



UFBA

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

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

IGOR EMANUEL DA SILVA LINS

MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL EM FLUIDOS
DE RESERVATÓRIO E SIMULAÇÃO DOS SEUS EFEITOS
NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO VIA
INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO



SALVADOR
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

IGOR EMANUEL DA SILVA LINS

**MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL EM FLUIDOS
DE RESERVATÓRIO E SIMULAÇÃO DOS SEUS EFEITOS
NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO VIA
INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**

Salvador

2021

IGOR EMANUEL DA SILVA LINS

**MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL EM FLUIDOS
DE RESERVATÓRIO E SIMULAÇÃO DOS SEUS EFEITOS
NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO VIA
INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**

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

Salvador

2021

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lins, Igor Emanuel da Silva
MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL EM FLUIDOS DE
RESERVATÓRIO E SIMULAÇÃO DOS SEUS EFEITOS NA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO VIA INJEÇÃO DE DIÓXIDO
DE CARBONO / Igor Emanuel da Silva Lins. -- Salvador,
2021.
140 f. : il

Orientador: Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo.
Coorientador: Gloria Meyberg Nunes Costa.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da
Bahia, Escola Politécnica, 2021.

1. Pré-sal. 2. CO₂. 3. Recuperação avançada de
petróleo. 4. Tensão interfacial. 5. Simulação numérica
de reservatórios. I. Vieira de Melo, Silvío Alexandre
Beisl. II. Costa, Gloria Meyberg Nunes. III. Título.

**MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL EM FLUIDOS DE RESERVATÓRIO E
SIMULAÇÃO DOS SEUS EFEITOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE
PETRÓLEO VIA INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**

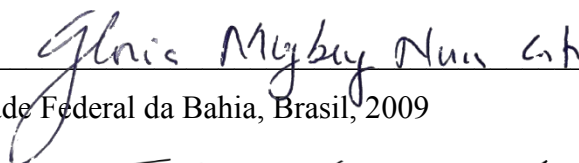
IGOR EMANUEL DA SILVA LINS

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

Examinada por:

Prof.^a. Dr.^a. Gloria Meyberg Nunes Costa

Doutora em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2009



Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

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



Prof. Dr. Hermínio José Cipriano de Sousa

Doutor em Química, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 1997

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996



Dr.^a. Ravenna Lessa Matos

Doutora em Engenharia Química, University of Birmingham, Reino Unido, 2020



Salvador, BA, Brasil

03 de junho de 2021

Aos meus pais, Mara e Marcelo, à minha avó,
Leonídia, ao meu avô, Juca (*In Memoriam*), e
à minha madrinha, Balbina (*In Memoriam*).

*“No great discovery was ever made without
a bold guess.”*

Isaac Newton

*“Há uma grandeza, há uma glória, há uma
intrepidez em ser simplesmente bom, sem
aparato, nem interesse, nem cálculo; e
sobretudo sem arrependimento.”*

Machado de Assis

*“De nuestros miedos nacen nuestros corajes
y en nuestras dudas viven nuestras certezas.*

*Los sueños anuncian otra realidad posible y
los delirios otra razón.*

*En los extravíos nos esperan hallazgos,
porque es preciso perderse para volver a
encontrarse.”*

Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais (Enimara Ferreira da Silva e Claudio Marcelo Antunes Lins), à minha avó paterna (Leonídia de França Antunes), ao meu avô paterno (Joaquim de Oliveira Lins, *In Memoriam*) e à minha madrinha de nascimento (Balbina de França Antunes, *In Memoriam*) por todo o amor, zelo e suporte, pela criação baseada na humildade, honestidade e empatia que recebi, e por investirem com toda a prioridade na minha educação. À minha irmã, Iane Emanuela da Silva Lins, pela amizade e cumplicidade. Aos meus tios Claudia Maisa, Sebastião Lins, Ana Maria e Antônio Virgolino Jr. e aos demais familiares que sempre se fazem presentes: avó materna, tias, tios, primas e primos, cujo suporte é essencial nos momentos mais delicados.

Agradeço à minha namorada e companheira, Ana Caroline, por todo o amor, companheirismo, cumplicidade e motivação, sem os quais a minha trajetória seria muito mais difícil. Aos meus poucos grandes amigos e amigas, em especial a Lennon Fabian, Gabriel Santiago, Ricardo Medeiros, Mateus Gabriel, Cristiane Cerqueira, Daniela Guimarães e Caio Batatinha, que sempre me energizam um abraço forte, boas conversas e boas risadas.

Agradeço à professora Gloria Meyberg Nunes Costa pelas primeiras oportunidades na área da pesquisa e pelos mais de 4 anos de orientação, que me renderam inestimáveis lições na Engenharia e fora dela. Ao professor Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo pela orientação, pela oportunidade de integrar um grupo de pesquisa de alto nível e por coordenar e liderar esse grupo, papel fundamental para chegarmos cada vez mais longe.

Agradeço à Universidade Federal da Bahia (UFBA) pela excelente formação em Engenharia Química que recebi e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI) da UFBA, cuja estrutura e corpo docente foram fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação. Aos colegas do projeto CO2LSWAG, cujas sugestões enriqueceram enormemente este trabalho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Petrogal Brasil S.A. e à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo financiamento da minha pesquisa no âmbito do projeto CO2LSWAG.

RESUMO

A recuperação avançada de petróleo por injeção de CO₂ é uma das técnicas de recuperação mais empregadas mundialmente devido à sua alta capacidade de elevar o fator de recuperação de petróleo. No contexto dos reservatórios do pré-sal, as técnicas de recuperação por injeção de CO₂ são especialmente indicadas devido ao elevado teor de CO₂ no gás associado produzido, oferecendo vantagens econômicas e operacionais para a sua reinjeção. Além disso, a injeção de CO₂ como método de recuperação se insere no contexto do armazenamento geológico de carbono, a fim de promover a mitigação das emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. A tensão interfacial é uma propriedade chave para o desempenho dos métodos de recuperação por injeção de CO₂, pois afeta a molhabilidade, a pressão capilar e as permeabilidades relativas, controlando a distribuição e o deslocamento dos fluidos no interior do reservatório. Assim, é de grande relevância a modelagem e o acompanhamento do comportamento da tensão interfacial em condições de reservatório. Buscando preencher lacunas identificadas na literatura, esta dissertação tem como objetivo estudar a modelagem empírica e semiempírica da tensão interfacial CO₂-fase aquosa em condições de reservatório, propondo equações de cálculo dessa propriedade através de abordagens inéditas. Além disso, também é um objetivo compreender os efeitos da tensão interfacial CO₂-óleo em processos de injeção de CO₂ usando simulação numérica de reservatórios. Para tanto, avaliou-se o comportamento das principais propriedades do reservatório à luz da tensão interfacial e se estabeleceu uma relação qualitativa entre o comportamento da tensão interfacial e o fator de recuperação de petróleo. Os resultados indicaram uma boa acurácia na modelagem da tensão interfacial CO₂-fase aquosa, destacando-se o caráter simplificado dos modelos propostos, sendo o seu uso apropriado para fins de simulação numérica de reservatórios. Os resultados de simulação demonstraram que as propriedades mais relevantes da recuperação podem ser interpretadas a partir da análise do comportamento da tensão interfacial CO₂-óleo, por ser uma propriedade representativa do processo de recuperação, que apresenta melhores desempenhos quanto menor for a tensão interfacial CO₂-óleo.

Palavras-chave: pré-sal, CO₂, recuperação avançada de petróleo, tensão interfacial, simulação numérica de reservatórios

ABSTRACT

CO₂ Enhanced Oil Recovery methods have been widely applied worldwide due to their great capability to increase the oil recovery factor. Regarding the Brazilian Pre-Salt reservoirs, CO₂ Enhanced Oil Recovery techniques are especially indicated due to the high-CO₂ content of the produced associated gas, which makes CO₂ injection more operationally and economically feasible. Also, CO₂ injection aiming to enhance oil recovery is related to carbon geological storage to mitigate greenhouse gas emissions. The interfacial tension is a key property for CO₂ Enhance Oil Recovery processes' performance, once it affects many of the major reservoir properties as wettability, capillary pressure, and relative permeabilities, governing fluid distribution and displacement inside the reservoir. Therefore, the modeling of the interfacial tension and the assessment of its behavior in reservoir conditions are greatly important in CO₂ Enhanced Oil Recovery processes. Aiming to fill some gaps identified in the literature, the major objectives of this dissertation are to study and model the CO₂-aqueous phase interfacial tension using empirical and semiempirical equations through novel approaches over reservoir conditions. To reach this goal, an assessment of the CO₂-oil interfacial tension behavior in CO₂ injection processes was performed using reservoir numerical simulation to evaluate the behavior of the main reservoir properties through the CO₂-oil interfacial tension standpoint. It is also aimed to establish a qualitative relationship between the CO₂-oil interfacial tension and the oil recovery factor behaviors. Results indicated a great accuracy of the CO₂-aqueous phase interfacial tension modeling approaches, with highlights given to their mathematical simplicity, which makes it feasible for reservoir numerical simulation purposes. CO₂ injection simulation results demonstrated that it is possible to assess the most relevant properties for oil recovery through evaluating the CO₂-oil interfacial tension behavior because it suitably describes the general performance of the recovery process, which performs better when the CO₂-oil interfacial tension is decreased.

Keywords: pre-salt, CO₂, enhanced oil recovery, interfacial tension, reservoir numerical simulation

SUMÁRIO

NOMENCLATURA.....	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO E RELEVÂNCIA DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL	1
1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	2
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO E PROPRIEDADES DA ROCHA E DOS FLUIDOS	4
2.2 EXPERIMENTOS PVT	6
2.3 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	7
2.4 RECUPERAÇÃO AVANÇADA POR INJEÇÃO DE CO ₂	10
2.5 A TENSÃO INTERFACIAL	12
2.6 SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE RESERVATÓRIOS	15
CAPÍTULO 3 – TENSÃO INTERFACIAL CO₂-H₂O E CO₂-SALMOURA.....	18
3.1 SOLUBILIDADE DE CO ₂ EM ÁGUA E EM SALMOURA EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO.....	18
3.2 TENSÃO INTERFACIAL CO ₂ -H ₂ O E CO ₂ -SALMOURA EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO.....	21
3.3 MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL CO ₂ -H ₂ O	27
3.3.1 Abordagens Empíricas.....	29
3.3.2 Abordagens Semiempíricas	30
3.4 MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL CO ₂ -SALMOURA.....	32
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.5.1 Sistemas CO ₂ -H ₂ O.....	35

3.5.1.1 Abordagens Empíricas.....	37
3.5.1.2 Abordagens Semiempíricas	40
3.5.2 Sistemas CO ₂ -salmoura	45
3.6 CONCLUSÕES	55
CAPÍTULO 4 - TENSÃO INTERFACIAL CO₂-ÓLEO.....	57
4.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO	63
4.2.1 Modelagem PVT do óleo.....	64
4.2.2 Simulação de Reservatório	67
4.2.3 Modelagem da tensão interfacial CO ₂ -óleo.....	70
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.3.1 Modelagem PVT do óleo.....	71
4.3.2 Simulação numérica da injeção de CO ₂	75
4.4 CONCLUSÕES	94
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	96
LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXO A – CONFIGURAÇÕES INSERIDAS NOS PACOTES WINPROP E BUILDER DO SIMULADOR DA CMG.....	116

NOMENCLATURA

Abreviaturas

AAPD	Desvio percentual absoluto médio (<i>Absolute Average Percentage Deviation</i>)
ADSA	Análise Axissimétrica da Forma da Gota (<i>Axisymmetric Drop Shape Analysis</i>)
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOP	Pressão de precipitação de asfaltenos (<i>Asphaltene Onset Pressure</i>)
API	Grau API (<i>American Petroleum Institute</i>)
BHP	Pressão de fundo de poço (<i>Bottom Hole Pressure</i>)
CCUS	Captura, utilização e armazenamento de carbono (<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>)
CMG	Computer Modelling Group
CO ₂ EOR	Recuperação avançada de petróleo por injeção de CO ₂ (<i>CO₂ Enhanced Oil Recovery</i>)
CO ₂ LSWAG	Injeção alternada de CO ₂ e água de baixa salinidade (<i>Low Salinity Water Alternating CO₂ Injection</i>)
CO ₂ WAG	Injeção alternada de CO ₂ e água (<i>Water Alternating CO₂ Injection</i>)
CR	Método da ascensão capilar (<i>Capillary Rise Method</i>)
DGT	Teoria do gradiente de densidade (<i>Density Gradient Theory</i>)
EOR	Recuperação avançada de petróleo (<i>Enhanced Oil Recovery</i>)
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
IFT	Tensão interfacial (<i>Interfacial Tension</i>)
LGT	Teoria do gradiente linear (<i>Linear Gradient Theory</i>)
LSWI	Injeção de água de baixa salinidade (<i>Low Salinity Water Injection</i>)
OOIP	Quantidade inicial de óleo no reservatório (<i>Original Oil In Place</i>)
PD	Método da gota pendente (<i>Pendant Drop Method</i>)
PIB	Produto Interno Bruto
PMM	Pressão mínima de miscibilidade
PVT	Pressão-volume-temperatura
RGO	Razão gás-óleo
SPT	Teoria das partículas de escala (<i>Scaled Particle Theory</i>)
TDS	Total de sólidos dissolvidos (<i>Total Dissolved Solids</i>)

VIT	<i>Vanishing Interfacial Tension</i>
WAG	Injeção de alternada de água e gás (<i>Water Alternating Gas Injection</i>)

Símbolos latinos

A	Energia de Helmholtz
A_t	Área de seção transversal
a	Expressão da equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976)
A_1 a A_{20}	Constantes da equação de estado de Reynolds (REYNOLDS, 1979)
a_1 a a_4	Parâmetros das equações empíricas da IFT CO ₂ -H ₂ O
b	Expressão da equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976)
b_1 a b_4	Parâmetros das equações empíricas da IFT CO ₂ -H ₂ O
c_1 a c_4	Parâmetros das equações empíricas da IFT CO ₂ -H ₂ O
d_1 a d_4	Parâmetros das equações empíricas da IFT CO ₂ -H ₂ O
E_d	Eficiência de deslocamento
E_h	Eficiência de varrido horizontal
E_v	Eficiência de varrido vertical
g	Aceleração da gravidade
h	Altura da ascensão de um fluido molhável em um tubo capilar
M	Razão de mobilidade
MM	Massa molar
M_1 a M_4	Expressões da equação de estado de Reynolds (REYNOLDS, 1979)
k	Permeabilidade absoluta do meio poroso
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
L	Comprimento
m	Molalidade do sal
m_o	Massa de óleo
n	Expoente do modelo Parachor
n^L e n^V	Quantidade molar das fases líquida e vapor, respectivamente
N_c	Número capilar
N_p	Número pontos experimentais
P	Pressão

p_i	Parâmetro Parachor do i-ésimo componente
Q	Vazão de fluido através do meio poroso
R	Constante universal dos gases
r	Raio da gota
S	Entropia ou Concentração salina
S_{wi} e S_{oi}	Saturação inicial de água e de óleo, respectivamente
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
V	Volume
v	Volume molar
V_ϕ	Correção do volume parcial molar aparente
V shift	Correção volumétrica de Penéloux (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982)
X	Variável de definição das abordagens
X_1 a X_5	Variáveis das equações empíricas da IFT CO ₂ -H ₂ O
Y	Variável de definição das abordagens
x_i	Fração molar do i-ésimo componente na fase líquida
y_i	Fração molar do i-ésimo componente na fase gasosa
Z	Fator de compressibilidade
z_i	Fração molar do i-ésimo componente no sistema

Símbolos gregos

α	Expressão da equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976)
β, η e λ	Parâmetros de regressão da equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006)
γ	Coefficiente de atividade
$\Delta\rho$	Diferença de densidade
δ_1 e δ_2	Constantes da equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976)
θ	Ângulo de contato
μ	Viscosidade

μ^L e μ^V	Potenciais químicos nas fases líquida e vapor, respectivamente
ρ	Densidade
σ	Tensão interfacial
ϕ	Coeficiente de fugacidade
Ω_A e Ω_B	Parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976)
ω	Fator acêntrico

Sobrescritos

L	Fase líquida
V	Fase vapor

Subscritos

b	Salmoura (<i>Brine</i>)
c	Condição crítica
calc	Valor calculado
CO ₂	Dióxido de carbono
exp	Valor experimental
g	Gás
H ₂ O	Água
i	i-ésimo componente
j	j-ésimo componente
k	k-ésimo ponto experimental
mist	Sistema
n	n-ésima correlação
o	Óleo
plateau	Região de platô (<i>plateau</i>)
t	Total
w	Água (<i>Water</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Projetos de recuperação avançada de petróleo em operação no mundo em 2017	8
Figura 3.1 – Esquema da metodologia da obtenção das correlações empíricas 1 a 4	30
Figura 3.2 – Distribuição dos dados experimentais de tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O usados para obter as correlações empíricas e semiempíricas. (a): todos os dados; (b): dados com os respectivos valores experimentais das fases	36
Figura 3.3 – Distribuição tridimensional dos dados experimentais de tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O coletados da literatura	37
Figura 3.4 – Curvas da tensão interfacial em função da pressão para sistemas CO ₂ -H ₂ O a 72,78°C (a) e 59,85°C (b) – Equações empíricas	40
Figura 3.5 – Curvas da tensão interfacial em função da pressão para sistemas CO ₂ -H ₂ O a 72,78°C (a) e 59,85°C (b) – Equações semiempíricas	42
Figura 3.6 – Distribuição dos dados experimentais de tensão interfacial CO ₂ -salmoura no plano pressão-temperatura	46
Figura 3.7 – Distribuição dos dados experimentais de tensão interfacial CO ₂ -salmoura em perspectiva tridimensional	46
Figura 3.8 – Tensão interfacial calculada (mN/m) (○) em função da tensão interfacial experimental (mN/m) (—) para as abordagens 9.1, 9.2 e 9.3	48
Figura 3.9 – Tensão interfacial calculada (mN/m) em função da tensão interfacial experimental (mN/m) para as abordagens 10.1, 10.2 e 10.3	49
Figura 3.10 – Curvas da tensão interfacial CO ₂ -salmoura (mN/m) em função da pressão (MPa) para sistemas contendo CaCl ₂ (a), CaCl ₂ -NaCl (b) e NaCl (c)	52
Figura 4.1 – Diferentes comportamentos genéricos da curva da IFT CO ₂ -óleo em função da pressão	59
Figura 4.2 – Malha numérica utilizada para as simulações de injeção de CO ₂	68
Figura 4.3 – Ilustração básica das etapas de simulação da injeção de CO ₂	70
Figura 4.4 – Curvas do volume relativo (a), compressibilidade (1/MPa) (b) e densidade (kg/m ³) (c) do óleo em função da pressão (MPa) referentes ao experimento de expansão à composição constante	72
Figura 4.5 – Curvas da razão gás-óleo (scf/stb) (a), fator de compressibilidade e fator volume de formação do gás (b), gravidade específica do óleo e do gás (c) e viscosidade do óleo (cP) em função da pressão (MPa) (d) relativos ao experimento de liberação diferencial	73

Figura 4.6 – Pressão de saturação (MPa) e fator de inchamento em função da fração molar de CO ₂ para a descrição do experimento de inchamento	74
Figura 4.7 – Pressão de fundo de poço (MPa) em função do tempo (ano) para os poços injetor e produtor para as três simulações	76
Figura 4.8 – Vazão volumétrica de gás no poço injetor (m ³ /dia) em função do tempo (ano)	77
Figura 4.9 – Vazão mássica de CO ₂ (kg/dia) no poço produtor em função do tempo (ano)	78
Figura 4.10 – Vazão volumétrica de gás (m ³ /dia) no poço produtor em função do tempo (ano)	78
Figura 4.11 – Pressão média no reservatório (MPa) em função do tempo (ano)	79
Figura 4.12 – Pressão (MPa) em diferentes seções do reservatório em função do tempo (ano)	80
Figura 4.13 – Tensão interfacial CO ₂ -óleo (mN/m) em função do tempo (ano) para a seção {1,4,2}	83
Figura 4.14 – Tensão interfacial CO ₂ -óleo (mN/m) em função do tempo (ano) para a seção {4,4,2}	83
Figura 4.15 – Tensão interfacial CO ₂ -óleo (mN/m) em função do tempo (ano) para a seção {7,4,2}	84
Figura 4.16 – Densidades do gás e do óleo (kg/m ³) em função do tempo (ano) para o bloco {1,4,2}	86
Figura 4.17 – Densidades do gás e do óleo (kg/m ³) em função do tempo (ano) para o bloco {4,4,2}	87
Figura 4.18 – Densidades do gás e do óleo (kg/m ³) em função do tempo (ano) para o bloco {7,4,2}	87
Figura 4.19 – Fração molar de CO ₂ no óleo ao longo do tempo (ano) para os blocos {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2}	89
Figura 4.20 – Fração molar de metano na fase gasosa ao longo do tempo (ano) para os blocos {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2}	89
Figura 4.21 – Saturação de óleo em função do tempo (ano) para a seção {1,4,2}	90
Figura 4.22 – Saturação de óleo em função do tempo (ano) para a seção {4,4,2}	91
Figura 4.23 – Saturação de óleo em função do tempo (ano) para a seção {7,4,2}	91
Figura 4.24 – Saturação de óleo no reservatório em função do tempo (ano) para as três simulações	93

Figura 4.25 – Curva do fator de recuperação (%) em função do tempo (ano) para as três simulações	93
Figura 4.26 – Fator de recuperação (%) em função do volume poroso injetado (%) para as três simulações	94
Figura A.1 – Escolha da equação de estado, unidades de temperatura e pressão e unidade de matéria no WinProp®	116
Figura A.2 – Composição de óleo (primária) e composição do gás injetado (secundária) definidas no WinProp®	116
Figura A.3 – Configuração adotada para os ajustes das propriedades PVT no WinProp®	117
Figura A.4 – Propriedades da água de formação inseridas no Builder®	117
Figura A.5 – Modemo de reservatório configurado no Builder®	118
Figura A.6 – Definição do método de cálculo da saturação dos fluidos em cada bloco inserida no Builder®	118
Figura A.7 – Definição da pressão de referência, altura de referência e altura de contato água-óleo inserida no Builder®	119
Figura A.8 – Definição dos parâmetros avançados de simulação no Builder®	120
Figura A.9 – Definição das restrições do poço injetor no Builder®	120
Figura A.10 – Definição das restrições do poço produtor no Builder®	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Modelos utilizados para o cálculo da solubilidade de CO ₂ em água e em salmoura	21
Tabela 3.2 – Trabalhos experimentais de tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O e CO ₂ -salmoura	23
Tabela 3.3 – Principais modelos para o cálculo da IFT CO ₂ -fase aquosa e suas respectivas faixas de aplicação e desvios típicos	26
Tabela 3.4 – Constantes da equação de estado de Reynolds	29
Tabela 3.5 – Considerações para as correlações empíricas obtidas para o cálculo da IFT CO ₂ -H ₂ O	30
Tabela 3.6 – Definições das diferentes abordagens semiempíricas empregadas para o cálculo da tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O	31
Tabela 3.7 – Definições das diferentes abordagens utilizadas para o cálculo semiempírico da tensão interfacial CO ₂ -salmoura	35
Tabela 3.8 – Expressões empíricas obtidas para o cálculo da tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O	37
Tabela 3.9 – Significado das variáveis X_1 a X_5	37
Tabela 3.10 – Parâmetros das correlações empíricas obtidas para o cálculo da tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O	38
Tabela 3.11 – Desvios obtidos para a validação das equações empíricas propostas	39
Tabela 3.12 – Resultados obtidos para as abordagens semiempíricas para o cálculo da tensão interfacial CO ₂ -H ₂ O	40
Tabela 3.13 – Desvios obtidos para a validação das equações semiempíricas propostas	42
Tabela 3.14 – Comparação entre as abordagens preditivas empíricas e semiempíricas	44
Tabela 3.15 – Resultados para os respectivos parâmetros e desvios médios das 6 abordagens semiempíricas adotadas para a modelagem da tensão interfacial CO ₂ -salmoura	47
Tabela 3.16 – Desvios das abordagens semiempíricas distinguindo-se quanto aos sais, salinidade e pressão	50
Tabela 3.17 – Comparação da abordagem 10.3 com outros modelos da literatura	55
Tabela 4.1 – Composição molar do óleo	64
Tabela 4.2 – Parâmetros ajustados na descrição das propriedades PVT do óleo no WinProp [®] 2019.1	67
Tabela 4.3 – Características da malha numérica de simulação	68
Tabela 4.4 – Propriedades básicas do óleo, rocha e água de formação e condições de simulação	69

Tabela 4.5 – Propriedades PVT descritas na etapa de modelagem PVT do óleo e os respectivos desvios obtidos	75
Tabela 4.6 – Restrições das simulações da injeção de CO ₂	75
Tabela 4.7 – Comparação entre a tensão interfacial CO ₂ -óleo experimental e calculada	85
Tabela 4.8 – Contato entre o CO ₂ e o óleo	91

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E RELEVÂNCIA DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL

O petróleo é definido como misturas naturais de hidrocarbonetos e algumas impurezas, sendo encontrado em fase sólida, líquida ou gasosa. Além de ser uma fonte de energia importante, é usado para produzir insumos para vários setores industriais, com destaque para a indústria petroquímica (PERERA et al., 2016).

A indústria do petróleo é constituída por três etapas básicas na sua cadeia: *upstream*, *midstream* e *downstream*. A etapa *upstream* compreende a busca, recuperação e produção de petróleo a partir de campos subterrâneos ou subaquáticos; a etapa *midstream* corresponde às atividades de armazenamento, transporte, processamento e distribuição do petróleo para as refinarias, além do refino, dando origem aos derivados; já a etapa *downstream* abrange o transporte dos derivados (pós-refino) para as distribuidoras, armazenamento nas distribuidoras e distribuição para os pontos de venda (VIANA, 2019).

A indústria do petróleo mobiliza vários outros setores econômicos, como a indústria naval, siderúrgica e metalomecânica, o que faz com que essa indústria seja responsável por parte considerável do Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil. Segundo a Petrobrás, a participação do setor produtivo de petróleo e gás natural chegou a aproximadamente 13% do PIB brasileiro no ano de 2014 (PETROBRÁS, 2014). Conforme levantamento do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), o setor de petróleo e gás respondia por cerca 520 mil empregos formais no Brasil em 2019, dos quais as etapas *downstream*, *midstream* e *upstream* representam 85%, 6% e 9%, respectivamente (IBP, 2019). Em termos de geração de energia, segundo o IBP, o setor de petróleo e gás natural responde por aproximadamente 84% da demanda energética no setor de transportes, 52% no setor agropecuário, 47% no setor energético (indústrias que transformam energia primária em secundária), 39% no setor residencial e 30% no setor industrial (IBP, 2018).

De acordo com dados do último Relatório Estatístico da Energia Mundial, publicado anualmente pela British Petroleum (BP), o Brasil possui atualmente cerca de 12,7 trilhões de barris em reservas comprovadas de petróleo, ocupando a 15ª colocação mundial nessa estatística (BP, 2020). Em 2019, o Brasil produziu 634 milhões de barris de óleo equivalente, o que resulta numa média 1,7 milhão de barris por dia. Já no ano de 2020, a produção nacional de petróleo atingiu níveis recordes, totalizando 1,365 bilhão de barris de óleo equivalente, o

que corresponde a uma média de aproximadamente 3,74 milhões de barris por dia. Esses números colocam o Brasil na posição de oitavo maior produtor mundial de petróleo (ANP, 2021). No mesmo ano, os reservatórios do pré-sal responderam por aproximadamente 68,6% do volume total de óleo equivalente produzido no Brasil (ANP, 2021), se mostrando o empreendimento mais relevante e atrativo de toda a indústria brasileira.

Para o aumento da produtividade dos reservatórios, grande objetivo da indústria de petróleo, são aplicados os métodos de recuperação, entre os quais se incluem os métodos de recuperação por injeção de CO₂. Os reservatórios do pré-sal possuem um elevado teor de CO₂, o que torna esse ambiente atrativo para a aplicação dos métodos de recuperação por injeção de CO₂ já nas primeiras fases produtivas dos campos produtivos, e não apenas na fase madura, como usualmente observado em outros países. Além de promover o aumento do fator de recuperação, o uso de CO₂ como gás de reinjeção nos reservatórios está associado ao armazenamento geológico de carbono, que tem como objetivo reduzir as emissões dos gases de efeito estufa para a atmosfera, como parte dos compromissos brasileiros firmados no Acordo de Paris (ROCHEDO et al., 2016). Portanto, os métodos de recuperação por injeção de CO₂ no contexto do pré-sal possuem vantagens operacionais, econômicas e ambientais.

A tensão interfacial, propriedade de interesse deste estudo, é uma das propriedades que mais afeta o desempenho da recuperação por injeção de CO₂, já que influencia em outras propriedades de alta importância para o processo, como a molhabilidade, pressão capilar e permeabilidades relativas, descrevendo, assim, a distribuição e o escoamento dos fluidos no reservatório (GAJBHIYE, 2020). Apesar da alta relevância da tensão interfacial, não se encontram na literatura estudos que se propõem a investigar o desempenho de um processo de recuperação por injeção de CO₂ a partir da tensão interfacial, estudando a sua modelagem em condições de reservatório e avaliando o seu efeito nas principais propriedades do reservatório e no deslocamento do óleo.

1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Dada a fundamental relevância da tensão interfacial (IFT) no desempenho de processos de recuperação por injeção de CO₂, se faz indispensável o acompanhamento e o entendimento do seu comportamento em condições de reservatório, buscando preencher lacunas identificadas na literatura, onde não são encontrados trabalhos sobre a modelagem da IFT CO₂-fase aquosa nas condições do reservatório do pré-sal e nem trabalhos de avaliação do desempenho da

recuperação a partir da investigação do comportamento da IFT CO₂-óleo ao longo do escoamento para um processo de injeção de CO₂.

Desse modo, a presente dissertação tem como objetivo geral estudar a modelagem da tensão interfacial e o seu efeito sobre o fator de recuperação de petróleo. Par alcançar tal objetivo, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Modelagem da tensão interfacial CO₂-fase aquosa para os sais representativos da água de formação e da fase aquosa possivelmente injetada em condições de reservatório;
- Investigação do efeito da tensão interfacial CO₂-óleo no desempenho de processos de recuperação de petróleo via injeção de CO₂ usando simulação numérica de reservatórios;
- Avaliação da relação qualitativa da tensão interfacial CO₂-óleo com as principais propriedades do processo e com o fator de recuperação de petróleo, estabelecendo uma contribuição inédita na literatura.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação é constituída de 5 capítulos, incluindo este.

O capítulo 2 trata da fundamentação teórica do tema, definindo os conceitos básicos relativos ao conteúdo deste estudo e às ferramentas empregadas.

Os dois sistemas estudados (CO₂-fase aquosa e CO₂-óleo) foram divididos em dois diferentes capítulos, com cada capítulo contendo abordagem teórica, modelagem e metodologia, resultados, discussão e conclusões.

O capítulo 3 se refere ao estudo da modelagem empírica e semiempírica da tensão interfacial CO₂-fase aquosa (água e salmoura).

O capítulo 4 é dedicado ao estudo da tensão interfacial CO₂-óleo e seu efeito na recuperação por injeção de CO₂ através de modelagem e simulação numérica de reservatório usando os simuladores da CMG.

Por fim, o capítulo 5 apresenta a conclusão geral do trabalho e recomendações para trabalhos futuros com base em novas oportunidades de melhoria detectadas ao longo desse estudo.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO E PROPRIEDADES DA ROCHA E DOS FLUIDOS

Um reservatório de petróleo é definido como um meio rochoso, heterogêneo, poroso e permeável contendo no interior dos seus poros essencialmente água de formação, óleo e gás (DANDEKAR, 2013). Para extração de petróleo do reservatório, os fluidos escoam em direção a um poço produtor como resultado da diferença de pressão natural ou forçada, podendo estar associada a fenômenos físico-químicos provocados por intervenções intencionais, como a injeção de fluidos miscíveis (SHENG, 2011).

O entendimento dos diferentes métodos de recuperação de petróleo requer a compreensão das principais propriedades das rochas e dos fluidos de reservatório. A porosidade de um sólido poroso é a razão entre o volume de vazios e o volume total da região volumétrica considerada, podendo ser entendida como uma medida da capacidade de armazenamento de fluidos no reservatório. A porosidade da maior parte dos reservatórios convencionais de óleo e gás varia entre 15 e 25% (FANCHI; CHRISTIANSEN, 2017). Para fins de recuperação de petróleo, cabe fazer a distinção entre porosidade absoluta e efetiva, ou seja, a absoluta correspondente à definição apresentada acima e a porosidade efetiva representa a fração de vazios interconectados, i.e., a porosidade acessível ao escoamento dos fluidos em direção ao poço produtor (DANDEKAR, 2013). No contexto da porosidade, a saturação de uma determinada fase indica a fração do volume poroso ocupada por aquela fase, de modo que o somatório das saturações individuais é igual à unidade (FANCHI; CHRISTIANSEN, 2017).

A permeabilidade da rocha é uma medida inversa da resistência ao fluxo de fluidos através do meio poroso, ou seja, quanto maior a permeabilidade, menor a resistência ao escoamento. Essa propriedade foi estabelecida pela Lei de Darcy e varia em função da porosidade, diferença de pressão, interações físico-químicas fluido-fluido, interações geoquímicas rocha-fluido, viscosidade dos fluidos, saturação dos fluidos, entre outros. Diferente da porosidade e da saturação, a permeabilidade não é adimensional, sendo utilizada a unidade Darcy (D) ou, alternativamente, mD ($10^{-3}D$) e μD ($10^{-6}D$) (SATTER; IQBAL, 2016). Essa definição se refere à permeabilidade absoluta, válida quando o meio está 100% saturado com apenas um fluido. Quando mais de um fluido satura o meio poroso, é necessário usar os conceitos de permeabilidade efetiva, que é a capacidade de escoamento de um dos fluidos, e permeabilidade relativa, que é a razão entre a permeabilidade efetiva de um fluido e a

permeabilidade absoluta da rocha (DANDEKAR, 2013). Assim, a permeabilidade relativa ao óleo é uma medida do escoamento do óleo através do reservatório, sendo sempre desejável o seu aumento para fins de maior recuperação de petróleo.

Como detalhado por Dandekar (DANDEKAR, 2013), a Lei de Darcy, equação fundamental para o estudo do escoamento de fluidos em meios porosos, é expressa por:

$$Q = \frac{kA_t \Delta P}{\mu L} \quad (2.1)$$

onde Q é a vazão de fluido através do meio poroso, k e A_t são as respectivas permeabilidade absoluta e área da seção transversal do meio poroso, μ é a viscosidade do fluido e ΔP é o diferencial de pressão do volume de controle considerado. Vale enfatizar que a Equação (2.1) é válida quando o meio está 100% saturado com apenas um fluido incompressível para escoamento horizontal em estado estacionário e em regime laminar, não havendo interações físico-químicas entre o fluido e o meio. A partir da Equação (2.1), são derivadas as equações para outras condições de escoamento, como escoamento inclinado, radial, em série, em paralelo, considerando canais e fraturas, além do escoamento multifásico, como ocorre nas condições de reservatório (DANDEKAR, 2013).

A molhabilidade da rocha descreve a preferência da rocha em estar em contato com um fluido em relação a outro. Quando um determinado fluido possui contato preferencial com a rocha, define-se que a rocha é molhável a esse fluido em detrimento dos outros fluidos do sistema. A molhabilidade varia em função do ângulo de contato rocha-fluido, que, por sua vez, é dependente do balanço de forças água-óleo-rocha, mensurado pelas tensões interfaciais fluido-fluido e rocha-fluido (ABDALLAH et al., 2007). A pressão capilar é a diferença de pressão através da interface entre duas fases provocada pelas forças que empurram a superfície ou interface entre as fases para o centro de uma delas. Esta propriedade é diretamente dependente da tensão superficial (gás-líquido) ou interfacial (líquido-líquido) entre as fases. Em processos de recuperação de petróleo, a pressão capilar é a pressão mínima requerida para que uma bolha de óleo ou gás possa escoar através de um determinado diâmetro poroso (DANDEKAR, 2013).

A viscosidade de um fluido é uma medida direta da sua resistência ao escoamento, ou seja, quanto menor a viscosidade, mais fácil será o seu deslocamento no interior do reservatório (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006). O número capilar (N_c), também muito importante para processos de recuperação avançada, é a razão entre as forças viscosas do fluido injetado e

as forças capilares, variando em função da viscosidade, tensão interfacial, permeabilidade absoluta, diferença de pressão e comprimento do reservatório ou testemunho (CHUKWUDEME et al., 2014).

A mobilidade de um fluido no reservatório é a razão entre a sua permeabilidade efetiva e a viscosidade. A razão de mobilidade (M), por sua vez, é a razão entre as mobilidades do fluido injetado e do fluido deslocado (óleo), responsável pela determinação da homogeneidade da frente de deslocamento, que é considerada homogênea quando a mobilidade do óleo é maior do que a do fluido injetado, i.e., $M < 1$. Quando isso não acontece, a frente de deslocamento é considerada heterogênea, caso caracterizado pela rápida saída do fluido injetado no poço produtor, geralmente através de caminhos preferenciais (*fingers*). O fator de recuperação de um reservatório é a fração recuperada em relação à quantidade inicial de óleo no reservatório (*Original Oil in Place* – OOIP) medida em condições padrão (14,7 psi e 15,6 °C) (DREXLER, 2018; SHENG, 2011). O número capilar e a razão de mobilidade são indispensáveis na avaliação do desempenho de um processo de recuperação avançada. O fator de recuperação pode ser melhorado através do aumento do número capilar e/ou da diminuição da razão de mobilidade (KUMAR; MANDAL, 2017).

2.2 EXPERIMENTOS PVT

O estudo do comportamento de fluidos de reservatório tanto para fins operacionais quanto para fins de modelagem e simulação requer o entendimento das suas propriedades PVT, definidas como o comportamento volumétrico do fluido em função da pressão e temperatura desde as condições de reservatório até as condições de superfície. Para tal, é executada uma série de experimentos como medição da pressão de saturação do óleo, expansão à composição constante, teste de separador, medição da viscosidade, teste de inchamento, liberação diferencial e medição da pressão mínima de miscibilidade (PMM) (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2014).

