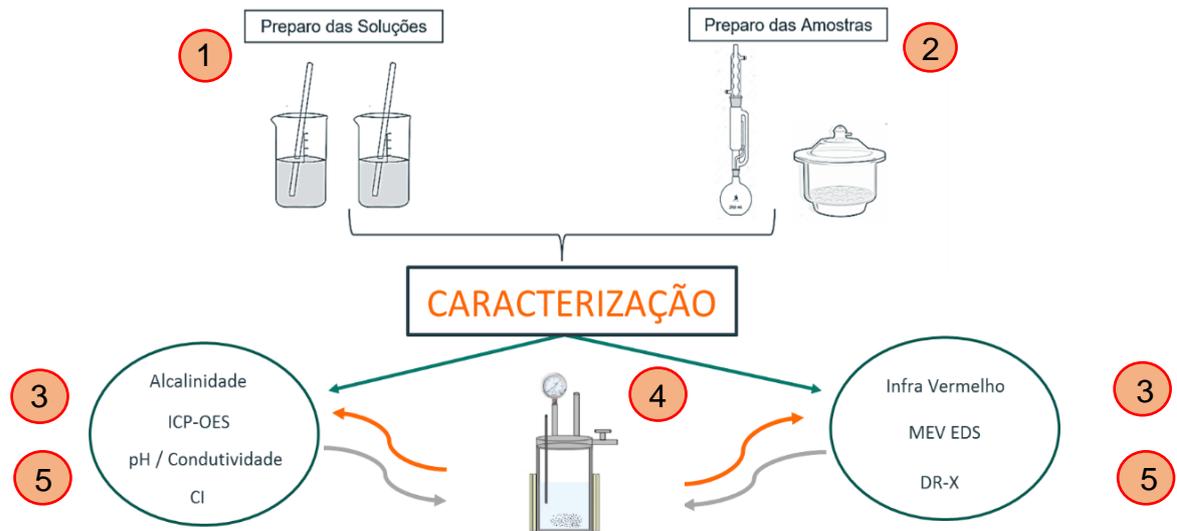


Figura 4.1. Esquema utilizado nos ensaios.

4.2. Amostra de Rocha Reservatório

A amostra de rocha utilizada é do tipo calha, que são fragmentos de rocha resultantes da ação de corte efetuado pela broca sobre as formações rochosas durante a perfuração, sendo transportados do fundo do poço até a superfície pelo fluido de perfuração (FERNÁNDEZ; PEDROSA; PINHO, 2008). No presente trabalho são empregadas amostras de calha pulverizada, conforme pode ser visualizada na Figura 4.2, oriundas de um poço do Pré-sal, com profundidade de 5418 m abaixo do fundo do mar. Por questões de sigilo, outros dados e as informações sobre o poço não podem ser detalhados.



Figura 4.2. Amostra de calha pulverizada do reservatório Pré-sal.

4.3. Preparo das Amostras de Calha

A amostra de calha inicialmente já havia passado pelo processo de limpeza após sua extração, realizado pela PETROBRAS, onde se retirou o excesso de petróleo e lama de perfuração. Posteriormente no IPR, todos os procedimentos de limpeza foram executados de acordo com recomendações da API (1998).

O método utilizado para limpeza foi a extração com Soxhlet, ilustrada na Figura 4.3. Este aparato opera com solvente em fluxo constante. O vapor do solvente em ebulição se desloca até o tubo condensador, onde se liquefaz e cai sobre a amostra que se encontra em um cartucho de celulose. Este compartimento se enche lentamente até que atinja o nível do sifão e retorne ao balão de vidro. O ciclo é repetido até que se considere a rocha limpa. O processo de limpeza foi dividido em seis estágios, como observado no fluxograma da Figura 4.4.

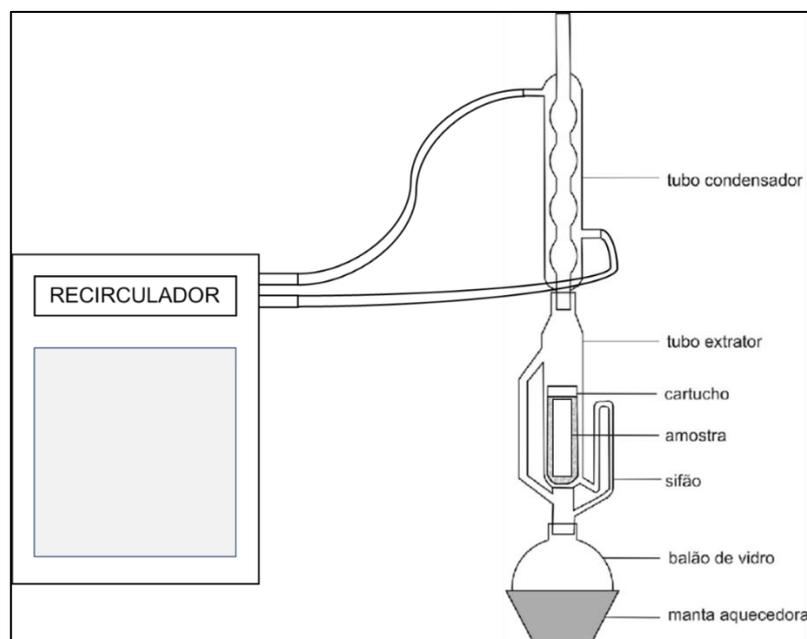


Figura 4.3. Esquema de montagem do Soxhlet.

Se inicia o processo com o tolueno para remoção do óleo residual durante sete dias consecutivos, mantendo as condições de temperatura e vazão de solvente constantes. Após este período, a amostra é retirada e disposta na estufa a 60 °C para

secagem. Em seguida o processo é repetido utilizando metanol para remoção dos sais e água, ao longo de 10 dias. Posteriormente a estufa é utilizada para a secagem da amostra de calha, e após 24h mantida em temperatura de 90 °C, finalmente ela é colocada no dessecador para armazenamento até a ocasião do experimento.

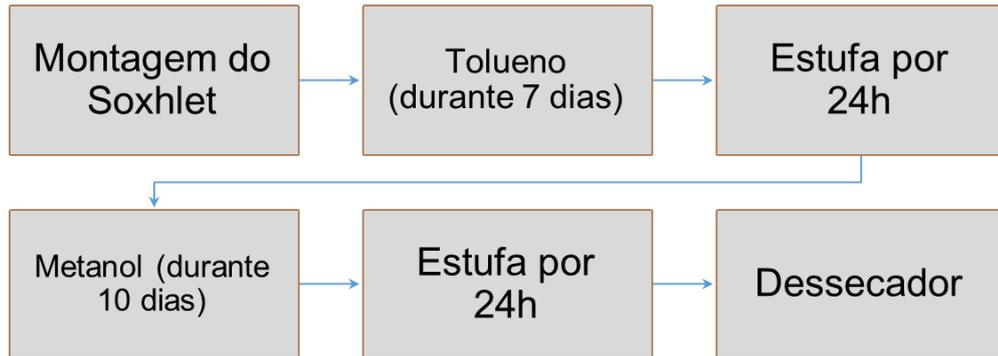


Figura 4.4. Fluxograma de Limpeza.

De acordo com MCPHEE, REED e ZUBIZARRETA (2015), a etapa do extrator referente ao tolueno tem como objetivo remover o óleo ainda presente no mineral, já a etapa posterior relativa ao metanol retira os resquícios de sais existentes.

Próximo ao ponto final da limpeza, são retiradas alíquotas de metanol do balão inferior, e são testadas com uma solução de 10% de AgNO₃ (nitrato de prata) para detectar a presença de íons cloreto, desta forma, caso a solução mude de cor, sinaliza que os sais ainda estão presentes no solvente e que a limpeza deve continuar. A Figura 4.5 mostra a comparação entre dois momentos diferentes durante o procedimento com o Soxhlet, onde o tubo de ensaio da esquerda com a coloração mais escura demonstra a presença de sais na alíquota.



Figura 4.5. Comparação das alíquotas com a solução de nitrato de prata.

4.4. Preparo da Fase Aquosa

Para que seja possível estudar a influência da injeção de água salina no reservatório, e a relação do CO_2 na alteração dos parâmetros geoquímicos, é necessário o preparo das duas soluções salinas sintéticas com composição representativa da água de formação e água de injeção. A água de injeção consiste em água do mar dessulfatada, pois os íons sulfato podem causar graves incrustações de sais insolúveis nos no interior das rochas, dificultando o processo de injeção. Todos os experimentos são realizados utilizando soluções salinas sintéticas, conforme descritas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

A água de formação está presente nos poros das rochas, sua composição pode expressar a história evolutiva de interação rocha-fluido que ocorreu durante o processo de soterramento deposicional das bacias sedimentares (FERNÁNDEZ; PEDROSA; PINHO, 2008). Utiliza-se também a água de injeção salina, pois ela é usualmente aplicada em processos de recuperação avançada de petróleo offshore ou em regiões litorâneas (ROSA, A. J.; MACHADO, 2017).

A especiação química das soluções utilizadas (Tabelas 4.1 e 4.2) se baseou nas coletas e análises feitas pela Petrobras próximas ao poço de interesse, e reproduzidas artificialmente em laboratório para a realização dos experimentos.

Através destes dados calculou-se a massa de sais a serem adicionadas nas soluções (Tabela 4.3).

Tabela 4.1. Composição iônica da água de formação sintética.

Componentes	Concentração (ppm)
Cl ⁻	38845,5
SO ₄ ²⁻	0
Ca ²⁺	1986,3
Mg ²⁺	87,7
K ⁺	0
Na ⁺	22791,5
HCO ₃ ⁻	117,1

Tabela 4.2. Composição iônica da água de injeção sintética.

Componentes	Concentração (ppm)
Cl ⁻	18560,6
SO ₄ ²⁻	4,3
Ca ²⁺	98,0
Mg ²⁺	72,7
K ⁺	442,0
Na ⁺	11398,5
HCO ₃ ⁻	65,9

Tabela 4.3. Proporção de sais calculadas para a água de formação e água de injeção salina.

Sais	Água de formação Concentração (g/L)	Água de injeção salina Concentração (g/L)
NaCl	57,8300	28,9100
KCl	0	0,8400
CaSO ₄	0	0,2700
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,3400	0,6000
NaHCO ₃	0,1600	0,1000
Na ₂ SO ₄	0	0,0065
CaCl ₂ .2H ₂ O	5,6150	0

A pesagem dos sais é realizada com uma balança analítica da marca Marte e modelo AY220, com precisão de 0,0001g. Utilizando um agitador, é feita a dissolução dos sais em água ultrapura Milli-Q, durante 20 minutos, para garantir a homogeneidade e completa solubilização. Em seguida, a salmoura é filtrada através de sistema de filtração à vácuo, utilizando membranas de 0,45 μm e 0,22 μm , nesta ordem. Por fim o armazenamento é feito em frasco âmbar e mantido refrigerado em temperatura média de 5° C.

4.5. Parâmetros Experimentais

A temperatura de reação foi definida em 60 °C, baseada nas condições que correspondem a formação de um reservatório do Pré-sal. A pressão de 250 bar foi escolhida considerando-se o limite permitido pelo reator, tendo em vista que para fins de solubilidade do CO₂ em água, o comportamento do sistema na temperatura de 60 °C não apresenta diferença considerável em relação à solubilidade do CO₂ comparando à pressão de 500 bar correspondente a encontrada no poço de interesse, conforme foi mostrado anteriormente no estudo de BACHU e ADAMS (2003) (Figuras 3.8 e 3.9).

O tempo de total de realização do experimento é um fator que depende da finalidade da pesquisa. Experimentos executados com alta temperatura e amostras de rocha pulverizadas tendem a aumentar a reatividade e desta forma, diminuir o tempo de reação. Alguns estudos apresentam tempos de reação curtos, como os trabalhos de DRUCKENMILLER e MAROTO-VALER (2005) que se estendeu ao longo de 6h, ALEMU et al. (2011) onde levaram aproximadamente 72 horas para concluir, ou o experimento de LEVINE et al. (2011) que se prolongou por volta de 4 horas. Entretanto, resultados foram obtidos em reações longas, como em estudos de LU et al. (2012), que durou 21 meses, BATEMAN et al. (2005), 3,5 meses e CHOPPING e KASZUBA (2012) 3 meses.

Neste estudo foram aplicados intervalos de tempo de 4 dias entre as diluições, totalizando 20 dias de experimento. Embora a dissolução da calcita deva ocorrer nas primeiras 6 horas de reação (SIQUEIRA, 2018), necessita-se monitorar o sistema para

assegurar que tanto a pressão quanto a temperatura do reator estejam em equilíbrio, levando em conta que há ainda a dissolução de CO_2 em água que nas primeiras horas de reação.

4.6. Reatores Utilizados

Para garantir que as condições de temperatura e pressão estejam de acordo com as características do reservatório a ser estudado, é necessário que a reação ocorra em um dispositivo onde estes parâmetros possam ser controlados. Os reatores utilizados neste estudo são constituídos de Hastelloy C-276®, uma liga metálica de níquel-cromo-molibdênio que confere ao material resistência à corrosão. A amostra de calha e solução aquosa são inseridas no reator, que então é fechado e pressurizado até 250 bar. Na Figura 4.6. é apresentado um esquema representativo dos reatores utilizados neste trabalho.

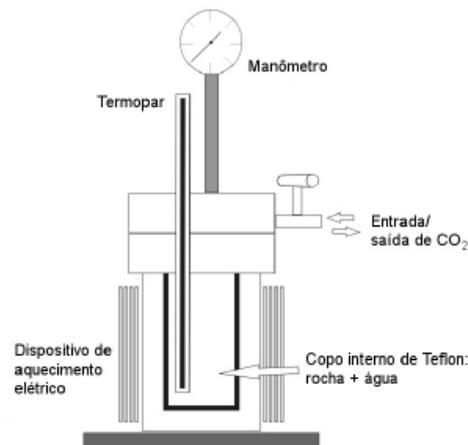


Figura 4.6. Reator utilizado nos experimentos.

O aquecimento do sistema é realizado com uma manta de aquecimento elétrico, mantendo a temperatura em $60\text{ }^\circ\text{C}$ com o uso de um controlador de temperatura associado ao termopar.

4.7. Caracterização das Amostras e Soluções

Esta seção apresenta as técnicas usadas para caracterizar os diferentes os experimentos realizados neste trabalho, além de visualizar novas fases formadas durante a reação.

4.7.1. Caracterização Mineral

4.7.1.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica estabelece a distribuição de tamanhos das partículas de um material granulado ou produto fragmentado em função das suas respectivas massas. Este método foi escolhido com a finalidade de determinar a distribuição de tamanhos grãos que constituem a amostra em questão.

A técnica utilizada foi a de peneiramento a seco, através de peneiras redondas do tipo caixilho em inox, com as respectivas aberturas da escala Tyler: 28, 35, 48, 100, 150, 270. A quantidade de massa retida em cada peneira foi medida através da balança.

A fração de mineral pulverizado utilizada nos experimentos foi a passante pela malha 270, pois quanto menor o tamanho da partícula, mais facilmente ele será atacado pelo CO₂, tornando a reação mais efetiva.

4.7.1.2. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV EDS)

A aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de energia de raios X (MEV) possibilita a identificação da textura e hábitos de cristalização dos minerais presentes nas rochas, e associado a espectroscopia de

energia dispersiva (EDS), identifica a composição destes minerais (ROUCHON *et al.*, 2009).

Para realizar a análise, a amostra mineral é fixada com o auxílio de uma fita adesiva de carbono em um porta amostra (stub), sendo metalizada por meio da deposição de um filme condutor de ouro. Após a etapa de metalização as amostras estão prontas para o MEV-FEG. As imagens foram feitas num FEG marca FEI modelo Inspect F50.

4.7.1.3. Difração de Raios X (DRX)

Análises utilizando a Difractometria de Raios X (DRX) corroboram para a detecção de minerais de granulometria fina, com difícil percepção por microscopia ótica, permitindo obter uma identificação mineral da rocha por meio da caracterização de sua estrutura cristalina. Através desta técnica, é possível identificar as fases minerais existentes antes e depois da reação, além da dissolução de constituintes (ESPINOZA; KIM; SANTAMARINA, 2011).

As amostras já haviam sido peneiradas anteriormente a 270 mesh durante a análise granulométrica, sendo necessário somente a maceração do pó em gral com pistilo esterilizado. O difratômetro utilizado foi da marca Siemens Bruker, modelo D8 Advance, radiação gerada por tubo de cobre, operando com tensão de 40 kV, corrente elétrica de 30 mA, intervalo de varredura de 2θ de 3° a 70° , passo de $0,015^\circ$ e tempo de contagem de 0,2 s.

A fração argila das amostras foi separada e analisada, sendo realizadas três leituras:

- 1) Orientada pelo método do esfregaço (denominada ORIENTADA);
- 2) Solvatada com etilenoglicol por 15h no dessecador a vácuo (denominada GLICOLADA);
- 3) Aquecida a 490°C por 5h (denominada CALCINADA).

A varredura das amostras orientadas seguiu os mesmos parâmetros da amostra total. Para as amostras glicoladas e calcinadas o intervalo de varredura de 2θ foi de 3° a 35° , com mesmo passo e tempo de contagem. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software DIFFRAC.EVA V5.1, a partir do banco de dados do PDF4+ (Powder Diffraction File – 2020) produzido pelo International Center for Diffraction Data – ICDD. A definição qualitativa da abundância relativa de cada fase mineral foi feita pela comparação das intensidades das suas reflexões características e para a quantificação foi utilizado o método de Rietveld.

4.7.2. Soluções Aquosas

4.7.2.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

As análises de cátions em espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP- OES) quantificam os cátions em solução, podendo ser aplicada para a determinação de metais em amostras de solução salina aquosa com o intuito de identificar a presença de elementos que foram consumidos ou formados com a dissolução e precipitação de minerais.

4.7.2.2. Cromatografia iônica (CI)

A análise de cromatografia iônica permite identificar os ânions em solução, agregando à análise de ICP-OES na caracterização das soluções salinas. Nesta técnica, as separações cromatográficas ocorrem por meio do transporte dos componentes de uma mistura através de uma coluna, que possui uma fase estacionária e uma fase móvel. A interação eletrostática entre os íons presentes na amostra e os íons da fase estacionária é o mecanismo que rege o processo de separação na cromatografia iônica (KLEIN, 2010).

4.7.2.3. Medições de pH

Os valores de pH são os principais parâmetros de controle da dissolução de carbonatos (POKROVSKY, Oleg S.; GOLUBEV; CASTILLO, 2009), pois identificam a faixa onde se dissolvem as diferentes espécies. No entanto, a caracterização quantitativa da dissolução ou precipitação dos minerais em pressões e temperaturas elevadas é afetada devido à dificuldade da medição no pH da solução in situ, pois os eletrodos de medição do pH disponíveis no laboratório não são capazes de suportar as altas pressões e temperaturas das condições experimentais utilizadas.

A metodologia para medição do pH foi adaptada para que a alíquota de água mantivesse o máximo possível de suas condições apresentadas dentro do reator. A solução aquosa foi retirada do reator por meio de uma válvula específica para este fim acoplada ao um filtro do tipo seringa (Figura 4.7), sem que houvesse a necessidade de despressurização do sistema. Imediatamente após a extração, é feita a verificação do pH utilizando o pHmetro da marca Metrohm, modelo 914, que permite também medir condutividade e temperatura. A partir dos valores obtidos durante o processo experimental, foi possível comparar os valores de cada etapa e verificar as respectivas dissoluções.

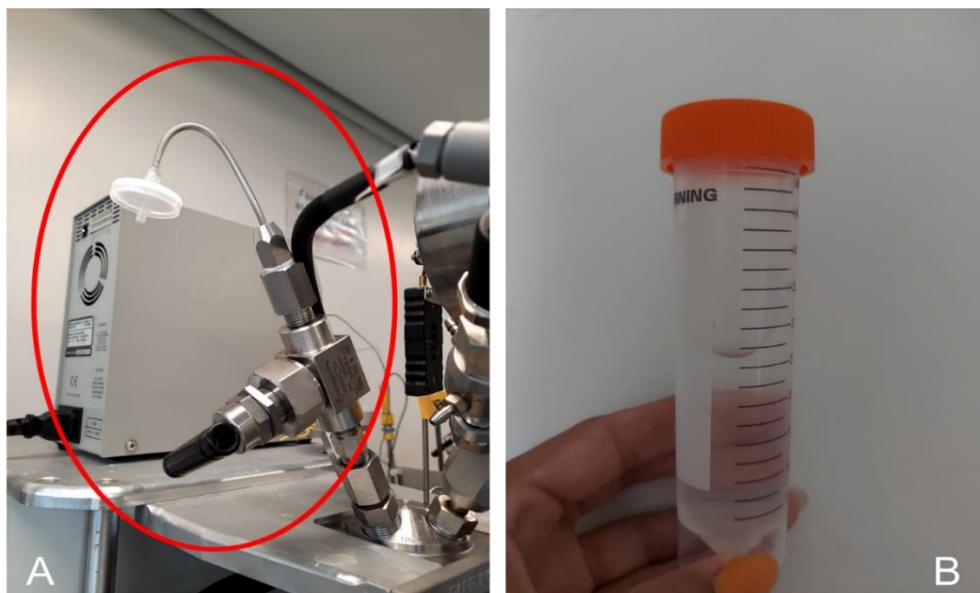


Figura 4.7. Válvula para extração das alíquotas (A) e aparência da solução aquosa após passar pelo filtro (B)

4.7.2.4. Medição de alcalinidade

A alcalinidade é um indicador fundamental característico de águas marinhas (SARAZIN; MICHARD; PREVOT, 1999), é a medida da capacidade de neutralização de ácidos. Geralmente apresenta como principais responsáveis as bases conjugadas de ácido carbônico, carbonatos e bicarbonatos. Outras bases derivadas do íon amônio e dos ácidos sulfúrico e fosfórico também podem contribuir para a alcalinidade (ROCIO *et al.*, 2017). A alcalinidade pode ser aproximada pela expressão definida na Equação 4.1.

$$\text{Alcalinidade} \cong \text{HCO}_3^- + 2(\text{CO}_3) + \text{OH}^- - \text{H}^+ \quad (4.1.)$$

Devido à limitação causada pela pequena quantidade de amostra retirada em cada experimento, se optou pelo método de medição de alcalinidade por espectrofotometria. Este método proposto por SARAZIN, MICHARD e PREVOT (1999) consiste em neutralizar todas as espécies básicas consideradas na expressão da alcalinidade (Equação 4.1), com o auxílio de um ácido fraco (ácido fórmico), misturado a um corante sensível ao pH, o azul de bromofenol, que possui uma constante de dissociação próxima às do ácido fórmico (BOYD; TUCKER; SOMRIDHIVEJ, 2016).

Padrões de alcalinidade conhecidos foram preparados através da diluição de uma solução mãe de NaHCO₃ (10000 ppm) em NaCl 0,7M, e finalmente misturados com o reagente colorido para gerar a curva de calibração. As amostras de água foram preparadas com a mistura de 6 ml de amostra e 6 ml do reagente indicador colorido. As absorvâncias são medidas usando um espectrofotômetro de feixe único e cubetas de quartzo (Fig. 4.8) à 590 nm. Através da curva de calibração criada com os padrões de alcalinidade e absorvâncias (Fig. 4.9), se obtém a equação da reta utilizada para calcular os valores da alcalinidade:

$$y = ax + b \quad (4.2.)$$

Onde y é a absorvância e x é a concentração de NaHCO_3 presente na amostra.

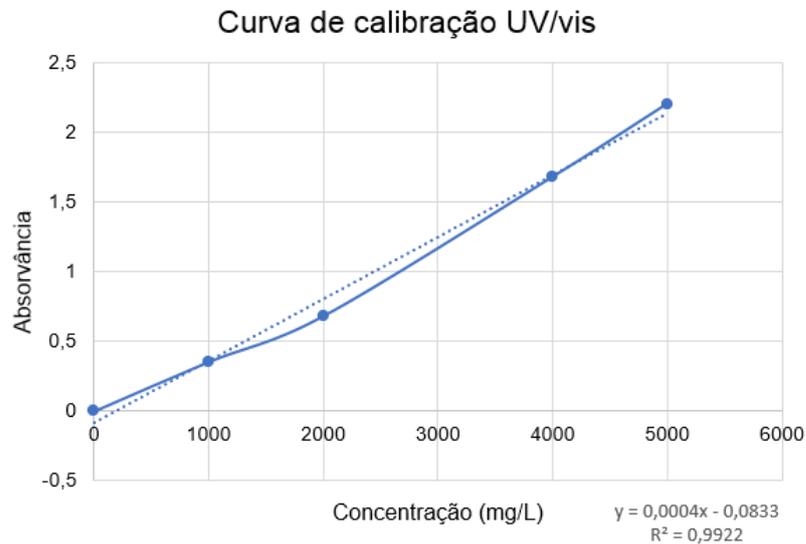


Figura 4.8. Modelo de curva de calibração feita com os padrões de alcalinidade conhecida e do reagente indicador colorido.

Os padrões de alcalinidade escolhidos para a faixa de utilizada no experimento foram: 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm e 5000 ppm.

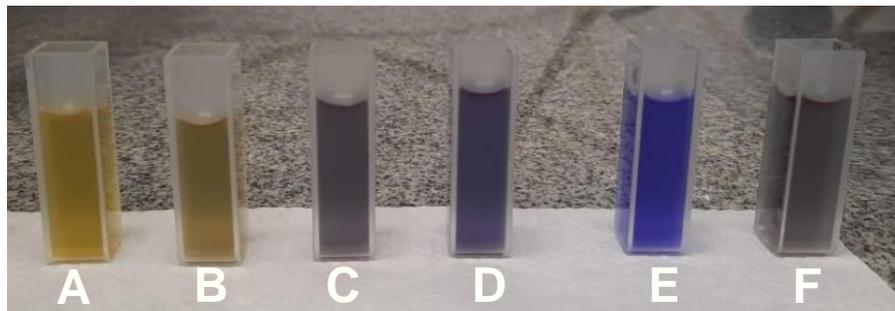


Figura 4.9. Cubetas com os padrões de alcalinidade e reagente colorido representando os pontos da curva de calibração. (A) cubeta contendo o padrão de 1000 ppm, (B) padrão de 2000 ppm, (C) padrão de 4000 ppm, (E) padrão de 5000 ppm, (D) e (E) amostras de água salina.

4.8. Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Modelagem Geoquímica, localizado no Instituto do Petróleo dos Recursos Naturais (IPR/PUCRS).

4.8.1. Esquema Reacional

O esquema reacional (Figura 4.10) foi idealizado para que as injeções e medidas de pH e alcalinidade pudessem ser feitas durante o ensaio, evitando interrupções ao longo do período da realização.

O esquema operacional consiste em:

- Um cilindro de dióxido de carbono;
- Linhas de gás que conectam o cilindro ao reator;
- Um computador para controle (no momento da pressurização);
- O reator de alta pressão composto por manômetro, válvulas e manta aquecedora;
- Controlador da marca Parr, modelo 4838, para controlar e monitorar pressão e temperatura.

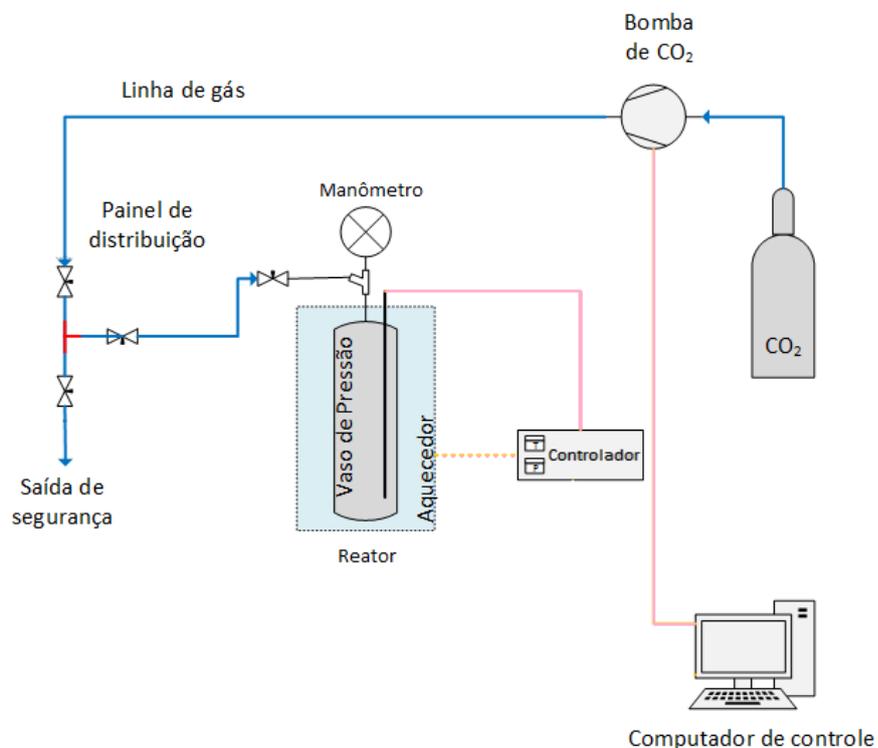


Figura 4.10. Diagrama esquemático do sistema utilizado para execução dos experimentos.

Fonte: Adaptado de SIQUEIRA (2018).

4.8.1.1. Ensaio

Primeiramente as amostras de calha e água de formação sintética são acondicionadas no reator, na proporção de 5 gramas de amostra para 100 ml de água. O experimento será realizado com uma pressão de 250 bar e com temperatura de 60 °C.

Decorridos 4 dias, são extraídos 25 ml de água de formação para análise, e adicionados 25 ml de água de injeção salina, mantendo a amostra de rocha, com o objetivo de simular a condição de alteração do fluido no reservatório, e nas reações seguintes misturar quantidades crescentes da água de injeção (água salina). Este ciclo se repete até que todas as dissoluções planejadas sejam avaliadas (Figura 4.11), ou seja:

- 100% água de formação / 0% de água de injeção;
- 75% de água de formação / 25% de água de injeção;
- 50% de água de formação / 50% de água de injeção;
- 25% de água de formação / 75% de água de injeção;
- 0% de água de formação / 100% de água de injeção.

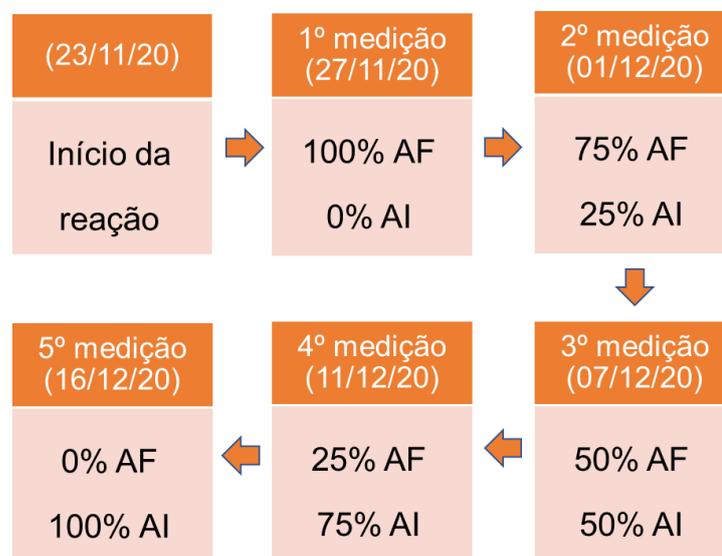


Figura 4.11. Diagrama das diluições realizadas durante o experimento.