A pressão de saturação do óleo indica a pressão em que os componentes mais leves do óleo passam da fase líquida para a fase gasosa a uma dada temperatura, podendo ser mensurada durante o experimento de expansão à composição constante. A expansão à composição constante é um experimento comumente realizado na temperatura do reservatório com o objetivo de investigar a relação pressão-volume (PV) do fluido utilizando uma célula PVT. A liberação diferencial consiste na simulação das variações composicionais e volumétricas do óleo que ocorrem durante a produção, usando para isso uma célula de liberação diferencial,

equipada com uma válvula por onde o gás é retirado. Com objetivos similares aos da liberação diferencial, o teste de separador consiste na separação gás-óleo em diferentes estágios, onde a corrente de saída de óleo do estágio antecedente serve como a corrente de entrada do estágio sucessor. A viscosidade do óleo é medida na temperatura do reservatório a pressões decrescentes, geralmente usando um viscosímetro de esfera descendente (*rolling-ball viscosimeter*). O teste de inchamento realiza a simulação da injeção de gás – geralmente CO₂ – no reservatório através da medição do fator de inchamento e da pressão de saturação também usando uma célula PVT. A PMM é mensurada através dos experimentos de injeção de gás em coluna fina (*slim tube*). A PMM é determinada a partir da inflexão da curva de recuperação de óleo em função da pressão (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2014).

2.3 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Os métodos de recuperação de petróleo são classificados em três categorias: métodos primários, secundários e terciários. Um método primário é aquele onde a recuperação se dá exclusivamente pela diferença de pressão natural devido à elevada pressão do interior do reservatório. Essa categoria inclui ainda o uso de métodos facilitadores de elevação, como o bombeamento centrífugo (*gas lift*). A recuperação secundária é caracterizada pela injeção de fluidos – gás ou água, mas geralmente água – através de um poço injetor com o objetivo de manter ou elevar a pressão interna do reservatório, provocando a recuperação por diferença de pressão, num processo puramente mecânico. Mesmo provocando o aumento do fator de recuperação, os métodos secundários possuem limitações, como não propagação adequada do fluido injetado no reservatório devido à sua baixa viscosidade em comparação com o óleo, o que provoca a formação de uma frente de deslocamento heterogênea. Além disso, a elevada tensão interfacial entre o óleo e a fase aquosa injetada provoca elevadas pressões capilares no interior dos poros, impedindo o deslocamento do óleo (BIKKINA et al., 2016; ROSA et al., 2016).

Geralmente, após a aplicação dos métodos de recuperação primária e secundária, aproximadamente 70% do OOIP permanece no interior do reservatório (KUMAR; MANDAL, 2017). Para um aumento ainda maior do fator de recuperação, foram desenvolvidos os métodos de recuperação terciária – ou métodos de recuperação avançada (*Enhanced Oil Recovery – EOR*) –, que consistem em promover efeitos térmicos, físico-químicos e geoquímicos no interior do reservatório (SHENG, 2011). Al Adasani e Bai identificaram que 652 projetos de EOR entraram em execução no mundo até 2010, dos quais aproximadamente 42% eram

processos térmicos e 35% processos de injeção de gás miscível (AL ADASANI; BAI, 2011). Alvarado e Manrique relataram aproximadamente 200 projetos de recuperação avançada de petróleo em execução nos Estados Unidos no ano de 2010, dos quais mais da metade eram projetos de recuperação avançada por injeção de CO₂ (ALVARADO; MANRIQUE, 2010). Segundo estimativas da Agência Internacional de Energia, em 2017 existiam 375 projetos de EOR em operação no mundo, dos quais 167 (44,5%) eram de injeção de CO₂, 120 (32%) eram processos térmicos, 45 (12%) eram de injeção de outros gases e 35 (9,3%) eram de implementação de métodos químicos (IEA, 2018). A Figura 2.1 ilustra a proporção dos projetos de EOR em operação no mundo em 2017.

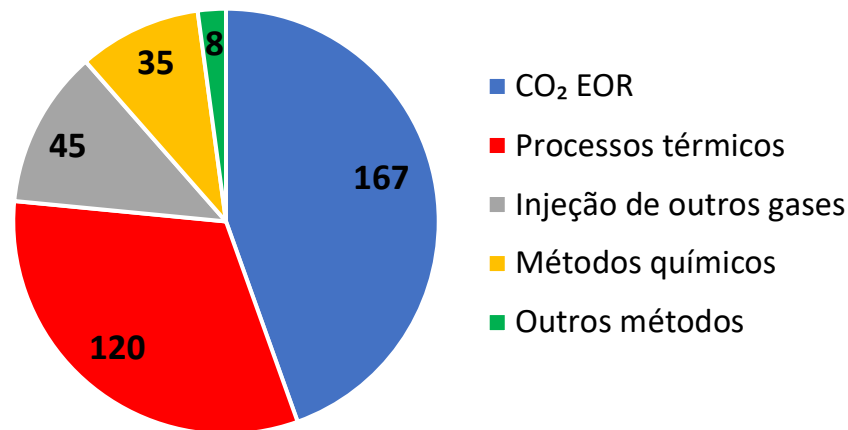


Figura 2.1 – Projetos de recuperação avançada de petróleo em operação no mundo em 2017.

Fonte: Elaboração própria com dados da Agência Internacional de Energia (IEA, 2018)

Os métodos de recuperação avançada são classificados em métodos térmicos, químicos e miscíveis. Os métodos térmicos buscam a redução da viscosidade do óleo através do aumento da energia térmica do reservatório. Os métodos químicos visam provocar interações físico-químicas entre o fluido injetado e o óleo e incluem a injeção de álcalis, polímeros e surfactantes. Os métodos miscíveis consistem na injeção de gases miscíveis – geralmente CO₂ – com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo e provocar o seu inchamento (MANDAL, 2015). Existem ainda os métodos que consistem na alteração da composição da água, como injeção de água de baixa salinidade e água carbonatada (AL-SHALABI; SEPEHRNOORI, 2016; BISWESWAR; AL-HAMAIIRI; JIN, 2020).

Os métodos EOR incluem ainda os processos de controle de mobilidade, que têm o objetivo de evitar a saída (ou *breakthrough*) precoce dos fluidos injetados. Entre os métodos de controle de mobilidade, destacam-se a injeção alternada de água e gás (*Water Alternating Gas*

– WAG) e a injeção de espuma (SHENG, 2011; THOMAS, 2008). Além desses métodos, existem os métodos microbiológicos, acústicos e eletromagnéticos, que não se enquadram em nenhuma das classificações mencionadas (KOKAL; AL-KAABI, 2010). Cabe destacar que os métodos EOR podem ser usados de forma isolada ou de forma combinada, aproveitando simultaneamente as vantagens de dois ou mais métodos, como, por exemplo, a injeção alternada de CO₂ e água de baixa salinidade (CO₂LSWAG). Esse método explora as vantagens da injeção de CO₂ e da injeção de água de baixa salinidade usando um processo WAG para o controle da mobilidade da frente de deslocamento, evitando o *breakthrough* precoce do gás (DANG et al., 2016; TEKLU et al., 2016).

No contexto dos processos de recuperação avançada que envolvem o uso de água de baixa salinidade, como sua a injeção contínua ou alternada, cabe esclarecer o que é entendido como água de baixa salinidade em termos de concentração salina. Considera-se baixa salinidade a concentração – geralmente em ppm – correspondente ao aumento do fator de recuperação em comparação com a injeção convencional de água de alta salinidade de modo secundário (BARTELS et al., 2019; DERKANI et al., 2018). Na literatura, não há consenso referente à definição numérica da concentração de sais da água injetada para que esta seja considerada uma água de baixa salinidade, havendo um intervalo ótimo de salinidade para cada situação, a depender das características do reservatório e da água de formação (CHAVAN et al., 2019; KATENDE; SAGALA, 2019). Para fugir dessa definição pouco clara, alguns autores (AGHAEIFAR et al., 2018; AL-SHALABI; SEPEHRNOORI, 2016; MANSHAD et al., 2016; SARVESTANI; AYATOLLAHI; MOGHADDAM, 2019) têm optado pelo uso de termos alternativos como *smart water* ou *engineered water*, que possuem significados similares ao termo *low salinity water* (água de baixa salinidade).

A eficiência dos métodos de recuperação secundária e terciária é avaliada através das eficiências de deslocamento (ou microscópica) e de varrido (ou volumétrica ou macroscópica). A eficiência de deslocamento (E_d) representa a fração do óleo que é deslocado devido ao contato com o fluido injetado, variando em função das permeabilidades relativas, viscosidade, molhabilidade, pressão capilar e tensão interfacial. A eficiência de varrido é subdividida em eficiência de varrido vertical (E_v), que é a fração da seção vertical do meio poroso que entra em contato com o fluido injetado; e eficiência de varrido horizontal (E_h), que é a fração da área alcançada pelo fluido injetado, dependente do modelo de injeção, fraturas, posição dos contatos entre os fluidos, espessura e heterogeneidade do reservatório, razão de mobilidade, grau de separação gravitacional, etc. (AHMED, 1989; KUMAR; MANDAL, 2017; THAKUR;

SATTER, 1998). A eficiência total da recuperação de petróleo é definida como o produto das eficiências de deslocamento e de varrido.

Em processos de injeção, a injetividade representa a razão entre a vazão de injeção e a diferença de pressão entre os poços injetor e produtor. Na prática, quanto maior for a injetividade, melhor será o desempenho do método de recuperação empregado (SATTER; IQBAL, 2016). O volume poroso injetado é o percentual do volume poroso do reservatório – este medido a partir da porosidade – que é injetado em processos de recuperação por injeção de fluidos. Uma das formas de se quantificar o fator de recuperação consiste no uso do volume poroso injetado (PIRES, 2018).

2.4 RECUPERAÇÃO AVANÇADA POR INJEÇÃO DE CO₂

A recuperação de petróleo por injeção de CO₂ vem sendo extensivamente estudada e aplicada nas últimas décadas, notabilizando-se por promover o aumento significativo do fator de recuperação nos campos produtivos após a implementação dos métodos primários e secundários. É uma solução utilizada nos Estados Unidos desde a década de 1980, mas que ganhou adesão mundial apenas nas duas últimas décadas (PERERA et al., 2016). No Brasil, os reservatórios do pré-sal são fortes candidatos para a implementação de projetos de recuperação por injeção de CO₂, tendo em vista a alta razão gás-óleo (RGO) e o elevado teor de CO₂ no gás associado produzido, chegando a até 40% molar (ROCHEDO et al., 2016). Além disso, as questões relacionadas à mitigação das emissões de carbono incentivam o uso dessa técnica, uma vez que a reinjeção de CO₂ nos reservatórios é um dos métodos de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture, Utilization and Storage – CCUS*), que visam providenciar uma destinação ambientalmente sustentável para o CO₂ e outros gases de efeito estufa (LIMA et al., 2020). De acordo com Sheng, os projetos de recuperação por injeção de CO₂ provocam uma recuperação adicional entre 5 e 20% do OOIP (SHENG, 2013).

No contexto do pré-sal, o teor de CO₂ nas correntes de injeção de gás chega a até 85% molar, sendo o restante composto fundamentalmente por hidrocarbonetos leves (CEZAR et al., 2015). Pizarro e Branco relataram que a implementação da recuperação por injeção de CO₂ miscível alternada com água apresentou resultados promissores no campo de Lula (PIZARRO; BRANCO, 2012). Através de simulação numérica de reservatórios, Hamedi Shokrlu et al. indicaram a recuperação pela injeção alternada de água e CO₂ (CO₂WAG) como a melhor opção para elevar o fator de recuperação nos campos do pré-sal em comparação com outras técnicas de recuperação (HAMEDI SHOKRLU et al., 2020). Também usando simulação numérica,

Carvalho et al. concluíram que o fator de recuperação aumenta à medida que concentração de CO₂ na corrente de gás injetado aumenta para processos de injeção alternada de CO₂ e água de baixa salinidade (CO₂LSWAG) (CARVALHAL; COSTA; VIEIRA DE MELO, 2019).

O uso de CO₂ como gás de injeção em processos EOR é vantajoso pois o CO₂ possui uma maior eficiência de deslocamento e melhor injetividade em comparação com outros gases também utilizados, como hidrocarbonetos e nitrogênio. A injeção de gases é classificada em injeção miscível e imiscível, sendo a pressão mínima de miscibilidade (PMM) a propriedade de referência para diferenciá-los. A injeção imiscível se dá quando a pressão do reservatório está abaixo da PMM. Nesse caso, a recuperação de petróleo se baseia fundamentalmente no inchamento e na redução da viscosidade do óleo devido à gradual dissolução do gás no óleo. Desse modo, a solubilidade do CO₂ no óleo é o fator que mais impacta na eficiência da recuperação. Já os processos miscíveis ocorrem quando a pressão no interior do reservatório está acima da PMM, proporcionando, na maioria dos casos, o fenômeno da miscibilidade a múltiplos contatos, caracterizada pela progressiva transferência de massa em duas direções: a condensação do CO₂ no óleo e a vaporização de hidrocarbonetos do óleo para a fase gasosa. (PERERA et al., 2016). A injeção imiscível é menos eficiente na promoção da elevação do fator de recuperação em comparação com a injeção miscível (BIKKINA et al., 2016). Como a pressão do reservatório precisa ser suficientemente alta para que haja um processo miscível, as elevadas pressões iniciais dos reservatórios do pré-sal são um atrativo para o aumento da recuperação via injeção miscível (LIMA et al., 2020).

O CO₂ possui uma menor PMM com o óleo em comparação com os outros gases. Isso significa uma maior dissolução do CO₂ no óleo, intensificando a sua redução da viscosidade e inchamento, causando uma menor tensão interfacial CO₂-óleo (HAN et al., 2018). O inchamento é o aumento do volume do óleo devido à dissolução do gás, provocando o aumento da saturação do óleo no reservatório e, por conseguinte, da sua permeabilidade relativa. A redução da viscosidade do óleo provoca o aumento da sua mobilidade, levando ao aumento das eficiências de varrido e deslocamento (DREXLER, 2018). A redução da tensão interfacial CO₂-óleo provoca a diminuição da pressão capilar no interior dos poros, causando o aumento do número capilar, a eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, da eficiência da recuperação (KUMAR; MANDAL, 2017).

O uso de CO₂ também está relacionado a efeitos geoquímicos, como as reações geoquímicas que ocorrem entre os componentes da rocha e o ácido carbônico da água injetada ou da água de formação, formado devido à dissolução do CO₂ injetado na fase aquosa. Os principais resultados desse processo são a dissolução de minerais e a precipitação de asfaltenos

(KHATHER et al., 2019). Em geral, as interações rocha-fluido podem afetar significativamente propriedades importantes do reservatório, como porosidade, permeabilidade, pressão capilar, molhabilidade e propriedades elásticas e mecânicas, além da própria injetividade do CO₂, o que provoca a redução da vazão de injeção, gerando prejuízos financeiros. Os efeitos geoquímicos podem ou não favorecer o desempenho do processo, o que depende das especificidades de cada situação (SEYYEDI et al., 2020).

A injeção de gases ricos em CO₂ proporciona uma maior dissolução de CO₂ na fase aquosa, logo, uma menor tensão interfacial CO₂-fase aquosa. Isso leva a uma menor tensão interfacial óleo-fase aquosa, o que facilita o acesso do CO₂ ao óleo por transferência de massa via fase aquosa, acelerando o inchamento e redução da viscosidade do óleo e também reduzindo a pressão capilar (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005a). Em processos CO₂WAG, a maior dissolução do CO₂ injetado na fase aquosa injetada e a menor tensão interfacial CO₂-fase aquosa leva à redução da IFT óleo-fase aquosa. Isso favorece a recuperação devido à redução da pressão capilar e à modificação da molhabilidade da rocha para uma condição molhável a água, como resultado das reações geoquímicas (TEKLU et al., 2016).

A despeito de todas as vantagens, o uso de CO₂ requer cautela, pois está associado a alguns problemas operacionais, como a incrustação e a corrosão das tubulações (CHRISTENSEN; STENBY; SKAUGE, 2001). A precipitação e a deposição de asfaltenos também são problemas expressivos, pois podem ocorrer como resultado das mudanças nas condições de equilíbrio do reservatório causadas pela forte interação entre o CO₂ injetado e o óleo. A precipitação de asfaltenos pode provocar a redução da permeabilidade do reservatório, alterações na molhabilidade da rocha e danos à formação (*formation damage*), podendo resultar na inviabilidade econômica da operação do reservatório (CAO; GU, 2013a). Nesse sentido, Pereira realizou um extensivo estudo teórico, experimental e de modelagem da precipitação de asfaltenos em reservatórios com alto teor de CO₂ e a alta pressão, condições típicas dos reservatórios do pré-sal, propondo novos métodos para a previsão do risco de precipitação de asfaltenos e para a predição da PMM para casos de injeção de CO₂ (PEREIRA, 2019).

2.5 A TENSÃO INTERFACIAL

A tensão interfacial (IFT) – também referida como tensão superficial para sistemas gás-líquido – é definida como a força por unidade de comprimento (ou energia por unidade de área) da interface. É uma propriedade molecular que mede a diferença de magnitude das forças intermoleculares entre duas fases, podendo ainda ser interpretada como a propriedade que

sustenta a interface entre duas fases distintas, i.e., a interface deixa de existir quando a IFT se anula, ou seja, as fases passam a ser completamente miscíveis. É uma propriedade de alta relevância para cálculos de engenharia de reservatório, uma vez que possui impacto direto em várias outras propriedades, como molhabilidade, pressão capilar e permeabilidade relativa (PEREIRA, 2016; RIAZI, 2005). Em processos de recuperação que envolvem a injeção de fluidos, quanto maior a tensão interfacial entre o óleo e fluido injetado, maior pressão necessária para que o fluido injetado desloque o óleo como resultado do aumento da pressão capilar. Sendo assim, é sempre desejável a redução da IFT entre o óleo e os fluidos injetados (DREXLER, 2018).

Em processos de injeção de CO₂ miscível, a IFT possui forte relação com a eficiência da recuperação. Sobretudo em altas pressões, a IFT governa a distribuição e o deslocamento dos fluidos no meio poroso, pois afeta a pressão capilar, os mecanismos de deslocamento e as eficiências de varrido (MAHDAVI et al., 2015). A IFT óleo-fase aquosa (de formação ou injetada), afetada pela injeção de CO₂, controla a pressão capilar, que compõe o número capilar. A IFT CO₂-óleo influencia a mobilidade do óleo, já que uma menor IFT CO₂-óleo em relação à IFT CO₂-fase aquosa permite que o gás desloque o óleo dos poros não acessíveis pela fase aquosa. Assim, a IFT afeta o número capilar e a razão de mobilidade, parâmetros diretamente relacionados à eficiência da recuperação (BIKKINA et al., 2016; KUMAR; MANDAL, 2017). A diminuição da IFT CO₂-óleo e da IFT CO₂-fase aquosa provoca o aumento das eficiências microscópica e macroscópica, o aumento do número capilar e a diminuição da razão de mobilidade, beneficiando a recuperação (DREXLER, 2018). Além disso, a IFT influencia a molhabilidade da rocha através do ângulo de contato fluido-rocha, propriedade cuja modificação interfere na eficiência da recuperação (TEKLU et al., 2016).

Ao longo dos anos, foram propostos vários métodos para a medição experimental da IFT envolvendo sistemas gás-líquido e líquido-líquido. Os mais estabelecidos são os métodos da Ascensão Capilar (*Capillary Rise* – CR), Gota Pendente (*Pendant Drop* – PD), Placa de Wilhelmy (*Wilhelmy Plate*), Anel Du Noüy e Gota Giratória (*Spinning Drop*), como descritos por Drelich et al. (DRELICH; FANG; WHITE, 2006). No entanto, o método mais utilizado recentemente tem sido o PD, por conta da sua capacidade de medição da IFT em uma alta variedade de fluidos e com alta precisão e confiabilidade, inclusive a altas pressões (DANDEKAR, 2013). Esse método quantifica a IFT através da suspensão de uma gota da fase mais densa (e.g., óleo ou fase aquosa) num sistema contendo o fluido menos denso (e.g., gás) nas condições de pressão e temperatura de interesse. A IFT experimental é obtida pelo ajuste da equação de Young-Laplace às dimensões da gota formada usando as densidades dos fluidos

envolvidos, que podem ser calculadas ou experimentais (BERRY et al., 2015). A técnica da Análise Axissimétrica da Forma da Gota (*Axisymmetric Drop Shape Analysis – ADSA*) (CHENG et al., 1990; ROTENBERG; BORUVKA; NEUMANN, 1983) foi desenvolvida como aprimoramento tecnológico do método PD. É uma técnica completamente automatizada e isenta de falhas humanas, fornecendo um resultado ainda mais preciso e verossímil (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005a). O método ADSA vem sendo amplamente aplicado para a medição da IFT em condições de reservatório (YANG et al., 2015).

As equações básicas da tensão interfacial (ou superficial) são deduzidas a partir dos princípios do equilíbrio de fases, como detalhado por Riazi (RIAZI, 2005). Para uma gota de uma fase líquida em contato com uma fase vapor, a diferença de pressão é proporcional ao raio r da gota. Considerando uma variação infinitesimal dr do raio da gota à temperatura e volume total (V_t) constante, temos que $dV_t = 0$. Como o volume total é a soma dos volumes das fase líquida (V^L) e vapor (V^V), $dV^V = -dV^L$. Formulando o equilíbrio de fases pela energia de Helmholtz (A), o diferencial das energias de Helmholtz das fases líquida (dA^L) e vapor (dA^V) é definido como:

$$dA^L = -P^L dV^L + \mu^L dn^L + \sigma dS \quad (2.2)$$

$$dA^V = -P^V dV^V + \mu^V dn^V \quad (2.3)$$

de modo que

$$dA = dA^L + dA^V = 0 \quad (2.4)$$

onde P^L e P^V são as respectivas pressões nas fases líquida e vapor, μ^L e μ^V são os respectivos potenciais químicos nas fases líquida e vapor e n^L e n^V são as respectivas quantidades molares das fases líquida e vapor. O termo σdS representa o trabalho necessário para uma variação dr no raio da gota, sendo σ a tensão interfacial e S a entropia. Considerando $\mu^L = \mu^V$ (critério de equilíbrio de fases), $dn^L = -dn^V$ (variação nula do número de moles do sistema) e inserindo as Equações (2.2) e (2.3) na Equação (2.4), chega-se a:

$$\sigma = \frac{r(P^L - P^V)}{2} \quad (2.5)$$

que expressa a tensão interfacial em função do raio da gota e da diferença de pressão através das fases para a situação descrita.

Nas situações onde a fase líquida está em contato com uma superfície sólida, não há a formação de uma gota esférica. Para estas situações, a Equação (2.5) requer a consideração do ângulo de contato θ , que mede o grau de aderência da gota de fluido à uma determinada superfície, propriedade definida como molhabilidade:

$$\sigma = \frac{r(\rho^L - \rho^V)}{2 \cos \theta} \quad (2.6)$$

Quando um fluido molhável (aderente à superfície) e um fluido não molhável (não aderente à superfície) são postos em tubos capilares de raio r , observa-se a ascensão do fluido molhável e a descensão do fluido não molhável ao longo do tubo. A tensão interfacial entre os fluidos pode ser calculada a partir da altura da ascensão do fluido molhável (h) e das densidades dos fluidos (ρ^L e ρ^V) adaptando-se a Equação (2.6):

$$\sigma = \frac{g \times r \times h (\rho^L - \rho^V)}{2 \cos \theta} \quad (2.7)$$

sendo g a aceleração da gravidade. No caso de um sistema óleo-água, por exemplo, a Equação (2.7) torna-se:

$$\sigma_{w,o} = \frac{g \times r \times h (\rho^w - \rho^o)}{2 \cos \theta} \quad (2.8)$$

sendo $\sigma_{w,o}$ a IFT óleo-água, ρ^w a densidade da água e ρ^o a densidade do óleo.

As Equações (2.7) e (2.8) são consideradas as equações fenomenológicas básicas para o cálculo da tensão interfacial entre dois fluidos (RIAZI, 2005). A partir dessas equações, foram desenvolvidos modelos como o método Parachor (MACLEOD, 1923; SUGDEN, 1924; WEINAUG; KATZ, 1943), que é discutido nos capítulos 3 e 4 deste trabalho.

2.6 SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE RESERVATÓRIOS

Apesar da sua inestimável utilidade, a medição experimental da IFT está associada a altos custos relacionados a insumos, equipamentos e pessoal devidamente treinado para a sua operação, além dos elevados períodos requeridos para a preparação das amostras e reprodução

das condições experimentais de interesse (MADANI et al., 2017). Isso acaba limitando a disponibilidade de dados experimentais nas condições de interesse para fins do estudo do comportamento da IFT e do seu efeito sobre a recuperação avançada de petróleo. Nesse contexto, as ferramentas de modelagem e simulação computacional são de grande aplicabilidade, pois permitem o estudo do comportamento das propriedades dos fluidos em condições de reservatório, o acompanhamento das propriedades do reservatório durante a recuperação, a comparação de diferentes cenários de injeção e a previsão do fator de recuperação (FANCHI, 2018; ROSA et al., 2016).

A simulação numérica de reservatórios de petróleo é o conjunto das ferramentas que combinam a física, a química, a matemática, a termodinâmica e a engenharia de reservatórios usando programação computacional para a predição do desempenho dos reservatórios. O cálculo do fluxo de fluidos em meio poroso implica na resolução numérica de equações de fenômenos de transporte (escoamento em meio poroso, transferência de massa e transferência de calor) e de equilíbrio de fases. As etapas básicas de um processo de simulação numérica de reservatórios são a formulação, a discretização, a representação dos poços, a linearização, a solução das equações e, quando possível, a validação dos resultados (ABOU-KASSEM; ISLAM; ALI, 2020). A qualidade e a confiabilidade dos resultados de simulação estão associadas à capacidade dos modelos empregados em descrever fidedignamente as propriedades do fluido e do reservatório durante a recuperação, bem como as propriedades de interação fluido-fluido e rocha-fluido e o escoamento trifásico (água, óleo e gás) em meio poroso (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006). Nesse sentido, a etapa de modelagem matemática das propriedades envolvidas – como a IFT, as curvas de saturação, as curvas de permeabilidade, etc. – tem papel fundamental na produção de resultados de simulação de alta qualidade.

Alguns simuladores se destacam na indústria do petróleo, como os da *Computer Modeling Group* (CMG), que possuem modelos para o cálculo das permeabilidades relativas trifásicas a partir das curvas bifásicas, assim como modelos de histerese da permeabilidade relativa e da pressão capilar. Na simulação composicional, mais apropriada para fluidos formados por vários componentes como o petróleo, os simuladores utilizam equações de estado para a modelagem do equilíbrio de fases, representando a miscibilidade por múltiplos contatos e podendo considerar os hidrocarbonetos classificados em diferentes grupos (*lumping*). Para uma simulação condizente com a realidade, é necessária uma boa modelagem das propriedades do óleo a partir de dados experimentais (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006; ROSA et al., 2016). Para um processo CO₂LSWAG, Carvalhal realizou um estudo comparativo de

correlações para o cálculo da permeabilidade relativa trifásica a partir de dados da permeabilidade relativa bifásica e constatou que a predição do fator de recuperação é consideravelmente sensível à escolha do modelo, sobretudo em cenários de ciclos curtos de injeção e razão de vazão 1:1 (CARVALHAL, 2020).

CAPÍTULO 3 – TENSÃO INTERFACIAL CO₂-H₂O E CO₂-SALMOURA

O objeto de estudo deste capítulo é a tensão interfacial (IFT) CO₂-H₂O e CO₂-salmoura, propriedade que exerce grande influência na recuperação pelos métodos de injeção miscível de água alternada com CO₂ (CO₂WAG) e injeção miscível de água de baixa salinidade alternada com CO₂ (CO₂LSWAG).

O método CO₂LSWAG apresenta como um dos mecanismos a redução da tensão interfacial CO₂-salmoura, provocada pelo aumento da solubilidade de CO₂ na salmoura em comparação com a salmoura de alta salinidade, o que leva ao aumento do fator de recuperação pela modificação da molhabilidade da rocha e redução da tensão interfacial entre o óleo e a salmoura, facilitando a dissolução de CO₂ no óleo (TEKLU et al., 2016). Dessa forma, a tensão interfacial CO₂-salmoura possui importante influência no deslocamento dos fluidos de reservatório, especialmente durante as aplicações do processo CO₂LSWAG. Este capítulo concentra-se no estudo da modelagem da tensão interfacial entre o CO₂ e a fase aquosa injetada, partindo do sistema CO₂-água e estendendo-se para o sistema CO₂-salmoura.

3.1 SOLUBILIDADE DE CO₂ EM ÁGUA E EM SALMOURA EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO

Para o entendimento do comportamento da tensão interfacial entre CO₂ e água ou salmoura, incluindo a sua modelagem e simulação, é necessária uma adequada modelagem da solubilidade de CO₂ na fase aquosa, uma vez que essa propriedade possui influência direta na tensão interfacial (TEKLU et al., 2016; YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005a, 2005b).

Foram realizados numerosos estudos experimentais de solubilidade de CO₂ em água e em salmoura envolvendo os íons mais relevantes (Ca, Mg, K, Cl, Na, NO₃, SO₄) para situações de reservatório (AHMADI; CHAPOY, 2018; BANDO et al., 2003; CARVALHO et al., 2015; CHABAB et al., 2019; KAMPS et al., 2007; KING et al., 1992; LIU et al., 2011; QIN; ROSENBAUER; DUAN, 2008; RUMPF; MAURER, 1993; TAKENOUCI; KENNEDY, 1964; TENG et al., 1997; TONG; TRUSLER; VEGA-MAZA, 2013; WIEBE; GADDY, 1940; YAN; HUANG; STENBY, 2011; ZHAO et al., 2015a, 2015b; ZHAO; DILMORE; LVOV, 2015) e outros.

Li e Nghiem (LI; NGHIEM, 1986) apresentaram um modelo para o cálculo do equilíbrio de fases envolvendo óleo, gás – incluindo CO₂ – e água ou salmoura, usando a equação de

estado cúbica de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) para a modelagem do comportamento das fases líquida e vapor e a Lei de Henry para a modelagem da solubilidade dos gases na fase aquosa. Nesse modelo, para sistemas CO₂-água, a constante de Henry foi correlacionada como função da pressão e temperatura a partir dados experimentais da literatura. Para os sistemas CO₂-salmoura, foram usadas constantes de Henry modificadas com base na teoria das partículas de escala (SPT – *scaled particle theory*) para a consideração da presença de sais na fase aquosa. O modelo mostrou-se apropriado para o cálculo da solubilidade de gases leves em água e salmoura em condições de pressão e temperatura de reservatório (até 200°C e 100 MPa) e é utilizado pelo simulador WinProp®.

Empregando-se a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) para o cálculo da fugacidade de CO₂ na fase aquosa, Enick e Klara (ENICK; KLARA, 1990) utilizaram 110 dados experimentais de solubilidade de CO₂ em água da literatura, nas temperaturas de 25 a 250°C e pressões de 3,4 a 72,41 MPa, para correlacionar a constante de Henry através de três diferentes abordagens. A correlação que proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais de solubilidade foi aquela que considerou o ajuste da constante de Henry e de um parâmetro da equação de Krichevsky e Ilinskaya (KRICHEVSKY; ILINSKAYA, 1945). Para sistemas CO₂-salmoura, Enick e Klara (ENICK; KLARA, 1990) usaram 167 dados experimentais de solubilidade de CO₂ em salmoura da literatura para obter a correlação proposta, que calcula a solubilidade de CO₂ em salmoura a partir da solubilidade de CO₂ em água requerendo-se a adição de uma variável, a concentração total de sais dissolvidos (TDS – *total dissolved solids*) juntamente com o seu balanço material, para considerar o efeito da presença de sais. As equações propostas por Enick e Klara (ENICK; KLARA, 1990) são de baixo esforço computacional, facilmente implementáveis em simuladores de reservatório.

Kamps et al. (KAMPS et al., 2007) realizaram um estudo experimental e de modelagem da solubilidade de CO₂ em soluções aquosas de KCl e K₂CO₃ para (30–160) °C, pressões de até 9,4 MPa e molalidades de 2 a 4 mol/kg. A solubilidade de CO₂ é descrita usando a lei de Henry e a atividade do soluto expressa pela equação de Pitzer (PITZER, 1973; PITZER; MAYORGA, 1973) para o cálculo da energia de Gibbs de excesso. Os parâmetros do modelo são determinados a partir dos dados experimentais obtidos e da literatura. Akinfiyev e Diamond (AKINFIEV; DIAMOND, 2010) utilizaram 302 dados experimentais de solubilidade de CO₂ em salmoura, cujo sal é apenas NaCl, para ajustar os parâmetros de Pitzer incorporados a um modelo semiempírico proposto para o cálculo da solubilidade de CO₂ em salmouras de NaCl, nas temperaturas de -22 a 100°C e pressões de 0,1 a 100 MPa. O modelo proposto apresenta desvios de até 1,6% para amplas faixas de molalidade de NaCl e solubilidades de CO₂. O

modelo de Akinfiev e Diamond (AKINFIEV; DIAMOND, 2010), no entanto, não faz uma aceitável descrição da solubilidade de H₂O na fase rica em CO₂.

Zhao et al. (ZHAO et al., 2015a) realizaram um estudo experimental (50 a 150°C e 15 MPa) de modelagem fenomenológica (0 a 300°C e 0,1 a 200 MPa) da solubilidade de CO₂ em H₂O e em salmouras de NaCl. Os autores utilizaram uma abordagem considerando o coeficiente de atividade para a fase líquida e o coeficiente de fugacidade para a fase gasosa (γ - ϕ) para a modelagem da solubilidade do CO₂ na fase aquosa, com o modelo de Pitzer (PITZER, 1973; PITZER; MAYORGA, 1973) para o cálculo das atividades dos componentes da fase líquida, a equação de estado de Redlich-Kwong modificada (REDLICH; KWONG, 1949; SPYCHER; PRUESS, 2010; SPYCHER; PRUESS; ENNIS-KING, 2003) para o cálculo dos coeficientes de fugacidade na fase gasosa. O modelo PSUCO₂, como denominado pelos autores, foi estendido por Zhao et al. (ZHAO et al., 2015b) para o cálculo da solubilidade de CO₂ em salmouras de vários sais (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, KCl e Na₂SO₄) e em água de formação para intervalos de 1 a 20 MPa, 25 a 150°C e força iônica de até 5 mol/kg. O modelo apresentou excelente desempenho em comparação com dados experimentais, com desvio absoluto médio de 4,3%.

Zhao e Lvov (ZHAO; LVOV, 2016) propuseram o cálculo da solubilidade de CO₂ em H₂O através de uma abordagem de consideração do coeficiente de fugacidade para ambas as fases (ϕ - ϕ) pela equação de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) (STRYJEK; VERA, 1986) com o modelo de energia de Gibbs de excesso Non-Randon-Two-Liquid (NRTL) (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e a regra de mistura de Wong e Sandler (WONG; SANDLER, 1992), cujo parâmetro de interação binária foi modificado por Zhao e Lvov (ZHAO; LVOV, 2016). Tal modelo, denominado PRSV+WS (NRTL), mostrou elevada exatidão para os sistemas CO₂-H₂O quando comparado a cerca de 1300 dados experimentais em intervalos de 0 a 423 °C e 0,1 a 200 MPa, oferecendo um desvio percentual absoluto médio de 6,8% para a solubilidade de CO₂ na fase aquosa e 7,4% para a solubilidade de H₂O na fase gasosa. Adicionalmente, Zhao e Lvov (ZHAO; LVOV, 2016) verificaram que o modelo apresentado também fora capaz de descrever aceitavelmente a solubilidade de sistemas CH₄-H₂O e CO₂-CH₄-H₂O.

Com o objetivo de verificar a aplicabilidade do modelo PRSV+WS (NRTL) para sistemas envolvendo CH₄, Zhao (ZHAO, 2017) realizou um ajuste de parâmetros de interação e, fazendo a validação com dados experimentais, observou um desvio percentual absoluto médio de 6,40% para a solubilidade de CH₄ na fase aquosa e de 3,92% para a composição de H₂O na fase rica em CH₄. Além disso, Zhao (ZHAO, 2017) relatou que o modelo PRSV+WS (NRTL) consegue

descrever o comportamento de fases do sistema ternário CO₂-CH₄-H₂O com o uso apenas de parâmetros de interação binários.

De todos os modelos de cálculo da solubilidade de CO₂ em água e em salmoura aqui mencionados, os modelos PRSV+WS (NRTL) e PSUCO2 se destacam em relação aos demais pelas suas altas acurácias, fácil disponibilidade e baixo esforço computacional requerido. Por conta disso, estes foram utilizados para a modelagem da solubilidade de CO₂ na fase aquosa neste trabalho. A Tabela 3.1 mostra as respectivas faixas de pressão e temperatura para as quais os modelos foram desenvolvidos, bem como a força iônica máxima do modelo PSUCO2. Além disso, são mostrados os respectivos desvios absolutos médios reportados pelos autores para cada modelo.

Tabela 3.1 – Modelos utilizados para o cálculo da solubilidade de CO₂ em água e em salmoura

Autores	Sistema	Faixa de temperatura (°C)	Faixa de pressão (MPa)	Força iônica (mol/kg)	Modelo proposto	Desvio absoluto médio (%)
ZHAO; LVOV (2016)	CO ₂ -H ₂ O	0–423	0,1–200	–	PRSV+WS (NRTL)	6,8
(ZHAO et al., 2015b, 2015a)	CO ₂ -salmoura	15–150	0,1–20	até 5	PSUCO2	4,3

3.2 TENSÃO INTERFACIAL CO₂-H₂O E CO₂-SALMOURA EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO

O entendimento da tensão interfacial CO₂-fase aquosa é precedido, em ordem de complexidade, pelo estudo da tensão superficial de soluções eletrolíticas aquosas, sobre as quais existem notáveis trabalhos de medição experimental e de modelagem e simulação (ABRAMZON; GAUKHBERG, 1993; ANDREEV et al., 2018; KAMALI; KAMALI; VATANKHAH, 2015; LEROY et al., 2010; LI; LU, 2001; MANCIU; RUCKENSTEIN, 2005; WEISSENBORN; PUGH, 1996). Recentemente, Lins et al. realizaram um estudo aprofundado da modelagem da tensão interfacial de soluções eletrolíticas aquosas simples e compostas comparando diferentes modelos de coeficiente de atividade e apresentando modificações no modelo de Li e Lu (LI; LU, 2001). O modelo apresentado possui desejável simplicidade matemática e maior acurácia em comparação com outros modelos da literatura (LINS et al., 2020).

Dados experimentais de tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura foram relatados por diversos trabalhos presentes da literatura, como mostra a Tabela 3.2. Os resultados

experimentais mostram que a tensão interfacial apresenta um comportamento decrescente à medida em que a pressão aumenta tanto para CO₂-H₂O quanto para CO₂-salmoura, para uma temperatura constante, resultado do aumento da solubilidade do CO₂ na fase aquosa, apresentando um platô a partir de um determinado valor de pressão (geralmente $P > 7-12$ MPa), fenômeno relacionado às condições de temperatura e de transição do CO₂ para fase líquida ou supercrítica. Ainda é constatado que a tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura aumenta levemente com o aumento da temperatura, para uma pressão constante, como resultado da diminuição da solubilidade de CO₂ no meio aquoso (AGGELLOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011; CHIQUET et al., 2007; LIU et al., 2017).

A variação da tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura em função da pressão, temperatura e salinidade é discutida com maior nível de detalhes no tópico 3.5.2. A Tabela 3.2 apresenta os trabalhos que reportam dados experimentais da IFT CO₂-H₂O e CO₂-salmoura disponíveis na literatura, informando o sistema, faixa de temperatura e pressão, método experimental empregado e se propõe ou não alguma abordagem de modelagem da IFT. A maior parte dos trabalhos listados foi utilizada como fonte dos dados experimentais usados no desenvolvimento do presente trabalho. No estudo da tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura, é desejável o acompanhamento da densidade das fases envolvidas, uma vez que uma alta diferença de densidade entre as fases – o que está associado a menores pressões – está relacionada a maiores tensões interfaciais, como demonstrado experimentalmente por Bikkina et al. (BIKKINA; SHOHAM; UPPALURI, 2011) para sistemas CO₂-H₂O e por Aggelopoulos et al. (AGGELLOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011) para sistemas CO₂-salmoura.

Yang et al. (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005b) realizaram um estudo experimental das interações interfaciais envolvendo sistemas CO₂-salmoura a 27 e 58°C e pressões entre 0,1 e 30 MPa, sendo a salmoura composta por sódio, cloreto e bicarbonato com uma concentração total de 4270 ppm. Foi observada uma redução da tensão interfacial com o aumento da pressão para uma mesma temperatura e um aumento dessa propriedade com o aumento da temperatura para uma mesma pressão, o que é resultado dos efeitos de maior solubilidade do CO₂ na salmoura com o aumento da pressão e menor solubilidade com o aumento da temperatura. Alterações pontuais nessa tendência foram verificadas a 27°C e 8,506 MPa, sendo explicadas pela formação de CO₂ líquido e/ou formação de hidratos de CO₂ na região interfacial. Esses comportamentos foram previamente reportados para sistemas CO₂-água (CHUN; WILKINSON, 1995; HEBACH et al., 2002; TEWES; BOURY, 2004). Para 58°C e pressões acima de 12,238 MPa, foi observada uma condição de tensão interfacial nula, ou seja, a solubilidade de CO₂ atingiu o seu valor máximo e houve completa miscibilidade entre

as fases, resultando em uma única fase. Também foram estudados os efeitos de expansão e contração volumétrica da salmoura na presença de CO₂ e modificação da molhabilidade.

Tabela 3.2 – Trabalhos experimentais de tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura

Referência	Sistema	Faixa de temperatura (°C)	Faixa de pressão (MPa)	Método experimental	Modelagem
HEUER (1957)	CO ₂ -H ₂ O	37,78–137,78	até 65,95	PD	Não
MASSOUDI e KING (1974)	CO ₂ -H ₂ O	25	0,6–6,1	CR	Não
JHO et al. (1978)	CO ₂ -H ₂ O	12–108	0,4–6	CR	Não
CHUN e WILKINSON (1995)	CO ₂ -H ₂ O	5–71	0,1–15,7	CR	Não
DA ROCHA et al. (1999)	CO ₂ -H ₂ O	35–45	6,6–28	PD	Não
HEBACH et al. (2002)	CO ₂ -H ₂ O	5–62	0,1–20	PD	Sim
TEWES e BOURY (2004)	CO ₂ -H ₂ O	20–40	2–9	PD	Não
PARK et al. (2005)	CO ₂ -H ₂ O	25–107	0,1–20	CR	Não
YANG et al. (2005b)	CO ₂ -salmoura	27 e 58	0,1–30	PD	Não
CHIQUET et al. (2007)	CO ₂ -H ₂ O e CO ₂ -salmoura	35–110	5–45	PD	Não
AKUTSU et al. (2007)	CO ₂ -H ₂ O	25–45	1,16–16,56	PD	Não
SUTJIADI-SAI et al. (2008)	CO ₂ -H ₂ O	40	até 27	PD	Não
BENNION e BACHU (2008)	CO ₂ -H ₂ O e CO ₂ -salmoura	41–125	2–27	PD	Sim
BACHU e BENNION (2009)	CO ₂ -H ₂ O e CO ₂ -salmoura	20–125	2–27	PD	Não
AGGELOPOULOS et al. (2010)	CO ₂ -salmoura	27–100	5–25	PD	Não
GEORGIADIS et al. (2010)	CO ₂ -H ₂ O	25–101	1–60	PD	Sim
CHALBAUD et al. (2006)	CO ₂ -salmoura	27–100	4,5–25,5	PD	Sim
LI et al. (2012 ^a)	CO ₂ -salmoura	25–175	2–50	PD	Sim
LI et al. (2012 ^b)	CO ₂ -salmoura	70–150	2–50	PD	Sim
LUN et al. (2012)	CO ₂ -H ₂ O e CO ₂ -salmoura	45 e 97,53	0,1–36	PD	Não
LIU et al. (2015)	CO ₂ -salmoura	27–40	3–9	PD	Não
PEREIRA et al. (2016)	CO ₂ -H ₂ O	25–196	0,3–69	PD	Sim
LIU et al. (2016)	CO ₂ -salmoura	25–125	0,1–34,66	PD	Sim
LIU et al. (2017)	CO ₂ -salmoura	27–80	3–12	PD	Sim
PEREIRA et al. (2017)	CO ₂ -salmoura	até 150	até 65,51	PD	Sim
MUTAILIPU et al. (2019)	CO ₂ -salmoura	25–100	3–15	PD	Sim

CR = Capillary Rise; PD = Pendant Drop.

Yang et al. (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005a) realizaram medições experimentais de tensão interfacial pela técnica ADSA para os sistemas CO₂-salmoura, óleo-CO₂, óleo-salmoura e CO₂-salmoura-óleo em condições de reservatório. Foi utilizado um óleo

de densidade de $0,911 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade de $6,83 \text{ cP}$ e a mesma salmoura de um trabalho anterior (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005b). Foi verificado que a tensão interfacial óleo-salmoura é reduzida quando o CO_2 é inserido no sistema para condições equivalentes de pressão e temperatura, o que ocorre devido ao aumento da solubilidade de CO_2 no óleo e na salmoura de baixa salinidade utilizada. Os resultados de Yang et al. (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005a) evidenciam que o estudo da tensão interfacial entre o CO_2 e a fase aquosa é de grande importância no processo de injeção de água alternada com CO_2 , como ocorre na técnica CO_2LSWAG . Estudos experimentais de Bennion e Bachu (BENNION; BACHU, 2008) em condições de reservatório mostraram que a tensão interfacial CO_2 -salmoura diminui à medida que a solubilidade de CO_2 na salmoura aumenta.

Diversos estudos se debruçaram sobre a modelagem da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e CO_2 -salmoura. O método Parachor (WEINAUG; KATZ, 1943) é o mais utilizado para a predição da tensão interfacial na indústria do petróleo por conta da sua simplicidade (DANESH, 1998). Outros métodos podem ser empregados para o cálculo da tensão interfacial, como a teoria do gradiente linear (LGT – *Linear Gradient Theory*), teoria da perturbação, teoria do gradiente de densidade (DGT – *Density Gradient Theory*) e teoria funcional integral e de densidade (CAHN; HILLIARD, 1958; PEREIRA, 2016; ZUO; STENBY, 1996). Pereira et al. (PEREIRA et al., 2016, 2017) utilizaram-se da abordagem DGT para a modelagem da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e CO_2 -salmoura, considerando CaCl_2 , KCl e NaCl . Todavia, esses modelos não são muito utilizados pela indústria do petróleo devido às suas elevadas complexidades (LIU; LI; OKUNO, 2016), o que, inclusive, inviabiliza as suas implementações em simuladores numéricos de reservatório.

Hebach et al. (HEBACH et al., 2002) realizaram medições experimentais da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ para condições de armazenamento de CO_2 em reservatórios (temperaturas de $4,85$ a $61,85^\circ\text{C}$ e pressões de $0,1$ a 20 MPa) e propuseram uma correlação empírica para o cálculo da tensão interfacial. No entanto, essa equação apresenta alguns inconvenientes, como a alto número de parâmetros a serem ajustados (nove) e a não consideração da solubilidade de CO_2 na fase aquosa. Bennion e Bachu (BENNION; BACHU, 2008) propuseram uma simples equação empírica da tensão interfacial como função da pressão, temperatura e salinidade, para diversos sais. No entanto, esta equação apresenta baixa exatidão a elevadas pressões e temperaturas e carece de validação. Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) apresentaram dados experimentais de tensão interfacial CO_2 -água- NaCl e correlações para o cálculo da tensão interfacial CO_2 -salmoura partindo do modelo Parachor para sistemas multicomponentes (WEINAUG; KATZ, 1943) utilizando regressão aos dados experimentais

para a obtenção dos quatro parâmetros da equação proposta. Li et al. (LI et al., 2012b) apresentaram um modelo empírico genérico como função da molalidade do cátion, pressão e temperatura. Porém, estes modelos não consideram dados experimentais de salmouras em condições de baixa salinidade na sua formulação.

Teklu et al. (TEKLU et al., 2016) utilizaram os dados experimentais de Bennion e Bachu (BENNION; BACHU, 2008) para propor um modelo genérico empírico como função da solubilidade do CO₂ na salmoura, calculada pelo modelo de Enick e Klara (ENICK; KLARA, 1990). Este modelo se aplica para pressões de 2 a 27,58 MPa, temperaturas de 37,78 a 125°C e salinidades de 0 a 334.000 ppm, apresentando um desvio absoluto médio de 4,9%. Para água e salmouras de somente NaCl para salinidade de 5810 a 95180 ppm, Liu et al. (LIU et al., 2017) desenvolveu uma equação de forma funcional parecida com a equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) e parâmetros empíricos ajustados aos próprios dados experimentais. O desempenho dos modelos de Teklu et al. (TEKLU et al., 2016) e Liu et al. (LIU et al., 2017) para as condições estabelecidas neste trabalho será avaliado na sessão 3..

Liu et al. (LIU; LI; OKUNO, 2016) realizaram medições experimentais da tensão interfacial de sistemas CO₂-CH₄-H₂O e CO₂-CH₄-salmoura (NaCl) usando o método experimental da gota pendente (PD – *Pendant Drop*) com a técnica ADSA a temperaturas de 25 a 125°C, pressões de 0,1 a 34,66 MPa e salinidade de NaCl de 0 a 200.000 ppm. A partir dos valores experimentais medidos, Liu et al. (LIU; LI; OKUNO, 2016) propuseram uma modelagem semiempírica mais rebuscada para o cálculo da tensão interfacial CO₂-CH₄-H₂O e CO₂-CH₄-salmoura considerando o efeito da temperatura, pressão, diferença de densidade, composição do gás e concentração do NaCl na fase aquosa. Este modelo, porém, não considera salmouras de baixa salinidade no seu desenvolvimento e nem na sua validação. Liu et al. (LIU et al., 2017) realizaram medições experimentais da IFT CO₂-salmoura (NaCl) e apresentaram um modelo baseado no modelo Parachor, na relação linear da IFT com a molalidade de NaCl e no platô da curva da IFT para a predição da IFT CO₂-salmoura (NaCl). Os parâmetros do modelo foram obtidos a partir de regressão aos dados experimentais medidos, com desvios típicos de 5%.

Ainda há diversos trabalhos que propuseram modelos empíricos utilizando algoritmos de aprendizado de máquina (KAMARI et al., 2017; MADANI et al., 2017; PARTOVI et al., 2017; RASHID; HARIMI; HAMIDPOUR, 2017; ZHANG et al., 2016, 2020). Porém, apesar dos resultados promissores, a modelagem fundamentada em aprendizado de máquina, sobretudo as redes neurais artificiais, ainda não é amplamente empregada para fins do cálculo da tensão interfacial devido à sua complexidade metodológica e à elevada quantidade de dados

experimentais requeridos para o seu desenvolvimento (CHEN; YANG, 2019). A Tabela 3.3 apresenta os principais modelos de cálculo da IFT CO₂-fase aquosa, bem como suas respectivas faixas de temperatura, pressão, salinidade e desvio típico.

Tabela 3.3 – Principais modelos para o cálculo da IFT CO₂-fase aquosa e suas respectivas faixas de aplicação e desvios típicos

Autor	Natureza	Faixa de temperatura (°C)	Faixa de pressão (MPa)	Faixa de salinidade (ppm)	Desvio típico (%)
HEBACH et al. (2002)	Empírica	4,85–61,85	0,1–20	0	10
CHALBAUD et al. (2006)	Semiempírica	27–100	4,5–25,5	4943–138458 (NaCl)	2,5
BENNION e BACHU (2008)	Empírica	41–125	2–27	0–334088 (Genérico)	–*
GEORGIADIS et al. (2010)	Empírica	25–101	1–60	0	1,4
LI et al. (2012 ^a)	Empírica	25–175	2–50	56982–247749 (NaCl e KCl)	4,83
LI et al. (2012b)	Empírica	70–150	2–50	65070–356872 (CaCl ₂ , MgCl ₂ e Na ₂ SO ₄)	3
LIU et al. (2016)	Semiempírica	25–125	0,1–34,66	10000–200000 (NaCl)	9,42
PEREIRA et al. (2016)	DGT	25–196	0,3–69	0	4,5
TEKLU et al. (2016)	Empírica	37,78–125	2–27,58	0–334000 (Genérico)	4,9
ZHANG et al. (2016)	Aprendizado de máquina	5,25–175	0,07–60,05	0–300000 (NaCl, KCl, MgCl ₂ e CaCl ₂)	2,7
KAMARI et al. (2017)	Aprendizado de máquina	5,25–175	0,1–60,05	0–300000 (Genérico)	2,7
LIU et al. (2017)	Semiempírica	27–80	3–12	0–95180 (NaCl)	5
PEREIRA et al. (2017)					
MADANI et al. (2017)	Aprendizado de máquina	26,7–101	5,04–25,34	2623–80595 (NaCl e CaCl ₂)	2,29
PARTOVI et al. (2017)	Aprendizado de máquina	5,25–175	0,07–60,05	0–300000 (NaCl, KCl, Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂ e CaCl ₂)	1,96
RASHID et al. (2017)	Aprendizado de máquina	20–175	2–50	0–300000 (Na ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , K ₂ SO ₄ , KHCO ₃ , CaSO ₄ , Ca(HCO ₃) ₂ , MgSO ₄ e Mg(HCO ₃) ₂)	4,5
MUTAILIPU et al. (2019)	Empírica	25–150	3–30	0–268600 (NaCl e KCl)	–*
ZHANG et al. (2020)	Aprendizado de máquina	5,25–175	0,07–60,05	0–300000 (NaCl, KCl, Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂ e CaCl ₂)	1,71

* Não informado ou impreciso

A tensão interfacial entre o CO₂ e a fase aquosa injetada afeta o comportamento de fases e a distribuição dos fluidos no meio poroso (DANESH, 1998), estando relacionada com o

acesso do CO₂ ao óleo através da salmoura de baixa salinidade, o que está associado à dissolução de CO₂ no óleo, provocando o seu inchamento e redução da viscosidade, ou seja, facilita a recuperação de óleo (TEKLU et al., 2016). Assim, a avaliação das condições de injeção de CO₂ em reservatórios perpassa, entre outros fatores, pelo conhecimento do comportamento da tensão interfacial CO₂-salmoura com a maior acurácia possível. Nesse sentido, a modelagem da tensão interfacial CO₂-fase aquosa tem papel fundamental. A fim de completar lacunas existentes na literatura de trabalhos de modelagem da tensão interfacial CO₂-fase aquosa para fins de recuperação de petróleo pelos métodos de injeção de CO₂, na presente dissertação foram desenvolvidos novos modelos de cálculo dessa propriedade.

Nas próximas sessões deste capítulo, inicialmente são abordadas as estratégias de modelagem adotadas e, em seguida, são apresentados e discutidos os resultados dos modelos desenvolvidos para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura. Por fim, serão apresentadas as conclusões provenientes dos resultados obtidos.

3.3 MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL CO₂-H₂O

Para a modelagem da IFT CO₂-H₂O, foram propostas 4 equações empíricas e 12 abordagens não encontradas na literatura, desenvolvidas a partir do modelo Parachor, considerando sistemas com mais de um componente e os intervalos de pressão e temperatura típicos de reservatório, de acordo com a disponibilidade dos dados experimentais, nas faixas de pressões de 0,1 a 45 MPa e temperaturas de 30 a 75°C. Das 4 equações empíricas propostas, 3 são preditivas, ou seja, não requerem dados experimentais para o cálculo da tensão interfacial, enquanto das 12 abordagens propostas a partir do modelo Parachor, 8 são preditivas.

A modelagem da IFT entre duas fases requer o cálculo das suas densidades, uma vez que a diferença de densidade possui relação direta com a IFT (CHALBAUD et al., 2009). Para a obtenção das densidades das fases no desenvolvimento das equações propostas, foram adotadas abordagens onde a fase líquida é composta somente por água ou por água e CO₂, ou seja, considerando a solubilidade de CO₂ na fase líquida. Para a modelagem da densidade da fase gasosa, foi considerado apenas CO₂, uma vez que a influência de moléculas de água nesta fase é desprezível (SPYCHER; PRUESS; ENNIS-KING, 2003). Isso foi mostrado experimentalmente por Chiquet et al. (CHIQUET et al., 2007), que enfatizaram que a densidade experimental do CO₂ saturado com água é muito próxima da densidade do CO₂ puro para intervalos de pressão e temperatura compatíveis com os adotados neste trabalho. A densidade da água, ρ_w (g/cm³), foi calculada através da correlação empírica proposta por Batzle e Wang

(BATZLE; WANG, 1992) – escolhida pela sua simplicidade e acurácia – como função da temperatura, T (°C), e da pressão, P (MPa), como mostrado na Equação (3.1):

$$\rho_w = 1 + 10^{-6}(-80T - 3,3T^2 + 0,00175T^3 + 489P - 2TP + 0,016T^2 - 1,3 \times 10^{-5}T^3P - 0,333P^2 - 0,002TP^2) \quad (3.1)$$

Quando considerada a solubilidade de CO₂ na fase líquida, a modelagem da densidade requer o cálculo da fração molar de CO₂ em H₂O, o que, neste trabalho, é realizado pela equação de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PENG; ROBINSON, 1976; STRYJEK; VERA, 1986) com a regra de mistura de Wong-Sandler modificada (WONG; SANDLER, 1992) e o modelo NRTL modificado (HURON; VIDAL, 1979) para o cálculo da energia de Gibbs de excesso, como proposto por Zhao e Lvov (ZHAO; LVOV, 2016) e Zhao (ZHAO, 2017) através do modelo PRSV+WS (NRTL). A partir da fração molar de CO₂ na água para determinadas condições de temperatura e pressão, foi calculada a densidade da fase líquida, ρ_{w,CO_2} (g/cm³), constituída por CO₂ e H₂O, através da equação proposta por Hnedkovsky et al. (HNEDKOVSKY; WOOD; MAJER, 1996):

$$\rho_{w,CO_2} = (x_w MM_w + x_{CO_2} MM_{CO_2}) / (x_w MM_w / \rho_w + x_{CO_2} V_\varphi) \quad (3.2)$$

onde x_w e x_{CO_2} são as frações molares de água e CO₂ na fase líquida, respectivamente, MM_w e MM_{CO_2} são as massas molares de água e CO₂ (g/mol), respectivamente. V_φ é a correção do volume aparente parcial molar aparente de CO₂ como sugerido por Garcia (GARCIA, 2001) a partir da temperatura, T (°C):

$$V_\varphi = 37,51 - 9,585 \times 10^{-2} + 8,740 \times 10^{-4}T^2 - 5,044 \times 10^{-7}T^3 \quad (3.3)$$

Para a fase gasosa, considerando apenas CO₂ na sua composição, a densidade foi calculada a partir da equação de estado de Reynolds (REYNOLDS, 1979) como descrito por Costa et al. (COSTA et al., 2012), através da qual a densidade de CO₂, ρ_{CO_2} (g/cm³), é obtida implicitamente como função da pressão, P (atm), e da temperatura, T (°C), como segue:

$$P = \rho_{CO_2}^2 M_1 + \rho_{CO_2}^3 M_2 + [(\rho_{CO_2}^3 M_3 + \rho_{CO_2}^5 M_4) \times \exp(-A_{20} \rho_{CO_2}^2)] + \rho_{CO_2} RT + \rho_{CO_2}^4 (A_9 T + A_{10}) + \rho_{CO_2}^5 (A_{11} T + A_{12}) + \rho_{CO_2}^6 A_{13} \quad (3.4)$$

onde

$$M_1 = A_1 T + A_2 + \frac{A_3}{T} + \frac{A_4}{T^2} + \frac{A_5}{T^3} \quad (3.5)$$

$$M_2 = A_6 T + A_7 + \frac{A_8}{T} \quad (3.6)$$

$$M_3 = \frac{A_{14}}{T^2} + \frac{A_{15}}{T^3} + \frac{A_{16}}{T^4} \quad (3.7)$$

$$M_4 = \frac{A_{17}}{T^2} + \frac{A_{18}}{T^3} + \frac{A_{19}}{T^4} \quad (3.8)$$

A Tabela 3.4 mostra as constantes da equação de estado de Reynolds, usada para o cálculo da densidade do CO₂.

Tabela 3.4 – Constantes da equação de estado de Reynolds

Constante	Valor	Constante	Valor
A ₁	2,2488×10 ⁻¹	A ₁₁	1,2115×10 ⁻¹⁰
A ₂	-1,3718×10 ²	A ₁₂	1,0784×10 ⁻⁷
A ₃	-1,4430×10 ⁴	A ₁₃	4,3962×10 ⁻¹¹
A ₄	-2,9631×10 ⁶	A ₁₄	-3,6505×10 ⁴
A ₅	-2,0606×10 ⁸	A ₁₅	1,9491×10 ⁷
A ₆	4,5554×10 ⁻⁵	A ₁₆	-2,9187×10 ⁹
A ₇	7,7043×10 ⁻²	A ₁₇	2,4359×10 ⁻²
A ₈	4,0602×10 ¹	A ₁₈	-3,7546×10 ¹
A ₉	4,0295×10 ⁻⁷	A ₁₉	1,1898×10 ⁴
A ₁₀	-3,9436×10 ⁻⁴	A ₂₀	5,0×10 ⁶

3.3.1 Abordagens Empíricas

As abordagens empíricas propostas foram obtidas pela correlação dos dados experimentais de tensão interfacial como função das densidades calculadas ou experimentais ou da pressão e temperatura. Para tal, foi utilizado o software LAB Fit (SILVA et al., 2004), que possui algoritmos para determinar a melhor função – a partir de um banco de funções – que relaciona uma variável dependente a uma ou duas variáveis independentes. A Tabela 3.5 apresenta as 4 abordagens propostas de acordo com as respectivas considerações adotadas. A Figura 3.1 sumariza as considerações empregadas e as respectivas formas funcionais das correlações empíricas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O.

Tabela 3.5 – Considerações para as correlações empíricas obtidas para o cálculo da IFT CO₂-H₂O

Correlação	Definição
1	IFT como função das densidades calculadas preditivamente considerando apenas H ₂ O na fase líquida
2	IFT como função das densidades calculadas preditivamente considerando H ₂ O e CO ₂ na fase líquida
3	IFT como função da pressão (MPa) e temperatura (°C) do sistema
4	IFT como função das densidades experimentais das fases

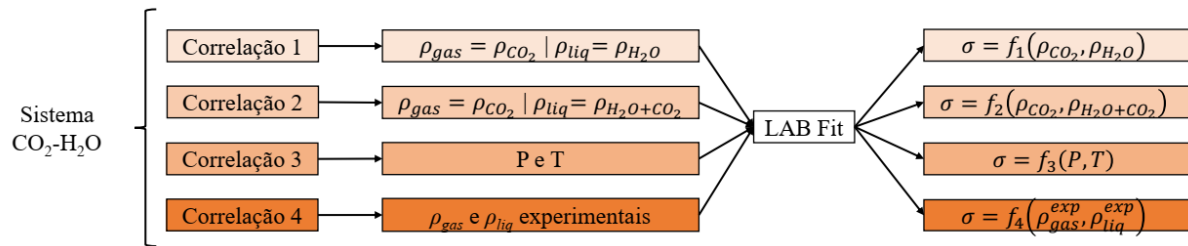


Figura 3.1 – Esquema da metodologia da obtenção das correlações empíricas 1 a 4

A comparação com dados experimentais para a avaliação da acurácia dos modelos foi realizada através da equação do desvio percentual absoluto médio (AAPD – *Absolute Average Percentage Deviation*), apresentada abaixo, onde k é o k -ésimo ponto experimental, N_p é o número total de dados experimentais do sistema avaliado, enquanto σ_{calc} e σ_{exp} são as respectivas tensões interfaciais calculadas e experimentais. A Equação (3.9) é utilizada também para a avaliação das outras abordagens de modelagem propostas nos tópicos seguintes deste capítulo.

$$AAPD(\%) = \frac{100}{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} \frac{|\sigma_{calc,k} - \sigma_{exp,k}|}{\sigma_{exp,k}} \quad (3.9)$$

3.3.2 Abordagens Semiempíricas

Para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O através correlações semiempíricas, foram propostas 12 diferentes abordagens tendo como ponto de partida o modelo Parachor para sistemas com mais de um componente, como proposto por Weinaug e Katz (WEINAUG; KATZ, 1943). As equações semiempíricas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O partem do modelo Parachor para sistemas multicomponentes, como mostrado na Equação (3.10) (WEINAUG; KATZ, 1943), variando-se a forma funcional a partir da abordagem adotada.

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N \left[p_i \left(\frac{\rho^L}{MM^L} x_i - \frac{\rho^V}{MM^V} y_i \right) \right] \right\}^n \quad (3.10)$$

onde σ é a tensão interfacial (mN/m), N é o número de componentes do sistema, p_i é o Parachor do componente i , x_i e y_i são as frações molares de i nas fases líquida e vapor, respectivamente, ρ^L , ρ^V , MM^L e MM^V são as respectivas densidades (g/cm³) e massas molares (g/mol) das fases líquida e vapor, respectivamente, enquanto n é o expoente da equação, variável que geralmente assume o valor 4 (RIAZI, 2005).

A Tabela 3.6 define as abordagens empregadas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O, que variam em função do número de parâmetros ajustados (variável X) e da consideração ou não da solubilidade de CO₂ na fase líquida ou do uso de valores experimentais para as densidades das fases (variável Y). É válido ressaltar que, das 12 abordagens utilizadas, 8 são preditivas, ou seja, sem a necessidade de dados experimentais para a calibração de parâmetros. Além disso, os parâmetros foram ajustados com dados experimentais da literatura apenas na etapa de obtenção das equações e não do cálculo da tensão interfacial.

Tabela 3.6 – Definições das diferentes abordagens semiempíricas empregadas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O

X	Definição	Abordagem X.Y	
		Y	Definição
5	Ajustando p_{H_2O} , p_{CO_2} e n	1	Sem considerar solubilidade de CO ₂ na fase líquida
6	Mantendo p_{CO_2} fixo e ajustando p_{H_2O} e n	2	Considerando solubilidade de CO ₂ na fase líquida
7	Ajustando um único p_{mist} para todo o sistema e n	3	Usando dados experimentais das densidades das fases
8	Usando $p_{mist} = p_{CO_2}$ fixo para todo o sistema e ajustando n		

Para as abordagens cuja forma funcional considera a utilização explícita dos parâmetros Parachor da água e do CO₂ (p_{H_2O} e p_{CO_2}) negligenciando a solubilidade de CO₂ na fase líquida ou usando dados experimentais das densidades das fases, a Equação (3.10) resulta na Equação (3.11) conforme pode ser visto nas abordagens 5.1, 5.3, 6.1 e 6.3 da Tabela 3.6. Nesta equação, percebe-se que a fase líquida é formada apenas por H₂O e a gasosa apenas por CO₂. Ainda para as abordagens que distinguem explicitamente os parâmetros Parachor das substâncias explicitamente, porém considerando a solubilização de CO₂ na fase líquida, tem-se a Equação (3.12) como expressão resultante.

$$\sigma_{CO_2-w} = \left[p_{H_2O} \left(\frac{\rho^L}{MM^L} x_{H_2O} \right) + p_{CO_2} \left(-\frac{\rho^V}{MM^V} y_{CO_2} \right) \right]^n \quad (3.11)$$

$$\sigma_{CO_2-w} = \left[p_{H_2O} \left(\frac{\rho^L}{MM^L} x_{H_2O} \right) + p_{CO_2} \left(\frac{\rho^L}{MM^L} x_{CO_2} - \frac{\rho^V}{MM^V} y_{CO_2} \right) \right]^n \quad (3.12)$$

Para as abordagens 7.1, 7.3, 8.1 e 8.3, que consideram um único parâmetro Parachor (p_{mist}) para todo o sistema negligenciando a solubilização de CO_2 na fase líquida, ou utilizam valores experimentais da literatura para as densidades das fases, a Equação (3.10) leva à Equação (3.13). Quando considerada a solubilidade de CO_2 na fase aquosa, i.e., abordagens 7.2 e 8.2, tem-se como resultado a Equação (3.14). Nessas equações, observa-se a não distinção dos parâmetros Parachor individuais, sendo o parâmetro p_{mist} a única constante de proporcionalidade das equações obtidas pelas correspondentes abordagens.

$$\sigma_{CO_2-w} = \left[p_{mist} \left(\frac{\rho^L}{MML} x_{H_2O} - \frac{\rho^V}{MMV} y_{CO_2} \right) \right]^n \quad (3.13)$$

$$\sigma_{CO_2-w} = \left[p_{mist} \left(\frac{\rho^L}{MML} x_{H_2O} + \frac{\rho^L}{MML} x_{CO_2} - \frac{\rho^V}{MMV} y_{CO_2} \right) \right]^n \quad (3.14)$$

Nas Equações (3.11), (3.12), (3.13) e (3.14), σ_{CO_2-w} é a tensão interfacial CO_2 - H_2O (mN/m), p_{CO_2} , p_{H_2O} e p_{mist} são respectivamente os parâmetros Parachor do CO_2 , da água e do sistema, x_{CO_2} e x_{H_2O} são respectivamente as frações molares do CO_2 e da água na fase líquida, e y_{CO_2} é a fração molar do CO_2 na fase gasosa. Como foi considerado apenas CO_2 na fase gasosa, $y_{CO_2} = 1$. A comparação com dados experimentais foi realizada utilizando-se a Equação (3.9).

3.4 MODELAGEM DA TENSÃO INTERFACIAL CO_2 -SALMOURA

Diferente dos sistemas CO_2 - H_2O , para a modelagem da tensão interfacial CO_2 -salmoura, foram propostas apenas equações semiempíricas através de abordagens inéditas a partir da equação obtida por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006), pois estudos preliminares demonstraram que as equações empíricas são insuficientes para uma adequada descrição da IFT CO_2 -salmoura considerando mais de um sal. Além disso, na literatura (BENNION; BACHU, 2008; LI et al., 2012a, 2012b; MUTAILIPU et al., 2019), o uso de equações empíricas geralmente ocorre quando os autores pretendem obter uma equação de regressão aos próprios dados experimentais, o que não é o caso do presente trabalho. Para a modelagem da IFT, é necessário o cálculo das densidades da fase líquida – podendo ser salmoura sem CO_2 , salmoura saturada com CO_2 e água com solubilidade de CO_2 (não considerando os sais) – e da fase gasosa, apenas CO_2 puro, pois a presença de água na fase gasosa possui um efeito desprezível na modelagem da densidade (CHIQUET et al., 2007;

SPYCHER; PRUESS; ENNIS-KING, 2003). A densidade da salmoura sem considerar a solubilidade de CO₂, ρ_b (g/cm³), foi obtida como função da pressão, P (MPa), temperatura, T (°C), e composição do sal (S), expressa em fração molar, através da equação proposta por Batzle e Wang (BATZLE; WANG, 1992):

$$\rho_b = \rho_w + S\{0.668 + 0.44S + 10^6[300P - 2400PS + T(80 - 3T - 3300S - 13P + 47PS)]\} \quad (3.15)$$

onde ρ_w é a densidade da água sem sal nas mesmas condições, calculado pela Equação (3.1).

A solubilidade de CO₂ em salmoura foi calculada através do modelo PSUCO₂, proposto por Zhao et al. para sistemas CO₂-salmoura contendo apenas um sal (ZHAO; DILMORE; LVOV, 2015) e para sistemas contendo mais de um sal (ZHAO et al., 2015b): CaCl₂, KCl, MgCl₂, NaCl e Na₂SO₄. Entretanto, no presente trabalho, foram estudadas apenas salmouras de CaCl₂ e NaCl. Uma vez determinada a solubilidade de CO₂ em salmoura nas condições de interesse, foi obtida a densidade da salmoura saturada com CO₂ também usando o modelo PSUCO₂.

Para a modelagem da tensão interfacial CO₂-salmoura, foram escolhidos apenas os sais CaCl₂ e NaCl, pois eles permitem a descrição do comportamento da solubilidade do CO₂ em salmouras usando-se salmouras sintéticas ou de água de formação, como verificado experimentalmente por Zhao et al. (ZHAO et al., 2015b). Além disso, destaca-se que os íons Ca²⁺, Na⁺ e Cl⁻ possuem predominância nas composições da salmoura injetada em processos CO₂LSWAG (DANG et al., 2016).

As abordagens semiempíricas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-salmoura contendo os sais NaCl e CaCl₂ foram desenvolvidas através de modificações na equação proposta por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006), inicialmente estabelecida para o cálculo da tensão interfacial entre CO₂ e soluções aquosas de NaCl para intervalos de 27 a 100°C, 4,5 a 25,5 MPa e 5.000 a 150.000 ppm.

Analisando os dados experimentais obtidos, os autores (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) observaram que a diferença de densidade entre as fases descreve suficientemente o efeito da temperatura e da pressão na tensão interfacial, mas é insuficiente para descrever o efeito da concentração do sal. Sendo assim, concluíram que seria necessária a inclusão de variáveis capazes de melhor reproduzirem este efeito no modelo de cálculo da tensão interfacial. Ainda como resultado de observações experimentais, o modelo compreende duas faixas de diferença de densidade ($\Delta\rho$): para altas diferenças de densidade, foi utilizada

uma expressão similar à equação Parachor para componentes puros (MACLEOD, 1923; SUGDEN, 1924); para baixas diferenças de densidade, situação caracterizada por um platô no comportamento da tensão interfacial, foi utilizado um termo representativo deste platô e uma relação linear para descrever o comportamento da tensão interfacial com o aumento da concentração do NaCl (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006). Dessa maneira, foi obtida a Equação (3.16):

$$\sigma_{b,CO_2} = \sigma_{plateau} + \lambda m + \left[\frac{p_{CO_2}}{MM_{CO_2}} (\rho^L - \rho^V) \right]^\eta T_r^\beta \quad (3.16)$$

onde σ_{b,CO_2} é a tensão interfacial CO₂-salmoura (mN/m), m é a molalidade do sal (mol/kg), p_{CO_2} , MM_{CO_2} e T_r são o parâmetro Parachor, a massa molar (g/mol) e a temperatura reduzida do CO₂, respectivamente. $\sigma_{plateau}$ representa o platô da curva da tensão interfacial (mN/m) em função da pressão, λ , η , e β são os coeficientes de regressão da equação a serem ajustados a partir de dados experimentais.

São propostas no presente trabalho modificações através de abordagens inéditas na Equação (3.16) – escolhida pela sua simplicidade matemática, aceitável acurácia e baixo número de parâmetros empíricos – com o objetivo de:

- estender o seu uso para o cálculo da tensão interfacial CO₂-salmoura com o sal CaCl₂, além do NaCl, como originalmente proposto por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006);
- obter uma modelagem de boa acurácia em intervalos de pressão, temperatura e salinidade compatíveis com a injeção de água de baixa salinidade em reservatórios do pré-sal, algo em inédito na literatura.

As abordagens adotadas variam quanto ao número de parâmetros ajustados aos dados experimentais e quanto à composição da fase líquida, conforme definições apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Definições das diferentes abordagens utilizadas para o cálculo semiempírico da tensão interfacial CO₂-salmoura

X	Definição	Abordagem X.Y	
		Y	Definição
9	Estimando λ , η e β	1	Sem considerar solubilidade de CO ₂ na fase líquida
10	Estimando λ , η , β , $\sigma_{plateau}$ e p_{CO_2}	2	Considerando solubilidade de CO ₂ na fase líquida
		3	Considerando solubilidade de CO ₂ na fase líquida, porém não considerando a presença de sais

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Sistemas CO₂-H₂O

Para os sistemas CO₂-H₂O, primeiramente foram obtidas correlações empíricas para o cálculo da tensão interfacial conforme a Tabela 3.5 e a Figura 3.1. A construção e a avaliação das correlações utilizaram 177 dados experimentais da literatura (AKUTSU et al., 2007; BACHU; BENNION, 2009; BIKKINA; SHOHAM; UPPALURI, 2011; CHIQUET et al., 2007; CHUN; WILKINSON, 1995; GEORGIADIS et al., 2010; HEBACH et al., 2002; KVAMME et al., 2007; PARK et al., 2005; PEREIRA et al., 2016), em condições de pressão de 0,1 a 45 MPa e temperaturas de 40 a 75°C, dos quais 23 dispunham das respectivas densidades experimentais das fases (CHIQUET et al., 2007; KVAMME et al., 2007). A máxima incerteza experimental relatada para os dados experimentais de tensão interfacial CO₂-H₂O foi de 2%. A Figura 3.2 mostra a distribuição dos dados experimentais usados para a construção das equações no plano pressão-temperatura, a fim de avaliar a uniformidade dos dados encontrados.