Para determinar o volume de líquido a ser retirado e colocado em cada etapa, mantendo as proporções definidas no planejamento, foram realizadas interpolações com a salinidade total de cada uma das soluções visando descobrir os valores intermediários (água de formação e água de injeção) e a seguinte relação:

$$C_1V_1 + C_2V_2 = C_3V_3 \quad (4.3.)$$

$$V_1 + V_2 = 0,1 \quad (4.4.)$$

Onde C_1 representa a concentração de solução presente no reator, C_2 a concentração da água de injeção, C_3 a concentração desejada, V_3 o volume total de solução do reator (100 mL), V_1 e V_2 os volumes a serem determinados (Fig. 4.12).

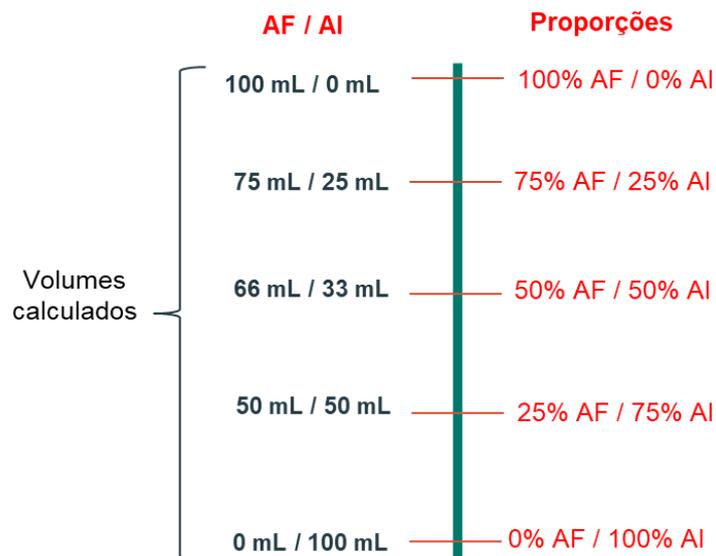


Figura 4.12. Esquema ilustrando o cálculo das diluições experimentais.

Na Figura 4.12, podem ser observados os volumes calculados para cada fase de diluição, sendo AF e AI as siglas para água de formação e água de injeção respectivamente.

As injeções foram feitas de forma manual, pois não havia bomba disponível no laboratório para este fim, de modo que em cada etapa foi necessário a despressurização e abertura do sistema para a adição da solução salina.

O experimento foi dividido em cinco períodos de quatro dias cada. No final de cada ciclo, foram feitas análises de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Cromatografia Iônica (CI), condutimetria, pHmetria e medição da alcalinidade nas alíquotas extraídas, conforme o esquema da Figura 4.13.

A partir das comparações entre os resultados das análises, verifica-se o efeito da dissolução do CO₂ na solução salina e a influência do pH no sistema e, desta forma, observa-se as alterações mineralógicas da rocha. O tempo de duração total do ensaio é de 20 dias.

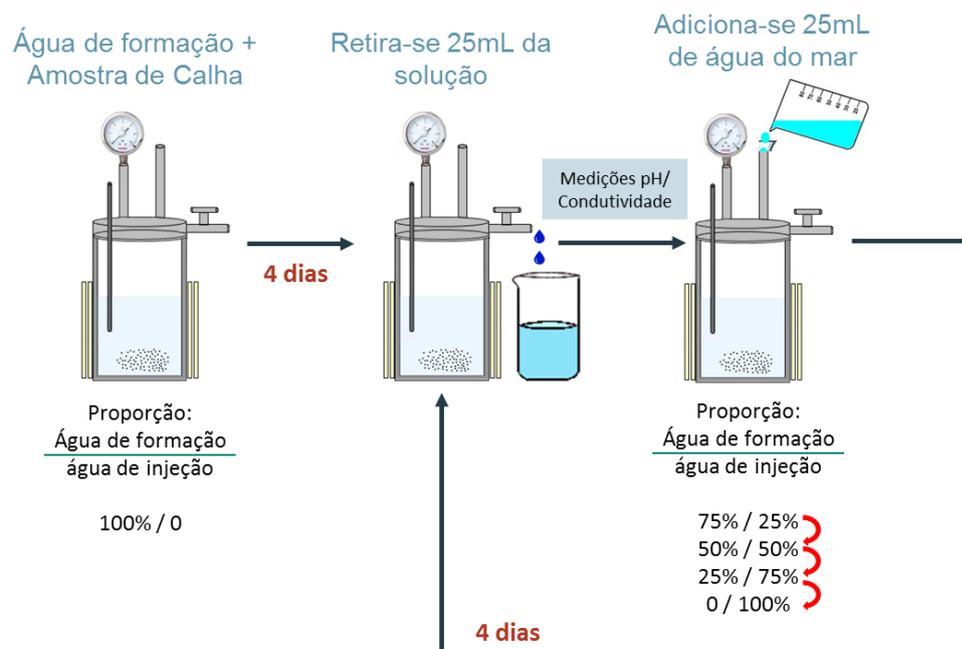


Figura 4.13. Esquema ilustrando as etapas do experimento.

Após a realização do experimento, as amostras passaram por nova caracterização, utilizando as mesmas técnicas analíticas, com a finalidade de verificar as possíveis alterações causadas pelo ensaio. Com base na comparação dos dados finais e iniciais, identificou-se possíveis interações entre a rocha reservatório, a água salina e o CO₂ dissolvido, e as influências do ambiente reacional na evolução da qualidade dos reservatórios do Pré-sal.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização Mineral

5.1.1. Análise Granulométrica

Após o processo de peneiramento à seco, a distribuição de tamanho obtida para a amostra de calha é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Massa dos grãos retida em cada peneira na análise granulométrica à seco.

Abertura (Malha)		Massa (gramas)	
Série Tyler	(mm)	Retido	Acumulado
28	0,600	17,8768	17,8768
35	0,425	5,0821	22,9589
48	0,300	15,4059	38,3648
100	0,150	61,9487	100,3135
150	0,104	33,9809	134,2944
270	0,053	20,9816	155,2760
Coletor final	-	43,1825	198,4585

A massa total da amostra utilizada foi de 198,45 gramas, sendo que a maior parte dos grãos ficou retido na malha de 0,150 mm (61,96 g), como é possível visualizar na Tabela 5.1. O grão utilizado no experimento foi o passante pela malha de 270, como observado na Figura 5.1.



Figura 5.1. Frações do mineral que ficaram retidas em cada peneira utilizada.

5.1.2. Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada com o intuito de descrever a composição das amostras utilizadas por meio da caracterização de sua estrutura cristalina. Os sinais característicos dos minerais estão representados pelos traços coloridos e podem ser observados na Figura 5.2 e 5.3. A primeira análise foi feita utilizando uma pequena fração da amostra que foi separada para realização do experimento (Figura 5.2).

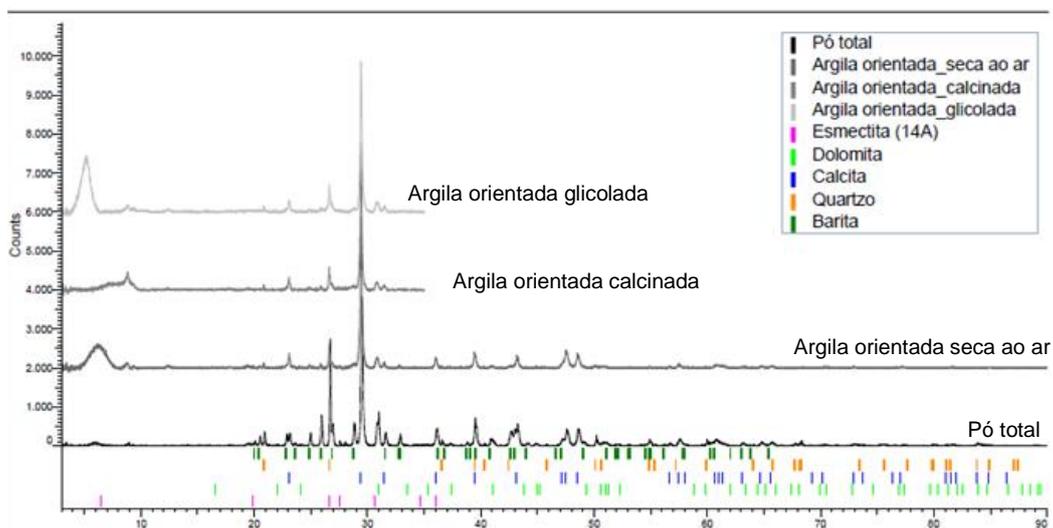


Figura 5.2. Difractograma da amostra mineral antes da reação.

A partir do difratograma apresentado na Figura 5.2, identificou-se um sistema mineralógico composto por calcita, dolomita, quartzo, barita e esmectita.

Da mesma forma, ao final do experimento realizou-se DRX da amostra de rocha que foi retirada do reator, terminados os 20 dias de ensaio (Figura 5.3).

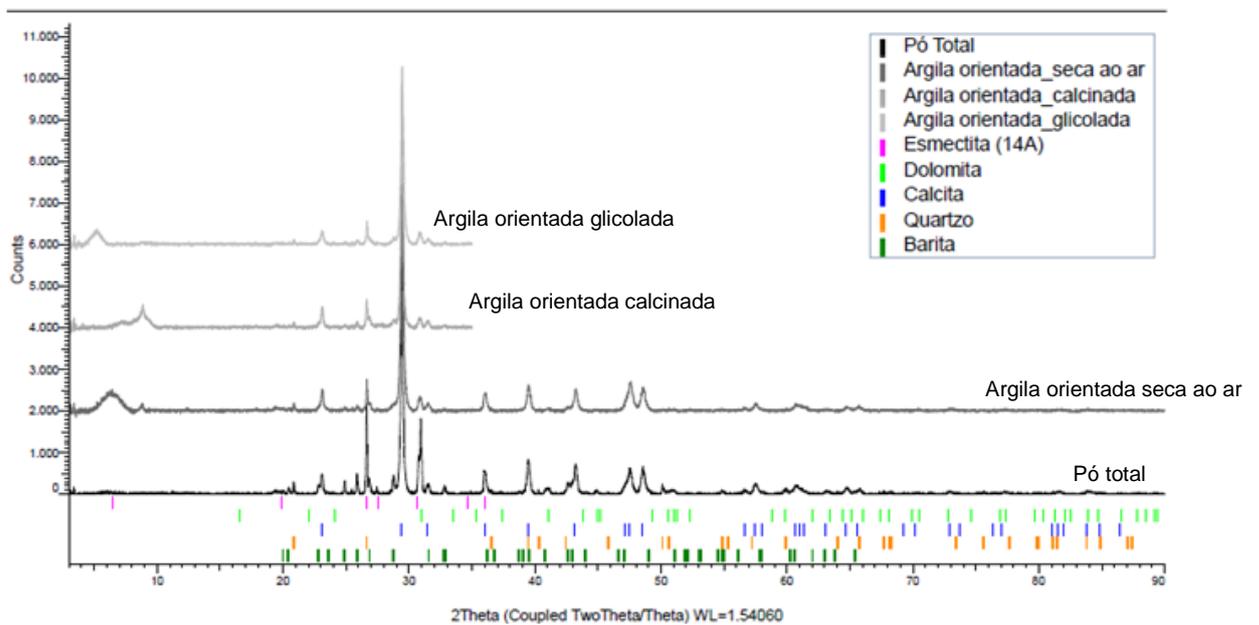


Figura 5.3. Difratograma da amostra mineral depois da reação.

Juntamente com o DRX, foi feita a análise com o método Rietveld que é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais. Os resultados estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultados da análise quantitativa pelo método Rietveld comparando a quantidades dos elementos antes e depois da reação.

	Pré reação (%)	Pós reação (%)
Calcita	65,59	55,05
Dolomita	17,47	18,40
Quartzo	8,21	16,25
Barita	8,73	10,3

Os percentuais de argila não foram determinados pois não há uma estrutura referente ao argilomineral no banco de dados do software utilizado para a análise quantitativa e dessa forma, este componente não foi incluído no refinamento. As

porcentagens relativas iniciais representando calcita e dolomita, demonstram que estas são mais abundantes na estrutura. Já o quartzo está em menor proporção, seguido de barita.

O método de refinamento por Rietveld não pode ser usado como ferramenta para comparação de dados, pois o somatório do resultado deve totalizar 100%, desta forma sempre se obtém o percentual relativo, e não o percentual absoluto de cada mineral. Observa-se na coluna pós reação da Tabela 5.2 o aumento do quartzo em cerca de 8%, esta diferença na sua quantidade se dá pela redução significativa da calcita, elevando a proporção dos outros minerais para manter a soma percentual total em 100%.

A presença de barita pode ser justificada por tratar-se de um elemento contido no fluido de perfuração do reservatório. Uma vez que a amostra mineral utilizada é do tipo calha, admite-se a possibilidade de terem permanecido resquícios deste fluido mesmo após as lavagens. O seu acréscimo pós reação também pode ter ocorrido em decorrência da redução da calcita, aumentando a proporção dos outros minerais em relação ao total.

Desta forma, pode-se supor a ocorrência da dissolução da calcita, pois enquanto houve a diminuição no seu percentual em relação à quantidade total da amostra, os outros minerais apresentaram o aumento das suas porcentagens, comportamento típico deste fenômeno.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS permitem identificar a morfologia e a composição química das amostras de rocha utilizadas nos experimentos. Nesta técnica foi utilizada a varredura que abrangeu toda a área mostrada nas imagens e os resultados são referentes aos elementos encontrados nesta área total. As Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 mostram os gráficos de EDS e os percentuais de cada elemento presente na amostra.

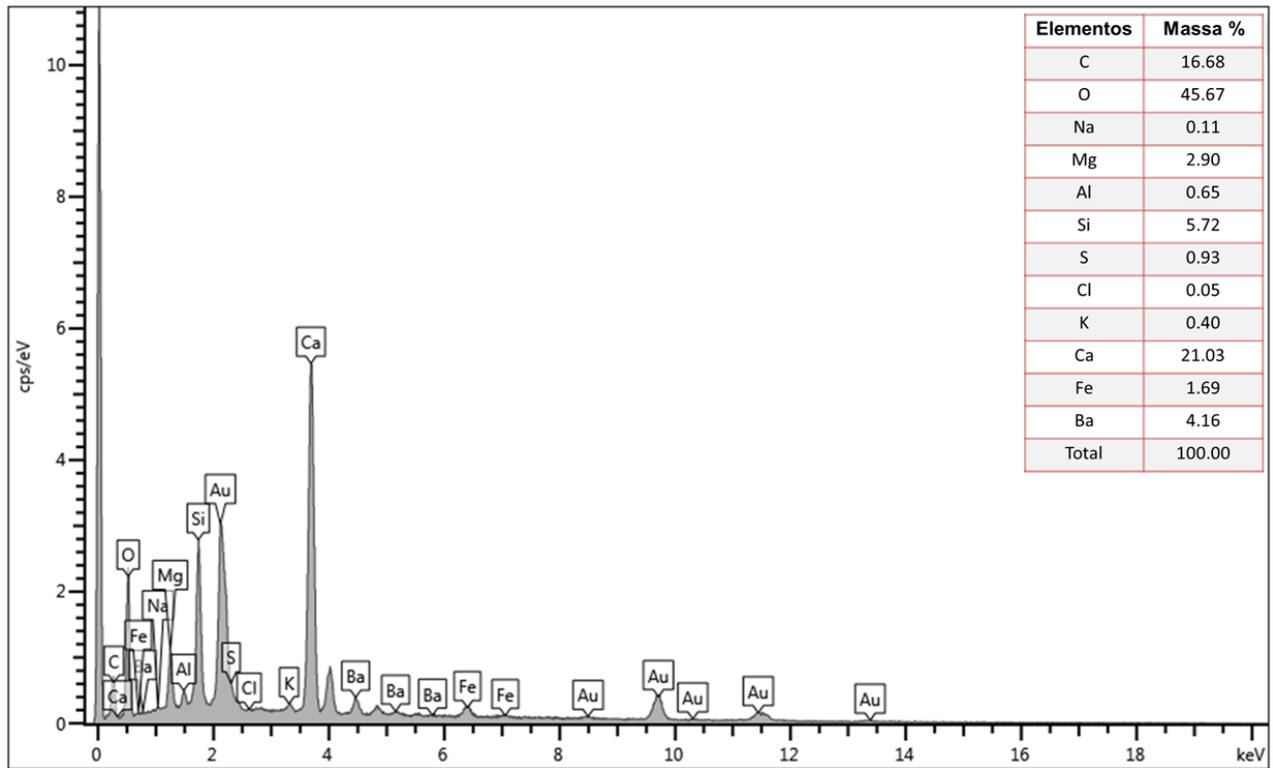


Figura 5.4. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pré reação.