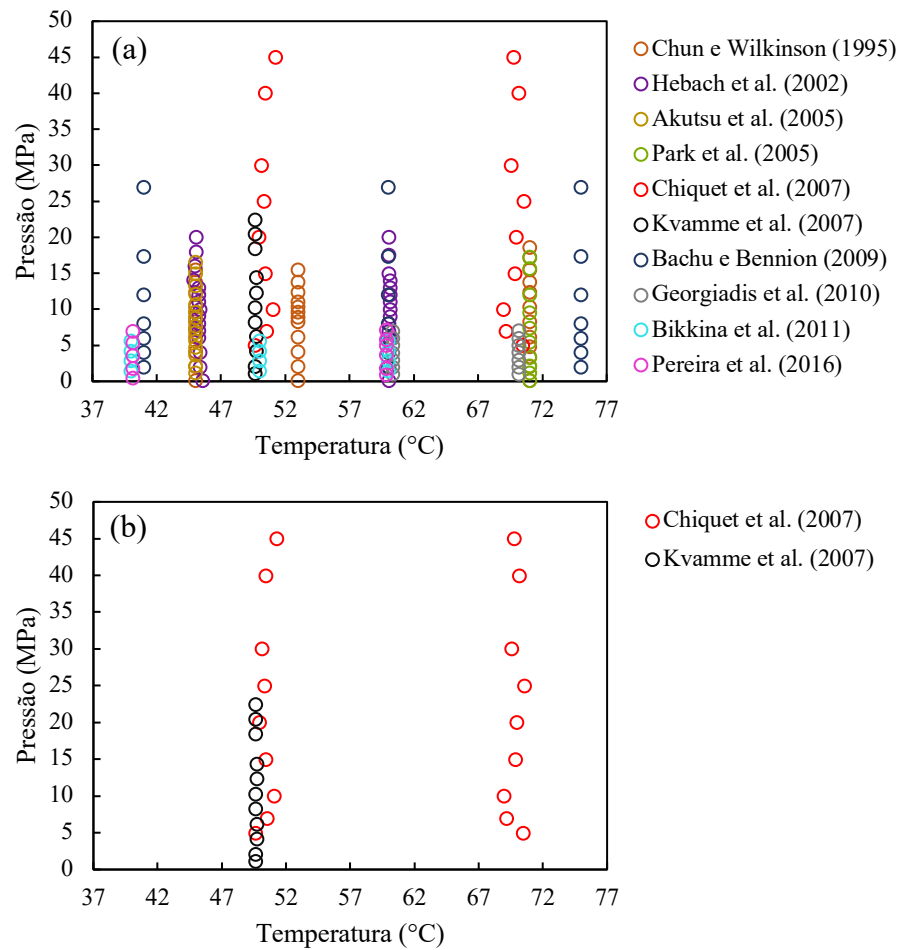


Figura 3.2 – Distribuição dos dados experimentais de tensão interfacial CO₂-H₂O usados para obter as correlações empíricas e semiempíricas. (a): todos os dados; (b): dados com os respectivos valores experimentais das fases

A Figura 3.2(a) mostra que os dados experimentais usados para a obtenção das equações empíricas preditivas, ou seja, aquelas que não requerem medidas experimentais de densidade, apresentam-se numa faixa de pressão e temperatura bem distribuída, principalmente até 30 MPa. O mesmo não ocorre para as equações cujos dados experimentais de densidade são necessários, como observado na Figura 3.2(b), onde há uma distribuição muito mais restrita dos dados quanto à temperatura, já que foram encontrados dados apenas em temperaturas ao redor de 50°C e próximas de 70°C. A Figura 3.3 mostra a distribuição dos dados da Figura 3.2(a) em perspectiva tridimensional.

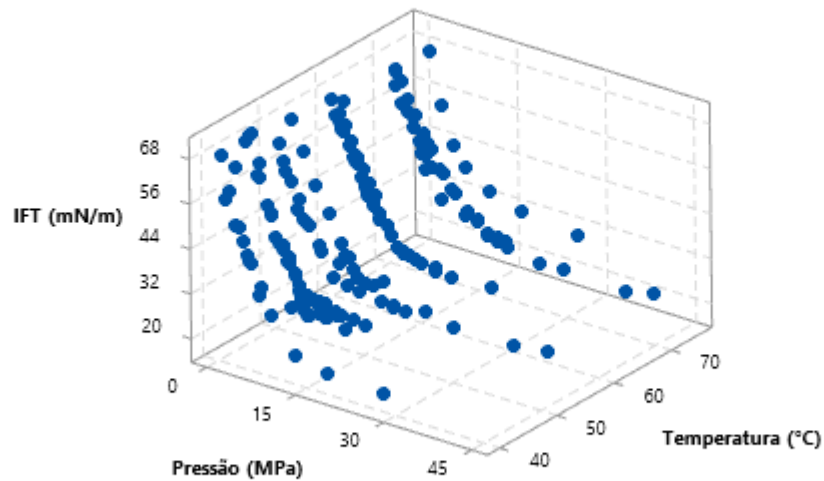


Figura 3.3 – Distribuição tridimensional dos dados experimentais de tensão interfacial CO₂-H₂O coletados da literatura

3.5.1.1 Abordagens Empíricas

As equações empíricas foram obtidas conforme a Tabela 3.5 e a Figura 3.1. As expressões obtidas, bem como os seus respectivos desvios percentuais absolutos médios (AAPD – *Absolute Average Percentage Deviation*) e o número de dados experimentais usados para a obtenção de cada correlação estão apresentadas na Tabela 3.8. A Tabela 3.9 descreve o significado das variáveis X_1 a X_5 da Tabela 3.8, enquanto a Tabela 3.10 apresenta os respectivos parâmetros das correlações empíricas de cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O.

Tabela 3.8 – Expressões empíricas obtidas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O

Correlação (n)	N _p	Expressão	AAPD (%)
1	177	$IFT = a_1/X_1 + b_1 \exp(c_1/X_2) + d_1 \ln(X_2)$	5,16
2	177	$IFT = a_2/X_3 + b_2 \exp(c_2/X_2) + d_2 \ln(X_2)$	5,15
3	177	$IFT = a_3(T + 273,15)^{b_3 P^{c_3}} + d_3(T + 273,15)$	5,74
4	29	$IFT = a_4 X_5^{(b_4 X_4^{c_4})} + d_4 X_5$	2,90

N_p = número de pontos experimentais

Tabela 3.9 – Significado das variáveis X_1 a X_5

X_1	ρ_{H_2O}	X_4	$\rho_{liq}^{exp.}$
X_2	ρ_{CO_2}	X_5	$\rho_{gás}^{exp.}$
X_3	$\rho_{H_2O+CO_2}$		

Tabela 3.10 – Parâmetros das correlações empíricas obtidas para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O

Correlação (n)	a _n	b _n	c _n	d _n
1	65736	-35,607	-85,015	-0,971
2	65723	-35,103	-85,118	-0,929
3	39,113	-0,0117	1,457	0,0831
4	116,390	-4,338×10 ⁻⁹	-3,449	-4,8865×10 ⁻³

Os resultados observados na Tabela 3.8 mostram que foram aceitáveis os desvios das equações empíricas propostas. A correlação 4 obteve o menor desvio médio, resultado previamente esperado, visto que esta abordagem requer a utilização de valores experimentais das densidades das fases nas condições de pressão e temperatura de interesse. Além disso, os coeficientes da correlação 4 (a_4 , b_4 , c_4 e d_4) foram determinados utilizando-se apenas 27 dados experimentais de tensão interfacial, o que certamente proporciona uma maior exatidão na etapa de regressão realizada internamente pelo software LAB Fit (SILVA et al., 2004).

Entre as equações preditivas, ou seja, aquelas que não necessitam de qualquer dado experimental, a correlação 2 alcançou o melhor desempenho em termos de desvio, o que ocorreu porque nessa abordagem foi considerada a solubilização do CO₂ na fase líquida, fenômeno que efetivamente ocorre em condições de reservatório (ENICK; KLARA, 1990). Além disso, observa-se que a correlação 1 apresenta um desempenho praticamente similar ao da correlação 2, com respectivos desvios médios de 5,16% e 5,15%. Este resultado indica que negligenciar a solubilidade de CO₂ em H₂O na modelagem empírica proposta leva a um aumento muito reduzido no desvio médio, podendo esta abordagem ser adotada em situações onde não se é possível ou viável realizar o cálculo da solubilidade pelo modelo PRSV+WS (NRTL) (ZHAO, 2017; ZHAO; LVOV, 2016).

Essa baixa diferença entre as correlações 1 e 2 é também corroborada por Chiquet et al. (CHIQUET et al., 2007), que realizaram uma comparação entre os dados experimentais das densidades das fases líquida e vapor e das densidades da água pura e do CO₂ puro nas mesmas condições de pressão e temperatura. Os seus resultados mostram que os valores da densidade da fase gasosa (CO₂ saturado com água) são extremamente próximas à densidade do CO₂ puro, possuindo uma diferença desprezível. Spycher et al. (SPYCHER; PRUESS; ENNIS-KING, 2003) relataram resultados similares. Já para a fase líquida, Chiquet et al. (CHIQUET et al., 2007) demonstram que a diferença entre a densidade da água saturada com CO₂ e a densidade da água pura é de, no máximo, 3%, ressaltando que os máximos desvios ocorrem quando as

densidades das fases se aproximam, situação em que a razão entre a diferença das densidades experimentais das fase líquida e vapor e a diferença das densidades dos componentes puros ($\Delta\rho^{real}/\Delta\rho^{puro}$) apresenta um aumento considerável. Esse efeito é percebido a altas pressões (> 30 MPa) e é pronunciado em menores temperaturas (< 35 °C).

A correlação 3 obteve um desvio médio de 5,74%, também considerado aceitável, dada a incerteza experimental de até 2%. O resultado dessa correlação merece destaque por conta da sua simplicidade, requerendo como dados de entrada apenas a pressão (MPa) e a temperatura (°C), não sendo necessário, portanto, o cálculo das densidades das fases, da solubilidade do CO₂ na fase líquida ou a disponibilidade de dados experimentais de densidade, como nas correlações 1, 2 e 4. A Tabela 3.11 mostra os resultados para validação das correlações 1, 2 e 3 utilizando os dados experimentais de Liu et al. a 72,78°C e a 59,85°C (LIU et al., 2017; LIU; LI; OKUNO, 2016), que não foram usados para a obtenção das equações empíricas. A correlação 4 não pode ser validada pois não foram encontrados trabalhos experimentais adicionais que relatassem as densidades experimentais das fases.

Tabela 3.11 – Desvios obtidos para a validação das equações empíricas propostas

Correlação	AAPD (%)		
	Geral (Tabela 3.8)	Dados de LIU; LI; OKUNO (2016)	Dados de LIU et al. (2017)
1	5,16	2,52	2,14
2	5,15	2,23	2,41
3	5,74	2,43	2,85
4	2,90	–	–

A Figura 3.4 mostra curvas da tensão interfacial CO₂-H₂O em função da pressão com o objetivo de mostrar graficamente a validação das correlações 1, 2 e 3, cujos desvios estão representados na Tabela 3.11. Como observado na Tabela 3.11 na Figura 3.4, as correlações 1, 2 e 3 apresentaram resultados de validação bastante aceitáveis, com desvios ainda menores do que os desvios médios obtidos na Tabela 3.11, em relação aos dados experimentais utilizados na construção das equações. Ressalta-se ainda o desejável caráter preditivo dessas correlações, cuja importância se dá por conta da limitada disponibilidade de dados experimentais de tensão interfacial CO₂-H₂O e das densidades das fases líquida e gasosa.

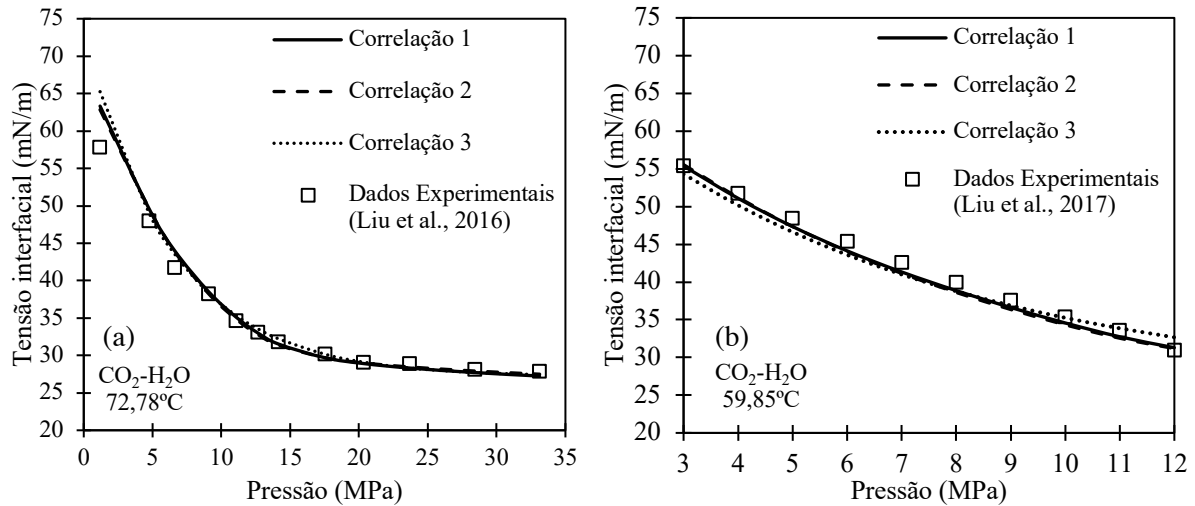


Figura 3.4 – Curvas da tensão interfacial em função da pressão para sistemas $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $72,78^\circ\text{C}$ (a) e $59,85^\circ\text{C}$ (b) – Equações empíricas

3.5.1.2 Abordagens Semiempíricas

Como descrito anteriormente no tópico 3.3.2, além das equações empíricas, foram obtidas também equações semiempíricas para o cálculo da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, partindo-se do modelo Parachor para o cálculo da tensão interfacial de sistemas multicomponentes, inicialmente proposto por Weinaug e Katz (WEINAUG; KATZ, 1943) e apresentado na Equação (3.10). As 12 diferentes abordagens adotadas resultaram nas Equações (3.11), (3.12), (3.13) e (3.14), conforme as definições apresentadas na Tabela 3.6. A Tabela 3.12 mostra os resultados obtidos para as abordagens semiempíricas em termos dos respectivos valores dos parâmetros $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO_2} , p_{mist} , n e desvios médios percentuais (AAPD).

Tabela 3.12 – Resultados obtidos para as abordagens semiempíricas para o cálculo da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

	Abordagem											
	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	6.3	7.1	7.2	7.3	8.1	8.2	8.3
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	85,51	79,09	98,71	98,32	93,51	120,68	–	–	–	–	–	–
p_{CO_2}	66,64	63,33	61,58	82	82	82	–	–	–	–	–	–
p_{mist}	–	–	–	–	–	–	149,14	126,56	409,43	82	82	82
n	2,53	2,64	2,27	2,32	2,37	2,03	1,86	1,20	1,23	2,65	2,61	2,71
AAPD (%)	12,37	13,12	6,42	12,41	13,13	6,52	12,55	13,17	6,97	13,62	13,92	19,37

Os resultados mostram que as abordagens que usam dados experimentais das densidades das fases proporcionam menores desvios médios em comparação com os dados experimentais de tensão interfacial, o que está de acordo com os resultados para as equações empíricas

mostrados no tópico acima. A exceção para essa tendência é observada na abordagem 8.3, que considera apenas o Parachor do CO₂, extrapolando-o para toda a mistura, e realiza a regressão apenas do expoente n , obtendo um desvio absoluto percentual médio de 19,37%. Este resultado provavelmente ocorreu por conta da elevada simplicidade da abordagem adotada, com o ajuste de apenas um parâmetro.

Quanto às abordagens preditivas, ou seja, aquelas que não necessitam de valores experimentais nas condições de pressão e temperatura de interesse, é observado que as abordagens que negligenciam a solubilidade de CO₂ na fase líquida (Abordagens 5.1, 6.1, 7.1 e 8.1) apresentam menores desvios médios do que aquelas que consideram essa propriedade (Abordagens 5.2, 6.2, 7.2 e 8.2). Este resultado contraria aqueles obtidos pelas equações empíricas apresentados na seção 3.5.1.1 Abordagens Empíricas, onde foi observado que a correlação que considera a solubilização de CO₂ obteve o melhor desempenho. A provável justificativa para esta contradição é que a proposição de uma abordagem semiempírica – que já traz consigo uma carga teórica proveniente do modelo Parachor – considerando o modelo de cálculo da solubilidade de CO₂ (PRSV+WS+NRTL) inevitavelmente se comporta como uma adicional fonte de desvios. Isso explica o discreto aumento observado nos desvios médios percentuais do cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O. Esse efeito também acontece na modelagem empírica, porém, por conta do caráter puramente empírico das correlações, não é suficiente para provocar um aumento do desvio médio em comparação à correlação 1, que desconsidera o cálculo da solubilidade de CO₂ na fase líquida.

Ainda quanto às abordagens semiempíricas preditivas, observa-se na Tabela 3.12 que a abordagem 5.1 propicia o menor desvio percentual absoluto médio (12,37%). Este melhor desempenho geral justifica-se por que, das abordagens X (lado esquerdo da Tabela 3.6), a abordagem 5.1 é aquela que possui maior coerência com a formulação da equação Parachor para sistemas multicomponentes, visto que considera a variação dos parâmetros Parachor de CO₂ e H₂O (p_{CO_2} e p_{H_2O}) à medida que varia o expoente n da equação, dada a forte interdependência entre esses valores (BROSETA; MELEÁN; MIQUEU, 2005). As abordagens para as quais $X = 6$, por exemplo, não realizam o devido ajuste do parâmetro Parachor do CO₂ à medida que é ajustado o expoente n , resultando em maiores desvios médios das abordagens 6.1, 6.2 e 6.3 em comparação com as abordagens 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente.

A Tabela 3.13 mostra os resultados em termos de desvio percentual em relação aos dados na validação das abordagens semiempíricas preditivas e as respectivas comparações com os desvios apresentados na Tabela 3.12, que se referem aos dados experimentais usados para a

construção das equações. As abordagens não preditivas, ou seja, aquelas que requerem dados experimentais das densidades das fases (5.3, 6.3, 7.3 e 8.3), não puderam ser validadas por conta da indisponibilidade de dados experimentais de densidades adicionais. Para a validação, foram usados os mesmos dados experimentais (LIU et al., 2017; LIU; LI; OKUNO, 2016) da seção 3.5.1.1 Abordagens Empíricas relacionada às equações empíricas.

Tabela 3.13 – Desvios obtidos para a validação das equações semiempíricas propostas

	Abordagem											
	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	6.3	7.1	7.2	7.3	8.1	8.2	8.3
AAPD (%) – Geral (Tabela 3.12)	12,37	13,12	6,42	12,41	13,13	6,52	12,55	13,17	6,97	13,62	13,92	19,37
AAPD (%) ¹	8,30	8,44	–	8,30	8,52	–	8,51	8,52	–	13,37	11,96	–
AAPD (%) ²	8,02	8,58	–	8,12	8,70	–	8,27	8,78	–	5,79	7,40	–

¹ Validação com dados experimentais de Liu et al. (LIU; LI; OKUNO, 2016);

² Validação com dados experimentais de Liu et al. (LIU et al., 2017).

A Figura 3.5 mostra as curvas da tensão interfacial em função da pressão usando os dados experimentais de Liu et al. (LIU; LI; OKUNO, 2016) (a) e Liu et al. (LIU et al., 2017) (b), não utilizados para a obtenção das correlações. Conforme a Tabela 3.13, verifica-se na Figura 3.5 (a) a validação das Abordagens 5.1 e 5.2 a 72,78°C, com respectivos desvios percentuais de 8,30 e 8,44%. Já na Figura 3.5 (b), mostra-se a validação das abordagens 8.1 e 8.2 a 59,85°C, cujos respectivos desvios percentuais são 5,79 e 7,40%.

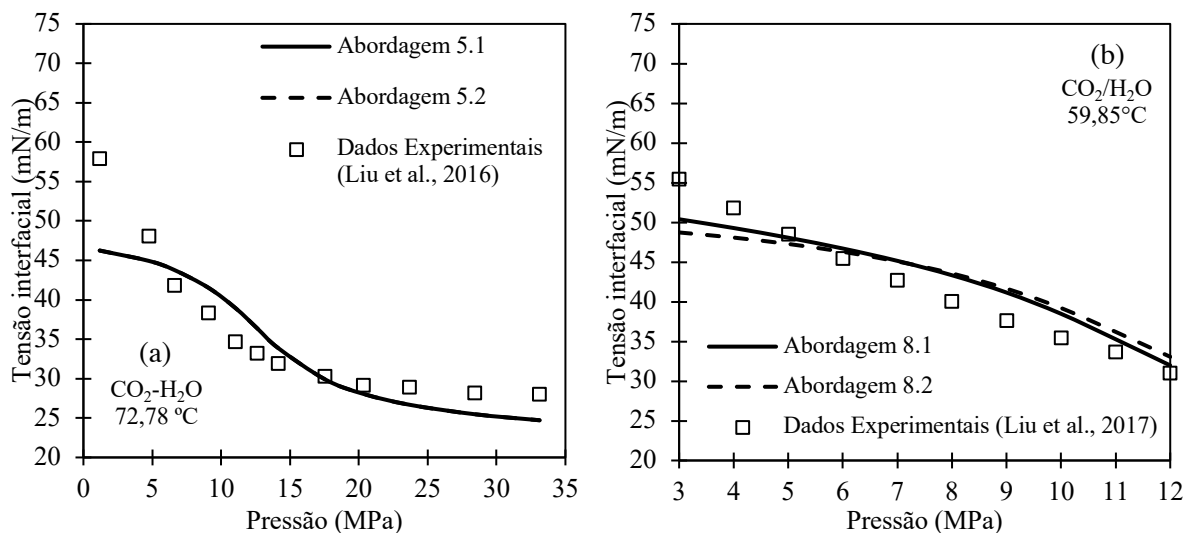


Figura 3.5 – Curvas da tensão interfacial em função da pressão para sistemas CO₂-H₂O a 72,78°C (a) e 59,85°C (b) – Equações semiempíricas

Comparando-se os resultados das modelagens empíricas e semiempíricas da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, como mostrado na Tabela 3.14, verifica-se que as abordagens empíricas mostraram um desempenho consideravelmente melhor do que as abordagens semiempíricas adotadas – mesmo estas dispendo de uma base fenomenológica procedente do modelo Parachor – tanto para os 177 dados experimentais usados na construção das equações, quanto para os dados de Liu et al. (LIU et al., 2017; LIU; LI; OKUNO, 2016) usados para a validação das equações obtidas. Além disso, comparando-se as Figuras Figura 3.4 e Figura 3.5, percebe-se que as equações empíricas também se mostraram mais adequadas em predizer o comportamento dos dados experimentais de tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ em função da pressão. Assim, recomenda-se o uso das correlações 1, 2 ou 3 (Tabelas Tabela 3.8, Tabela 3.9 e Tabela 3.10) para fins de cálculo preditivo da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nas condições estabelecidas de pressão e temperatura.

O melhor desempenho dos modelos empíricos deve-se ao fato da equação de Parachor para o cálculo da tensão interfacial de sistemas multicomponentes – equação base da modelagem semiempírica – ter sido originalmente formulada considerando-se um sistema de hidrocarbonetos, portanto, não envolvendo fases aquosas (WEINAUG; KATZ, 1943). Dessa forma, modelos empíricos construídos a partir da regressão aos dados experimentais coletados da literatura possuem maior acurácia na descrição da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, mesmo estas abordagens carecendo de bases fenomenológicas, dado o caráter simplificado do sistema estudado.

A partir da Figura 3.4, observa-se que uma evidente tendência de queda da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ com o aumento da pressão, o que ocorre por conta da maior solubilização do CO_2 na água, que está relacionada às menores diferenças de densidade entre as fases provocadas pela alta compressibilidade do CO_2 à medida que se aumenta a pressão. Uma região de estabilização é observada quando a fase do CO_2 muda do estado gasoso para o líquido ou supercrítico (KVAMME et al., 2007; LIU et al., 2017). Para menores temperaturas, o efeito da pressão sob a tensão interfacial é mais pronunciado, prolongando a pressão de estabilização, como pode-se observar comparando-se as Figura 3.4(a) – $72,78^\circ\text{C}$ – e Figura 3.4(b) – $59,85^\circ\text{C}$. A Figura 3.4(a) demonstra que a modelagem empírica proposta é capaz de descrever o comportamento e as diferentes fases da curva da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ em função da pressão. Em contrapartida, a Figura 3.5 mostra que a modelagem da IFT $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ por abordagens semiempíricas não apresenta uma boa capacidade de representação dos dados experimentais, resultando em uma acurácia inaceitável. Por isso, é preferível o uso das

abordagens empíricas. O efeito da temperatura e da pressão sobre a tensão interfacial CO₂-fase aquosa é discutido com mais detalhes no tópico 3.5.2 Sistemas CO₂-salmoura.

A Tabela 3.14 ainda permite uma comparação envolvendo o modelo Parachor (WEINAUG; KATZ, 1943) e a equação proposta por Hebach et al. (HEBACH et al., 2002) para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O para os mesmos 177 dados experimentais usados na construção das equações. Observa-se um melhor desempenho das equações propostas, em especial das equações recomendadas para esse tipo de cálculo, que são as correlações 1, 2 e 3.

Tabela 3.14 – Comparação entre as abordagens preditivas empíricas e semiempíricas

Correlação	AAPD (%)		
	Dados de correlação (Tabela 3.8 e Tabela 3.12)	Dados de validação ¹	Dados de validação ²
1	5,16	2,52	2,14
2	5,15	2,23	2,41
3	5,74	2,43	2,85
5.1	12,37	8,30	8,02
5.2	13,12	8,44	8,58
6.1	12,41	8,30	8,12
6.2	13,13	8,52	8,70
7.1	12,55	8,51	8,27
7.2	13,17	8,52	8,78
8.1	13,62	13,37	5,79
8.2	13,92	11,96	7,40
Parachor (WEINAUG; KATZ, 1943)	94,09	–	–
HEBACH et al. (2002)	52,45	–	–

¹ Liu et al. (LIU; LI; OKUNO, 2016); ² Liu et al. (LIU et al., 2017)

Outros modelos empíricos ou semiempíricos são propostos na literatura para o cálculo da tensão interfacial CO₂-H₂O (BENNION; BACHU, 2008; FIROOZABADI; RAMEY, 1988; GEORGIADIS et al., 2010; KASHEFI, 2012; MASSOUDI; KING, 1974; SUTTON, 2009), porém, nenhum deles apresenta formulação voltada para as condições de pressão e temperatura dos reservatórios do pré-sal. Pereira et al. (PEREIRA et al., 2016) propuseram uma modelagem baseada na teoria do gradiente de densidade junto com a equação de estado CPA, obtendo um desvio absoluto médio percentual de 4,5% para intervalos de 1,78 a 69 MPa e 25 a 100°C. Esta abordagem, no entanto, possui aplicabilidade limitada para fins de simulação numérica de reservatórios, dada a sua elevada complexidade.

3.5.2 Sistemas CO₂-salmoura

Para os sistemas CO₂-salmoura, considerando-se os sais CaCl₂, NaCl e ambos simultaneamente, foram aplicadas abordagens semiempíricas conforme as definições apresentadas na Tabela 3.7. Para a construção e avaliação das equações propostas, foram coletados 955 dados experimentais da literatura nos intervalos de 2 a 45 MPa, 40 a 75,15°C e salinidade de 0 a 356872 ppm, condições compatíveis com os reservatórios do pré-sal brasileiro. Quanto às condições de salinidade, optou-se por utilizar uma faixa abrangente para a obtenção das equações e, posteriormente, avaliar o desempenho das equações geradas para as condições de baixa salinidade, compatíveis com a salinidade da salmoura utilizadas nos processos de injeção de água de baixa salinidade alternada à injeção de CO₂ (CO₂LSWAG – *Low Salinity Water Alternating CO₂*).

Dos 955 dados experimentais de tensão interfacial CO₂-salmoura obtidos da literatura, 65 consideram o CaCl₂ como o único sal presente na fase líquida (Aggelopoulos et al. e Li et al.), 725 consideram apenas o NaCl (Chalbaud et al., Liu et al. e Pereira et al.), 32 consideram a presença de ambos na fase aquosa (Aggelopoulos et al.) e 133 se referem à ausência de sais, ou seja, correspondem ao sistema CO₂-H₂O (Liu et al.). A maior incerteza experimental dos dados empregados foi de 1,84% (AGGELOPOULOS et al., 2010; AGGELOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011; CHALBAUD et al., 2009; LI et al., 2012b; LIU et al., 2015, 2017; PEREIRA et al., 2017). 20% dos dados coletados, i.e., 191 dados, foram aleatoriamente escolhidos para a realização da validação das abordagens propostas.

Para os sistemas referidos nas condições de pressão, temperatura e salinidade de interesse, não foram encontrados dados experimentais de tensão interfacial cujos autores também relatassem os valores experimentais das densidades das fases líquida e gasosa. Logo, não foi possível estabelecer equações considerando as densidades experimentais das fases, como realizado para os sistemas CO₂-H₂O.

A Figura 3.6 mostra a disposição dos dados experimentais CO₂-salmoura no plano pressão-temperatura. Como é possível observar, houve uma distribuição razoável tanto em relação à temperatura quanto em relação à pressão. No entanto, observa-se uma maior concentração dos dados para pressões de até 12 MPa. A Figura 3.7 mostra uma perspectiva tridimensional da disposição dos dados, considerando a salinidade, S (ppm), a pressão, P (MPa) e a temperatura, T (°C). Essa figura permite observar que também foi obtida uma distribuição homogênea quanto à concentração salina.

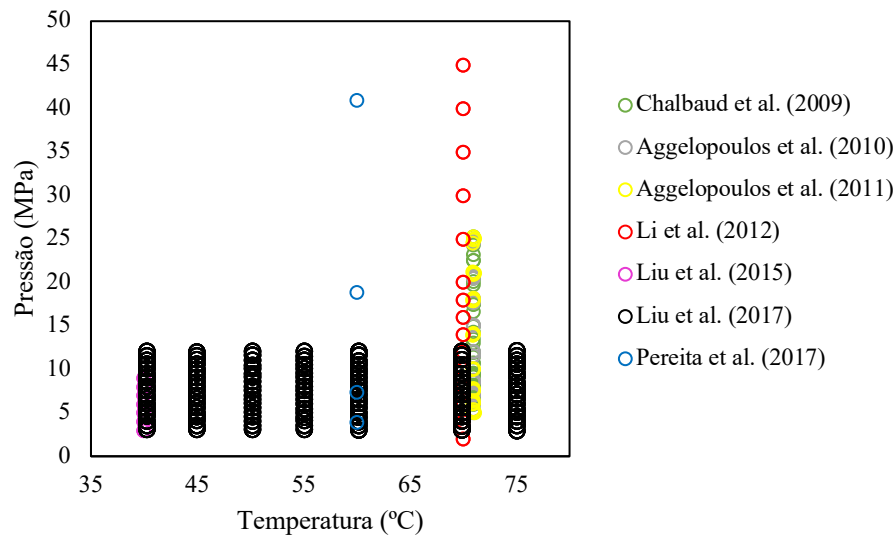


Figura 3.6 – Distribuição dos dados experimentais de tensão interfacial CO_2 -salmoura no plano pressão-temperatura

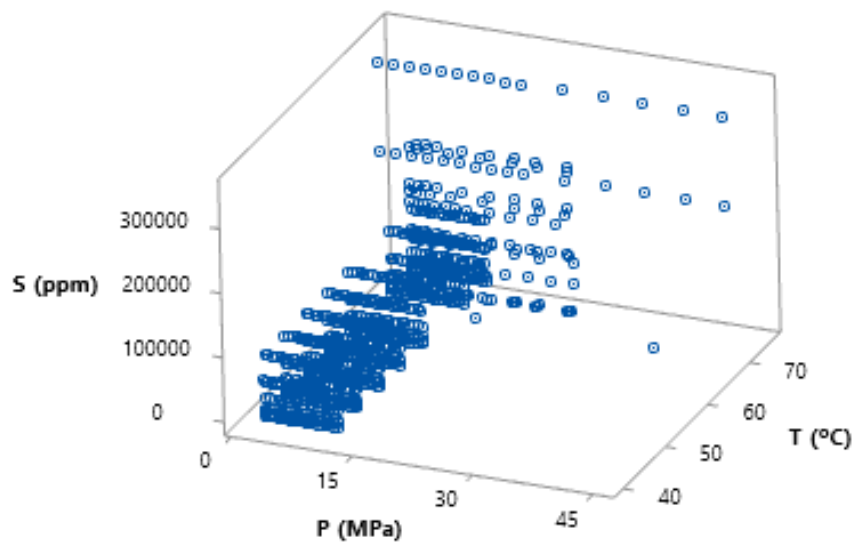


Figura 3.7 – Distribuição dos dados experimentais de tensão interfacial CO_2 -salmoura em perspectiva tridimensional

Como descrito na seção 3.4, as abordagens semiempíricas para o cálculo da tensão interfacial CO_2 -salmoura foram desenvolvidas adotando-se como base a Equação (3.16), proposta por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006). Além dos parâmetros empíricos obtidos pelo ajuste aos dados experimentais, considera-se para o cálculo da tensão interfacial: a sua dependência em relação às densidades a partir do modelo Parachor, a sua dependência linear em relação à molalidade do sal e o platô da tensão interfacial para condições de baixas diferenças de densidade entre as fases, ambos observados

experimentalmente, e a temperatura reduzida do CO₂, apresentando, portanto, razoável embasamento físico.

A Tabela 3.15 mostra os resultados gerais em termos dos respectivos parâmetros e desvios absolutos médios percentuais para as 6 diferentes abordagens semiempíricas consideradas. Estas variam quanto ao número de parâmetros estimados e quanto à composição da fase líquida, conforme definido em detalhes na Tabela 3.7, para os dados de correlação e de validação. Cabe enfatizar que as 6 abordagens para a modelagem semiempírica são inéditas na literatura.

Tabela 3.15 – Resultados para os respectivos parâmetros e desvios médios das 6 abordagens semiempíricas adotadas para a modelagem da tensão interfacial CO₂-salmoura

	Abordagem					
	9.1	9.2	9.3	10.1	10.2	10.3
λ	1,7956	2,0818	3,5374	0,1059	0,1204	2,1832
η	5,1849	5,0272	5,6541	4,8353	4,5673	6,1335
β	0,5661	0,6568	0,2958	0,2032	0,2125	0,2598
$\sigma_{plateau}$	26*	26*	26*	30,5777	30,3616	30,1668
p_{CO_2}	82*	82*	82*	85,3877	88,1677	76,8295
AAPD – Correlação (%)	8,32	8,37	4,87	4,14	4,51	2,76
AAPD – Validação (%)	48,22	60,92	18,35	4,30	4,45	3,04

* Valores propostos por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006)

Os resultados da Tabela 3.15 mostram melhores desempenhos gerais para as abordagens 10.1, 10.2 e 10.3, ou seja, aquelas que consistem no ajuste de 5 parâmetros (λ , η , β , $\sigma_{plateau}$ e p_{CO_2}), o que era esperado, visto que, quanto maior o número de parâmetros estimados, maior a acurácia para uma mesma equação. As Figuras Figura 3.8 e Figura 3.9 mostram curvas da tensão interfacial CO₂-salmoura calculadas em função dos respectivos dados experimentais para os dados de correlação e validação para as abordagens 9.1, 9.2 e 9.3 (Figura 3.8) e para as abordagens 10.1, 10.2 e 10.3 (Figura 3.9).