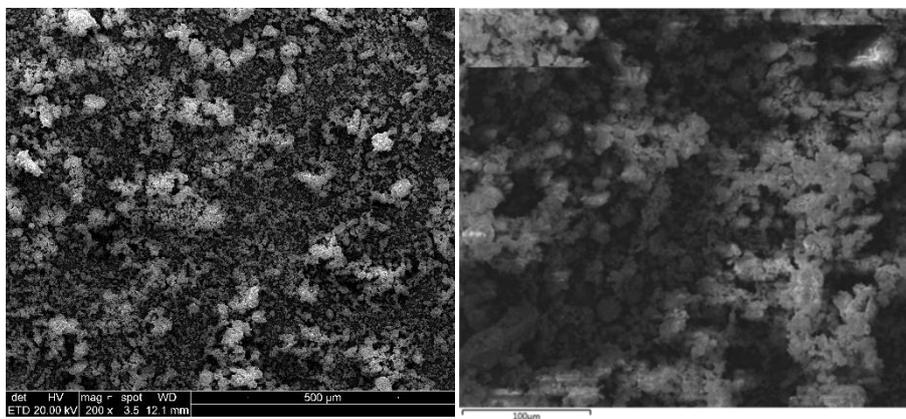


Figura 5.5. Imagens oriundas da análise de MEV/EDS pré reação.

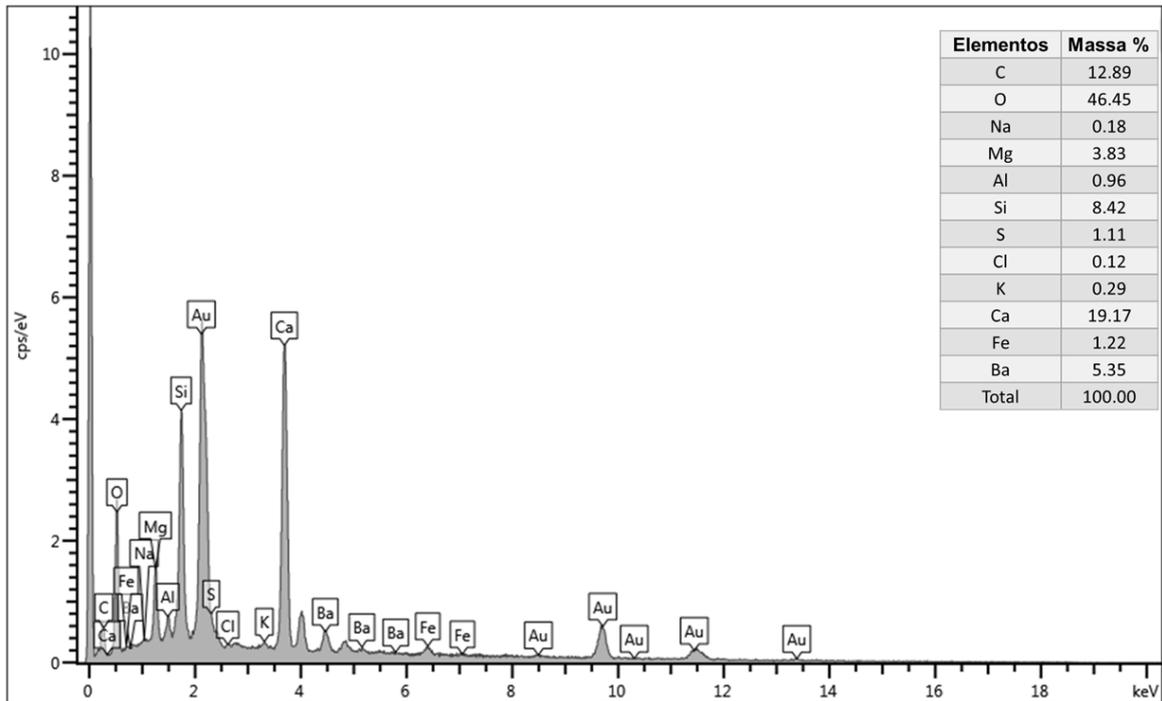


Figura 5.6. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pós reação.

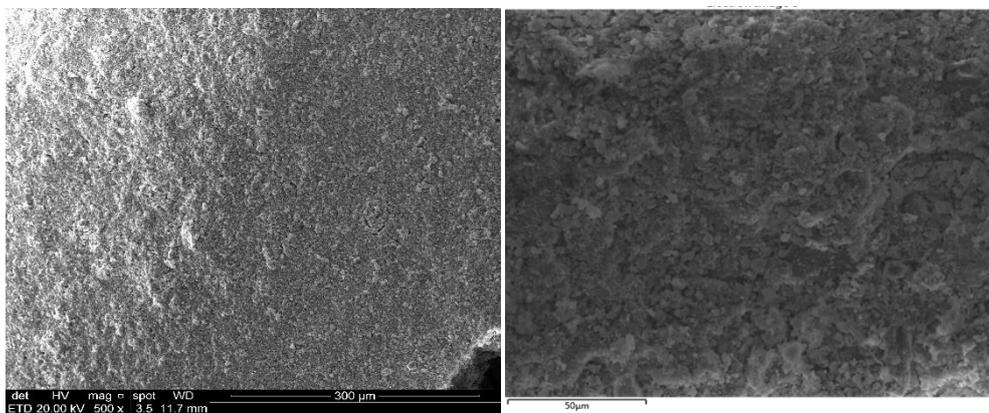


Figura 5.7. Imagens provenientes da análise de MEV/EDS pós reação.

A análise de EDS sugere que as amostras são compostas pelos seguintes elementos, apresentados em ordem decrescente de porcentagens: oxigênio, cálcio, carbono, silício, bário, magnésio, ferro, enxofre, alumínio, potássio, sódio e cloro. Porém o resultado percentual deste método assim como no DRX representa a fração relativa do mineral, e não o seu valor absoluto, desta forma, não pode ser utilizado a nível comparativo.

5.2. Caracterização da Fase Aquosa

5.2.1. pHmetria e determinação da alcalinidade

5.2.1.1. Medições Pré reação

As medidas iniciais de pH e alcalinidade da água de formação e água de injeção foram realizadas com o auxílio do pHmetro e do espectrofotômetro antes das soluções serem colocadas no reator. Os valores estão descritos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Parâmetros químicos das soluções iniciais para a água de formação e água de injeção.

	Água de formação	Água de injeção
pH	7,48	6,59
Resistividade (Ohm.cm)	10,40	20,30
Salinidade (g/kg)	80,77	41,17
Condutividade (mS/cm)	95,40	49,42
TDS (mg/L)	38167	19762
Alcalinidade (mg/L)	321,38	301,22

5.2.1.2. Medições Durante a Reação

As medidas foram realizadas em intervalos de tempo inferiores a 4 minutos após a amostragem, uma vez que durante a medição a solução necessita estar o mais próximo possível dentro das condições experimentais representativas das observadas no reservatório.

Os resultados das medições podem ser observados na Tabela 5.4, onde a 1ª medição corresponde aos valores medidos após os primeiros 4 dias de reação, a 2ª medição representa os dados obtidos após 8 dias de reação, a 3ª medição refere-se aos 12 dias de reação, a 4ª medição condiz com a aferição em 16 dias de experimento e finalmente a 5ª medição com o total de 20 dias.

Tabela 5.4. Parâmetros químicos medidos das alíquotas retiradas do reator durante o experimento.

	Alíquota retirada				
	Medição 1 (4 dias)	Medição 2 (8 dias)	Medição 3 (12 dias)	Medição 4 (16 dias)	Medição 5 (20 dias)
pH	6,25	6,29	6,33	6,37	6,42
Resistividade (Ohm.cm)	10,6	11,4	13,8	17,1	23,3
Salinidade (g/kg)	67,29	60,14	46,95	37,48	26,98
Condutividade (mS/cm)	94,38	88,85	71,02	58,4	46,6
TDS (mg/L)	37741	35269	28832	23253	18663
Alcalinidade (mg/L)	2675,33	3152,33	3609,22	3221,58	4015,33

Verifica-se que não houve variação expressiva no pH das alíquotas retiradas, isto se deve à dificuldade encontrada em relação ao aparato experimental disponível no laboratório, que não permite medições de pH in situ, prejudicando a avaliação da solução aquosa antes da despressurização. Era esperado um valor de pH em torno de 4, tendo em vista que a dissolução de minerais carbonáticos em meio aquoso e na presença de CO₂ ocorre na faixa de pH entre 3,8 e 4,5 (POKROVSKY, OLEG S. et al., 2009; POKROVSKY, OLEG S.; GOLUBEV; SCHOTT, 2005). Vale ressaltar que mesmo sendo realizadas em curto intervalo de tempo, os valores de pH se alteram rapidamente. Por este motivo não foi possível observar a acidificação das soluções ocasionada pela dissolução do CO₂ em água.

Em contrapartida, ocorre o aumento da resistividade, enquanto a salinidade, a condutividade e o TDS e diminuem. Estas características podem ser explicadas pelo processo de diluição que ocorrem com a injeção de água do mar durante o experimento.

Com a dissolução do CO₂ em água, era esperado que o pH e a alcalinidade diminuíssem. No entanto, com o decorrer do experimento, os valores de alcalinidade aumentaram, sugere-se que esta variação tenha ocorrido por conta do intervalo de tempo entre a retirada da solução do reator e o processo de medição da alcalinidade, pois neste período, o CO₂ que estava na solução, é liberado para a atmosfera, diminuindo a sua acidez. Outra alternativa seria a redução da salinidade motivada pelas diluições, que causaria a redução da solubilidade do CO₂ em água (ENICK; KLARA 1990).

5.2.2. ICP-OES

Os resultados das análises de ICP-OES apresentadas nas Seções 5.2.2.1. e 5.2.2.2. mostram os dados para preliminares e durante o processo experimental. A composição original das águas utilizadas que serviram de base para preparação das soluções pode ser vista na Tabela 4.3.

5.2.2.1. Medições Pré-reação

A Tabela 5.5 apresenta os resultados da análise de ICP-OES para as águas de formação e de injeção antes das soluções serem colocadas no reator.

Tabela 5.5. Resultado da análise inicial para as soluções aquosas.

Amostra	Concentração (mg/L)										
	Elementos										
	Ba		Ca		K		Mg		Si		
Água de Injeção	< 0,0003	81,28	±	1,01	460,57	±	4,56	71,14	±	0,48	< 0,002
Água de Formação	< 0,0003	2094,66	±	23	< 0,03			81,90	±	0,09	< 0,002

5.2.2.2. Medições durante a reação

As análises de ICP-OES foram feitas nas alíquotas retiradas com 4, 8, 12, 16 e 20 dias de reação.

Considerando que no processo experimental todas as amostragens foram retiradas após o período reacional de 4 dias, o valor das análises resulta no efeito combinado de diluição + reação, com exceção do primeiro e último ponto de cada gráfico (pois não houve diluição nos primeiros e últimos 4 dias). Nas demais etapas, não se pôde identificar a composição da água imediatamente após a diluição, dada a impossibilidade de sua amostragem nesta fase. Desta forma criou-se um modelo matemático para prever o comportamento das soluções de maneira a observar o efeito das diluições separadamente, e identificar a influência da reação de forma individual. Os gráficos das Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 demonstram os resultados obtidos e as concentrações teóricas calculadas.

As concentrações teóricas foram calculadas através da composição iônica das águas por meio da relação apresentada na Equação 5.1:

$$C_r V_r + C_{ai} V_{ai} = C_{ct} V_T \quad (5.1.)$$

Onde C_r e V_r representam a concentração e volume da solução que está no reator no instante da retirada da alíquota para análise (valores obtidos por ICP-OES), C_{ai} e V_{ai} significam as concentrações e volumes de água de injeção colocados, e C_{ct} e V_t correspondem à nova concentração e o volume total após a injeção.

A Figura 5.8 mostra a variação da concentração de cálcio em função do tempo e das diluições, a linha azul representa os dados obtidos pelo ICP-OES, e os pontos em laranja indicam o valor calculado para as concentrações teóricas. A seta preta salienta a diferença entre os pontos, evidenciando que esta variação se refere ao resultado do processo reacional.

Nos primeiros 4 dias de reação, se percebe o acréscimo de 194 ppm de cálcio, sem que houvesse nenhuma injeção de fluidos. Esta elevação se deu exclusivamente em função da dissolução do cálcio na reação nos primeiros momentos do experimento, como visto em DUAN e SUN (2003). Nas etapas seguintes, mesmo com as diluições, pode-se observar que os valores medidos foram todos maiores que os esperados teoricamente (concentração calculada). Observa-se que a distância entre os pontos medidos e calculados tende a crescer com a realização das diluições, indicando ainda que a dissolução do cálcio aumentou com a diminuição da salinidade do sistema.

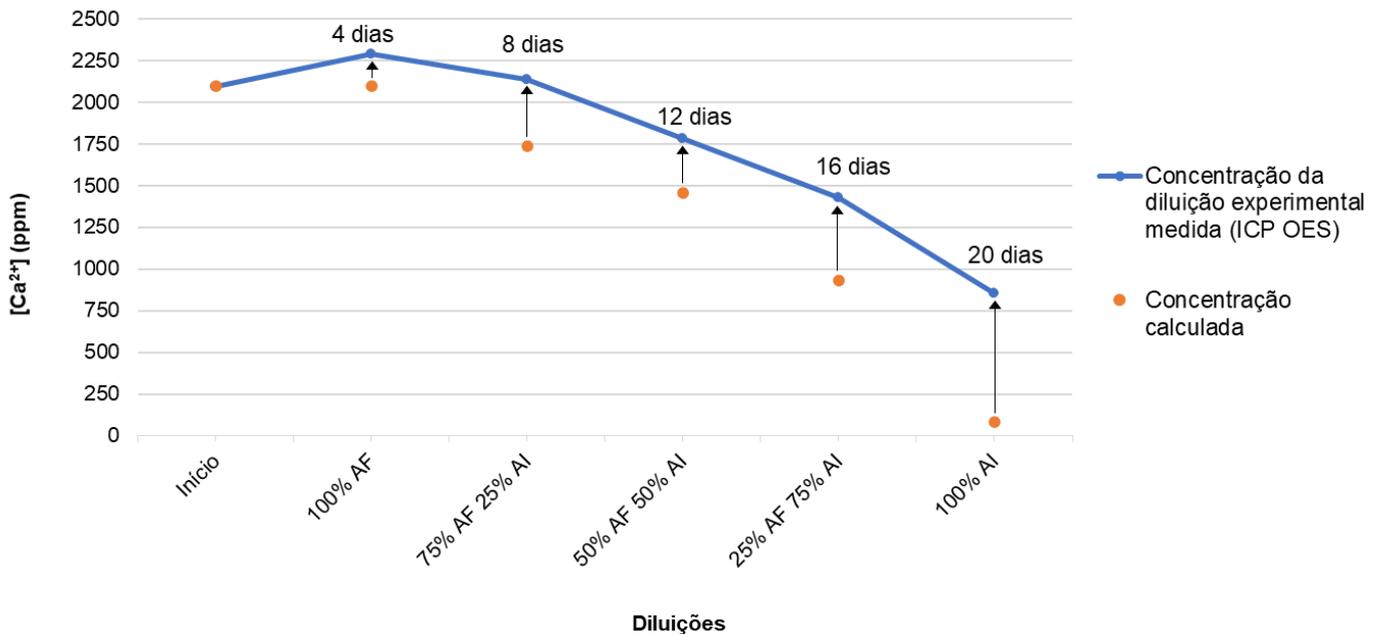


Figura 5.8. Variação da concentração de cálcio em função das diluições.

A Figura 5.9 mostra a evolução da concentração de potássio no decorrer da reação. Sua quantidade inicial é nula, visto que é encontrado somente na água de injeção. Contudo, nos primeiros 4 dias, enquanto ainda se dispõe apenas água de formação, verifica-se o acréscimo de 46,19 ppm de potássio na solução analisada, comprovando a dissolução de potássio possivelmente oriundo da esmectita.

Na análise seguinte, em 8 dias, o valor de potássio é menor do que o esperado pela diluição calculada. Esta diminuição da concentração pode estar relacionada à precipitação de cloreto de potássio (KASZUBA et al., 2003), através da reação do cloro proveniente da solução salina, uma vez que a cromatografia iônica dos íons de cloreto também indica esta alteração. Outra hipótese seria a precipitação de esmectita, entretanto não foi possível obter informações sobre a variação da quantidade de esmectita nos difratogramas obtidos, devido à ausência desta na biblioteca do banco de dados do software utilizado. Em 12 dias, percebe-se novamente o aumento no teor de potássio quando comparado ao valor calculado. Este fato pode significar que neste período o sistema ofereceu a condição adequada para que pudesse haver dissolução outra vez, porém o resultado da cromatografia iônica não corrobora esta afirmação. Na etapa seguinte com 16 dias, o comportamento foi

semelhante ao previsto pelo cálculo da concentração (ponto laranja). Finalmente, a última análise apresenta novamente diminuição na quantidade de potássio, evidenciando o possível processo de reprecipitação deste sal.

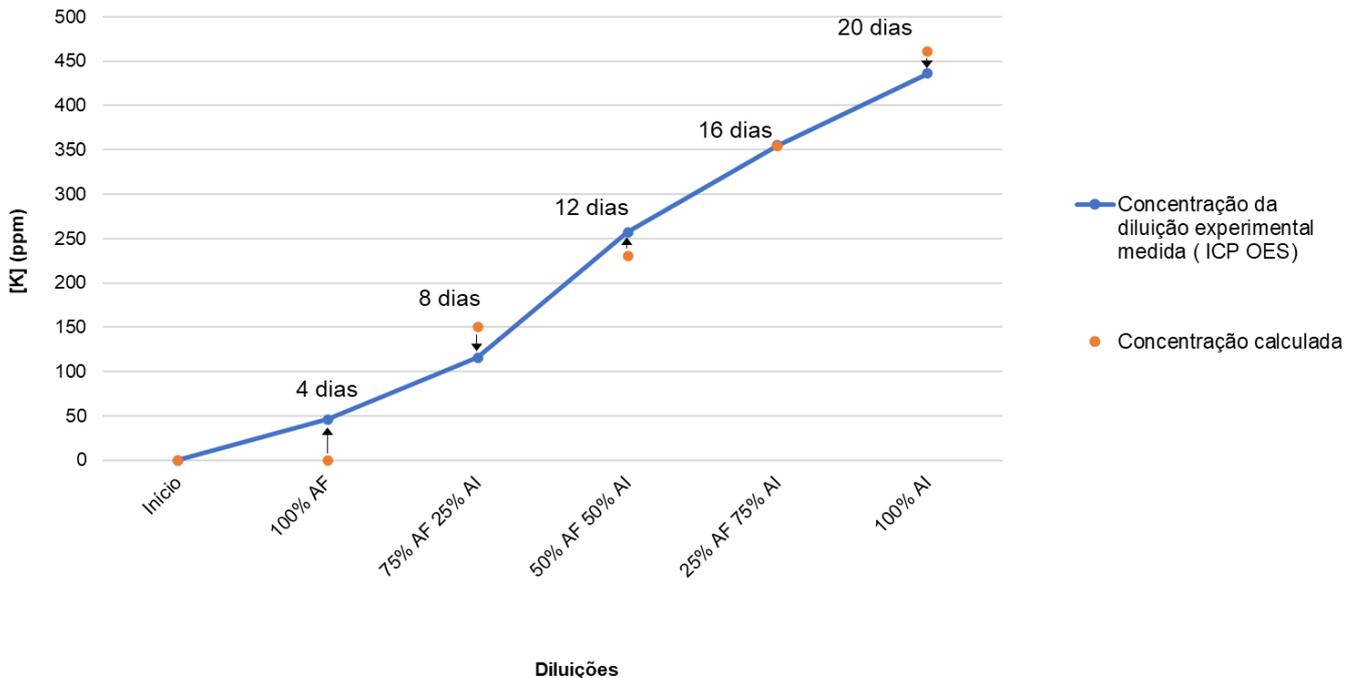


Figura 5.9. Variação da concentração de potássio em função das diluições.

O magnésio (Figura 5.10) apresentou elevação expressiva na sua concentração nos primeiros dias de experimento, corroborando com o estudo de CREDOZ et al. (2009), atingindo o pico máximo na segunda análise. Este comportamento sugere a dissolução de dolomita, uma vez que foi possível observar a presença deste mineral nos resultados de DRX e MEV. Nas etapas seguintes (12 e 16 dias), os valores ficaram ligeiramente acima do previsto pelos cálculos (aproximadamente 10 ppm). Todavia, a quantidade observada não é suficiente para que se possa afirmar a ocorrência de possíveis precipitações. Desta forma, se sugere que a reação ocorreu nos primeiros momentos de experimento, alcançando a estabilização da dissolução posterior a este período. Era esperado que este desempenho de estabilidade permanecesse até o término das diluições, porém o último resultado indicou que a concentração estava 23 ppm acima do calculado. Esta variação pode representar a ocorrência de nova dissolução, ou pode estar atrelada ao

erro experimental/analítico. Seria necessário acompanhar esta tendência durante um período maior, para que a hipótese seja comprovada.

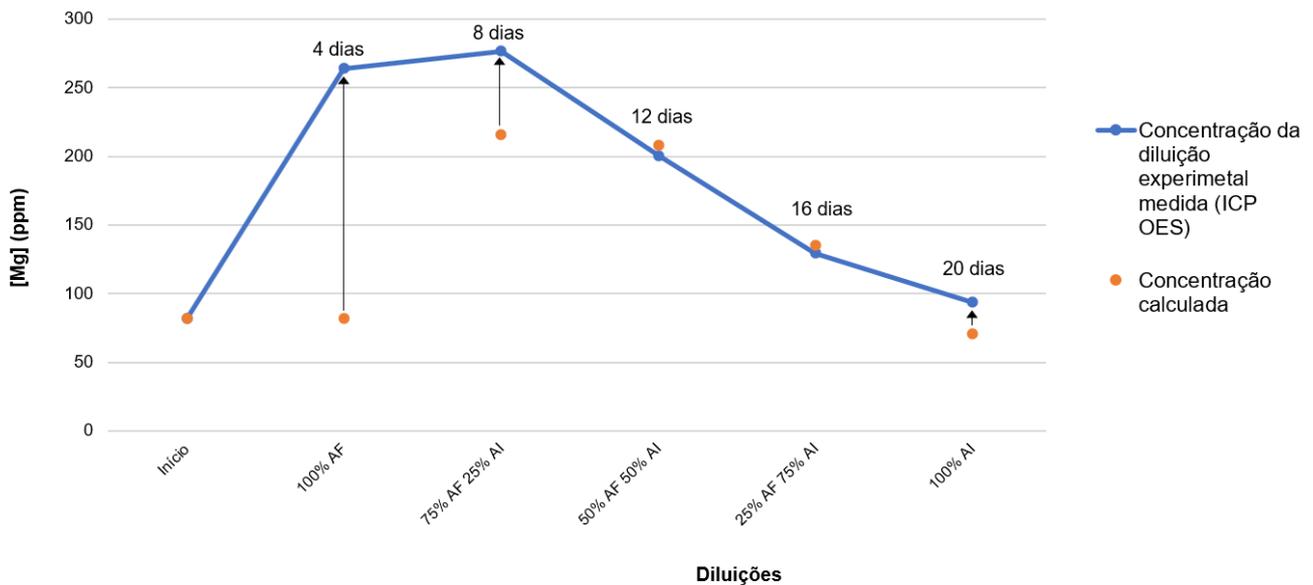


Figura 5.10. Variação da concentração de magnésio em função das diluições.

O silício (Figura 5.11) não estava presente em nenhuma das soluções salinas (água de formação inicial ou água de injeção). Portanto estas quantidades são provenientes apenas da reação com a amostra mineral. Vale salientar que os resultados medidos foram todos acima dos valores que eram esperados teoricamente, evidenciando mais uma vez a influência da interação do CO_2 com os fluidos no sistema. A dissolução de silício pode ser explicada pela presença de quartzo e sílica na estrutura, conforme indicado nos resultados de MEV e DRX. No entanto, o quartzo é um mineral muito estável nas condições experimentais que foram utilizadas, tornando sua dissolução pouco provável. As hipóteses mais aceitáveis seriam as argilas magnesianas ou liberação da sílica existente na estrutura dos argilominerais que compõem a amostra.

Observa-se que o silício continua se dissolvendo durante todo o experimento, mesmo com a diminuição da salinidade causada pelas injeções. Além disto, a última análise indica um leve aumento no teor de silício comparado às 3 anteriores.

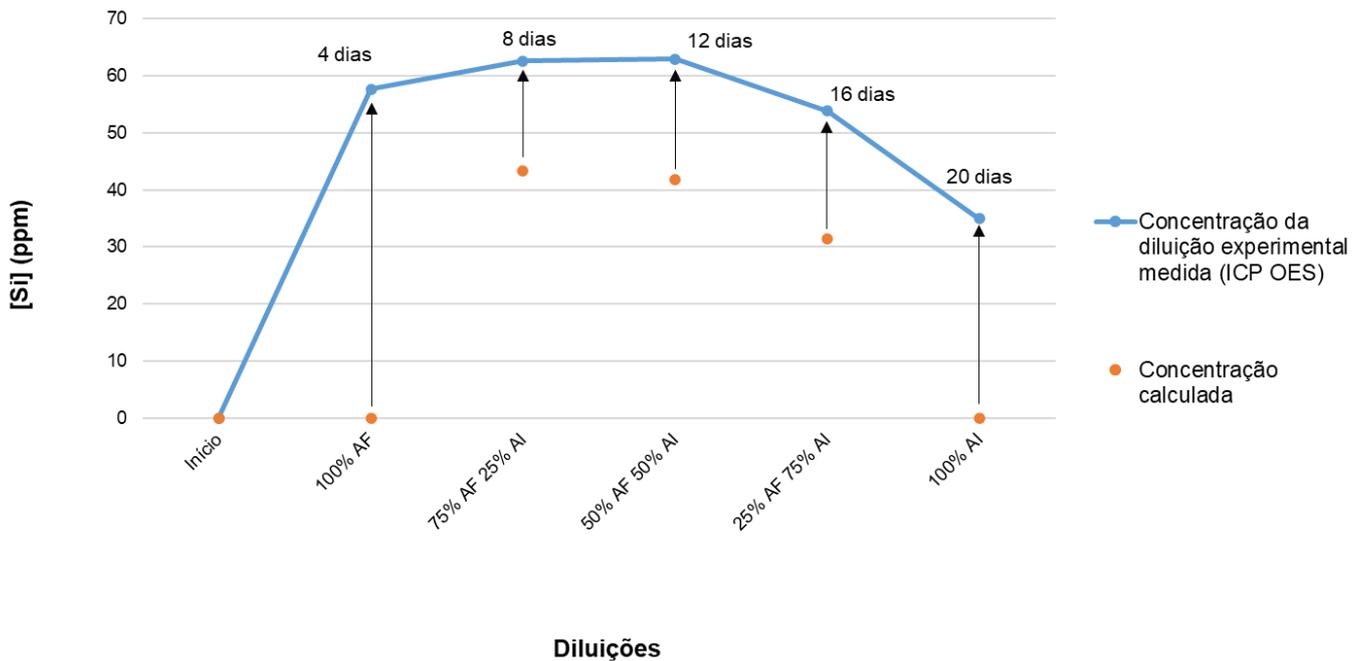


Figura 5.11. Variação da concentração de silício em função das diluições.

Assim como no caso do silício, as soluções sintéticas de água de injeção e água de formação não possuíam bário na sua composição. A sua presença pode estar relacionada aos resquícios de lama de perfuração existentes na amostra de calha, visto que a barita foi visualizada no MEV e DRX. Embora esteja presente em pequenas quantidades apresenta variações consideráveis (Figura 5.12).

A primeira coleta indicou dissolução do bário, uma vez que o resultado demonstrou uma quantidade maior que zero. Na segunda, pode-se considerar que o valor obtido está dentro do previsto. Porém, a partir deste momento com a redução da salinidade, a quantidade de bário na amostra passa a aumentar gradativamente, até atingir o valor máximo na última amostragem em 20 dias. Este comportamento propõe que a tendência de dissolução do bário é maior nas condições experimentais finais do ensaio, com salinidade reduzida ou uma faixa específica de pH.

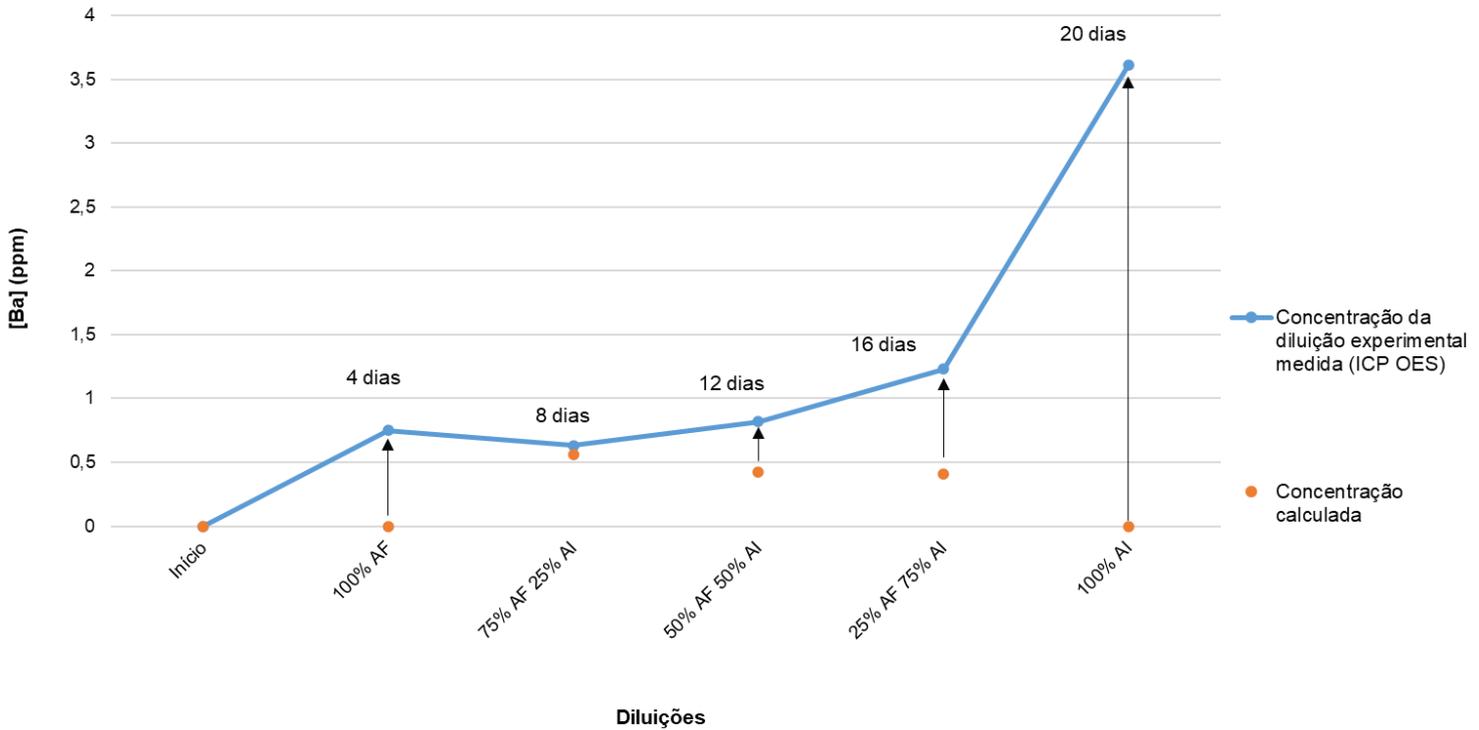


Figura 5.12. Variação da concentração de bário em função das diluições.