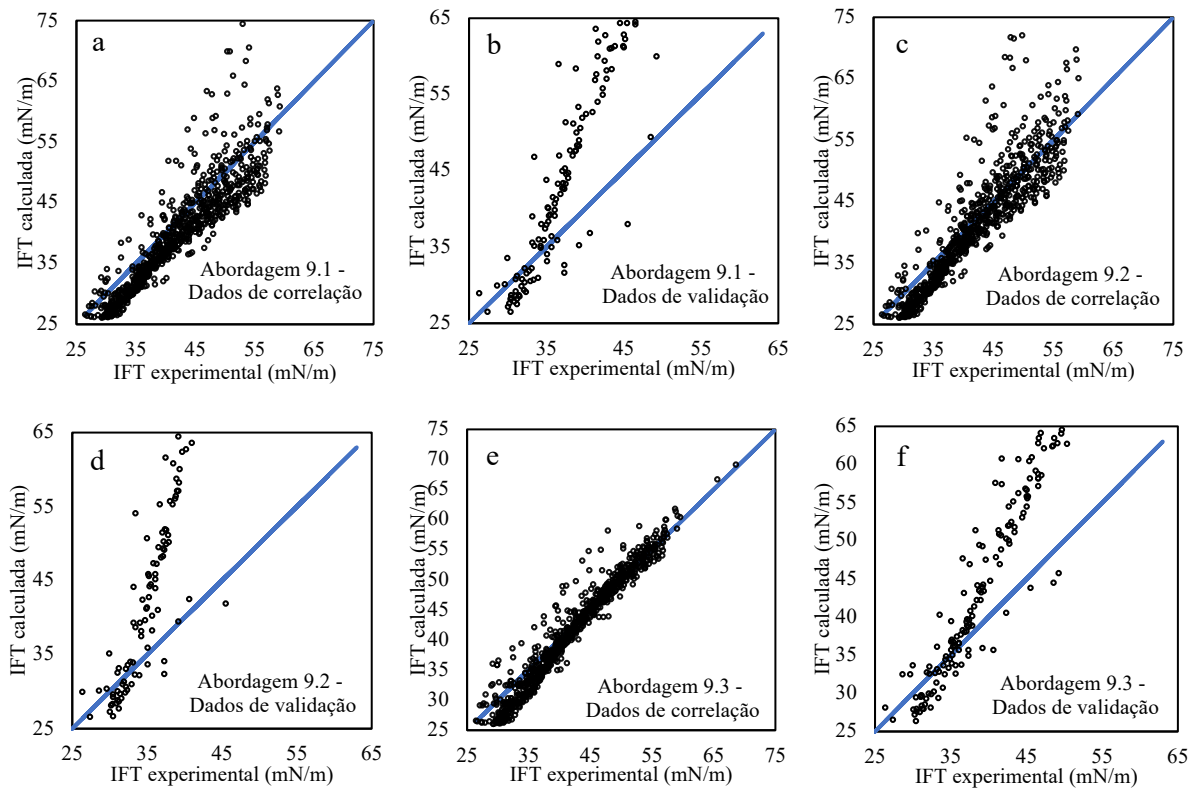


Figura 3.8 – Tensão interfacial calculada (mN/m) (○) em função da tensão interfacial experimental (mN/m) (—) para as abordagens 9.1, 9.2 e 9.3

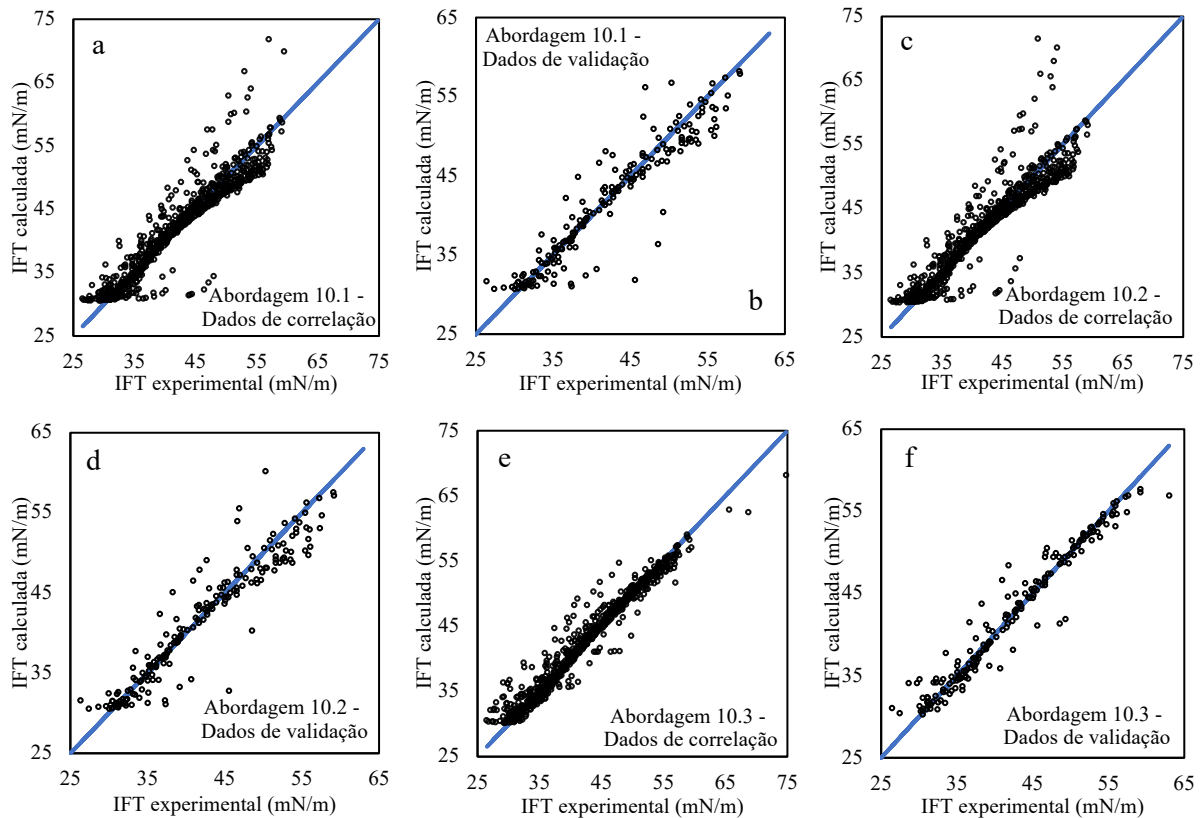


Figura 3.9 – Tensão interfacial calculada (mN/m) em função da tensão interfacial experimental (mN/m) para as abordagens 10.1, 10.2 e 10.3

Comparando-se as Figuras Figura 3.8 e Figura 3.9, observa-se que os resultados gráficos apresentados estão de acordo com os resultados da Tabela 3.15, ou seja, as abordagens 10.1, 10.2 e 10.3 são as de melhor desempenho na modelagem da IFT CO_2 -salmoura tanto para os dados de correlação quanto para os de validação. Devido ao seu melhor desempenho geral observado na Tabela 3.15 e nas Figuras Figura 3.8 e Figura 3.9, tanto para os dados de correlação quanto para os de validação, as abordagens 10.1, 10.2 e 10.3 foram adotadas para uma análise mais minuciosa dos resultados.

Comparando-se as equações de melhor desempenho geral, i.e., 10.1, 10.2 e 10.3, verifica-se que a abordagem 10.3, que considera a solubilidade de CO_2 , na ausência de sais, para o cálculo da densidade da fase líquida, obteve menores desvios médios para ambos os grupos de dados avaliados, sendo 2,76 e 3,04% para os dados de correlação e validação, respectivamente. Este resultado merece o devido destaque pois normalmente acredita-se que é necessária a consideração dos sais na fase líquida para uma boa modelagem da IFT CO_2 -salmoura. A melhor acurácia obtida pela consideração da solubilização de CO_2 está de acordo com as observações experimentais de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006), que

ressaltaram a importância da consideração do CO₂ dissolvido na obtenção da densidade de salmoura de NaCl. Ressalva similar foi feita por Aggelopoulos et al. (AGGELOPOULOS et al., 2010) para salmouras de CaCl₂. Este resultado ainda mostra que a consideração da concentração dos sais para o cálculo da densidade da fase líquida provoca maiores desvios na modelagem da tensão interfacial, como observado para as abordagens 10.1 e 10.2. Isso ocorre porque a consideração da concentração salina amplifica as incertezas associadas ao cálculo da densidade da fase líquida em comparação com a consideração apenas da solubilização de CO₂, resultando em uma modelagem da IFT com menor acurácia. Além disso, a própria equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) já considera a molalidade do sal de forma explícita, o que se mostrou suficiente para a modelagem da tensão superficial CO₂-salmoura, de acordo com os resultados gerais obtidos.

Com o objetivo de realizar uma investigação mais detalhada dos resultados, foi feita a diferenciação dos desvios absolutos percentuais médios quanto à composição dos sais na fase líquida, faixa de baixa salinidade e faixas de alta e baixa pressão, como mostrado na Tabela 3.16. A partir da distribuição dos dados experimentais utilizados quanto à concentração salina e observando os valores comumente usados para processos de injeção de água de baixa salinidade em reservatórios carbonáticos na literatura (AL-SHALABI; SEPEHRNOORI, 2016; DERKANI et al., 2018; KATENDE; SAGALA, 2019), foi considerado o intervalo de 0 a 7592 ppm como sendo baixa salinidade. Em relação à composição do sal, pode-se observar que há uma melhor acurácia para os sistemas cujo sal é apenas NaCl, seguido pelos sistemas formados por CaCl₂ e NaCl simultaneamente e por aqueles formados por apenas CaCl₂.

Tabela 3.16 – Desvios das abordagens semiempíricas distinguindo-se quanto aos sais, salinidade e pressão

Recorte adotado	Abordagem					
	Correlação			Validação		
	14.1	14.2	14.3	14.1	14.2	14.3
CaCl ₂	14,70	18,57	6,71	16,06	16,45	7,84
NaCl	3,17	3,29	2,48	3,24	3,38	2,64
CaCl ₂ -NaCl	9,26	8,79	4,25	6,78	6,53	4,93
Baixa salinidade ^a	3,88	4,04	2,75	3,80	3,94	2,87
Alta pressão ^b	4,72	4,77	4,15	5,37	4,76	4,84
Baixa pressão ^c	3,90	4,40	2,17	3,80	4,30	2,20

^a 0 a 7592 ppm; ^b 10 a 45 MPa; ^c 2 a 9,98 MPa

A explicação para esta diferença no desempenho das equações semiempíricas em função da natureza dos sais presentes na fase líquida certamente reside nas considerações adotadas para

a concepção da forma funcional da equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006), que foi mantida para todas as abordagens semiempíricas deste trabalho, alterando-se o valor dos parâmetros empíricos, da forma de cálculo das densidades das fases e dos parâmetros Parachor do CO_2 (p_{CO_2}) e σ_{plateau} . Como a equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) foi desenvolvida considerando-se NaCl como único sal na fase líquida, compreende-se que as modificações propostas na mesma tendem a apresentar melhores desempenhos para sistemas envolvendo NaCl, como efetivamente ocorreu.

Uma plausível justificativa para a menor acurácia dos modelos semiempíricos para salmouras contendo CaCl_2 como único eletrólito está relacionada à não utilização de um termo que considere a especificidade iônica na expressão proposta por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006), sendo os coeficientes originais insuficientes para computar a tensão interfacial na ausência de NaCl ou em concentrações elevadas de CaCl_2 . Segundo Aggelopoulos et al. (AGGELOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011), a variação da tensão interfacial CO_2 -salmoura devido à concentração de CaCl_2 e NaCl apresenta comportamento linear com diferentes inclinações a depender do sal, de modo que, para misturas de CaCl_2 e NaCl, a variação total da tensão interfacial é o somatório dos incrementos causados por cada sal individualmente. Adicionalmente, os resultados de Li et al. (LI et al., 2012b) demonstraram que, para salmouras contendo cloretos de Na, K, Mg ou Ca, a tensão interfacial entre a salmoura e o CO_2 varia linearmente com a molalidade do cátion em solução. Assim, a formulação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) certamente seria suficiente para melhor descrever a tensão interfacial na ausência de NaCl se fosse adicionado um termo para a consideração da variação linear da tensão interfacial devido à concentração de CaCl_2 (ou de mais sais através de um somatório) através da concentração dos cátions em molalidade (mol/kg) ou ppm.

Apesar dos menores desvios para os sistemas cujo sal é apenas NaCl, é possível aferir que as abordagens 10.3 oferecem desvios médios bastante aceitáveis para os dados de correlação e validação dos sistemas compostos por CaCl_2 -NaCl – 4,25 e 4,93%, respectivamente – e CaCl_2 – 6,71 e 7,84, respectivamente. Ainda através da Tabela 3.16, percebe-se que as modificações realizadas na equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) capacitam o seu uso para o cálculo da tensão interfacial CO_2 -salmoura contendo CaCl_2 -NaCl e CaCl_2 e não apenas NaCl, como originalmente indicado pelos autores.

Para as diferentes composições de sais estudadas, observou-se que a abordagem 10.3 obteve os melhores desempenhos, corroborando com os resultados gerais mostrados na Tabela

3.15. Sendo assim, propõe-se o uso da equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) na sua forma funcional, porém, empregando os parâmetros e os cálculos das densidades como sugerido pela abordagem 10.3 – considerando a solubilização de CO_2 e negligenciando os sais para o cálculo da densidade da fase líquida – para fins de cálculo preditivo da tensão interfacial CO_2 -salmoura quando a fase líquida contém apenas NaCl , CaCl_2 - NaCl e apenas CaCl_2 nas condições de pressão, temperatura e salinidade estabelecidas.

A Figura 3.10 mostra a curva da tensão interfacial em função da pressão para as três abordagens avaliadas e para os três conjuntos de sistemas discutidos, onde pode-se constatar a qualidade da modelagem realizada pelas abordagens propostas, que conseguem prever o comportamento experimental com satisfatória precisão e exatidão, descrevendo, inclusive, a região de estabilidade (ou platô) da curva da tensão interfacial em função da pressão, fenômeno que será discutido no tópico a seguir.

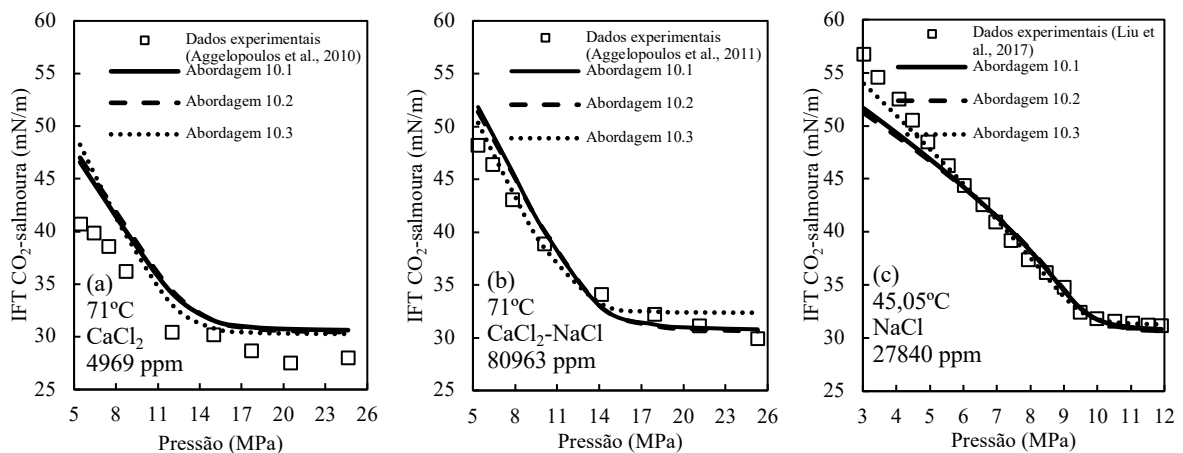


Figura 3.10 – Curvas da tensão interfacial CO_2 -salmoura (mN/m) em função da pressão (MPa) para sistemas contendo CaCl_2 (a), CaCl_2 - NaCl (b) e NaCl (c)

Considerando os sistemas com baixa salinidade (0 a 7592 ppm), as abordagens propostas também apresentaram baixos desvios, com destaque para a abordagem 10.3, que apresentou um AAPD de 2,75 e 2,87% para os dados de correlação e validação, respectivamente. Esse resultado possui grande relevância pois a faixa de salinidade considerada está compatível com a salinidade da salmoura usada nos processos de injeção alternada de CO_2 e água de baixa salinidade, como discutido por Nasralla et al. (NASRALLA et al., 2018). Dessa forma, indica-se o uso da abordagem 10.3 para fins de modelagem da tensão interfacial CO_2 -salmoura em condições de baixa salinidade para os sistemas contendo CaCl_2 , CaCl_2 - NaCl e NaCl .

De forma análoga, os resultados obtidos considerando-se as regiões de baixa e alta pressão indicam um bom desempenho das três abordagens, destacando-se novamente a

abordagem 10.3. A Tabela 3.16 mostra que a acurácia foi um pouco maior para o intervalo de baixa pressão, o que ocorreu por conta do maior número de dados experimentais disponíveis para essa região, que foi de 669 contra 286 dados para a região de alta pressão. A aceitável acurácia para a região de alta pressão possui importância especial quando se pretende modelar a tensão interfacial CO₂-salmoura em condições de reservatório, visto que a pressão interna dos reservatórios do pré-sal pode chegar a aproximadamente 55 MPa (PIZARRO; BRANCO, 2012).

Como observado na Figura 3.10 através dos pontos experimentais (AGGELOPOULOS et al., 2010; AGGELOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011; LIU et al., 2017) e das curvas de modelagem, a tensão interfacial CO₂-salmoura apresenta comportamento decrescente com a pressão. Isto ocorre porque, à medida que a pressão aumenta, há inicialmente um alto crescimento da solubilidade do CO₂ na fase aquosa, juntamente com a diminuição da diferença de densidade entre as fases, dada a elevada compressibilidade do CO₂ gasoso, o que não ocorre para a fase aquosa, provocando um decrescimento praticamente linear da tensão interfacial para pressões menores do que a pressão crítica do CO₂ ($P_c = 7,38$ MPa). Quando a pressão crítica do CO₂ (7,38 MPa) é alcançada, verificam-se dois comportamentos distintos. Para CO₂ líquido ($P > P_c$, $T < T_c$), a curva apresenta uma alta tendência de estabilização, o que é resultado da baixa diferença de densidade entre as fases e da baixa solubilidade do CO₂ na fase aquosa. Quando o CO₂ se encontra em condições supercríticas, ou seja, pressões maiores do que 7,38 MPa e temperaturas maiores do que 31,1°C, caso observado na Figura 3.10, a curva apresenta um comportamento intermediário, com inicial decrescimento e posterior estabilização (platô) (BACHU; BRANT BENNION, 2009; LIU et al., 2017; LIU; LI; OKUNO, 2016). Isto ocorre para os três sistemas analisados, como visto na Figura 3.10(a), (b) e (c).

Como relatado por Mutailipu et al. (MUTAILIPU et al., 2019), a pressão correspondente à estabilização da curva da tensão interfacial CO₂-salmoura possui dependência desprezível com a concentração ou do tipo dos sais na fase aquosa, sendo altamente dependente das condições de temperatura, de forma que, quanto maior a temperatura, maior a pressão de inflexão da curva (pressão de início da estabilização), o que também pode ser visto na Figura 3.10, onde também é possível observar que a modelagem proposta é capaz de prever a região de ocorrência do platô.

Para condições de pressão e salinidade constantes, o aumento da temperatura provoca a diminuição da solubilidade do CO₂ na fase aquosa, fenômeno que está relacionado a um aumento suave na diferença de densidade entre as fases provocado pela elevação da energia cinética das moléculas gasosas, gerando o aumento da tensão interfacial CO₂-salmoura (LIU;

LI; OKUNO, 2016; YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2005b). A influência da temperatura sobre a tensão interfacial CO₂-salmoura é muito mais branda do que a influência da pressão, sendo praticamente imperceptível em certas situações, como para temperaturas acima de 71°C para pressões maiores do que a pressão de inflexão, onde o platô passa a ser observado, especialmente em condições de baixa salinidade, considerando-se salmouras de CaCl₂, NaCl e ambos simultaneamente (AGGELOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011).

Já a concentração de sais inorgânicos, para as mesmas condições de pressão e temperatura, possui efeito direto na tensão interfacial CO₂-salmoura, ou seja, quando maior a concentração salina, maior a tensão interfacial. Isto acontece porque o efeito dominante da adição de sais é a sua hidratação iônica no interior fase líquida (*bulk*), ou seja, os cátions (Ca²⁺ e Na⁺) tendem a interagir com os dipolos das moléculas de água na fase *bulk*, sendo repelidos da interface, onde as moléculas de H₂O possuem maior estabilidade energética através das suas ligações de hidrogênio (AGGELOPOULOS; ROBIN; VIZIKA, 2011). Dessa maneira, é gerada uma superfície de excesso negativa na interface CO₂-fase aquosa, definida como o excesso ou déficit de moléculas de sal por unidade de área na interface em relação à quantidade de moléculas de sal que estariam presentes no interior da fase líquida em uma região contendo o mesmo número de mols de água da interface (ADAMSON; GAST, 1997). Isso provoca o aumento da tensão interfacial, fenômeno que é pronunciado à medida que se aumenta a concentração dos sais. Além disso, a concentração salina influencia inversamente na solubilidade do CO₂ na fase aquosa porque as moléculas de água preferencialmente solvatam os íons dos sais através de interações íon-dipolo (LIU et al., 2011, 2017). Então, quanto maior a concentração de sais, menor a solubilidade de CO₂, o que provoca maiores tensões interfaciais.

Como os ânions abordados neste trabalho são os mesmos (Cl⁻), a magnitude da variação da tensão interfacial CO₂-salmoura devido à salinidade fundamentalmente se altera em função do tipo de cátion. Como ressaltado acima, ambos os cátions (Ca²⁺ e Na⁺) sofrem repulsão da região interfacial, permanecendo hidratados na fase *bulk*. Como discutido por Weissenborn e Pugh (WEISSENBORN; PUGH, 1996) e Lins et al. (LINS et al., 2020), a diferença se dá na magnitude das forças repulsivas e do potencial de hidratação dos cátions. Como o cátion Ca²⁺ possui maior potencial de hidratação e mais fortes repulsões em relação à interface em comparação ao Na⁺, a adição de certa quantidade de CaCl₂ irá provocar um maior aumento na tensão interfacial CO₂-salmoura do que a adição de quantidade equivalente de NaCl. Como rapidamente citado na seção 3.4, experimentalmente é relatado um crescimento linear da tensão interfacial em função da salinidade (AGGELOPOULOS et al., 2010; AGGELOPOULOS;

ROBIN; VIZIKA, 2011; CHALBAUD et al., 2009; CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006).

Existem diversos modelos empíricos (BENNION; BACHU, 2008; KAMARI et al., 2017; LI et al., 2012b, 2014; MADANI et al., 2017; PARTOVI et al., 2017; RASHID; HARIMI; HAMIDPOUR, 2017; TEKLU et al., 2016) e semiempíricos (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006; FIROOZABADI; RAMEY, 1988; LIU et al., 2017; LIU; LI; OKUNO, 2016; SUTTON, 2009) que podem ser empregados para o cálculo da tensão interfacial CO₂-salmoura. Nenhum destes foi desenvolvido especificamente para as condições de interesse deste trabalho. Além dos modelos empíricos e semiempíricos, existem abordagens mais sofisticadas fenomenologicamente, como a teoria do gradiente de densidade (DGT) e a teoria do gradiente linear (LGT), uma versão simplificada da DGT (PEREIRA, 2016; PEREIRA et al., 2017; ZUO; STENBY, 1996). Entretanto, esses modelos possuem excessiva complexidade física e matemática, o que ainda inviabiliza o seu uso para fins de simulação numérica de reservatórios. Além disso, os cálculos da tensão interfacial gás-salmoura utilizando a modelagem LGT mostram que esse modelo não possui aceitável acurácia para elevadas concentrações de CO₂ na fase gasosa (LI et al., 2014).

Com o objetivo de comparar a acurácia geral das duas melhores abordagens propostas neste trabalho com alguns outros modelos da literatura de complexidade semelhante, a Tabela 3.17 mostra os valores do AAPD (%) da abordagem 10.3, da equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) na sua forma original (sem as modificações aqui propostas), e a de Liu et al. (LIU et al., 2017) para os 191 dados de validação. Como se pode observar, a melhor correlação proposta (abordagem 10.3) apresenta uma acurácia média melhor do que as referidas equações encontradas na literatura, com a ressalva de que nenhuma dessas equações foi desenvolvida visando-se as aplicações e condições consideradas neste trabalho.

Tabela 3.17 – Comparação da abordagem 10.3 com outros modelos da literatura

Modelo	AAPD (%)
Correlação 10.3 – Dados de validação (Este trabalho)	3,04
Chalbaud et al. (2006) – Não modificado ¹	8,57
Liu et al. (2017) ³	4,59

3.6 CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi discutida a modelagem da tensão interfacial CO₂-H₂O e CO₂-salmoura a partir da proposição de modelos empíricos – elaborados por regressão aos dados experimentais em função da pressão e temperatura ou das densidades calculadas ou

experimentais das fases – e semiempíricos – estes desenvolvidos a partir de modelos já disponíveis na literatura através do reajuste de parâmetros por diferentes abordagens, também como função das densidades calculadas ou experimentais.

Das correlações obtidas, destacaram-se as correlações empíricas para o cálculo da tensão superficial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, todas com desvios absolutos médios abaixo de 6%, mostrando que abordagens puramente empíricas como função das densidades das fases são capazes de descrever e prever, com aceitável acurácia, a tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ em intervalos de 0,1 a 45 MPa e 30 a 75°C. Já para sistemas $\text{CO}_2\text{-salmoura}$ em pressões de 2 a 45 MPa, 40 a 75,15°C e salinidade de 0 a 356872 ppm, a modelagem semiempírica através da abordagem 10.2 mostrou adequado desempenho para a descrição da IFT envolvendo os sais CaCl_2 , $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ e NaCl . Destaca-se, portanto, que as abordagens semiempíricas propostas para $\text{CO}_2\text{-salmoura}$ foram capazes de estender o uso da forma funcional proposta por Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) para sistemas contendo também CaCl_2 além de apenas NaCl .

Os modelos recomendados (correlações 1, 2, 3 e 10.2) conseguiram descrever a influência das condições de pressão, temperatura e salinidade sobre a tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2\text{-salmoura}$. Além disso, foi demonstrado que esses modelos possuem desejável capacidade preditiva, ou seja, realizam o cálculo da tensão interfacial com aceitável acurácia e sem a necessidade de qualquer dado experimental dentro das condições de pressão, temperatura e salinidade consideradas. Isto é importante dada a restrição de dados experimentais de tensão interfacial na literatura, principalmente para sistemas $\text{CO}_2\text{-salmoura}$ em condições de baixa salinidade. Os recortes aplicados em relação à baixa salinidade, tipo de sal e baixa e alta pressão mostram que a abordagem apresentada tem boa acurácia para todas essas condições.

No próximo capítulo, é apresentado o estudo da tensão interfacial $\text{CO}_2\text{-óleo}$ e como esta propriedade afeta o processo de recuperação de petróleo, usando-se a simulação numérica de um processo de injeção de CO_2 em testemunho.

CAPÍTULO 4 - TENSÃO INTERFACIAL CO₂-ÓLEO

A tensão interfacial (IFT) CO₂-óleo afeta significativamente o desempenho dos métodos de recuperação via injeção de CO₂, pois está diretamente relacionada ao inchamento do óleo e à redução da sua viscosidade, fenômenos decorrentes da miscibilidade do CO₂ na fase óleo, que leva ao aumento da permeabilidade relativa ao óleo, favorecendo o seu deslocamento no interior do reservatório. Assim, a IFT CO₂-óleo governa tanto a distribuição quanto o deslocamento dos fluidos no reservatório, especialmente em condições de alta pressão (MAHDAVI et al., 2015). Em processos de injeção de CO₂ miscível, a IFT CO₂-óleo relaciona-se com o fator de recuperação do óleo através da eficiência microscópica, que pode ser melhorada com a redução da IFT entre o fluido injetado e o óleo, gerando diminuição das forças capilares e o aumento do número capilar, um dos fatores dominantes em processos de injeção, juntamente com a razão de mobilidade (KUMAR; MANDAL, 2017). Para Christensen et al. (CHRISTENSEN; STENBY; SKAUGE, 2001), a IFT pode impedir a recuperação de até um terço do óleo original (OOIP) em processos de injeção de gás ou água.

Na recuperação de petróleo por injeção de CO₂ miscível, dois mecanismos definem o comportamento da IFT CO₂-óleo frente a variações de pressão, temperatura e composição das fases: a transferência de massa da fase gasosa para a fase oleosa (solubilidade e difusividade do CO₂ no óleo) e a transferência de massa de componentes do óleo – especialmente os mais leves – para a fase rica em CO₂ (extração de hidrocarbonetos leves do óleo para o gás). O balanço resultante dos processos de transferência de massa supracitados afeta a densidade das fases, cuja diferença possui relação direta com a IFT, ou seja, quanto maior a diferença entre as densidades das fases, maior a IFT e vice-versa (ZHANG; TIAN; LIU, 2018).

Diferentes autores estudaram experimentalmente o efeito da IFT CO₂-óleo em função de variações de pressão e temperatura. Yang e Gu (YANG; GU, 2005), Wang e Gu (WANG; GU, 2011), Cao e Gu (CAO; GU, 2013a, 2013b), Escrochi et al. (ESCROCHI; MEHRANBOD; AYATOLLAHI, 2013), Gu et al. (GU; HOU; LUO, 2013), Hemmati-Sarapardeh et al. (HEMMATI-SARAPARDEH et al., 2014), Yang et al. (YANG et al., 2015), Golkari e Riazi (GOLKARI; RIAZI, 2017) e Zhang et al. (ZHANG; TIAN; LIU, 2018) apresentaram resultados experimentais da IFT CO₂-óleo, observando que, quando a pressão aumenta à temperatura constante, a IFT apresenta inicialmente um decrescimento linear e, posteriormente, há a diminuição da inclinação da curva da IFT em função da pressão, ou seja, a IFT passa a variar menos com a pressão. Essa mudança de inclinação ocorre num ponto de pressão denominado

pressão limite (P_{lim}) e é resultado de variações na dinâmica dos processos de transferência de massa. No primeiro intervalo (anterior à P_{lim}), a IFT decresce em decorrência da solubilização do CO_2 no óleo até a P_{lim} . Quando esta é alcançada, passa a ocorrer a extração de hidrocarbonetos leves para a fase gasosa, provocando alterações mais bruscas na composição do óleo, que se torna mais pesado, já que os componentes leves passam a se transferir para a fase gasosa. Devido a isso, a diferença entre as densidades das fases passa a diminuir a uma taxa menor, afetando o comportamento da IFT (CAO; GU, 2013a; WANG; GU, 2011).

O comportamento da IFT CO_2 -óleo pode ainda ser entendido através das forças intermoleculares presentes em cada fase, pois estas afetam as suas densidades. Quando a diferença entre as forças intermoleculares das fases líquida e gasosa for alta, maior será a diferença de densidade entre as fases, logo, maior será a IFT e vice-versa. Como são apolares, as moléculas de CO_2 interagem através das forças de interação de London. Já no óleo existem componentes polares e apolares. Os apolares interagem via forças de London e, como os componentes apolares do óleo possuem geralmente maior massa molecular do que o CO_2 , a intensidade das forças intermoleculares é maior na fase óleo. Os componentes polares interagem via dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio. Já os componentes polares e apolares interagem via dipolo permanente-dipolo induzido. Assim, as forças intermoleculares da fase oleosa possuem intensidade muito maior do que as da fase gasosa, gerando uma elevada IFT a baixas pressões (YANG et al., 2015). À medida que a pressão aumenta, as forças intermoleculares do CO_2 crescem muito mais do que as do óleo devido à elevada compressibilidade do gás. O aumento da diferença entre as magnitudes das forças intermoleculares provoca uma diminuição na diferença de densidade das as fases, resultando no decrescimento da IFT.

O teor de asfaltenos dissolvidos no óleo também afeta o comportamento da IFT em função da pressão, provocando a ocorrência de três comportamentos, ao invés dos dois usualmente encontrados, como relatado por Wang et al. (WANG; ZHANG; GU, 2010), Wang e Gu (WANG; GU, 2011) e Cao e Gu (CAO; GU, 2013b), que observaram experimentalmente um decrescimento inicial seguido de um abrupto crescimento da IFT em função da pressão, provocando uma ruptura na curva da IFT. A partir daí, a curva da IFT passa a ter um comportamento similar ao relatado acima, havendo um decrescimento rápido até a P_{lim} , onde há uma inflexão. Os autores atribuem a ruptura na curva da IFT a uma brusca alteração na composição do óleo com a variação da pressão, decorrente tanto da extração de hidrocarbonetos leves para a fase gasosa quanto da precipitação de asfaltenos quase que simultaneamente, ou seja, essa mudança abrupta da IFT ocorre quando a pressão de extração é suficientemente

próxima à pressão de precipitação de asfaltenos (*Asphaltene Onset Pressure – AOP*). Para os casos onde há a precipitação de asfaltenos, Escrochi et al. (ESCROCHI; MEHRANBOD; AYATOLLAHI, 2013) ressaltaram a impossibilidade da ocorrência de miscibilidade total entre o CO₂ e o óleo, o que é resultado do acúmulo de asfaltenos na interface gás-óleo, dificultando a interação entre os fluidos.

A Figura 4.1 mostra de maneira genérica os diferentes comportamentos da curva da IFT CO₂-óleo em função da pressão. A Figura 4.1(a) correspondente à mudança da inclinação da curva devido ao início da extração de hidrocarbonetos da fase óleo para a fase gasosa, fenômeno que ocorre na pressão de extração (P_{ext}). Já a Figura 4.1(b) descreve o comportamento da IFT nas situações em que a precipitação de asfaltenos do óleo juntamente com a extração de hidrocarbonetos provoca uma mudança abrupta na composição do óleo, levando a uma descontinuidade na curva da IFT em função da pressão. Isso ocorre na pressão destacada como $P_{ext(1)}$, que é suficientemente próxima da pressão de precipitação de asfaltenos inferior (AOP_{inf}) nestes casos. O intervalo II da Figura 4.1(b) é caracterizado pela interação entre um óleo mais pesado e CO₂ com maior capacidade de extração. Isso culmina no início da extração de hidrocarbonetos mais pesados do óleo pelo CO₂, o que ocorre na $P_{ext(2)}$.

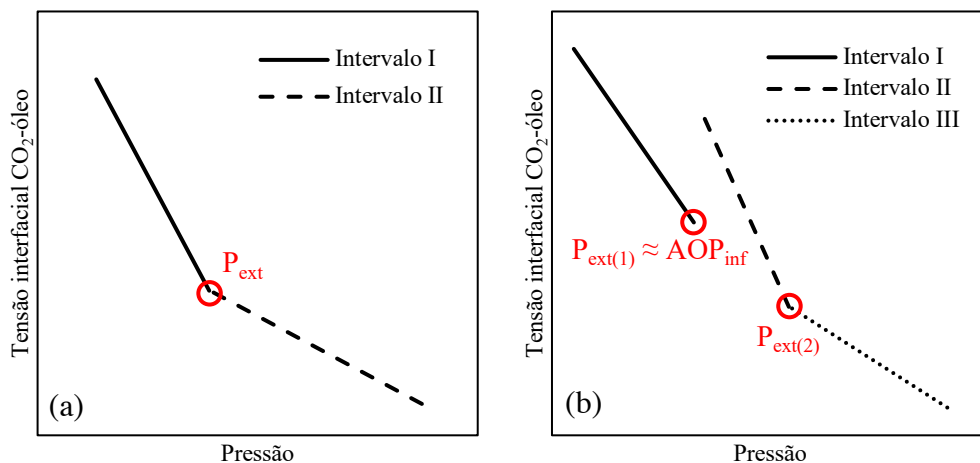


Figura 4.1 – Diferentes comportamentos genéricos da curva da IFT CO₂-óleo em função da pressão. Adaptado de Wang et al. (WANG; ZHANG; GU, 2010)

Avaliando experimentalmente o efeito da temperatura na IFT CO₂-óleo, Gu et al. (GU; HOU; LUO, 2013) observaram que a solubilidade do CO₂ no óleo decresce com o aumento da temperatura para uma mesma pressão de equilíbrio, levando ao aumento da IFT. Já para Hemmati-Sarapardeh et al. (HEMMATI-SARAPARDEH et al., 2014), o efeito da temperatura sobre a IFT CO₂-óleo varia em função da faixa de pressão do sistema. Para baixas pressões, a

IFT diminui com o aumento da temperatura, enquanto a altas pressões a IFT aumenta com o aumento da temperatura. Para os autores, isso ocorre devido à alteração do comportamento da solubilidade do CO₂ com o aumento da temperatura, sendo a solubilidade crescente com o aumento da temperatura a baixas pressões e decrescente a altas pressões. Esses resultados corroboram com os de Zolghadr et al. (ZOLGHADR; ESCROCHI; AYATOLLAHI, 2013).

A IFT CO₂-óleo possui grande utilidade na determinação da pressão mínima de miscibilidade (PMM) entre o CO₂ e o óleo, propriedade que possui fundamental importância no projeto e avaliação de processos de injeção de CO₂, pois define a condição de miscibilidade do processo, i.e., se o processo será miscível ou imiscível. É desejável que a pressão do reservatório seja maior do que a PMM, garantindo a miscibilidade e levando a um maior fator de recuperação (LASHKARBOLOOKI et al., 2017). A PMM corresponde à pressão à qual a IFT se torna zero, configurando a existência de apenas uma fase. Assim, uma das técnicas mais adotadas para a obtenção da PMM consiste na extrapolação linear do primeiro intervalo da curva da IFT, ou seja, anterior à P_{lim}. Por essa técnica, denominada VIT (*Vanishing Interfacial Tension*), a PMM é a pressão correspondente ao valor de zero para a IFT (RAO, 1997; RAO; LEE, 2002). O método VIT possui a vantagem de ser menos custoso do que as técnicas convencionais, como as técnicas de *slim-tube* e *rising bubble apparatus*, e tem sido empregado por diferentes autores, apresentando resultados com aceitável acurácia (ABEDINI; MOSAVAT; TORABI, 2014; BAYAT et al., 2016; CAO; GU, 2013b; ESCROCHI; MEHRANBOD; AYATOLLAHI, 2013; LASHKARBOLOOKI et al., 2017; NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2008; SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008).

Em condições de reservatório, a variação da IFT CO₂-óleo devido a variações de pressão e temperatura está associada a alterações na composição e no comportamento das fases, sendo o inchamento e o encolhimento do óleo os resultados mais imediatos do processo de solubilização do CO₂ no óleo, representado pela redução da IFT CO₂-óleo e pelo aumento da fração molar do CO₂ no óleo. Mosavat et al. (MOSAVAT; ABEDINI; TORABI, 2014) determinaram experimentalmente a solubilidade do CO₂ no óleo e o fator de inchamento para várias pressões de equilíbrio (0–8 MPa) e quatro diferentes temperaturas, e observaram uma relação direta entre a solubilidade e a pressão para todas as temperaturas estudadas. O inchamento do óleo devido à solubilização de CO₂ foi crescente para todas as temperaturas até a pressão de extração (P_{ext}), na qual ocorreu uma mudança brusca na inclinação da curva da IFT seguida do decréscimo da curva do inchamento. Este decréscimo explica-se pela extração de hidrocarbonetos do óleo para a fase gasosa a partir da P_{ext}, mecanismo que passa a dominar as interações CO₂-óleo. Mosavat et al. (MOSAVAT; ABEDINI; TORABI, 2014) constataram

ainda que o maior patamar de inchamento é observado para a menor temperatura e que a P_{ext} é maior quanto maior for a temperatura, pois a solubilidade de CO_2 no óleo diminui como aumento da temperatura, como observado para a faixa de pressão considerada. Esses resultados corroboram com os de Hand e Pinczewski (HAND; PINCZEWSKI, 1990).

Abedini et al. (ABEDINI; MOSAVAT; TORABI, 2014) realizaram estudos similares do inchamento do óleo, porém, comparando a curva do inchamento com a curva da IFT CO_2 -óleo. Foi observado experimentalmente que a estabilização das curvas do inchamento devido a uma alteração no mecanismo de transferência de massa dominante (de solubilização do CO_2 no óleo para extração de hidrocarbonetos), que ocorre quando se alcança a P_{ext} , corresponde ao ponto de inflexão da curva da IFT, na P_{lim} , ou seja, ambas correspondem à pressão na qual os hidrocarbonetos mais leves do óleo começam a ser extraídos para a fase gasosa. Além disso, os autores atestaram que a PMM determinada pela técnica VIT possui alta concordância com a PMM determinada através dos testes de inchamento.

Hand e Pinczewski (HAND; PINCZEWSKI, 1990) estudaram experimentalmente os efeitos do inchamento e encolhimento do óleo, devido ao contato com o CO_2 , no comportamento das fases do sistema para três diferentes óleos e três diferentes temperaturas. Os autores destacaram a importância da composição do óleo no processo de inchamento, observando que a solubilidade do CO_2 é maior quanto mais pesado for o óleo. Os testes de inchamento indicaram a relevância do volume inicial do óleo para o processo. Em algumas situações, o volume de CO_2 pode ser baixo o suficiente apenas para saturar o óleo, provocando o inchamento, mas não ocorrendo a extração de componentes do óleo para a fase gasosa. Altos volumes iniciais de CO_2 são requeridos para que haja o processo de extração posterior ao inchamento. Os autores interpretaram o comportamento dos testes de inchamento a partir dos diagramas $P-x_{\text{CO}_2}$ dos respectivos sistemas.

Zhang et al. (ZHANG; TIAN; LIU, 2018) estudaram a dinâmica da variação da composição das fases líquida e gasosa a partir da medição experimental da IFT entre o CO_2 e dois óleos, um morto e um vivo. Para o óleo morto, foi observado que a fração molar de CO_2 no óleo cresce quase linearmente até o momento em que a curva da IFT sofre a inflexão em decorrência do início da extração de componentes leves do óleo para a fase gasosa. A partir daí, a fração molar de CO_2 no óleo apresenta uma tendência de estabilização e a fração molar de hidrocarbonetos na fase gasosa, que apresentava estabilidade num valor próximo de zero, começa a crescer com o aumento da pressão, enquanto a IFT decresce a uma taxa menor. Já para o óleo vivo, verificou-se uma tendência similar para a fração molar de CO_2 no óleo. A composição de hidrocarbonetos no gás, porém, manteve-se estável num patamar mais elevado

em relação ao óleo morto, havendo um leve crescimento quando a P_{lim} foi alcançada. Essa alteração no comportamento da fração molar de hidrocarbonetos no óleo deve-se à própria composição do óleo, já que o óleo vivo possui um teor de hidrocarbonetos leves significativamente maior do que o óleo morto. Assim, a extração desses componentes para a fase vapor se dá com mais facilidade. Zhang et al. (ZHANG; TIAN; LIU, 2018) também observaram que a densidade do óleo pouco varia com o aumento da pressão, sendo a diferença entre as densidades das fases resultado de um crescimento significativo da densidade do gás, decorrente da sua alta compressibilidade. Os autores concluíram que a dissolução de CO_2 no óleo é o processo de transferência de massa dominante, sendo responsável por 90% das alterações de composição do sistema.

Diferentes autores realizaram testes experimentais da injeção de CO_2 em testemunho, avaliando o fator de recuperação frente aos mecanismos do processo. Nobakht et al. (NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2007) conduziram experimentos de medição da IFT CO_2 -óleo e de injeção de CO_2 em condições de reservatório buscando estudar o efeito das forças viscosas e capilares no processo de injeção. Os autores observaram uma clara relação entre o comportamento da IFT e da quantidade de óleo recuperada devido à injeção de CO_2 . Num primeiro momento, a baixas pressões, a recuperação se mostrou baixa, o que é explicado pelo *breakthrough* precoce do CO_2 , que ocorre devido à sua baixa viscosidade. Posteriormente, com o aumento da pressão de injeção, foi observado um crescimento significativo da recuperação de óleo, o que se deu por conta do crescimento da viscosidade do CO_2 – provocado pela mudança de fase do CO_2 em função da elevação da pressão do sistema, gerando o aumento das forças viscosas do fluido injetado – juntamente com o decréscimo da IFT, causada pela solubilização do CO_2 no óleo. Finalmente, foi verificada uma estabilização na recuperação a partir de uma determinada pressão de injeção, que coincide aproximadamente com a pressão limite (P_{lim}) da curva da IFT, a partir da qual há uma mudança na inclinação. Portanto, foi demonstrado por Nobakht et al. (NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2007) que a IFT CO_2 -óleo é um bom indicativo do comportamento da recuperação por injeção de CO_2 em função da pressão de injeção, destacando a relevância dessa propriedade.

Bayat et al. (BAYAT et al., 2016) investigaram o fator de recuperação em um testemunho, incluindo testes de inchamento e de medição da IFT, comparando a injeção de diferentes gases: CO_2 e N_2 . Os testes de inchamento mostraram que o CO_2 proporciona um inchamento significativamente maior do óleo em comparação com o N_2 , o que é favorável para o aumento do fator de recuperação, visto que a saturação residual de óleo é inversamente proporcional ao inchamento do óleo. Assim, quanto maior o inchamento, maior a permeabilidade relativa ao

óleo. Além disso, os autores argumentam que o inchamento do óleo provoca o deslocamento de fluidos aprisionados no interior dos poros. Os testes de injeção indicaram que a injeção de CO₂ como método terciário leva a uma recuperação de 15,8% do OOIP, em comparação com 8,7% para a injeção de N₂. Em conformidade com os resultados anteriores, a medição da IFT mostrou que o CO₂ proporciona uma menor IFT em relação ao óleo em comparação com o N₂ para as mesmas condições de pressão e temperatura. Além disso, a taxa de decréscimo da IFT com o aumento da pressão é maior quando o CO₂ está em contato com o óleo, o que leva a uma menor PMM do óleo, facilitando a dissolução do gás no óleo e, conseqüentemente, o inchamento do óleo.

Existem diversos métodos empíricos, semiempíricos e fenomenológicos para o cálculo da IFT entre duas fases fluidas, como discutido no Capítulo 3 deste trabalho. Dentre eles, o modelo Parachor é o mais utilizado na indústria do petróleo, pois possui baixa complexidade matemática em comparação com os demais, sendo viável a sua utilização em simuladores numéricos devido ao menor esforço computacional requerido (PEREIRA, 2016). Em virtude da importância fundamental da IFT CO₂-óleo em processos de recuperação por injeção de CO₂ miscível, juntamente com os altos custos envolvidos em estudos experimentais em condições de reservatório, este capítulo tem como objetivo investigar o comportamento do fator de recuperação em um processo de injeção de CO₂ miscível utilizando um modelo de reservatório (KILLOUGH; KOSSACK, 1987) e um óleo da literatura (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008) através do simulador numérico composicional GEM[®], desenvolvido pela empresa Computer Modeling Group (CMG). O fator de recuperação é interpretado analisando-se prioritariamente o comportamento da tensão interfacial CO₂-óleo em função do tempo para três diferentes blocos do reservatório, bem como propriedades que auxiliam no entendimento da IFT, como densidades das fases, pressão, composição de CO₂ no óleo, composição de hidrocarbonetos leves na fase gasosa e saturação de óleo nos mesmos blocos em função do tempo de simulação. Não é encontrado na literatura um estudo como esse, que se faz necessário dada a relevância da IFT para o desempenho da injeção de CO₂ e da simulação numérica para a avaliação prévia de processos de recuperação terciária na indústria do petróleo.

4.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

O estudo do comportamento da tensão interfacial CO₂-óleo em um processo de injeção de CO₂ miscível foi realizado através da simulação numérica usando os pacotes WinProp[®], Builder[®] e GEM[®], desenvolvidos pela CMG. Nos tópicos seguintes, serão detalhados os

aspectos da modelagem das propriedades pressão-volume-temperatura (PVT) do óleo, da definição da injeção e da simulação do processo de injeção de CO₂ em um testemunho.

4.2.1 Modelagem PVT do óleo

Para os estudos propostos neste capítulo, foi selecionado um óleo da literatura (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008), pois foram publicados dados experimentais das propriedades PVT necessárias para a realização da simulação de um processo de injeção de CO₂ miscível, como: pressão de saturação, teste de separador, expansão à composição constante, liberação diferencial, teste de inchamento e pressão mínima de miscibilidade (PMM). Além disso, Sequeira et al. (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008) publicaram dados experimentais da IFT CO₂-óleo para o referido óleo, permitindo uma avaliação da acurácia da IFT calculada pelo simulador numérico em condições similares às condições experimentais. A Tabela 4.1 mostra a composição do óleo utilizado para os estudos propostos neste capítulo, bem como a massa molar do óleo, e a massa molar e a gravidade específica da fração pesada (C₇₊).

Tabela 4.1 – Composição molar do óleo

Componente	Composição molar (%)
CO ₂	0,0361
N ₂	0,0226
CH ₄	23,735
C ₂ H ₆	0,00877
C ₃ H ₈	0,0638
iC ₄	0,117
nC ₄	0,342
iC ₅	0,822
nC ₅	0,786
FC ₆	2,644
C ₇₊	71,423
Massa molar do óleo (g/mol)	164,50
Massa molar da fração C₇₊ (g/mol)	218,73
Gravidade específica da fração C₇₊	0,837

A caracterização PVT do óleo foi realizada no pacote WinProp[®] versão 2019.1, desenvolvido pela CMG. Foram devidamente caracterizados os experimentos de pressão de saturação, teste de separador, expansão à composição constante, liberação diferencial, teste de inchamento e PMM, como destacado acima. Para a caracterização dos experimentos PVT, foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976; ROBINSON; PENG, 1978) acoplada com a regra de mistura de Lee-Kesler para os componentes e

pseudocomponentes do óleo (LEE; KESLER, 1975). Para o *splitting* da fração pesada do óleo (C_{7+}), foi empregada a função de distribuição Gamma (WHITSON; BRULÉ, 2000).

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros ajustados para a descrição dos experimentos PVT no WinProp 2019.1. É possível observar que, para os experimentos de expansão à composição constante (CCE), liberação diferencial e inchamento, foi criado um segundo conjunto de parâmetros (segundo *set*) da equação de estado (PENG; ROBINSON, 1976; ROBINSON; PENG, 1978) para uma adequada modelagem nas condições de superfície, o que se fez necessário pois, neste caso, não foi possível realizar um bom ajuste desses experimentos tanto em condições de reservatório quanto em condições de superfície através da estimação de parâmetros de uma única equação. Para o ajuste da viscosidade do óleo, foi utilizada a correlação de Jossi-Stiel-Thodos (JOSSI; STIEL; THODOS, 1962). Já para o ajuste da PMM, foi utilizado o método *Cell to Cell* (PEDERSEN et al., 1986), pois este obteve um resultado mais próximo do resultado experimental em comparação com os outros métodos disponíveis (*Key Tie Lines* e *Multiple Mixing – Cell to Cell*).

A equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976; ROBINSON; PENG, 1978) é expressa na Equação (4.1), onde P é a pressão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, v é o volume molar, δ_1 e δ_2 são constantes de valores 0,4142 e 2,4143, respectivamente, e a e b são os parâmetros de atração e de repulsão intermolecular, respectivamente, expressos em função dos parâmetros Ω_A e Ω_B , das propriedades críticas e do fator a acêntrico de acordo com a regra de mistura empregada. O parâmetro b é também designado de co-volume. Os parâmetros a e b são expressos através das Equações (4.2) e (4.3). Na Eq. (4.2), α é uma função do fator acêntrico, da temperatura e da temperatura crítica.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (4.1)$$

$$a = \frac{\Omega_A R^2 T_c^2}{P_c \alpha} \quad (4.2)$$

$$b = \frac{\Omega_B R T_c}{P_c} \quad (4.3)$$

A regra de mistura de Lee-Kesler (LEE; KESLER, 1975) é utilizada para o cálculo do fator acêntrico e das propriedades críticas de uma mistura ou de um pseudocomponente a partir das propriedades dos componentes individuais, como definido pelas Equações (4.4), (4.5), (4.6) e (4.7).

$$\omega = \sum_i z_i \omega_i \quad (4.4)$$

$$V_c = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j z_i z_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (4.5)$$

$$T_c = \frac{1}{8V_c} \sum_i \sum_j z_i z_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad (4.6)$$

$$P_c = \frac{Z_c R T_c}{V_c} = \frac{(0,2905 - 0,085\omega) R T_c}{V_c} \quad (4.7)$$

onde ω , V_c , T_c , P_c e Z_c são respectivamente o fator acêntrico, volume crítico, temperatura crítica, pressão crítica e fator de compressibilidade crítico da mistura ou pseudocomponente e os conjuntos z_i e z_j , V_{ci} e V_{cj} , T_{ci} e T_{cj} e P_{ci} e P_{cj} são respectivamente as composições molares dos componentes, volumes críticos, temperaturas críticas e pressões críticas dos respectivos componentes puros i e j .

Tabela 4.2 – Parâmetros ajustados na descrição das propriedades PVT do óleo no WinProp®
2019.1

Parâmetro	Pressão de Saturação (23,89 e 144,44 °C)	Teste de Separador	CCE + Lib. Dif. + Inchamento	Viscosidade	PMM (<i>Cell to Cell</i>)
P _c C ₇₊	X	X	X		
T _c C ₇₊	X	X	X		
MM C ₇₊		X	X		
HcIntCoefExp-1(1.2)		X	X		
V shift (CO ₂ , N ₂ , CH ₄ - C ₇₊)		X	X		
Ω_A (iC ₄)			X		
Ω_A (nC ₄)			X		
Ω_B (iC ₄)			X		
Ω_B (nC ₄)			X		
P _c (iC ₄ -FC ₆)			X		
T _c (iC ₄ -FC ₆)			X		
T _c C ₇₊ (2° EOS Set)			X		
HcIntCoefExp-1(1.2) (2° EOS Set)			X		
V shift (CO ₂ , N ₂ , CH ₄ - C ₇₊) (2° EOS Set)			X		
P _c (iC ₄ -C ₇₊) (2° EOS Set)			X		
Parâmetro exponencial da regra de mistura				X	
Coefficiente polinomial (0)				X	
Coefficiente polinomial (1)				X	
Coefficiente polinomial (2)				X	
Coefficiente polinomial (3)				X	
Coefficiente polinomial (4)				X	
k _{ij} (CO ₂ -C ₇₊)					X

P_c = pressão crítica; T_c = temperatura crítica; MM = massa molar; HcIntCoefExp-1(1.2) = coeficiente exponencial de interação dos hidrocarbonetos; V shift = correção volumétrica de Penélox (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982); Ω_A e Ω_B = parâmetros da equação de estado; k_{ij} = parâmetro de interação binária

4.2.2 Simulação de Reservatório

Feita a caracterização PVT do óleo, foi utilizado o pacote Builder® 2019.1, também desenvolvido pela CMG, para a construção da malha numérica de simulação e a definição das condições de injeção de CO₂ miscível. Para estudar o comportamento da IFT CO₂-óleo ao longo do escoamento e as suas consequências em termos do fator de recuperação do óleo, foi utilizado o modelo de reservatório proposto por Killough e Kossack (KILLOUGH; KOSSACK, 1987), discretizado com as dimensões 7:7:3, como mostrado na Figura 4.2. Foi escolhido um modelo

de reservatório simplificado a fim de que pudessem ser realizadas as comparações das condições de injeção com tempos de simulação razoáveis, considerando que o uso da malha numérica de simulação simplificada não prejudica as análises propostas neste capítulo. Não foi considerado o aspecto geoquímico do processo na etapa de simulação numérica.

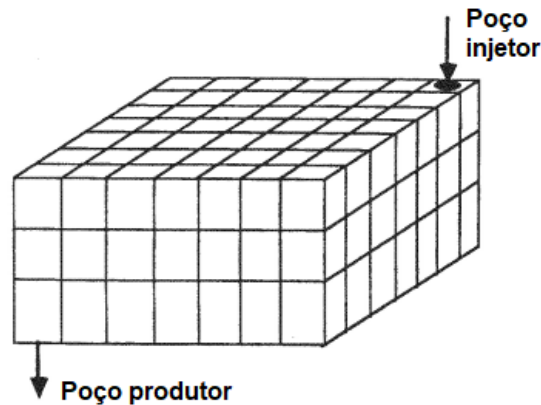


Figura 4.2 – Malha numérica utilizada para as simulações de injeção de CO₂. Adaptado de Killough e Kossack (KILLOUGH; KOSSACK, 1987)

A Tabela 4.3 mostra as características da simulação empregadas para as três camadas da malha, sendo S_{wi} e S_{oi} as saturações iniciais de água e óleo, respectivamente. A Tabela 4.4 mostra as condições do óleo, do reservatório e da água de formação para a simulação da injeção de CO₂, bem como as restrições do processo de injeção para as três simulações realizadas, sendo estas uma pressão de fundo de poço na injeção (*Bottom Hole Pressure – BHP*) menor, igual e maior do que a PMM do óleo.

Tabela 4.3 – Características da malha numérica de simulação

Camada	Perm. horizontal (mD)	Perm. vertical (mD)	Porosidade	Espessura (m)	Comprimento e largura (m)	$P_{\text{óleo}}^{\text{inicial}}$ (MPa)	S_{wi}	S_{oi}
1	500	50	0,30	6,096	152,4	27,47	0,20	0,80
2	50	50	0,30	9,144	152,4	27,51	0,20	0,80
3	200	25	0,30	15,24	152,4	27,58	0,20	0,80

Fonte: Adaptado de Killough e Kossack (KILLOUGH; KOSSACK, 1987)

Tabela 4.4 – Propriedades básicas do óleo, rocha e água de formação e condições de simulação

Densidade da água de formação	999,523 kg/m ³
Compressibilidade da água de formação	4,79 MPa ⁻¹
Viscosidade da água de formação	0,80 cP
Compressibilidade da rocha	7,25 MPa ⁻¹
Fator volume formação da água	1 RB/STB
Pressão de saturação do óleo a 23,89 °C	6,495 MPa
Pressão de saturação do óleo a 144,44 °C	8,736 MPa
Temperatura do reservatório	144,44 °C
Profundidade de referência	285
Pressão inicial na profundidade de referência	46,06 MPa
Saturação inicial de água	0,20
Saturação inicial de óleo	0,80
<i>Condições de simulação</i>	
Simulação 1 – BHP inferior à PMM	41,37 MPa
Simulação 2 – BHP igual à PMM	46,02 MPa
Simulação 3 – BHP superior à PMM	48,26 MPa
BHP do poço produtor	37,92 MPa
Tempo máximo de simulação	30 anos

Fonte: Adaptado de Killough e Kossack (KILLOUGH; KOSSACK, 1987) e Sequeira et al. (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008)

Uma vez definidas as condições relativas ao modelo de reservatório no Builder[®], importado o modelo do óleo gerado no WinProp[®] e estabelecidas as condições de injeção de CO₂, foi utilizado o simulador composicional GEM[®], da CMG, para a simulação da injeção de CO₂ miscível. O Anexo A mostra as configurações inseridas nos pacotes WinProp[®] e Builder[®]. A simulação composicional usando o simulador GEM consiste na resolução numérica simultânea das equações de escoamento, equilíbrio de fases, saturação das fases e de consistência molar ou volumétrica dos componentes, como descrito por Collins et al. (COLLINS et al., 1992). Para tal, se faz necessário o cálculo da composição das fases, propriedades capilares, porosidade e permeabilidade relativa aos fluidos, além dos modelos dos poços injetor e produtor, que correlacionam a vazão nas diferentes seções do reservatório com a pressão de fundo de poço.

A Figura 4.3 mostra uma ilustração básica das três etapas de modelagem e simulação da injeção de CO₂. A primeira etapa (bloco amarelo) consiste na caracterização das propriedades PVT do óleo a partir dos dados experimentais. O modelo gerado nesta etapa é usado como entrada da etapa de formulação, discretização e representação dos poços da simulação da injeção de CO₂ (bloco azul). Vencidas as etapas de formulação, discretização e representação

dos poços, é realizada a simulação da injeção (bloco laranja) através da resolução numérica das equações termodinâmicas, de escoamento e de transferência de massa e calor. O tempo de cada simulação realizada foi de aproximadamente 2 minutos.

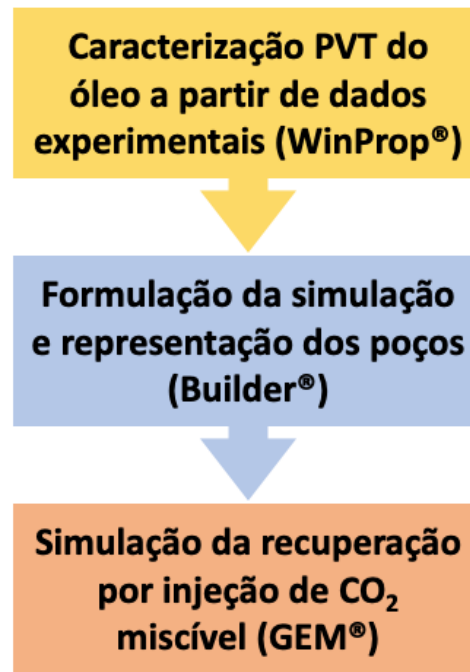


Figura 4.3 – Ilustração básica das etapas de simulação da injeção de CO₂

4.2.3 Modelagem da tensão interfacial CO₂-óleo

Visto que a tensão interfacial CO₂-óleo é a propriedade de interesse deste estudo, cabe detalhar como ela é calculada internamente pelo simulador composicional GEM[®]. Como mencionado nos capítulos anteriores, é utilizado o modelo Parachor para sistemas multicomponentes, como proposto por Weinaug e Katz (WEINAUG; KATZ, 1943), utilizando a equação de Firoozabadi e Katz (FIROOZABADI; KATZ, 1988) para a determinação do parâmetro Parachor dos pseudocomponentes do óleo. A equação proposta por Weinaug e Katz (WEINAUG; KATZ, 1943) foi apresentada no capítulo 3 (Equação (3.10)), é detalhada pela Equação (4.8) para um sistema CO₂-óleo, apresentada por Zhang et al. (ZHANG; TIAN; LIU, 2018):

$$\sigma_{CO_2-óleo} = \left(\frac{m_o}{V_o} \sum_{i=1}^N x_i p_i - \frac{P \times M M_g}{Z_g R T} \sum_{i=1}^N y_i p_i \right)^n \quad (4.8)$$

onde $\sigma_{CO_2-óleo}$ é a IFT CO₂-óleo, N é o número de componentes presentes no sistema, $\rho_o = \frac{m_o}{V_o}$ é a densidade do óleo, $\rho_g = \frac{P \times MM_g}{Z_g RT}$ é a densidade do gás, m_o e V_o são a massa e o volume de óleo no bloco de interesse, P é a pressão, MM_g é a massa molar do gás, Z_g é o fator de compressibilidade do gás, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, p_i é o parâmetro Parachor do componente ou pseudocomponente i e n é o expoente da equação, que assume o valor de 4 na modelagem da IFT pelo simulador GEM[®].

Diferente dos sistemas CO₂-salmoura (capítulo 3), alguns autores enfatizam que o modelo Parachor apresenta aceitável acurácia na modelagem da IFT CO₂-óleo quando se usa a equação de estado de Peng-Robinson através do cálculo das composições e densidades das fases e das massas molares dos componentes do sistema (SAINI, 2016), o que, juntamente com a sua baixa complexidade matemática, favorece a sua aplicação em processos de simulação numérica do desempenho da injeção de CO₂ como método de recuperação avançada. No entanto, vale enfatizar que a acurácia deste modelo diminui à medida que a pressão aumenta, como mostrado por Zhang et al. (ZHANG; TIAN; LIU, 2018).

Foram realizadas três simulações usando o simulador composicional GEM[®], definindo-se como restrição a pressão de fundo de poço (BHP) nos poços injetor e produtor. A BHP do poço produtor foi mantida constante, no valor de 37,92 MPa, enquanto a BHP do poço injetor variou conforme a simulação, assumindo valores menores, igual e maior do que a PMM do óleo, de acordo com a Tabela 4.4.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Modelagem PVT do óleo

Para a simulação numérica da injeção de CO₂, é necessária uma adequada descrição dos experimentos PVT do óleo, que foi realizada no pacote WinProp 2019.1 da CMG[®]. Para os experimentos mais relevantes para o processo de injeção (expansão à composição constante, liberação diferencial e inchamento), as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram as respectivas curvas de modelagem em comparação com os dados experimentais para as propriedades descritas. É possível perceber que a modelagem realizada com a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976; ROBINSON; PENG, 1978) resultou em uma elevada acurácia, descrevendo satisfatoriamente as principais propriedades PVT do óleo.

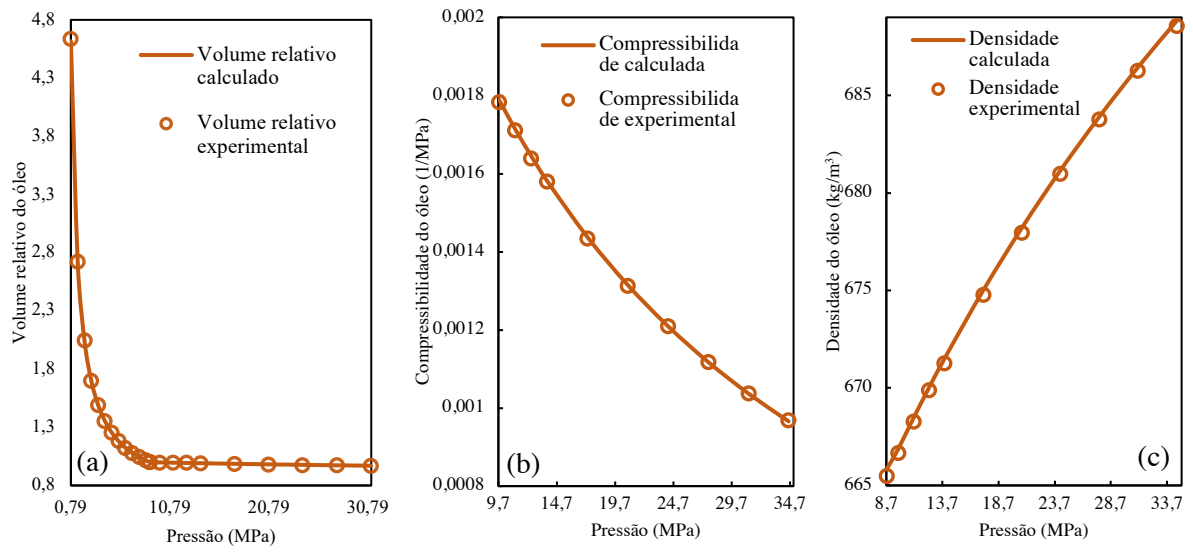


Figura 4.4 – Curvas do volume relativo (a), compressibilidade (1/MPa) (b) e densidade (kg/m^3) (c) do óleo em função da pressão (MPa) referentes ao experimento de expansão à composição constante

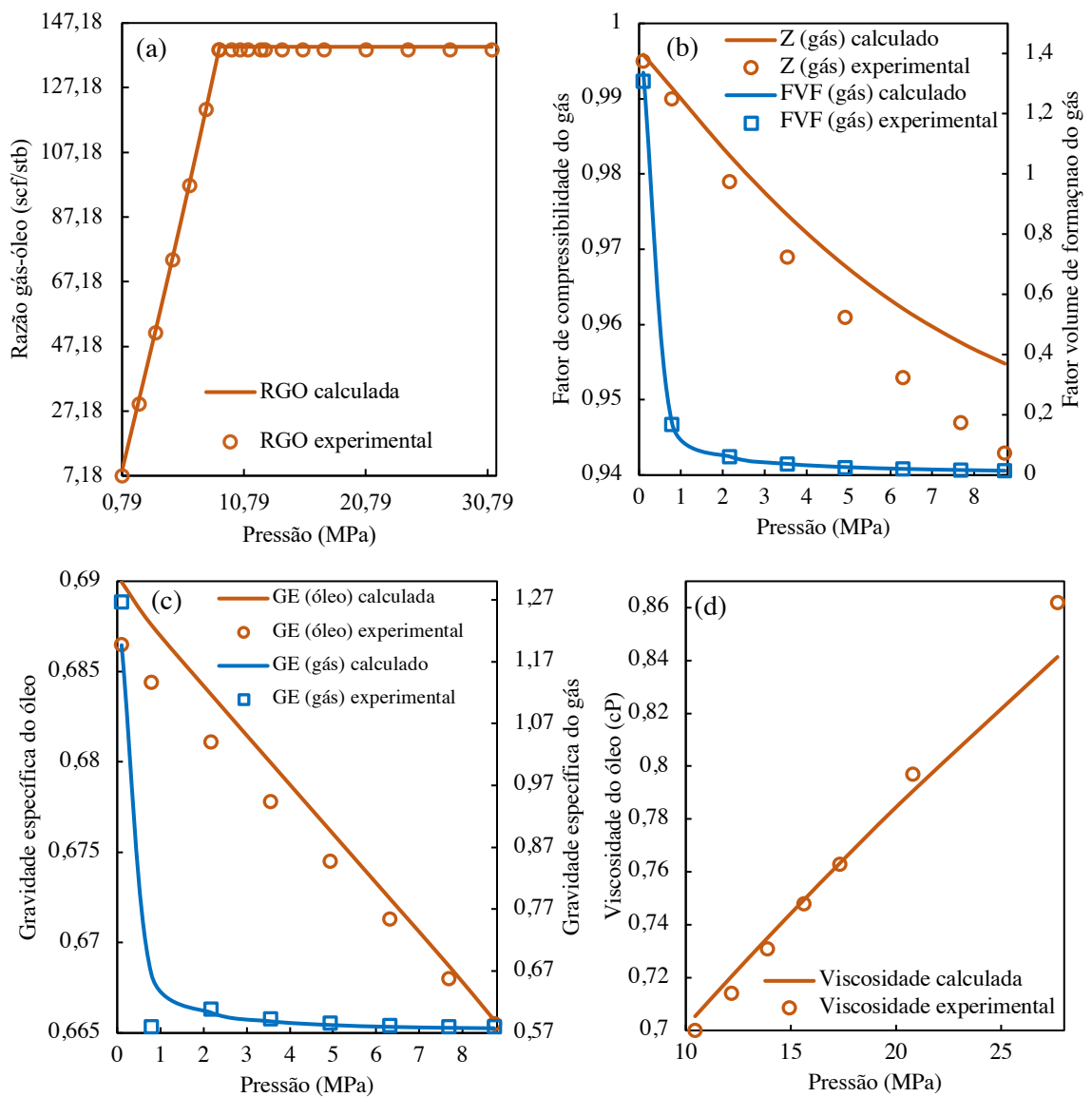


Figura 4.5 – Curvas da razão gás-óleo (scf/stb) (a), fator de compressibilidade e fator volume de formação do gás (b), gravidade específica do óleo e do gás (c) e viscosidade do óleo (cP) em função da pressão (MPa) (d) relativos ao experimento de liberação diferencial

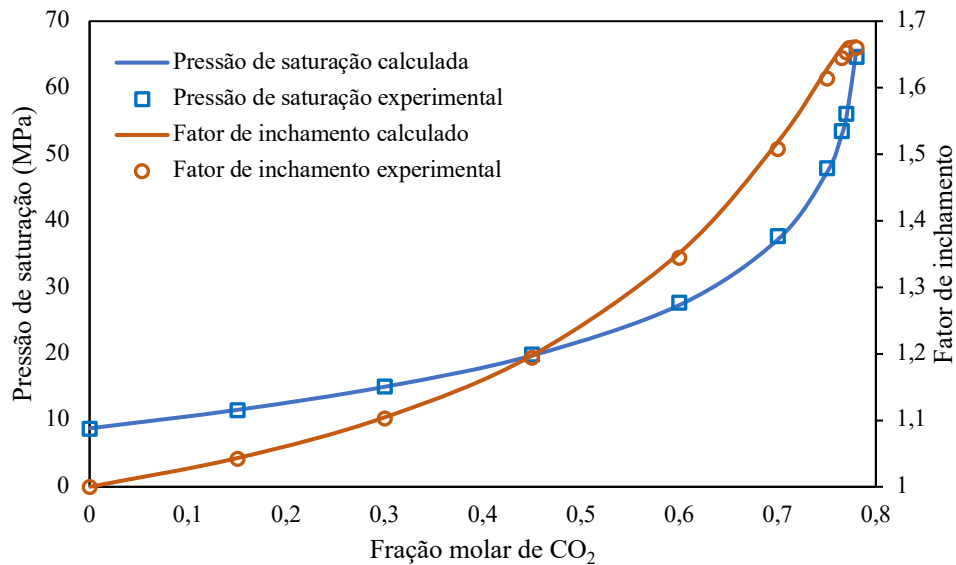


Figura 4.6 – Pressão de saturação (MPa) e fator de inchamento em função da fração molar de CO₂ para a descrição do experimento de inchamento

Há de se destacar a Figura 4.6, que mostra a pressão de saturação e o fator de inchamento em função da fração molar de CO₂ no sistema. Este experimento possui importância fundamental na simulação da recuperação via injeção de CO₂ miscível porque a solubilização do CO₂ injetado no óleo resultará em alterações na pressão de bolha e, principalmente, no inchamento do óleo, o que é demonstrado através dos testes experimentais de inchamento (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2014). Assim, é indispensável uma adequada descrição do teste de inchamento, o que pode ser observado através da Figura 4.6 e da Tabela 4.5.

A Tabela 4.5 mostra os respectivos desvios mínimos, máximos e médios obtidos na etapa de descrição das propriedades PVT do óleo usando o WinProp[®] 2019.1. A modelagem utilizada para a descrição dos dados experimentais (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008) mostraram desvios numéricos aceitáveis para a realização da simulação numérica da injeção de CO₂. O maior desvio médio foi observado para a gravidade específica do gás, no valor de 2,94%. Há de se ressaltar que os desvios médios foram menores do que 1% para a maioria das propriedades descritas.

Tabela 4.5 – Propriedades PVT descritas na etapa de modelagem PVT do óleo e os respectivos desvios obtidos

Propriedade	Desvio mínimo (%)	Desvio máximo (%)	Desvio médio (%)
Pressão de saturação (23,89 °C)	–	–	0,35
Pressão de saturação (144,44 °C)	–	–	0,60
Volume relativo do óleo	0,00077	0,40	0,091
Densidade do óleo	0,019	0,50	0,14
Compressibilidade do óleo	0,0023	0,38	0,16
Razão gás-óleo	0,067	22,62	2,26
Fator de compressibilidade do gás	0,085	1,25	0,65
Fator volume de formação do gás	0,060	2,12	0,81
Gravidade específica do gás	0,29	14,71	2,94
°API do óleo	0,13	0,17	0,15
Viscosidade do óleo	0,050	2,39	0,91
Pressão de saturação	0,024	1,65	0,86
Fator de inchamento	0,11×10 ⁻¹⁴	0,86	0,48
PMM	–	–	3,93

4.3.2 Simulação numérica da injeção de CO₂

Após a execução das três simulações conforme detalhado na seção anterior, foram obtidos os resultados utilizando o aplicativo Results, da CMG. Existem vários trabalhos de simulação da injeção de CO₂ na literatura, porém, neste trabalho, o foco foi a análise das propriedades do processo de injeção de CO₂ tendo como referência a tensão interfacial CO₂-óleo, discussão não encontrada na literatura. A Figura 4.7 mostra as curvas da pressão de fundo de poço ao longo do tempo para as três simulações, para os poços injetor e produtor, onde pode-se observar que as restrições inseridas foram satisfeitas durante todo o processo de simulação. Como foi definida uma mesma BHP do poço produtor para as três simulações, observa-se na figura abaixo uma sobreposição das curvas relativas a esse poço. A Tabela 4.6 destaca as restrições adotadas para as simulações 1, 2 e 3.

Tabela 4.6 – Restrições das simulações da injeção de CO₂

BHP do poço injetor	
Simulação 1 – BHP inferior à PMM	41,37 MPa
Simulação 2 – BHP igual à PMM	46,02 MPa
Simulação 3 – BHP superior à PMM	48,26 MPa
BHP do poço produtor	
	37,92 MPa
Tempo máximo de simulação	
	30 anos

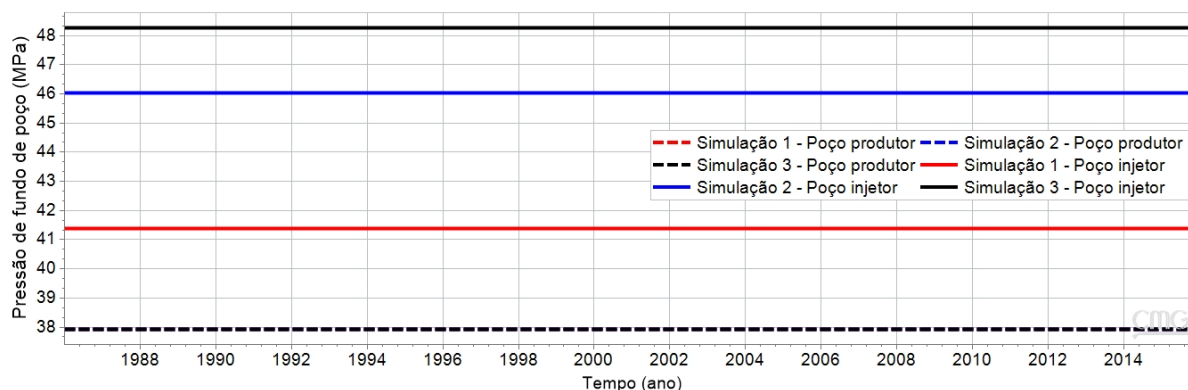


Figura 4.7 – Pressão de fundo de poço (MPa) em função do tempo (ano) para os poços injetor e produtor para as três simulações

Ainda é interessante monitorar a vazão de gás nos poços injetor e produtor, como mostram as Figuras Figura 4.8 e Figura 4.10, que variam para manter a restrição de pressão de fundo de poço inserida para as simulações. Na Figura 4.8, correspondente ao poço injetor, observam-se comportamentos parecidos para as simulações 2 e 3, condições nas quais há a uma dissolução efetiva do CO₂ no óleo. Como resultado da diferença de pressão entre o poço injetor e o produtor, ocorre o deslocamento do óleo em direção ao poço produtor. O deslocamento do óleo é potencializado pela solubilização do CO₂ no óleo, o que pode ser observado através das curvas de saturação (Figuras Figura 4.21, Figura 4.22 e Figura 4.23). Assim, para que seja mantida a BHP definida no poço injetor, é necessário um aumento da vazão de CO₂ nesse poço para as simulações 2 e 3. Este processo pode ser entendido de maneira simples em termos da equação de Darcy (Equação (2.1)), que estabelece uma relação inversa entre a viscosidade do fluido e a vazão de escoamento para um mesmo diferencial de pressão. Como o deslocamento de óleo é mais efetivo para as simulações 2 e 3, a vazão de óleo é destacadamente maior para essas simulações.