5.2.3. Cromatografia Iônica

5.2.3.1. Medições Pré reação

De modo similar às análises anteriores, a Tabela 5.6 apresenta os resultados da técnica cromatografia iônica para as águas de formação e de injeção antes das soluções serem colocadas no reator para determinar a concentração de cloretos em solução.

Tabela 5.6. Resultado da análise inicial para as soluções aquosas.

Amostra	Concentração (mg/L)			
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Água de formação	40386,00 ±	825,90	< 1,00	< 1,00
Água de Injeção	18035,50 ±	60,10	< 1,00	< 1,00

5.2.3.2. Medições Durante a Reação

De forma análoga à análise de ICP-OES, a cromatografia iônica foi feita nas alíquotas retiradas com 4, 8, 12, 16 e 20 dias de reação.

O modelo de cálculo definido para prever o comportamento das soluções e identificar as concentrações teóricas na CI foi o mesmo utilizado nas análises de ICP-OES. Os gráficos das Figuras 5.13 e 5.14 demonstram os resultados obtidos e as concentrações teóricas calculadas.

De acordo com a análise de CI para as condições iniciais, os valores foram considerados nulos para sulfato, tanto na água de formação como para água de injeção, pois as quantidades utilizadas nas soluções salinas não foram suficientes para a sua identificação no equipamento. Na primeira etapa, houve um crescimento notório na sua quantidade, atingindo o valor máximo de 354 ppm (Figura 5.14). Este aumento pode estar associado à existência de barita, que foi detectada por MEV e DRX, no entanto, a quantidade detectada por ICP-OES não foi suficiente para justificar a dissolução de sulfato em sua totalidade. Uma alternativa seria a dissolução de sulfato de cálcio, entretanto não foi possível observar este composto no DRX.

Os resultados mostraram valores acima dos estimados, indicando a dissolução de sulfato durante praticamente todo o experimento. Após a análise realizada em 12 dias, era esperado que a reação entrasse em equilíbrio, devido o comportamento do sulfato indicar proximidade ao valor calculado, contudo, diferentemente do previsto, os valores de dissolução foram aumentando novamente com o decorrer das injeções.

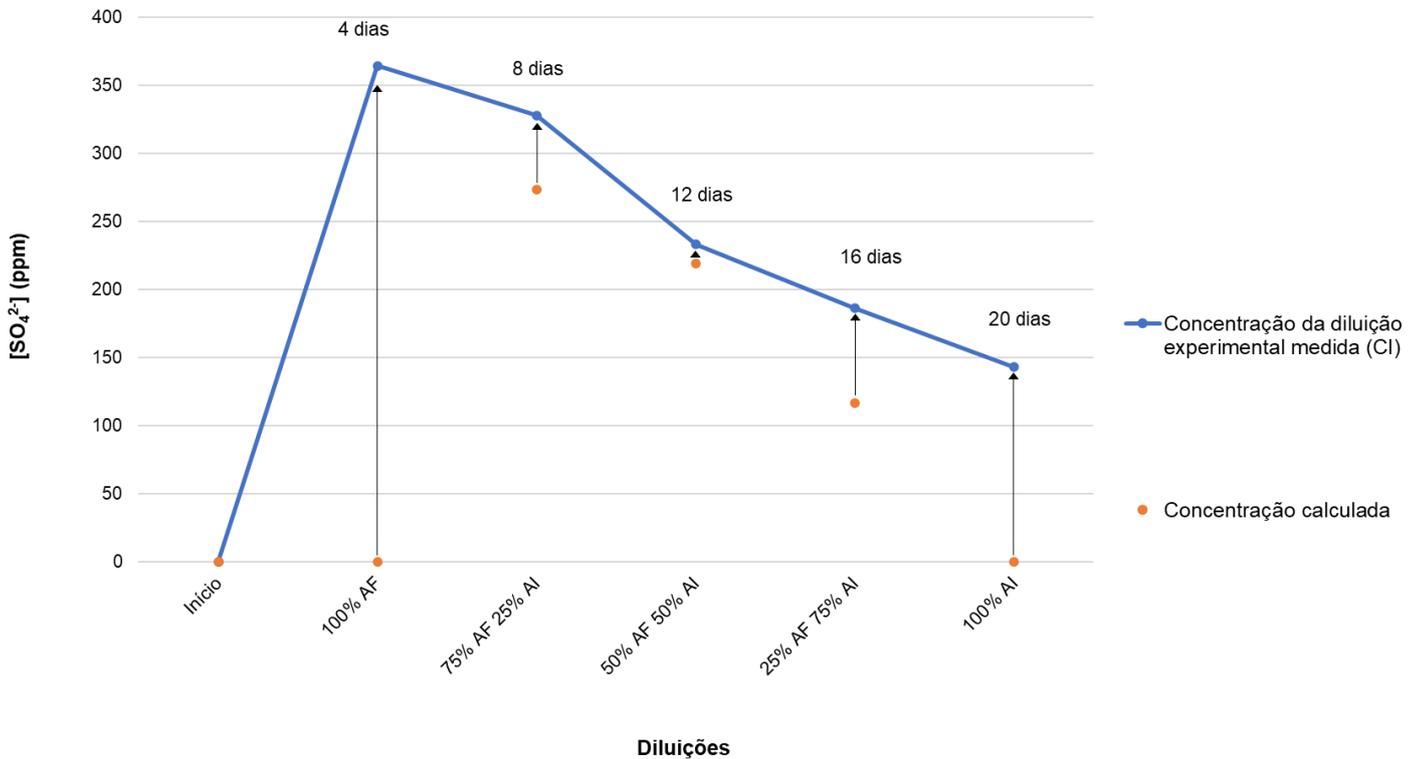


Figura 5.13. Variação da concentração de sulfato em função das diluições.

A Figura 5.14 exhibe o comportamento do cloro durante a reação. Na primeira coleta verifica-se que o cloro em solução diminui cerca de 2000 ppm, mas posteriormente, apresentou teor menor que o calculado, indicando possível precipitação de mineral. No resultado de ICP-OES para o potássio, se observou um desempenho semelhante de precipitação durante o mesmo período com início em 8 dias, evidenciando a possível formação de cloreto de potássio (BATEMAN *et al.*, 2005). Porém, para comprovar esta formação, a quantidade de potássio deveria ser maior, tendo em vista a alta concentração do cloro, e desta forma se destacaria em outras análises. As amostragens em 8, 12 e 16 dias indicaram precipitação. Já em 20 dias a concentração do cloro voltou a ficar maior que o calculado, apontando novamente a sua dissolução. No entanto, como pode ser observado nos resultados, o teor de cloro em solução é muito alto, fazendo com que a diferença entre valores medidos e calculados seja pequena proporcionalmente.

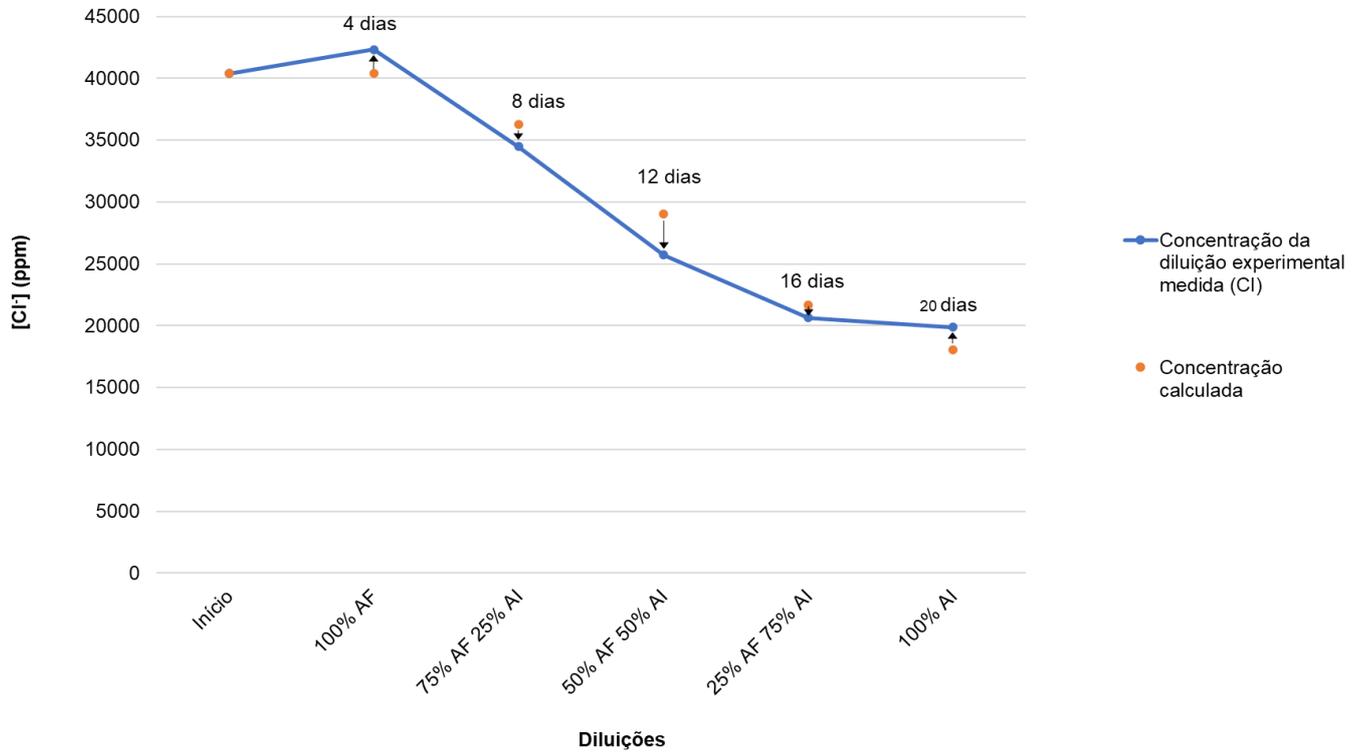


Figura 5.14. Variação da concentração de cloro em função das diluições.

6. CONCLUSÕES

O trabalho apresentou um estudo experimental do comportamento geoquímico de rochas reservatório do Pré-sal frente a uma alteração de fluidos, avaliando a dissolução e precipitação dos minerais presentes na sua composição. Através da amostra de rocha pulverizada proveniente do Pré-sal, simulando condições de elevada pressão parcial de CO_2 , efetuaram-se perturbações no equilíbrio químico do sistema por meio de diluições com água de injeção, visando verificar os efeitos da interação CO_2 -fluido-rocha na integridade do reservatório e nos processos de recuperação avançada de petróleo ou armazenamento geológico de CO_2 . Os experimentos foram realizados em reator durante 20 dias, sob as condições de 60 °C, e pressão 250 bar de CO_2 .

Técnicas de caracterização de rocha como a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV EDS) e a Difratomia de raios-X (DRX) identificaram o sistema mineralógico da rocha antes e após o experimento, para que fosse possível identificar as prováveis variações ocorridas em decorrência do processo reacional. A especificação da fase aquosa foi realizada através de medidas de pH, alcalinidade, cromatografia iônica (CI) e espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a quantificação de íons nas soluções. Estas análises foram realizadas em todas as coletas, nos períodos de 4, 8, 12, 16 e 20 dias, e através delas, foi possível identificar variações nas quantidades de elementos devido à dissolução ou precipitação de minerais durante a reação.

Os difratogramas de DRX iniciais indicaram a presença de calcita, dolomita, quartzo e barita na amostra de rocha, respectivamente nesta ordem de proporção. O resultado da análise ao final do experimento apresentou as mesmas estruturas, porém

apontou a provável dissolução de calcita, variando de 65,6% para 55% do seu percentual total conforme aumentou a diluição.

As análises de ICP-OES e CI indicaram que houve dissoluções minerais de cálcio, silício, bário e sulfato, desde o início da reação. O cálcio apresentou crescente variação na dissolução, aumentando com a redução da salinidade da solução causada pelas injeções. Este diagnóstico corrobora os resultados de DRX e MEV, que apresentam a dissolução de calcita como uma das mais evidentes dentre as estruturas existentes na amostra. O silício obtido no ICP-OES foi proveniente da rocha, visto que não estava na composição das soluções salinas. Ele alcançou a maior atividade reacional nos primeiros 4 dias de experimento, mantendo a taxa de dissolução nos próximos 8 dias e um pequeno aumento nos 4 dias seguintes. Em associação ao DRX e MEV indica a provável dissolução de sílica. De acordo com a cromatografia, as soluções possuíam valores nulos de sulfato, apesar disso, verificou-se dissolução desde a primeira coleta, onde obteve o máximo de reatividade. A sua taxa de dissolução não foi uniforme, diminuindo o valor em 12 dias, e aumentando logo após. Este resultado pode estar associado à dissolução de barita, ou de sulfato de cálcio, embora não seja possível observar esta estrutura no DRX.

O magnésio se dissolveu consideravelmente nos primeiros 4 dias dos testes, propondo a dissolução de dolomita, em concordância com DRX e MEV. Em 8 dias diminuiu seu índice de dissolução, e em 8 e 16 dias indicou leve precipitação, com a concentração pouco abaixo do esperado. Por fim, em 20 dias tornou a dissolver. O cloro ficou dentro do esperado pelos cálculos teóricos.

Comparando todos os resultados paralelamente, verifica-se que o reservatório em questão é bastante reativo, e que as principais variações ocorrem nos primeiros dias de experimento. Na perspectiva da recuperação de petróleo, conclui-se que por meio da compreensão das taxas de dissolução e precipitação dos minerais, é possível o monitoramento e controle das reações frequentes, mitigando os efeitos danosos que o processo de injeção pode causar na estrutura do reservatório.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY, International Energy. **Energy Outlook 2020. The gold standard of energy analysis**. [S. l.], 2020.

AL-SHALABI, Emad W; SEPEHRNOORI, Kamy; POPE, Gary. Geochemical Investigation of the Combined Effect of Injecting Low Salinity Water and Carbon Dioxide on Carbonate Reservoirs. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 63, p. 7663–7676, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.800>

ALEMU, B. L. *et al.* Influence of CO₂ on rock physics properties in typical reservoir rock: A CO₂ flooding experiment of brine saturated sandstone in a CT-scanner. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 4, p. 379–4386, 2011.

ALGIVE, L. *et al.* Reactive Transport: Experiments and Pore-Network Modelling. *In:* , 2007, Calgary, Canada. **Anais [...]**. Calgary, Canada: [s. n.], 2007. p. 10–12.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2017.

ANP. **Plano de Desenvolvimento Aprovado, Reunião de Diretoria nº 0914 de 10/01/2018 - Resolução nº 007/2018**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2018.

API. Recommended Practices for Core Analysis. **American Petroleum Institute**, [s. l.], n. February, 1998.

AUSTAD, T. *et al.* Conditions for a Low-Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) effect in Carbonate Reservoirs. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 26, p. 569–575, 2012.

AZEREDO, Thiago. **Petrobras**. 2014. Disponível em: <http://educacao.globo.com/artigo/petrobras.html>. Acesso em: 4 abr. 2020.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. **Energy Conversation and Management**, v. 43, p. 87–102, 2002. Disponível em: [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00009-7](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00009-7)

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

BACHU, S. B. D. *et al.* CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. **International Journal of Greenhouse Gas Gontrol**, v. 1, 2007.

BARILLAS, Jennys Lourdes Meneses. Estudo Da Recuperação De Óleo Por Drenagem Gravitacional Assistida Por Injeção De Vapor. 2008.

BATEMAN, K *et al.* Large Column Experiment: Study of CO₂, Porewater, Rock Reactions and Model Test Case. **Oil & Gas Science and Tecnology**, v. 60, 2005.