Ainda na Figura 4.8, são observados alguns picos em duas regiões das curvas de vazão de gás injetado para as simulações 2 e 3: no início em fases intermediárias (entre 1997 e 1999 para a simulação 2 e entre 1995 e 1997 para a simulação 3) do processo de injeção. Os picos do início da injeção estão relacionados ao rápido deslocamento do óleo na região do poço injetor para as simulações 2 e 3, sendo necessário um aumento da vazão de gás injetado para a manutenção da diferença de pressão entre os poços injetor e produtor. Isso está de acordo com a Figura 4.11, que indica uma queda na pressão média do reservatório logo no início do período de simulação. Já os picos intermediários podem ser explicados pelo escoamento de gás por caminhos preferenciais, ultrapassando o óleo e saindo do reservatório pelo poço produtor,

hipótese corroborada pelas Figuras 4.9 e Figura 4.10, que também indicam um pico na vazão de gás no poço produtor.

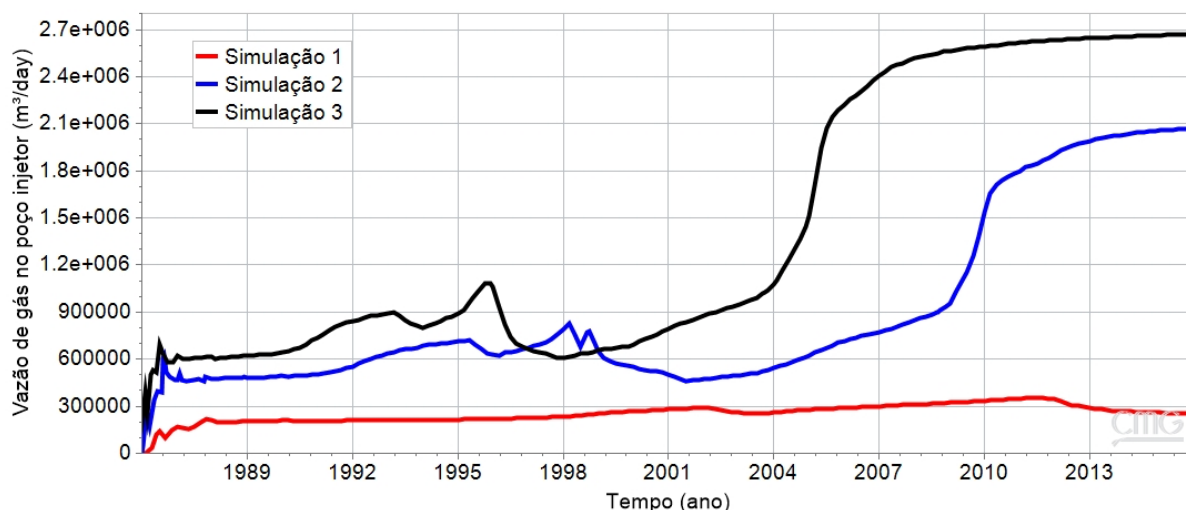


Figura 4.8 – Vazão volumétrica de gás no poço injetor (m^3/dia) em função do tempo (ano)

Para a simulação 1, cuja BHP encontra-se abaixo da PMM, não ocorre uma solubilização significativa do CO_2 no óleo, não havendo, assim, uma queda de pressão no poço injetor tão grande quanto para as simulações 2 e 3. Por esse motivo, não se faz necessário um aumento significativo da vazão de gás injetado para a manutenção da BHP definida. Exceto para um período relativamente curto da simulação, a vazão de gás no poço injetor é sempre maior para a simulação 3 do que para a simulação 2. Portanto, a diminuição da saturação de óleo para a simulação 3 ocorre a uma taxa maior em comparação com a da simulação 2.

Na Figura 4.10, são apresentadas as curvas para a vazão de gás no poço produtor, onde, depois de algum tempo, pode ser observado o processo de *breakthrough* do gás, definido como a saída do gás injetado pelo poço produtor através de caminhos preferenciais, sem necessariamente ter ocorrido o contato com o óleo do reservatório (CHRISTENSEN; STENBY; SKAUGE, 2001). Isso pode ser observado também pela maior queda de pressão do reservatório para as simulações 2 e 3 (Figura 4.11). Para a simulação 1, observa-se que não há um crescimento significativo da vazão de gás no poço produtor, o que significa que todo o gás injetado tem contato e interage com o óleo. Já para as simulações 2 e 3, é possível concluir que nem todo o gás injetado interage com o óleo – pois a pressão de injeção é maior e a viscosidade do gás é menor, quando comparadas às do óleo –, havendo a saída de gás pelo poço produtor devido às elevadas vazões injetadas. Esse *breakthrough* provoca a diminuição da pressão média do reservatório, como discutido abaixo. Essa hipótese é corroborada pela Figura 4.9, onde se

observa que a vazão mássica de CO₂ no poço produtor possui um comportamento similar à vazão volumétrica de gás no mesmo poço. Isso indica que, para as simulações 2 e 3, parte significativa do CO₂ injetado sai do reservatório devido ao *breakthrough*.

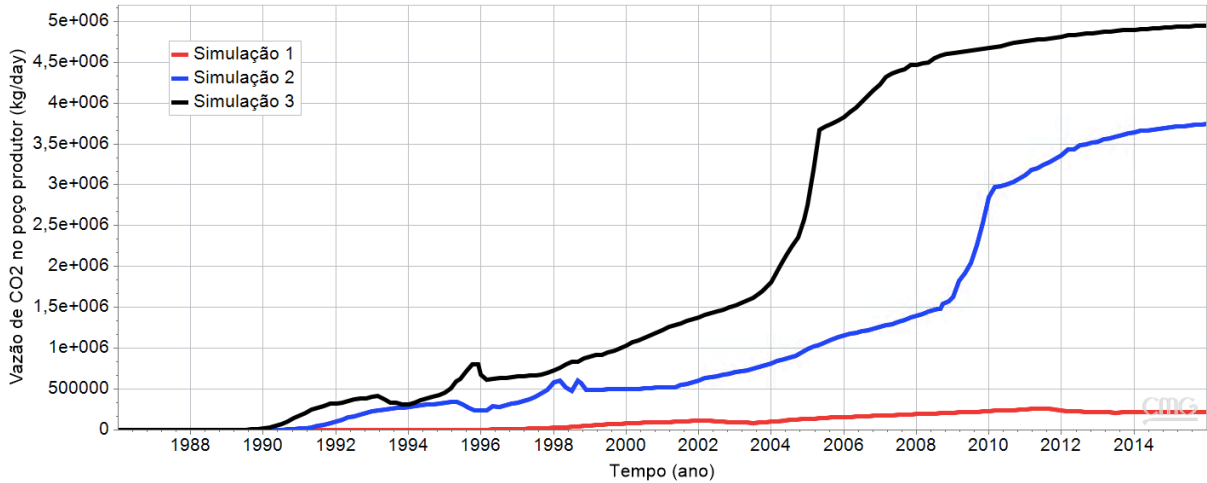


Figura 4.9 – Vazão mássica de CO₂ (kg/dia) no poço produtor em função do tempo (ano)

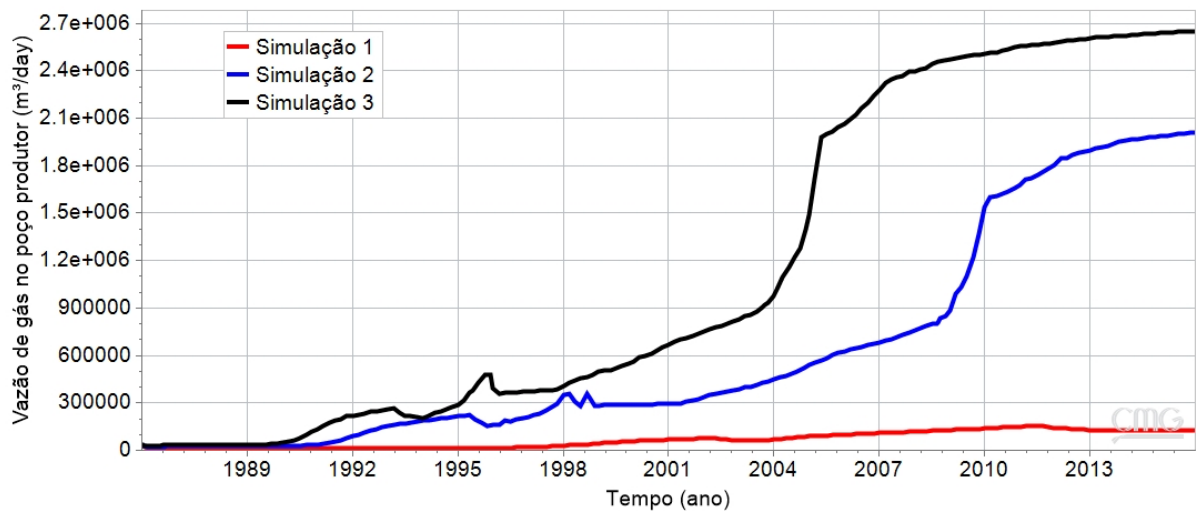


Figura 4.10 – Vazão volumétrica de gás (m³/dia) no poço produtor em função do tempo (ano)

A Figura 4.11 mostra a pressão média no reservatório em função do tempo para as três simulações. É possível observar uma queda de pressão inicial no reservatório, seguida por um posterior aumento, como também observado por Cho et al. e Majidaie et al. (CHO et al., 2020; MAJIDAIE; ONUR; TAN, 2015), o que ocorre por conta do rápido deslocamento do óleo na região do poço produtor, como discutido previamente. O diferente comportamento da simulação 1 em comparação com as simulações 2 e 3 ocorre em virtude da vazão de gás injetado

na simulação 1, muito menor do que para as simulações 2 e 3, provocando um menor nível de pressão média do reservatório. O comportamento das simulações 2 e 3 pode ser explicado pela maior vazão de injeção de CO₂ para essas simulações, resultando em uma maior pressão no interior do reservatório. Além disso, é observado um decréscimo da pressão média do reservatório para as simulações 2 e 3 ao longo da simulação, o que ocorre pelo fato de que parte significativa do gás injetado não tem contato com o óleo, saindo pelo poço produtor através do processo de *breakthrough*, provocando a diminuição da pressão do reservatório. O *breakthrough* é mais acentuado para a simulação 3, devido às maiores vazões de injeção. Além disso, a diminuição da saturação de óleo no reservatório, como resultado dos mecanismos da recuperação avançada por injeção de CO₂, também contribui para a diminuição da pressão média do reservatório. A simulação 3 apresenta uma queda de pressão anterior à simulação 2, o que ocorre devido ao deslocamento do óleo, que se dá de maneira mais célere e efetiva para aquela simulação por conta da maior dissolução do CO₂ no óleo.

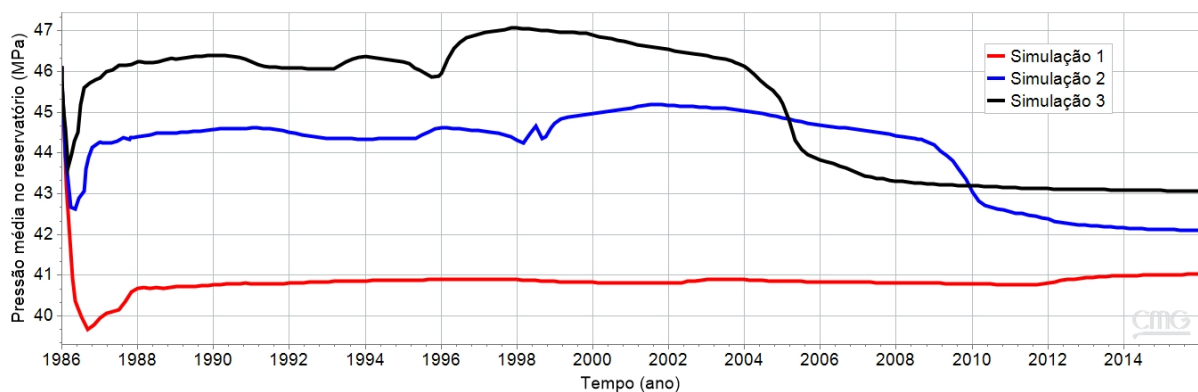


Figura 4.11 – Pressão média no reservatório (MPa) em função do tempo (ano)

Analisando a Figura 4.12, que mostra a pressão em função do tempo para as seções {1,1,3} (onde está localizado o poço injetor), {1,4,2}, {4,4,2}, {7,4,2} (seções intermediárias) e {7,7,1} (onde está localizado o poço produtor), é possível observar comportamentos semelhantes com a curva da pressão média do reservatório (Figura 4.11), para as três simulações realizadas. Analisando uma mesma simulação no caso das simulações 2 e 3, é possível verificar que a diferença de pressão entre a maior e a menor pressão alcançada (ano de 2016) aumenta à medida em que a seção observada se aproxima do poço produtor, ou seja, a diferença de pressão é maior para o bloco {7,4,2}, seguido do {4,4,2} e do {1,4,2}, indicando uma diminuição da saturação de óleo mais rápida para as regiões mais próximas do poço produtor. Isso é corroborado através das Figuras Figura 4.21, Figura 4.22 e Figura 4.23, que mostram,

respectivamente, a saturação de óleo em função do tempo para os blocos intermediários $\{1,4,2\}$, $\{4,4,2\}$ e $\{7,4,2\}$.

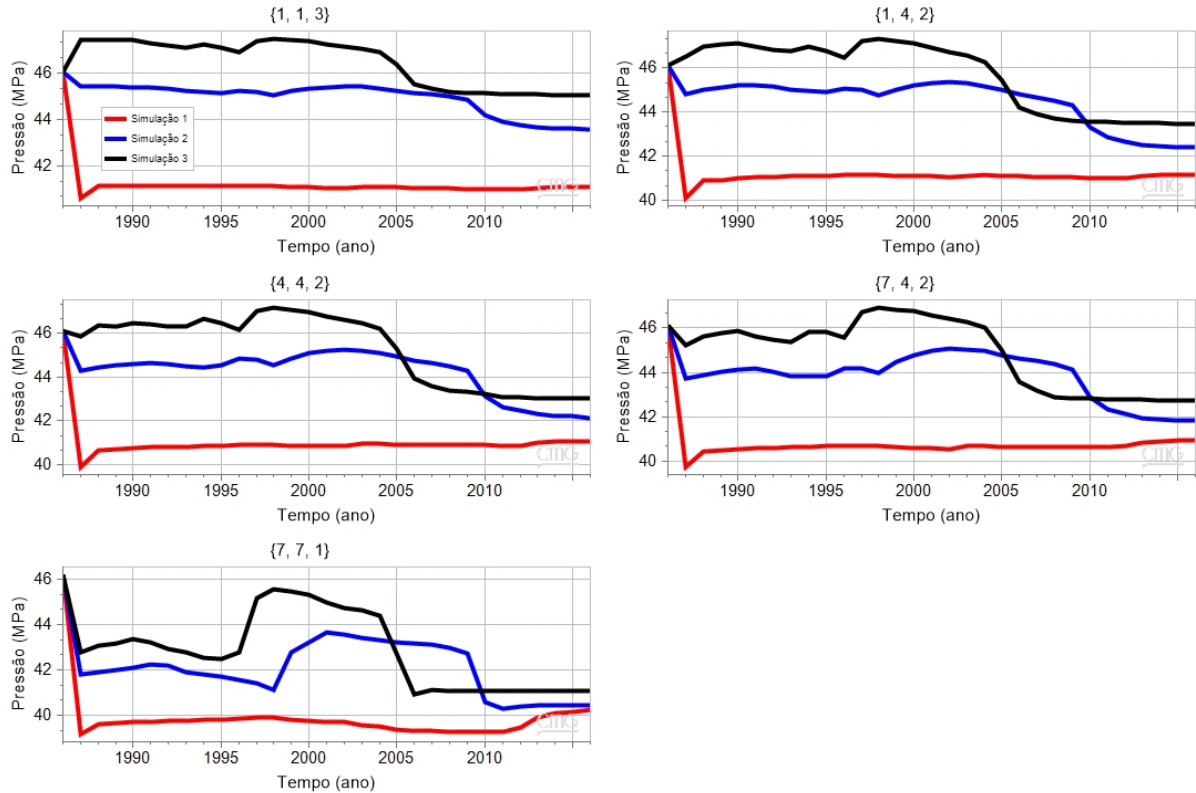


Figura 4.12 – Pressão (MPa) em diferentes seções do reservatório em função do tempo (ano)

A três figuras abaixo mostram a tensão interfacial CO_2 -óleo em função do tempo para os blocos intermediários do reservatório – $\{1,4,2\}$, $\{4,4,2\}$ e $\{7,4,2\}$ –, com o objetivo de estudar o seu comportamento e a sua relação com outras propriedades relevantes do processo de recuperação por injeção de CO_2 para as três BHPs definidas. Nas Figuras Figura 4.13 e Figura 4.14, observa-se que a curva da IFT possui um patamar maior para a simulação 1 em comparação com as simulações 2 e 3, o que se dá porque a pressão nos blocos analisados é sempre menor para a simulação 1 do que para as simulações 2 e 3, como mostrado na Figura 4.12. Como a IFT possui uma relação inversa com a pressão, como mostram resultados experimentais (HEMMATI-SARAPARDEH et al., 2014; WANG; GU, 2011; YANG; GU, 2005; YANG et al., 2015; ZHANG; TIAN; LIU, 2018), a IFT para a simulação 1 assume os maiores valores. Além disso, como a pressão de fundo de poço definida para o poço produtor na simulação 1 é menor do que a PMM do óleo, não há uma solubilização significativa do CO_2 injetado no óleo, o que implicaria em menores valores para a IFT. As maiores pressões nos blocos analisados para as simulações 2 e 3 levam à solubilização de CO_2 no óleo e à extração

de CH₄ da fase óleo para a fase gás, o que leva a uma menor diferença de densidade entre as fases, gerando menores valores de IFT, como será discutido mais profundamente adiante (Figuras Figura 4.16, Figura 4.17, Figura 4.18, 4.19 e 4.20).

Comparando-se as curvas de IFT das simulações 2 e 3, nota-se que uma está acima da outra em certos períodos, o que ocorre em conformidade com as curvas da pressão (Figura 4.12), ou seja, a IFT da simulação 2 é maior para os períodos em que a curva da pressão é menor para a mesma simulação e vice-versa. Assim, para o bloco {1,4,2}, observa-se que a pressão da simulação 3 é sempre maior do que a da simulação 2 para os períodos nos quais há o contato entre o gás e o óleo, ou seja, a saturação de gás ou de óleo não é nula. Por esse motivo, a IFT da simulação 2 é sempre maior do que a da simulação 3. Já para o bloco {4,4,2}, observa-se uma inversão nas curvas das simulações 2 e 3, o que ocorre em intervalos de tempo cuja pressão para a simulação 2 é maior do que para a simulação 3: entre 2005 e 2010. No entanto, este comportamento não ocorre para o bloco {7,4,2}, onde a IFT para a simulação 2 passa a ser menor do que para a simulação 3 a partir de 2005, quando a pressão para esta simulação se torna menor do que para aquela. Entretanto, a pressão para a simulação 3 novamente se torna maior do que para a 2, o que não se reflete em uma mudança imediata no comportamento da IFT, ocorrendo a inversão na curva da IFT apenas em 2013 aproximadamente. Essa defasagem pode ser explicada por variações específicas na densidade do óleo para este bloco, como discutido posteriormente.

Para todos os blocos de simulação analisados, é possível observar que as curvas da tensão interfacial iniciam no valor zero, o que ocorre porque o contato entre o óleo e o CO₂ injetado não acontece de maneira imediata, sendo necessário um certo tempo para que o gás injetado se desloque no interior do reservatório e chegue aos blocos intermediários {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2}. O tempo necessário para que haja o contato CO₂-óleo varia de acordo com a simulação para um mesmo bloco. Para o bloco {1,4,2} (Figura 4.13), os primeiros valores calculados para a IFT CO₂-óleo correspondem ao mesmo dia de simulação das simulações 2 e 3 (dia 1096), o que provavelmente ocorreu porque os cálculos da IFT no simulador são feitos uma vez por ano de simulação – o que é bastante razoável uma vez que se trata de simulação em reservatório para um longo período –, ou seja, espera-se que o contato ocorra primeiro para a simulação 3 por conta da maior vazão de CO₂ injetado. Essa expectativa é satisfeita quando se observa as Figuras Figura 4.14 e Figura 4.15, correspondentes aos blocos {4,4,2} e {7,4,2}, onde o contato ocorre primeiro na simulação 3, depois na 2 e, por último, na 1.

Na Figura 4.15 – bloco {7,4,2}, observa-se um comportamento interessante: a curva da IFT CO₂-óleo não sai do valor zero para a simulação 1. Isso indica que, para o bloco {7,4,2},

não existe o contato entre o gás injetado e o óleo para a BHP de injeção menor do que a PMM, correspondente às menores vazões de injeção. Isto pode ser constatado através da Figura 4.23, na qual a curva vermelha (simulação 1) permanece constante no valor de 0,8, que é a saturação inicial de óleo, o que significa que o óleo da seção {7,4,2} não é deslocado em direção ao poço produtor durante o processo de injeção de CO₂ para a simulação considerada. Outro comportamento notável é que as curvas da IFT retornam ao valor nulo nas fases finais da simulação, como observado nas Figuras Figura 4.13 (simulações 2 e 3) e Figura 4.14 (simulação 3). Isso ocorre porque todo o óleo presente nos blocos indicados é deslocado para as respectivas simulações, o que também pode ser comprovado através da curva de saturação de óleo para as respectivas situações (Figuras Figura 4.21 e Figura 4.22).

Ainda nas Figuras Figura 4.13, Figura 4.14 e Figura 4.15, percebe-se que, após o contato entre o CO₂ e o óleo, a tensão interfacial assume uma tendência crescente ao longo do tempo enquanto há o contato entre o gás e o óleo. Isso ocorre porque o óleo inicialmente presente em um determinado bloco é deslocado a partir do momento da interação com o gás injetado devido aos mecanismos de inchamento e redução da viscosidade do óleo, que provocam a redução da saturação de óleo através do seu deslocamento em direção ao poço produtor, resultando na elevação do fator de recuperação (BAYAT et al., 2016; GAJBHIYE, 2020). Cabe ressaltar que o comportamento da IFT nas figuras abaixo varia em função das condições de pressão e composição do óleo no bloco analisado e para a simulação realizada. Como o óleo é deslocado a partir do contato com o CO₂ injetado, o óleo residual num determinado bloco é cada vez mais pesado com o passar do tempo, como resultado do processo de extração de hidrocarbonetos leves do óleo para a fase gasosa. Além disso, o aumento da IFT em função do tempo também é resultado da diminuição de pressão em função do tempo para as respectivas seções devido ao próprio deslocamento do óleo.

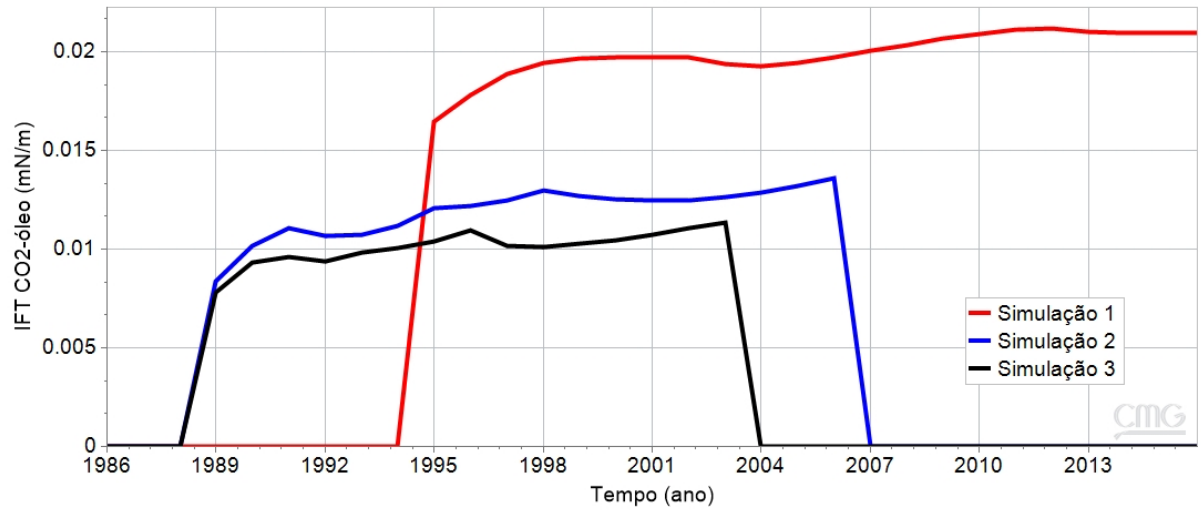


Figura 4.13 – Tensão interfacial CO₂-óleo (mN/m) em função do tempo (ano) para a seção {1,4,2}

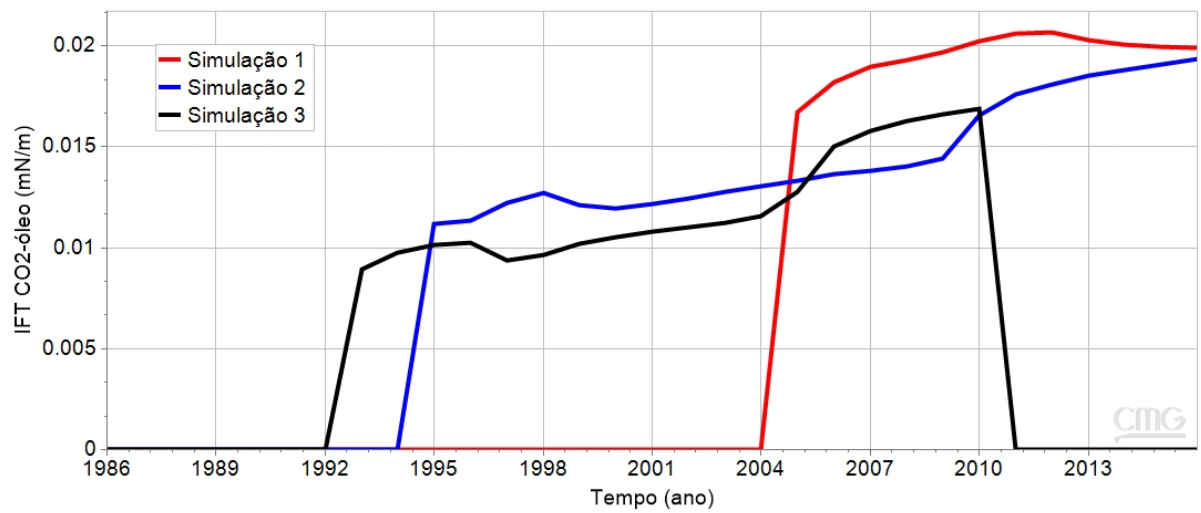


Figura 4.14 – Tensão interfacial CO₂-óleo (mN/m) em função do tempo (ano) para a seção {4,4,2}

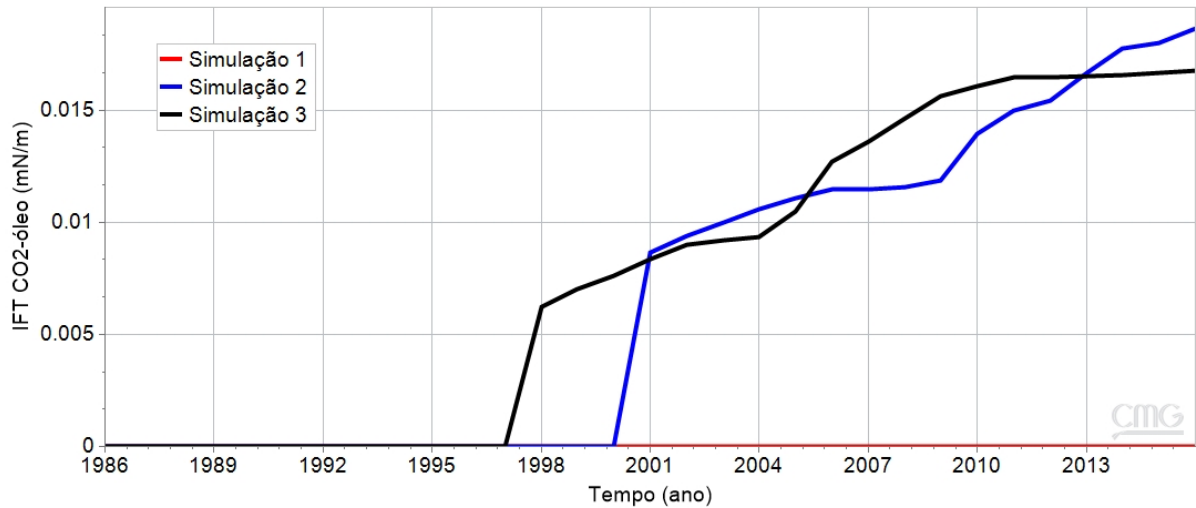


Figura 4.15 – Tensão interfacial CO₂-óleo (mN/m) em função do tempo (ano) para a seção {7,4,2}

A partir dos dados de pressão, fração molar de CO₂ e tensão interfacial CO₂-óleo obtidos através da simulação composicional no GEM, é possível realizar uma comparação entre a IFT experimental, reportada por Sequeira et al. (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008), e a IFT calculada, com o objetivo de investigar a acurácia do modelo Parachor, usado para calcular a IFT no GEM. A Tabela 4.7 mostra a comparação entre as condições experimentais e de simulação, bem como o desvio absoluto relativo obtido, que foi de 67%. Na avaliação deste resultado, deve-se levar em conta que as condições experimentais de medição da IFT não foram satisfeitas na simulação de injeção de CO₂ realizada. Como a pressão experimental é maior do que a pressão da condição de simulação, certamente a IFT calculada está superestimada em relação à experimental, pois, quanto menor a pressão no sistema, maior a tensão interfacial (HEMMATI-SARAPARDEH et al., 2014; YANG et al., 2015). Ainda assim, apenas o efeito da pressão não é suficiente para explicar o desvio observado. Trata-se de um desvio considerado elevado, apesar de ser compatível com a ordem de grandeza encontrada na literatura para altas pressões usando o modelo Parachor (ZHANG; TIAN; LIU, 2018). Portanto, o desempenho insatisfatório do modelo Parachor a altas pressões é considerado o principal responsável pelo desvio de 67% verificado entre a IFT calculada e experimental.

Tabela 4.7 – Comparação entre a tensão interfacial CO₂-óleo experimental e calculada

Condições experimentais		Condições de simulação	
Fração molar de CO ₂	0,893	Fração molar de CO ₂	0,907
Pressão (MPa)	41,37	Pressão (MPa)	40,93
Tensão interfacial CO ₂ -óleo* (mN/m)	0,0100	Tensão interfacial CO ₂ -óleo (mN/m)	0,0167
Desvio absoluto relativo (%)	67%		

* Medida pelo método da ascensão capilar

A literatura aponta que a tensão interfacial entre duas fases fluidas, como o sistema CO₂-óleo, possui relação direta com a diferença de densidade entre as fases: quanto menor essa diferença, menor será a IFT e vice-versa, como resultado da diferença de magnitude das forças intermoleculares entre as fases (YANG et al., 2015). Zhang et al. (ZHANG; TIAN; LIU, 2018) constataram essa correlação avaliando as alterações da IFT à luz da diferença de densidade calculada usando a equação de estado de Peng-Robinson modificada (HAGHTALAB; MAHMOODI; MAZLOUMI, 2011), enfatizando que a IFT é muito mais sensível a alterações na densidade do gás, visto que a densidade do óleo apresenta uma variação muito pequena em função da pressão para altas pressões. Isso é observado nas Figuras Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18, cujas máximas variações percentuais na densidade do óleo a partir do contato com o gás são de 2,49% (simulação 2), 1,89% (simulação 1) e 1,36% (simulação 2), respectivamente. Com o objetivo de verificar a relação entre a IFT CO₂-óleo e as densidades das fases, foram construídas as Figuras Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18, que mostram, respectivamente, as densidades do gás e do óleo para os blocos intermediários {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2} para as três simulações executadas.

Para as três figuras abaixo, observa-se que a densidade do óleo (curvas tracejadas) aumenta tão logo há o contato entre o CO₂ injetado e o óleo no bloco analisado. Isso deve estar relacionado à transferência de hidrocarbonetos leves do óleo para a fase gasosa e à própria solubilização do CO₂ no óleo, tornando-o mais pesado e, portanto, mais denso (ABEDINI; MOSAVAT; TORABI, 2014). Para as simulações 2 e 3, há uma alteração na densidade do óleo mais brusca do que para a simulação 1, pois os mecanismos de interação são mais intensos para aqueles casos devido às BHP de injeção igual e acima da PMM. Após o contato CO₂-óleo, é possível observar que as curvas de densidade do óleo permanecem praticamente inalteradas, corroborando com resultados da literatura (SAINI, 2016; SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008; ZHANG; TIAN; LIU, 2018) para todos os blocos, com exceção do bloco {7,4,2}, onde se observa uma alteração considerável da densidade do óleo. Isso pode ser explicado pela intensificação dos processos de dissolução de CO₂ no óleo e extração de CH₄ do óleo para o

gás que ocorre neste bloco, pois ele se encontra mais perto do poço produtor, tendo a sua composição afetada por fluidos provenientes dos blocos anteriores.

As curvas das densidades das fases em função do tempo são dependentes da pressão e se comportam em concordância com as curvas da tensão interfacial para um mesmo bloco e para uma mesma simulação. Além disso, para um mesmo bloco, é possível verificar que as simulações que apresentam menor nível de IFT são aquelas que apresentam a menor diferença de densidade entre as fases. Assim, de forma geral, observa-se que a simulação 3 apresenta uma menor diferença de densidade entre as fases. Para certos períodos, as Figuras Figura 4.16 a Figura 4.18 mostram que a diferença de densidade da simulação 2 é menor que a da simulação 3, levando a inversões também nas curvas de tensão interfacial correspondentes. Isso ocorre entre meados de 2005 e 2010 para o bloco {1,4,2}, de janeiro de 2006 a janeiro de 2012 para o bloco {4,4,2} e de janeiro de 2006 a janeiro de 2009 para o bloco {7,4,2}.