BAUTISTA, E. V. **Análise Paramétrica da Simulação Composicional do Processo de Drenagem Gravitacional Assistida por Gás**. 138 f. 2010. - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

BEN. Balanço Energético Nacional - Brazilian Energy Balance Ministério De Minas E Energia. p. 292, 2018. Disponível em: http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-419/BEN2018__Int.pdf

BO, J.; ZHANG, Y. Nesquehonite and Calcite in Pressurized Carbonated Water from 293.15 to 343.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 63, p. 2868–2874,

2018.

BOYD, Claude E.; TUCKER, Craig S.; SOMRIDHIVEJ, Benjaporn. Alkalinity and Hardness: Critical but Elusive Concepts in Aquaculture. **JOURNAL OF THE WORLD AQUACULTURE SOCIETY**, v. 47, 2016. Disponível em: <https://doi.org/doi:10.1111/jwas.12241>

BRESSAN, Lia Weigert. Estudo Experimental da Interação CO₂-rocha-fluido nas Formações Furnas e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. p. 104, 2014.

CHOPPING, C.; KASZUBA, J. P. Supercritical carbon dioxide–brine–rock reactions in the Madison Limestone of Southwest Wyoming: An experimental investigation of a sulfur-rich natural carbon dioxide reservoir. **Chemical Geology**, v. 322–323, p. 223–236, 2012.

CREDOZ, Anthony *et al.* Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3445–3452, 2009. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.135>

CURADO, Adriano. **Conheça o pré-sal, saiba onde é explorado e quanto petróleo produz**. 2019. Disponível em: <https://conhecimentocientifico.r7.com/conheca-o-pre-sal-saiba-onde-e-explorado-e-quanto-petroleo-produz/>. Acesso em: 9 mar. 2020.

DE ALMEIDA, A. S. et al. CCGS opportunities in the Santos Basin pre-salt development. *In:* , 2010, Rio de Janeiro. **SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production 2010**. Rio de Janeiro: Society of Petroleum Engineers, 2010.

DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Waters**. Englewood Cliffs. Prentice-Hall, 1988.

DREXLER, Santiago G. STUDY OF THE FLUID-FLUID AND ROCK-FLUID

INTERACTIONS: IMPACT OF DISSOLVED CO₂ ON INTERFACIAL TENSION AND WETTABILITY FOR THE BRAZILIAN PRE-SALT SCENARIO. p. 1–260, 2018.

DRUCKENMILLER, M. L.; MAROTO-VALER, M. M. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. **Fuel Processing Technology**, ano 86, 2005. p. 1599–1614.

DUAN, Zhenhao *et al.* No Title. **Marine Chemistry**, v. 98, n. 2–4, p. 131–139, 2006. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.001>

DUAN, Zhenhao; LI, Dedong. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O– CO₂– NaCl–CaCO₃ system from 0 to 25 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 72, p. 5128–5145, 2008.

DUAN, Zhenhao; SUN, Rui. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. **Chemical Geology**, v. 193, p. 257– 271, 2003.

ELKHOURY, J. E.; AMELI, P.; DETWILER, R. L. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 16, p. 203–215, 2013.

ENERGY, RYSTAD. **Renewables spending set for new record in 2021, luring service suppliers as oil and gas gap narrows**. 2021.

ENICK, ROBERT M.; KLARA, ESCOTT M. CO₂ Solubility in water and brine under reservoir conditions. **Chem Eng Commun**, v. 90, p. 23–33, 1990.

ESPINOZA, D. N.; KIM, S. H.; SANTAMARINA, J. C. CO₂ geological storage- Geotechnical implications. **KSCE Journal of Civil Engineering**. 2011.

EUSTÁQUIO, Bruno *et al.* Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt

carbonate reservoirs from northern Campos Basin , offshore Brazil : Evidence from petrography , fluid inclusions , Sr , C and O isotopes. **Marine and Petroleum Geology**, v. 113, n. July 2019, p. 104143, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104143>

FAIRCHILD, T. R.; ROHN, R.; DIAS-BRITO, D. **O que são microbilalitos e como se formam?**. Rio Claro: UNESP, 2015.

FERNÁNDEZ, Eloi; PEDROSA, OSWALDO ANTÔNIO; PINHO, ANTÔNIO. **Dicionário do Petróleo em Língua Portuguesa. Exploração e Produção de Petróleo e Gás. Uma Colaboração Brasil, Portugal, Angola**. Rio de Janeiro: Lexikon, 2008.

FRANÇA, Rosilene Lamounier *et al.* Bacia do Espírito Santo. n. January, 2007.

FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media: influence of transport and reaction. **SPE Journal** 4, v. 3, 1999.

FREDD, C. N.; MILLER, M. J. **Validation of Carbonate Matrix Stimulation Models**. Lafayette, Louisiana: SPE International Symposium on Formation Damage Control, 2000. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.2118/58713-MS>

GALLO, Y. Le; BILDSTEIN, O.; BROSSE, E. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions.

Journal of Hydrology, v. 209, n. 1–4, p. 366–388, 1998. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00183-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00183-8)

GALVÃO, E. R. V. P. **Análise Paramétrica da Injeção de Solvente em Reservatórios de Óleo Pesado**. 2012. - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

GARCIA-RIOS, M. *et al.* Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO₂-rich sulfate solutions through fractured limestone samples. **Chemical Geology**, 2015. p. 414.

GASPAR, A.T.F.S. *et al.* Enhanced Oil Recovery With CO₂ Sequestration: A Feasibility Study Of A Brazilian Mature Oilfield. *In:* , 2005, Galveston, Texas, U.S.A. **Anais de programação de 2005 SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference**. Galveston, Texas, U.S.A. 2005.

GHARBI, Oussama. **Fluid-Rock Interactions in Carbonates: Applications to CO₂ Storage**. 2014. - Imperial College London, 2014. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.25560/24928>

GIL, Natália Ayumi. Efeito da variação da salinidade da água de injeção no fator de recuperação em carbonatos. p. 1–94, 2016.

GONÇALVES REIS VIANNA FILHO, F. *et al.* Developing Mega Projects Simultaneously: The Brazilian Pre-Salt Case. *In:* , 2015, Houston, Texas, USA. **Offshore Technology Conference**. Houston, Texas, USA, 2015.

GUNTER, WD; WIWEHAR, B .; PERKINS, EH. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling. **Mineralogy and Petrology**, v. 59, p. 121–140, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1007 / BF01163065>

HOEFNER, M.L.; FOGLER, H.S. Pore Evolution and Channel Formation During Flow and Reaction in Porous Media. **AIChE Journal**, v. 34, n. 1, p. 45–54, 1988. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1002/aic.690340107>

HOLLOWAY, S. An Overview of the Underground disposal of Carbon Dioxide. **Energy Convers**, v. 38, p. S193–S198, 1997.

HOLM, L. W.; JOSENDAL, V. A. MECHANISMS OF OIL DISPLACEMENT BY

CARBON DIOXIDE. **JPT, Journal of Petroleum Technology**, v. 26, 1974.

HUPSEL, Amanda Loreti *et al.* Combinação de processos com membranas para remoção de sulfato da água do mar para injeção em reservatórios de petróleo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 25, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/s1413-41522020194868>

IBP. **Relevância do Petróleo para o Brasil**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

IEA. **Putting Carbon back into the ground**. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2001.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. New York, USA, 2005.

IZGEC, O. *et al.* CO₂ injection in carbonates. **SPE Western Regional Meeting, Proceedings**, p. 231–239, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/93773-ms>

IZGEC, O. *et al.* CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation. **Transport in Porous Media**, v. 72, p. 1–24, 2008.

JADHUNANDAN, P.P. **Effects of Brine Composition, Crude Oil and Aging Conditions on Wettability and Oil Recovery**. 1990. - New Mexico Institute of Mining and Technology, 1990.

JADHUNANDAN, P. P.; MORROW, N.R. NoEffect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude Oil/Brine/Rock Systems Title. *In*: , 1991, Dallas, Texas, USA. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Dallas, Texas, USA, 1991. p. 40–46.

KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 degrees C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1065–1080, 2003.

Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00239-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00239-1)

KETZER, J. M. *et al.* **Brazilian Atlas of CO₂ Capture and Geological Storage**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2015.

KETZER, J. M. *et al.* Water–rock–CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 760–767, 2009. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.01.001>

KHARAKA, Y. K. *et al.* Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. **The Geological Society of America, Inc.**, v. 34, p. 577–580, 2006. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1130/G22357.1>

KLEIN, A. C. **Cromatografia Iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos**. 1–46 f. 2010. 2010.

LAGNEAU, V.; PIPART, A.; CATALETTE, H. Reactive transport modelling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. **Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole**, v. 60, p. 231–247, 2005.

LATIL, Marcel. **ENHANCED OIL RECOVERY**. 1980.

LEVINE, J. S. *et al.* Two phase brine- CO₂ flow experiments in synthetic and natural media. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4347–4353, 2011.

LI, Dedong; ZHENHAODUAN. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar and from 0 to 5 molality of NaCl. **Chemical Geology**, v. 244, n. 3–4, p. 730–751, 2007. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.023>

LU, J. *et al.* CO₂–rock–brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield

CO₂ sequestration site Mississippi, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 291, p. 269–277, 2012.

MANICHAND, R. N.; MATA, W.; MATA, A. L. M. L. **RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DO AQUECIMENTO ELETROMAGNÉTICO ASSOCIADO COM A INJEÇÃO DE ÁGUA: ESTUDO DE CASOS**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, 2009. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/2009.pdf>

MATIAS, H. C. et al. Insights from Pre-salt Reservoirs in Campos and Santos Basins (Offshore Brazil). *In:* , 2015, Madrid, Spain. **77th EAGE Conference and Exhibition 2015**. Madrid, Spain, 2015.

MCPHEE, Colin; REED, Jules; ZUBIZARRETA, Izaskun. **Core Analysis: A Best Practice Guide**. Elsevier, 2015.

MELLO, Samuel. Estudo Sobre Simulação Composicional de Reservatórios de Petróleo com Injeção de CO₂ Estudo Sobre Simulação Composicional de Reservatórios de Petróleo com Injeção de CO₂. 2011.

MOREIRA, J. L. P. *et al.* Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, p. 531–549, 2007.

PAPATERRA, GUILHERME ZERBINATTI, Eduardo. **PRÉ-SAL: conceituação geológica sobre uma nova fronteira exploratória**. 2010. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

PARAFITA, Jofranya Wendyana Alves. **Análise Paramétrica do Método de Injeção Alternada de Água e CO₂ (WAG) em Reservatórios de Petróleo Natal**. 92 f. 2014. - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

PEGORARO, Paula Rossato. Distribuição do tempo de residência e letalidade no processamento térmico contínuo de líquidos com escoamento laminar não ideal em

trocadores bitubulares. p. 140, 2012.

PETROBRAS. **Produção no Pré-sal.** 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/5511-producao-no-pre-sal-sobe-4-6-em-outubro>.

PIRES, D. L. N. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ROCHA RESERVATÓRIO EM PRESENÇA DE CO₂ E SOLUÇÃO SALINA PARA FINS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO.** 168 f. 2014. - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2014.

PIZZARRO, J.O.S.; BRANCO, C. C. M. Challenges in implementing an EOR project in the Pre-salt province in deep offshore. *In:* , 2012, Muscat. **EOR Conference at Oil and Gas West ASISA.** Muscat, 2012.

POKROVSKY, O. S.; GOLUBEV, S. V.; SCHOTT, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. **Chemical Geology**, v. 217, p. 239–255, 2005.

POKROVSKY, O. S.; GOLUBEV, S. V.; SCHOTT, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25,8 °C and 0 to 50 atm pCO₂. 217, 239– 255, 2005. **Chem Geol**, v. 265, p. 20–32, 2005. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.013>

POKROVSKY, Oleg S.; GOLUBEV, Sergey V.; CASTILLO, Jacques Schott Alain. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1–2, p. 20–32, 2009. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.013>

RAMAKRISHNAN, T. S. *et al.* A Model-Based Interpretation Methodology for Evaluating Carbonate Reservoirs. *In:* , 2001, New Orleans, Louisiana. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition.** New Orleans, Louisiana, 2001.

ROCIO, Alba *et al.* Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena , PA , Brasil Characterization of water quality parameters in the port area of Barcarena , PA , Brazil, v. 12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/1980-993X>

ROSA, A; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2006.

ROSA, Adalberto José; MACHADO, Marcos Vitor Barbosa. **Panorama Da Aplicação De Métodos De Recuperação Melhorada No Brasil E No Mundo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2017.

ROUCHON, V. *et al.* Diagenetic Fe-carbonates in Paleoproterozoic felsic sedimentary rocks (Hooggenoeg Formation, Barberton greenstone belt, South Africa): Implications for CO₂ sequestration and the chemical budget of seawater. **Precambrian Research**, v. 172, p. 255–278, 2009.

SANTANA, Ana P. S. C. **Recuperação Suplementar. Apostila do curso de Tecnologia de Petróleo**. 2008.

SANTOS NETO, E.; CERQUEIRA, J. R.; PRINZHOFER, A. Origin of CO₂ in Brazilian Basins. *In:* , 2012, Long Beach, CA, USA. **Proceedings of the AAPG Annual Convention and Exhibition**. Long Beach, CA, USA, 2012.

SARAZIN, Gérard; MICHARD, Gil; PREVOT, François. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 290–294, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00168-7)

SEYYEDATTAR, Masoud; ZENDEHBOUDI, Sohrab; BUTT, Stephen. Technical and Non-technical Challenges of Development of Offshore Petroleum Reservoirs: Characterization and Production. **Natural Resources Research**, v. 29, p. 2147–2189,

2020.

SHENG, James J. **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery**. 2011.

SIQUEIRA, Tiago. **MODELAGEM EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DA GEOQUÍMICA DO SISTEMA CO₂-FLUIDO-ROCHA EM RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS NO CONTEXTO DO ARMAZENAMENTO DE CARBONO E RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**. 144 f. 2018. - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2018.

SOONG, Y; *et al.* Experimental and Simulation studies on mineral trapping of CO₂ with brine. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 11–12, p. 1845–1859, 2004. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.029>

TABER, J. J.; MARTIN, F. D.; SERIGHT, R. S. OR Screening Criteria Revisited—Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects. **Soc. Pet. Eng. Res.Eng**, p. 9, 1997.

TANG, G.Q.; MORROW, N.R. Influence of Brine Composition and Fines Migration on Crude Oil/Brine/Rock Interactions and Oil Recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 24, p. 99–111, 1999.

TERRA, José Gerson Salamoni *et al.* Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas. **B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro** v. 18, n. 1, p. 21, 2010.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2001.

VELOSO, Yago *et al.* Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros. **Caderno de Graduação, Ciências exatas e tecnológicas**, v. 2, p. 37–48, 2014.

WANG, Xiuyu *et al.* Reactivity of dolomite in water-saturated supercritical carbon dioxide: Significance for carbon capture and storage and for enhanced oil and gas

recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 564–573, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.07.024>

WILSON, M.; MONEA, M. IEA GHG Weyburn CO₂ Monitoring & Storage Project Summary Report 2000–2004. **Petroleum Technology Research Centre**, 2004.

YOUSEF, Ali A.; AL-SALEH, Salah; AL-JAWFI, Mohammed. Smart waterflooding for carbonate reservoirs: Salinity and role of ions. **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, MEOS, Proceedings** v. 1, n. September, p. 632–642, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/141082-ms>

YU, Z.; *et al.* An experimental study of CO₂–brine–rock interaction at in situ pressure temperature reservoir conditions. **Chemical Geology**, v. 326–327, p. 88–101, 2012.

ZAHID, A.; SHAPIRO, A.; SKAUGE, A. Experimental Studies of Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs: A New Promising Approach. In: SPE EOR CONFERENCE AT OIL AND GAS WEST ASIA. *In:* , 2012, Muscat. **Society of Petroleum Engineers**. Muscat, 2012.

8. ANEXOS

8.1. Caracterização da Fase Sólida

8.1.1. Análise de DRX para duplicata

A Figura 8.1 mostra o resultado para a duplicata. Conforme a análise semiquantitativa (5.2), que apresenta dados para o método quantitativo de rietveld, houve diferença no difratograma quando comparado ao anterior (primeira versão do experimento), indicando quantidades maiores de quartzo e menores dos outros elementos.

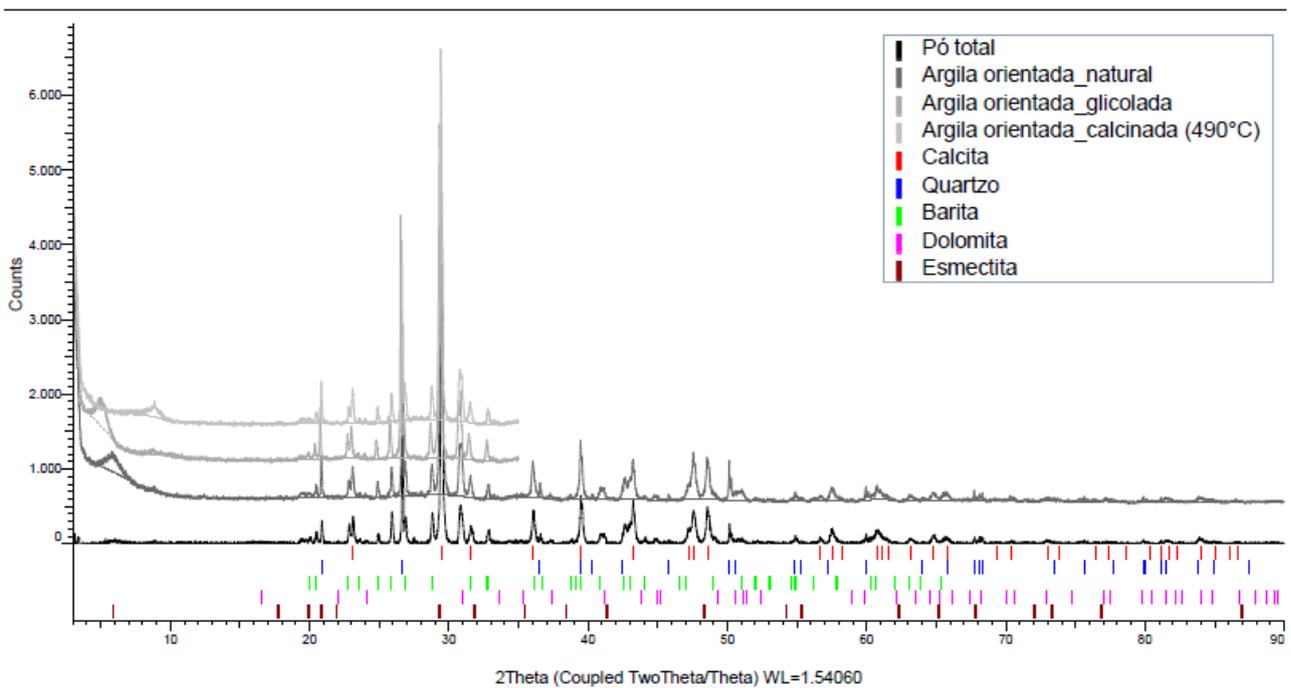


Figura 8.1. Difratograma pós reação para duplicata.

A planilha abaixo apresenta as quantidades percentuais relativas.

Tabela 8.1. Resultados da análise semiquantitativa para a duplicata.

	Pós Reação (%)
Calcita	62,13
Dolomita	17,00
Quartzo	12,85
Barita	8,02

8.1.2. Análise de MEV EDS para duplicata

A Figura 8.2 mostra o resultado para a duplicata, quando comparada ao primeiro experimento, não apresenta variações significativas nos resultados, mostrando que a duplicata ocorreu como esperado.

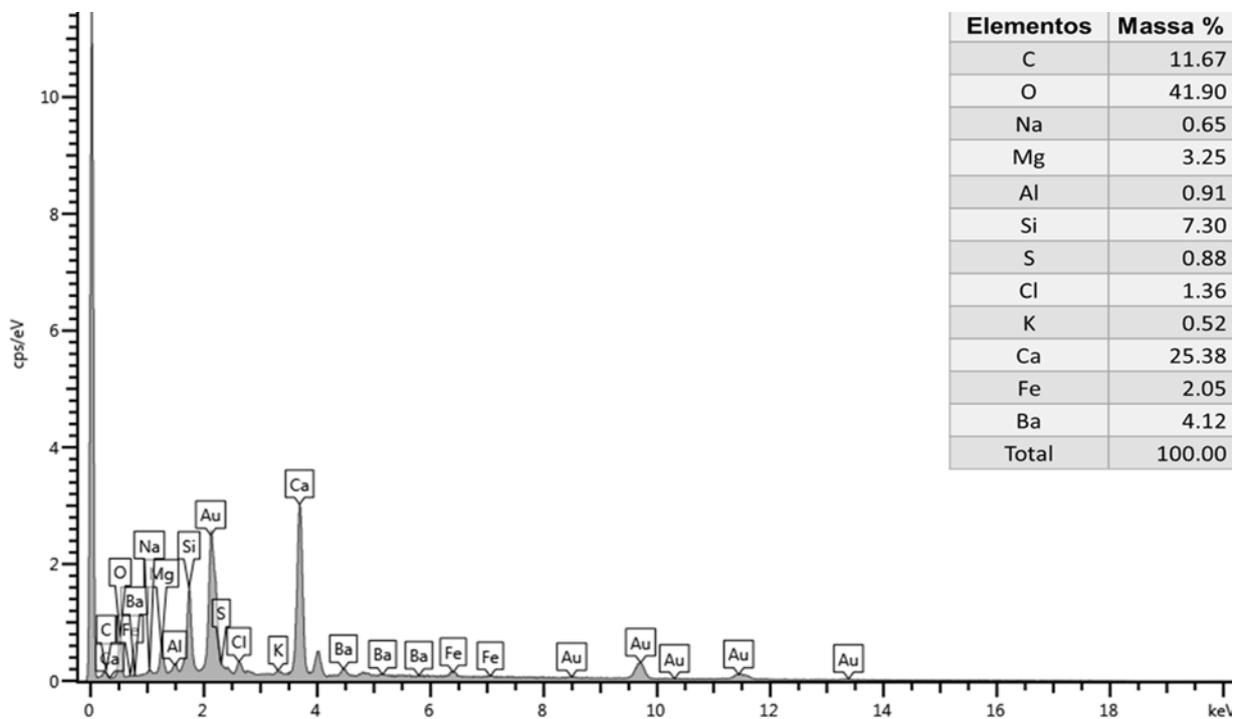


Figura 8.2. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pós reação para a duplicata.

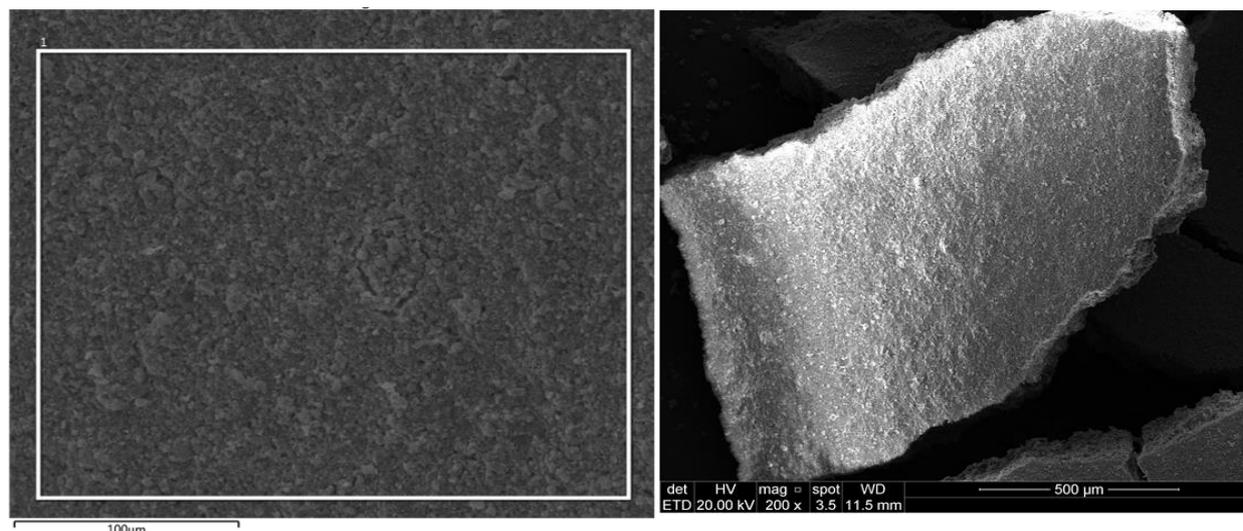


Figura 8.3. Picos obtidos através da análise de MEV/EDS pós reação para a duplicata.

8.2. Caracterização da Fase Aquosa

8.2.1. pHmetria e determinação da alcalinidade

8.2.1.1. Medições Pré reação

Na Tabela 8.2, pode-se observar os valores medidos para a duplicata do experimento. As águas de injeção e de formação foram as mesmas utilizadas no experimento anterior, mas parâmetros como pH e alcalinidade podem variar bastante com o tempo, desta forma, se tornou necessário medi-los novamente.

Tabela 8.2. Parâmetros químicos iniciais para a água de formação e água de injeção para duplicata.

Parâmetros Químicos das Soluções		
	Água de Formação	Água de Injeção
pH	7,41	7,55
Resistividade (Ohm.cm)	10,4	20,1
Salinidade (g/kg)	86,78	43,49
Condutividade (mS/cm)	96,12	49,53
TDS (mg/L)	38463	19861
Alcalinidade (mg/L)	344,22	339,77

8.2.1.2. Medições Durante a Reação

Na Tabela 8.3, estão os valores medidos para a duplicata realizada, considerando que o experimento foi realizado nas mesmas condições iniciais, o resultado se encontra dentro do esperado.

Tabela 8.3. Parâmetros químicos medidos das alíquotas retiradas do reator durante o experimento (duplicata).

	Alíquota retirada				
	Medição 1 (4 dias)	Medição 2 (8 dias)	Medição 3 (12 dias)	Medição 4 (16 dias)	Medição 5 (20 dias)
pH	6,225	6,44	6,19	6,58	6,55
Resistividade (Ohm.cm)	10,4	11,9	15,3	17,2	18,5
Salinidade (g/kg)	64,79	54,45	43,89	35,75	31,68
Condutividade (mS/cm)	97,13	83,01	65,82	57,29	55,03
TDS (mg/L)	38568	33204	26245	22961	21800
Alcalinidade (mg/L)	2179,77	3949,66	2190,77	2272,33	4331,66

8.2.2 Cromatografia Iônica para duplicata

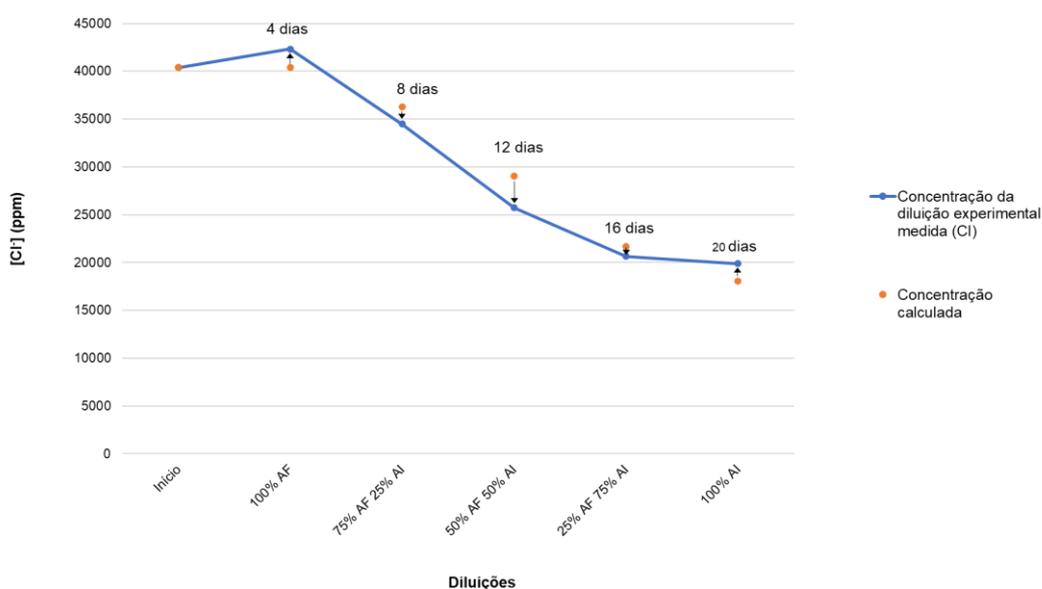


Figura 8.4. Variação da concentração de cloro em função das diluições (duplicata).

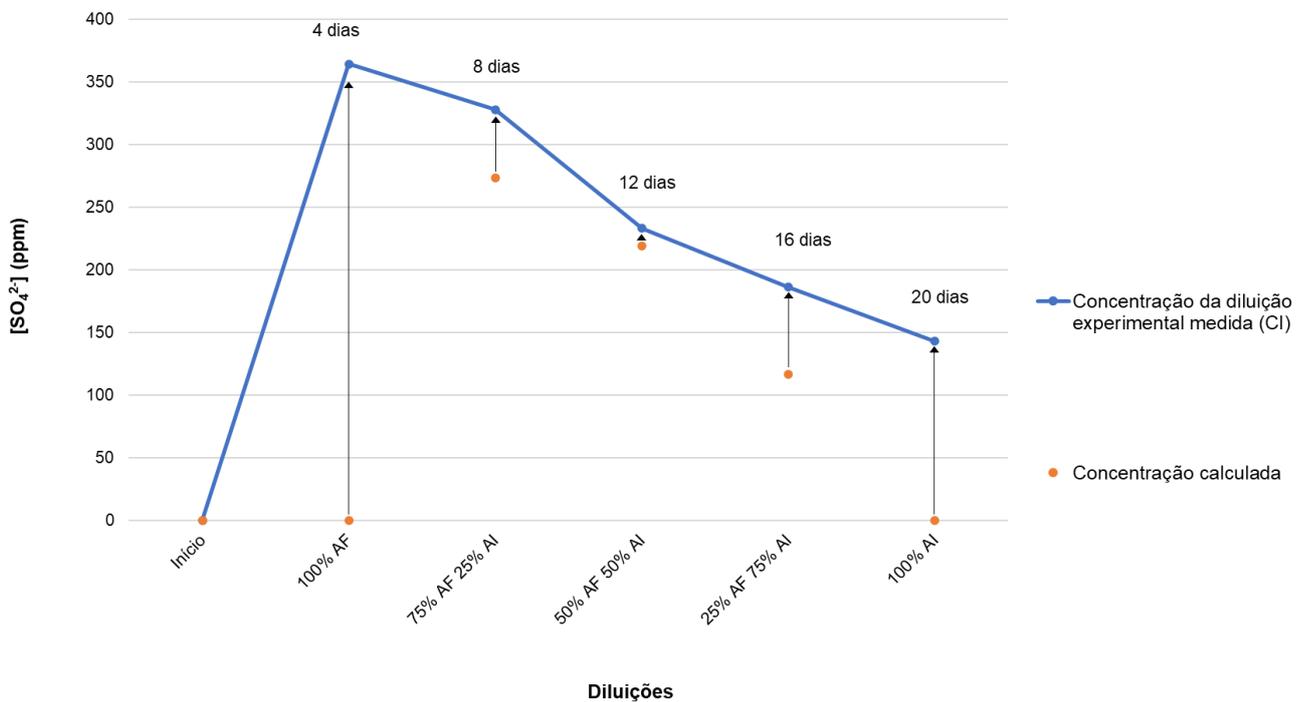


Figura 8.5. Variação da concentração de sulfato em função das diluições (duplicata).

O comportamento da curva de diluição do sulfato na análise de cromatografia iônica foi semelhante ao primeiro experimento realizado.

As análises da duplicata para ICP-OES não foram possíveis, por indisponibilidade do laboratório, portanto, estes dados não serão apresentados.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br