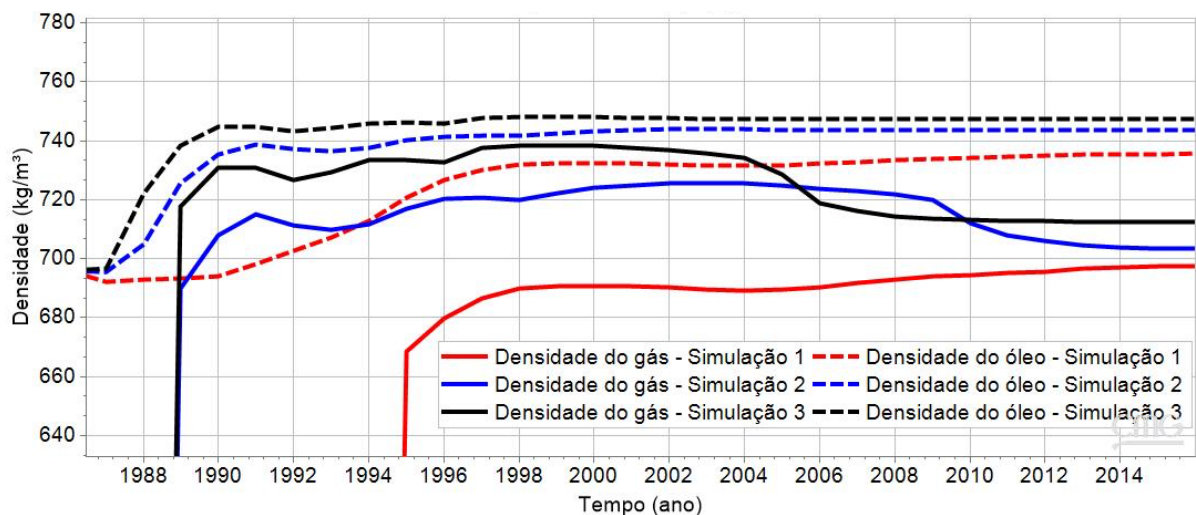


Figura 4.16 – Densidades do gás e do óleo (kg/m^3) em função do tempo (ano) para o bloco {1,4,2}

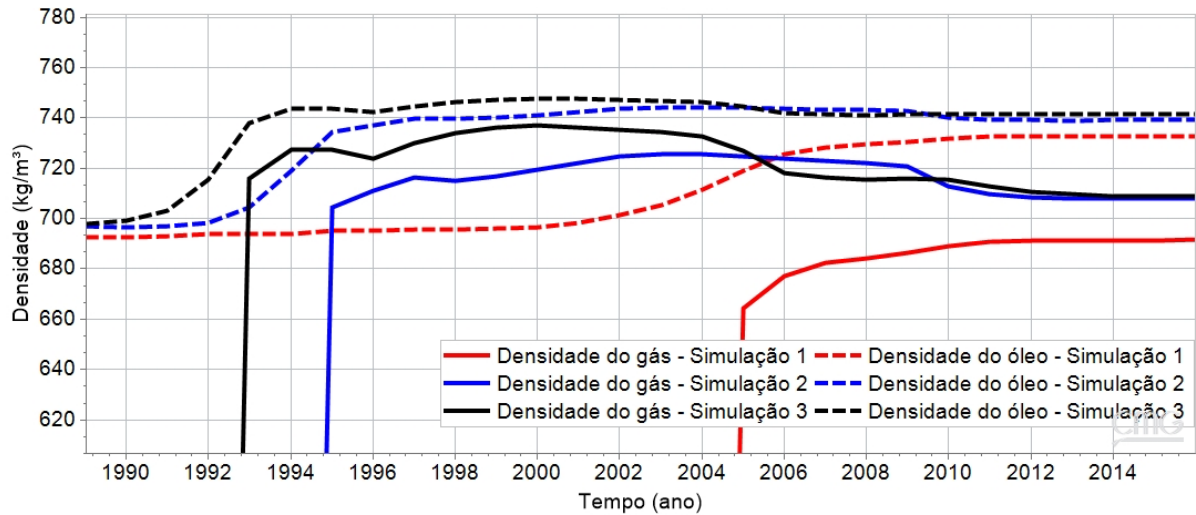


Figura 4.17 – Densidades do gás e do óleo (kg/m³) em função do tempo (ano) para o bloco {4,4,2}

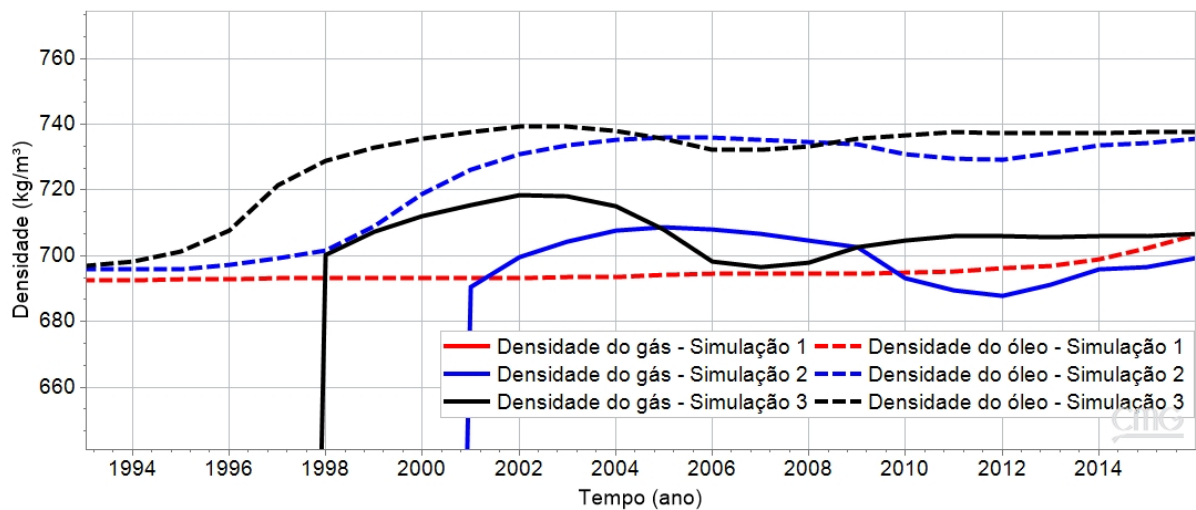


Figura 4.18 – Densidades do gás e do óleo (kg/m³) em função do tempo (ano) para o bloco {7,4,2}

Os processos de solubilização do CO₂ no óleo e de extração de hidrocarbonetos leves do óleo para o gás podem ser acompanhados ao longo das curvas da fração molar de CO₂ no óleo e de CH₄ na fase gasosa, mostradas nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente. A Figura 4.19 mostra que a fração molar de CO₂ no óleo cresce significativamente para além dos valores iniciais a partir do contato entre o gás injetado e o óleo, em concordância com a Tabela 4.8 e com as curvas da tensão interfacial CO₂-óleo. Ou seja, à medida em que o gás injetado e o óleo começam a interagir, o CO₂ se dissolve na fase oleosa, provocando o inchamento e a redução da viscosidade do óleo, o que facilita o seu deslocamento. Como esperado, o crescimento da fração molar de CO₂ no óleo ocorre primeiramente para a simulação 3, depois para a simulação

2 e, por último, para a simulação 1. Observa-se que, para a simulação 1, a dissolução de CO₂ no óleo ocorre muito mais lentamente do que para as outras simulações, em decorrência da menor BHP do poço injetor e da menor vazão de injeção em comparação com as outras simulações. Esse comportamento está em conformidade com o comportamento da tensão interfacial analisando-se um mesmo bloco: quanto maior o nível de IFT, mais lenta é a solubilização do CO₂ no óleo, levando a uma recuperação menos eficiente.

O fenômeno da extração de hidrocarbonetos leves para o gás é mostrado na Figura 4.20 através da fração molar de metano na fase gasosa, pois este é o único hidrocarboneto leve presente em quantidades significativas na composição do óleo, como mostra a Tabela 4.1. Verifica-se que há um pico na fração molar de CH₄ no momento do contato entre o CO₂ e o óleo, o que ocorre porque o contato se dá numa pressão superior à pressão de extração do óleo na temperatura considerada (144,44 °C). Além disso, o CO₂ em estado supercrítico (acima de 7,38 MPa e 31,04 °C) possui uma elevada capacidade de extração, potencializando a transferência de metano do óleo para a fase vapor e afetando positivamente no inchamento do óleo, na redução da viscosidade do óleo e, conseqüentemente, no aumento da mobilidade do óleo (DREXLER, 2018).

É indispensável ressaltar que a fração molar de CO₂ no óleo assume valores muito maiores do que a fração molar de metano na fase gasosa – máximo de 0,0642 –, o que ocorre porque a quantidade de CH₄ originalmente presente no óleo é muito inferior à quantidade de CO₂ injetado, de modo que o principal resultado da injeção de CO₂ seja a dissolução desse gás no óleo e não a extração de hidrocarbonetos para a fase gasosa, o que favorece a recuperação de óleo. A ordem de grandeza da fração molar de CO₂ no óleo e da fração de hidrocarbonetos na fase gasosa, observada nas Figuras 4.19 e 4.20, é compatível com os valores reportados por Zhang et al., que apresentaram uma fração molar de CO₂ no óleo de aproximadamente 0,7 e uma fração molar de hidrocarbonetos leves na fase gasosa de aproximadamente 0,044 para um sistema CO₂-óleo morto (ZHANG; TIAN; LIU, 2018).

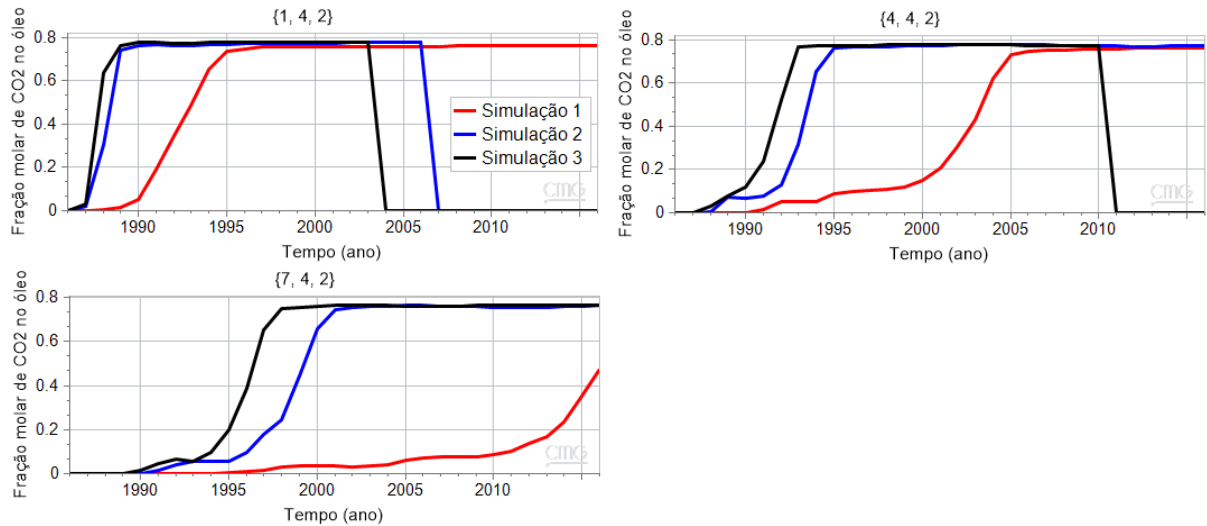


Figura 4.19 – Fração molar de CO₂ no óleo ao longo do tempo (ano) para os blocos {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2}

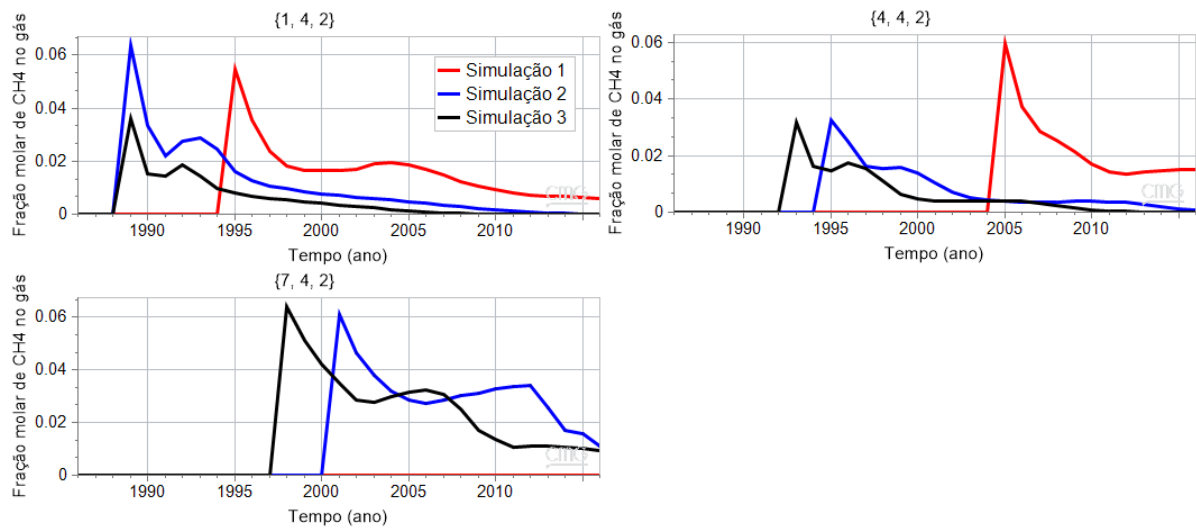


Figura 4.20 – Fração molar de metano na fase gasosa ao longo do tempo (ano) para os blocos {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2}

As Figuras Figura 4.21, Figura 4.22 e Figura 4.23 mostram a saturação de óleo em função do tempo para as três simulações e para os blocos intermediários {1,4,2}, {4,4,2} e {7,4,2}, respectivamente. Os resultados de saturação atuam em conformidade com os resultados da tensão interfacial CO₂-óleo, apresentados acima. É possível constatar que saturação de óleo diminui mais rapidamente quanto maior for a BHP do poço injetor, ou seja, a diminuição da saturação se inicia primeiro para a simulação 3, em seguida para a 2 e, por último, para a 1, o que ocorre por conta da maior vazão de injeção de CO₂, proporcionando uma maior e mais rápida solubilização do CO₂ no óleo e menores níveis de tensão interfacial, tornando, portanto, os mecanismos de recuperação mais efetivos. É possível observar que a saturação de óleo chega

a zero para as simulações 2 e 3 (bloco {1,4,2}) e para a simulação 3 (bloco {4,4,2}), indicando que todo o óleo presente naquele bloco foi deslocado em direção ao poço produtor. Quando isso acontece, a IFT torna-se zero, pois passa a não haver mais óleo na seção analisada. Na Figura 4.23, é observada uma variação muito baixa na saturação de óleo para a simulação 1, o que ocorre porque não há o contato CO_2 -óleo nesta seção, o que inviabiliza o deslocamento pelos mecanismos de injeção de CO_2 .

Comparando-se as curvas de tensão interfacial CO_2 -óleo e saturação de óleo, verifica-se que as curvas passam a variar ao mesmo tempo para um mesmo bloco e para uma mesma simulação, quando há o contato entre o gás injetado e o óleo, como mostrado na Tabela 4.8. Além disso, observa-se que, para um mesmo bloco, a curva de saturação assume menores níveis para as simulações que proporcionam menores tensões interfaciais, indicando que o deslocamento do óleo é maior quanto menor for a tensão interfacial entre o gás injetado e o óleo, o que é um dos mecanismos que proporcionam a elevação do fator de recuperação por injeção de CO_2 , corroborando com diversos autores, embora nenhum deles tenha avaliado as propriedades da recuperação à luz da tensão interfacial (AFZALI; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018; KUMAR; MANDAL, 2017; NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2007; ZHOU et al., 2019).

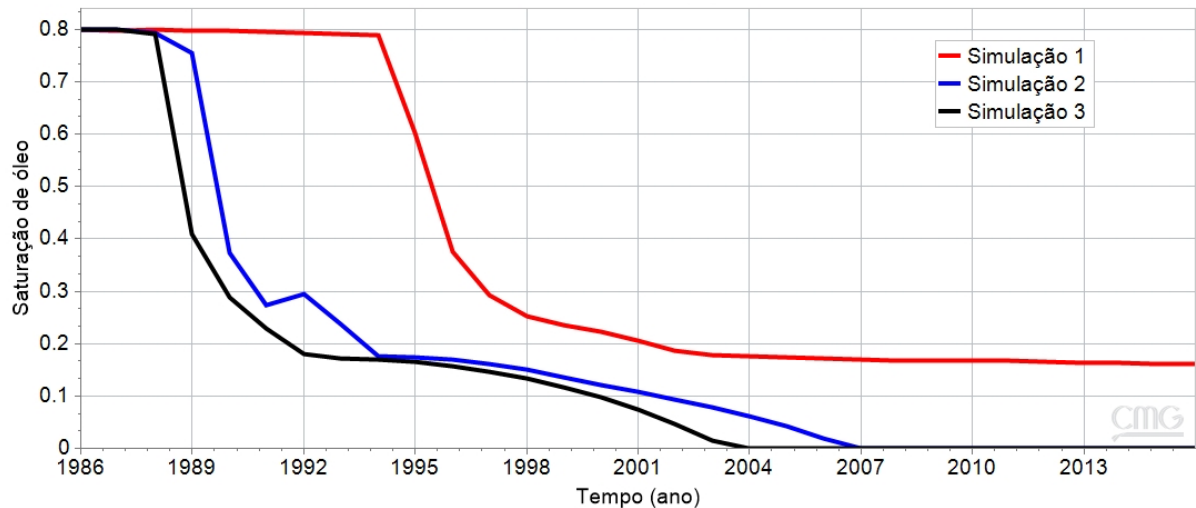


Figura 4.21 – Saturação de óleo em função do tempo (ano) para a seção {1,4,2}

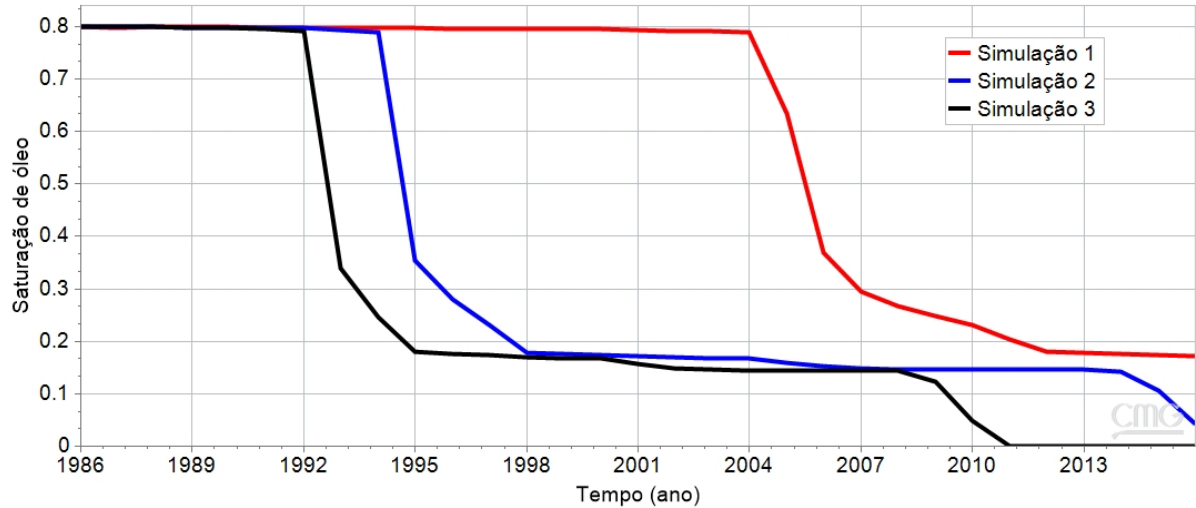


Figura 4.22 – Saturação de óleo em função do tempo (ano) para a seção {4,4,2}

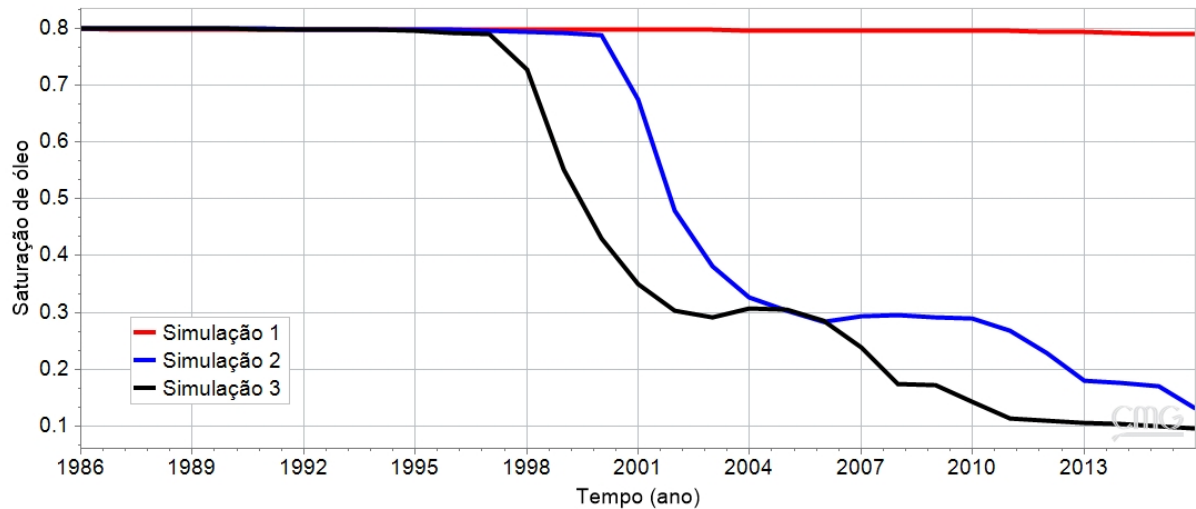


Figura 4.23 – Saturação de óleo em função do tempo (ano) para a seção {7,4,2}

Tabela 4.8 – Contato entre o CO₂ e o óleo*

Bloco/Simulação	Dia de simulação
Bloco {1,4,2}	
Simulação 1	3287
Simulação 2	1096
Simulação 3	1096
Bloco {4,4,2}	
Simulação 1	6940
Simulação 2	3287
Simulação 3	2557
Bloco {7,4,2}	
Simulação 1	–
Simulação 2	5479
Simulação 3	4383

* Os cálculos foram realizados ano a ano pelo simulador

A Figura 4.24 mostra a saturação de óleo no reservatório utilizado em função do tempo para as três simulações, enquanto as Figuras 4.25 e 4.26 mostram o fator de recuperação de petróleo em função do tempo e do volume poroso injetado, respectivamente. As três figuras supracitadas apresentam comportamentos coerentes com a discussão realizada para a tensão interfacial, diferença de densidade entre as fases, dissolução de CO₂ no óleo e saturação de óleo. Maiores níveis de solubilidade de CO₂ no óleo e menores níveis de tensões interfaciais proporcionadas por uma maior pressão de injeção de CO₂ e, conseqüentemente, maiores vazões de injeção, provocam maiores níveis de inchamento e redução da viscosidade do óleo, o que aumenta a permeabilidade relativa ao óleo e leva ao deslocamento do óleo em direção ao poço produtor (BAYAT et al., 2016). Isso é observado nas curvas de saturação e do fator de recuperação. Em decorrência disso, a curva de saturação de óleo assume menores valores para a simulação 3, em seguida para a 2 e, finalmente, para a 1. A saturação residual de óleo é de 0,314 para a simulação 1, 0,0286 para a simulação 2 e 0,0112 para a simulação 3.

As curvas do fator de recuperação em função do tempo e do volume poroso injetado, Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente, corroboram com a discussão realizada no parágrafo anterior, apresentando maior fator de recuperação para a simulação 3, depois para a 2 e, por último, para a 1, o que também é resultado da condição de pressão no poço injetor. Os resultados de simulação deste trabalho estão de acordo com as conclusões gerais obtidas por Nobakht et al. (NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2007), obtidas através de testes experimentais de injeção de CO₂ em testemunho: o fator de recuperação cresce com a pressão de injeção e com o volume poroso de CO₂ injetado. A recuperação final para as simulações 1, 2 e 3 foi de, respectivamente, 67,29%, 93,80% e 97,26%.

Através de testes experimentais e da simulação da injeção contínua de CO₂, Zhou et al. (ZHOU et al., 2019) relataram um elevado crescimento inicial da curva de recuperação, seguido de uma tendência de estabilização, o que pode ser observado para as simulações 2 e 3 nas Figuras 4.25 e 4.26. Zhou et al. (ZHOU et al., 2019) atribuem o comportamento inicial à dissolução de CO₂ no óleo – levando à redução da IFT, ao inchamento e à redução da viscosidade – em concordância, portanto, com os resultados de simulação deste trabalho. Nobakht et al. (NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2007) realizaram testes de injeção experimentais buscando investigar o efeito das forças viscosas e capilares sobre o fator de recuperação e Zhou et al. (ZHOU et al., 2019) realizaram testes de injeção experimentais e simulação composicional para comparar o desempenho de diferentes modelos de injeção de CO₂. Nenhum dos autores supracitados, no entanto, estudou o comportamento da recuperação

com foco na tensão interfacial CO_2 -óleo e na sua relação com as propriedades mais relevantes do processo.

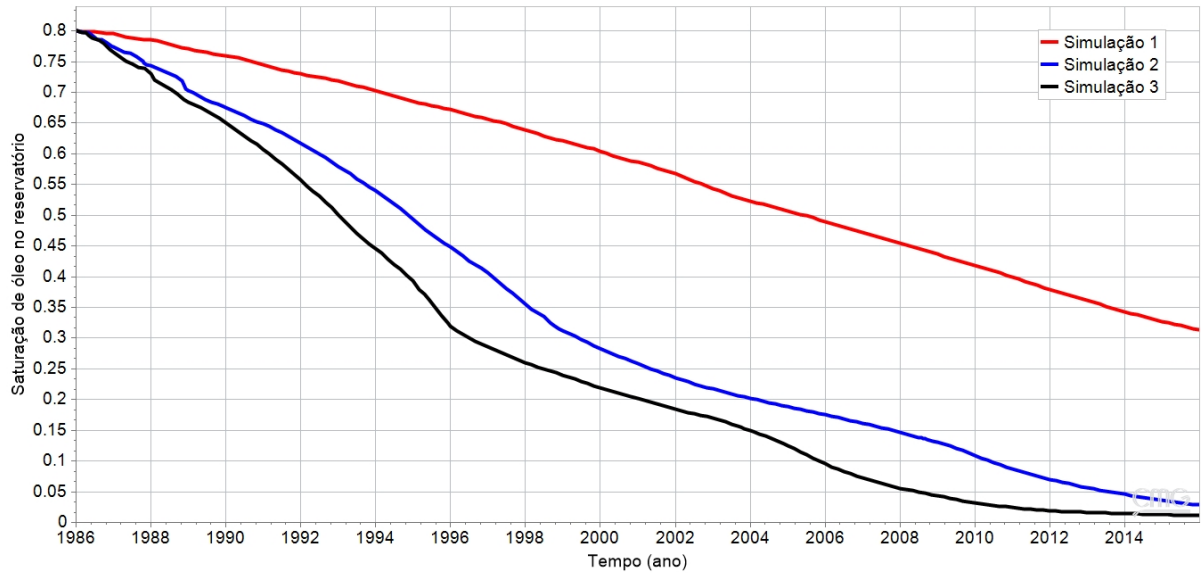


Figura 4.24 – Saturação de óleo no reservatório em função do tempo (ano) para as três simulações

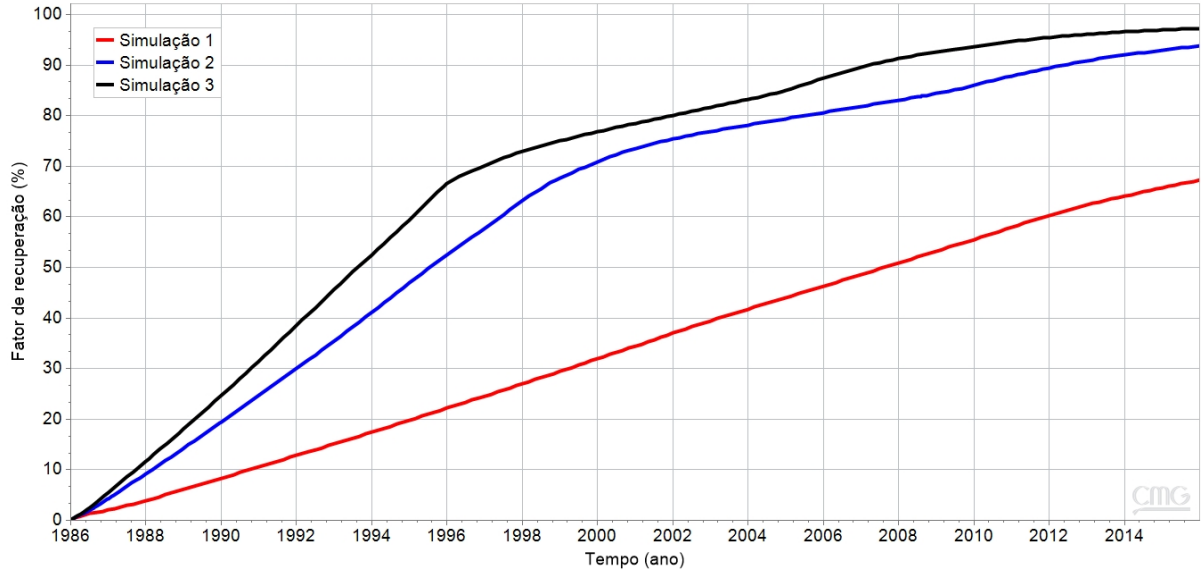


Figura 4.25 – Curva do fator de recuperação (%) em função do tempo (ano) para as três simulações

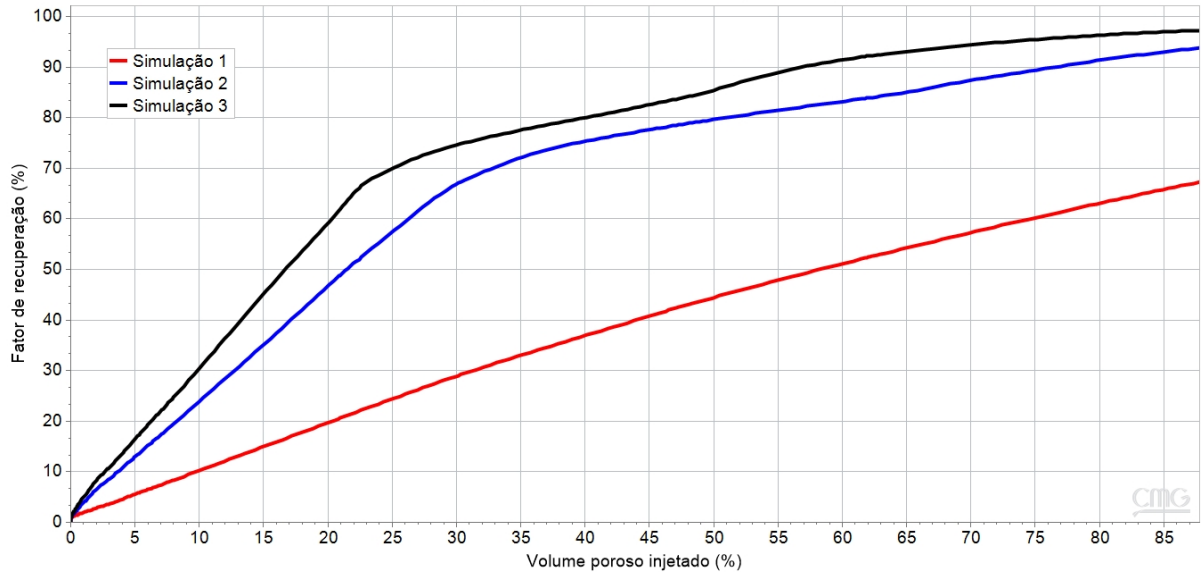


Figura 4.26 – Fator de recuperação (%) em função do volume poroso injetado (%) para as três simulações

4.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi estudado um processo de recuperação de petróleo por injeção de CO_2 em reservatório tendo como foco o comportamento da tensão interfacial CO_2 -óleo, de alta relevância no processo, e seus efeitos no fator de recuperação, através de uma abordagem inédita. Pretendendo avaliar o efeito da pressão de injeção sobre a recuperação, foram realizadas três simulações, cada uma correspondente a uma pressão de fundo de poço (BHP) no poço injetor (a BHP do poço produtor foi mantida fixa). Foi utilizado o simulador WinProp[®] para a caracterização das propriedades PVT do óleo, conforme relato de Sequeira et al. (SEQUEIRA; AYIRALA; RAO, 2008), além do Builder[®] para a definição da malha numérica e das condições de simulação e do GEM para a simulação numérica da injeção de CO_2 , todos da CMG.

Os resultados indicaram que as propriedades mais importantes para a recuperação de óleo, tais como pressão em um determinado bloco, saturação, diferença de densidade das fases, composição de CO_2 no óleo, composição de CH_4 no gás e recuperação de óleo, podem ser avaliadas a partir da observação da tensão interfacial CO_2 -óleo. Isso revela que a tensão interfacial CO_2 -óleo é uma propriedade representativa do comportamento da recuperação de óleo, pois afeta outras propriedades e parâmetros relevantes, como o número capilar, curvas de permeabilidade relativa, PMM, razão de mobilidade e eficiência de deslocamento do óleo (DREXLER, 2018; MAHDAVI et al., 2015). Além disso, o fator de recuperação de óleo mostrou alta sensibilidade à pressão de injeção, o que se deve à maior e mais rápida solubilização do CO_2 no óleo e ao menor nível de tensão interfacial CO_2 -óleo, potencializando

o seu deslocamento. Foi observado que a saturação de óleo em um determinado bloco diminui à medida que ocorre o contato CO₂-óleo, como resultado da efetivação dos mecanismos de injeção de CO₂. Os resultados de fração molar de CO₂ no óleo e de CH₄ no gás mostraram que o primeiro é predominante em todo o processo, principalmente para as simulações 2 e 3, nas quais há uma alta solubilização do CO₂ no óleo.

Embora não tenha sido possível, por exemplo, avaliar diretamente a IFT CO₂-óleo em função da pressão (abordagem mais clássica) por conta da dinâmica mais complicada de uma simulação de injeção, onde há o deslocamento e a interação simultânea de gás e óleo, os resultados mostraram uma elevada concordância com trabalhos experimentais da IFT CO₂-óleo (ABEDINI; MOSAVAT; TORABI, 2014; CAO; GU, 2013b; ESCROCHI; MEHRANBOD; AYATOLLAHI, 2013; MOEINI et al., 2014; WANG; GU, 2011; YANG; GU, 2005; YANG et al., 2015) e de recuperação por injeção de CO₂ (NOBAKHT; MOGHADAM; GU, 2007; ZHANG; TIAN; LIU, 2018; ZHOU et al., 2019). Para condições similares às condições experimentais, a IFT calculada pelo simulador GEM apresentou um desvio absoluto relativo de 67%, mostrando uma oportunidade para o desenvolvimento de novos modelos de cálculo de tensão interfacial que combinem baixo esforço computacional e aceitável acurácia, sobretudo a altas pressões.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho se propôs a estudar e desenvolver a modelagem da tensão interfacial CO₂-salmoura considerando os sais mais relevantes em condições de reservatório e a investigar o desempenho de um processo de injeção de CO₂ a partir da tensão interfacial CO₂-óleo, avaliando a sua relação com outras propriedades do reservatório. Os resultados alcançados contribuem para o melhor entendimento da tensão interfacial e a sua relação com o fator de recuperação do óleo, o que é escasso na literatura.

A adequada modelagem da tensão interfacial é indispensável, porque está relacionada ao acesso do CO₂ injetado ao óleo através da fase aquosa, seja ela conata ou injetada. Para o sistema CO₂-água, indica-se o uso das equações empíricas 1, 2 e 3. Já para o sistema CO₂-salmoura, é recomendado o uso da equação 10.2. Os resultados da modelagem da IFT CO₂-salmoura indicaram que o modelo de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006), através das considerações propostas, é capaz de prever, com aceitável acurácia, a IFT envolvendo salmouras de CaCl₂ além do NaCl, como originalmente proposto. Ainda se recomenda o uso da equação 10.2 para condições de altas pressões e baixa salinidade da salmoura. Cabe destacar que não se encontra na literatura um trabalho de modelagem da IFT CO₂-salmoura com tamanha extensão e com a aceitável simplicidade do modelo, o que o capacita para fins de aplicação em simulação numérica de reservatórios.

A simulação numérica da recuperação de petróleo via injeção de CO₂ foi interpretada à luz da tensão interfacial CO₂-óleo comparando-se três diferentes cenários de injeção. O cenário de maior pressão de injeção apresentou menores níveis de tensão interfacial, o que se refletiu em um maior nível de interação entre as fases, gerando maior deslocamento do óleo e, conseqüentemente, maior fator de recuperação. Foi possível estabelecer uma clara relação entre o comportamento da IFT e o desempenho da recuperação através das propriedades mais relevantes do reservatório, o que configura uma contribuição significativa para o estado da arte.

Como recomendações para trabalhos futuros, visando a obtenção de modelos ainda mais eficazes, indica-se a obtenção de dados experimentais de tensão interfacial CO₂-salmoura em condições de baixa salinidade (0 a 10000 ppm) para diferentes razões entre as concentrações de CaCl₂ e NaCl na salmoura, pois uma maior quantidade de dados experimentais facilita o desenvolvimento e a validação dos modelos.

Adicionalmente, são sugeridas alterações na forma funcional da equação de Chalbaud et al. (CHALBAUD; ROBIN; EGERMANN, 2006) com o objetivo descrever o efeito de diferentes sais na tensão interfacial através da consideração dos efeitos de especificidade iônica,

por exemplo. Isto resultaria numa equação de base fenomenológica simples e com elevada acurácia para diferentes sais, o que ainda é uma lacuna na literatura. Uma avaliação quantitativa do efeito da tensão interfacial CO_2 -óleo sobre as outras propriedades da recuperação, incluindo o efeito da acurácia da modelagem da IFT no cálculo do fator de recuperação por simulação numérica composicional, também não se encontra na literatura e se faz necessária, o que é sugerido para trabalhos futuros.

Além disso, propõe-se como trabalho futuro um estudo similar ao realizado no capítulo 3, porém, analisando a tensão interfacial salmoura-óleo através de um processo de injeção de água de baixa salinidade, método comumente associado à injeção de CO_2 , buscando avaliar a relação da IFT salmoura-óleo com o desempenho geral do processo, o que também não se encontra na literatura. Nesse sentido, outra oportunidade é um estudo combinado do efeito do CO_2 na tensão interfacial óleo-salmoura injetada e do efeito dessa relação na recuperação de petróleo em processos de injeção de água de baixa salinidade ou de injeção alternada de CO_2 e água de baixa salinidade, o que se coloca pertinente dado o alto teor de CO_2 nos reservatórios do pré-sal.

Por fim, é sugerido um estudo de avaliação da viabilidade econômica da injeção de CO_2 de elevada pureza a altas pressões, de modo a garantir uma injeção miscível, incluindo uma análise de sensibilidade do comportamento do valor presente líquido (VPL) a partir de variações nas condições de injeção, como pressão e grau de purificação do gás.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

LINS, I. E. S.; DANTAS, P. H. A.; MEYBERG, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S. A. B. New Correlations to Calculate the CO₂-Oil Interfacial Tension Including the Asphaltene Precipitation Effect. **IOR 2021 Conference Proceedings**, v. 2021, p. 1–13, abril 2021.

LINS, I. E. S.; DANTAS, P. H. A.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B., Evaluating the effect of the CO₂-oil interfacial tension on CO₂ EOR through compositional simulation. **21th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, Petrophase 2021**, 7 a 9 de junho, New Jersey, EUA.

LINS, I. E. S.; SANTANA, G. P.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B., New correlations to model the CO₂-aqueous phase interfacial tension at Brazilian pre-salt reservoirs conditions. **31st European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT 2021)**, 4 a 7 de julho, Paris, França.

LINS, I. E. S.; SANTANA, G. P.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B., Predição da tensão interfacial CO₂/H₂O por novos modelos de Parachor para as condições de aplicação do método CO₂WAG. **Anais do COBEQ 2021 – XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 24 a 28 de outubro, Gramado – RS.

LINS, I. E. S.; SANTANA, G. P.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S.A.B., Cálculo da tensão interfacial CO₂/salmoura para as condições de aplicação do método CO₂LSWAG. **Anais do COBEQ 2021 – XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 24 a 28 de outubro, Gramado – RS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLAH, W.; BUCKLEY, J. S.; CARNEGIE, A.; EDWARDS, J.; HEROLD, B.; FORDHAM, E.; GRAUE, A.; HABASHY, T.; SELEZNEV, N.; SIGNER, C.; HUSSAIN, H.; MONTARON, B.; ZIAUDDIN, M. Fundamentals of Wettability. **Oilfield Review**, v. 19, p. 44–61, 2007.
- ABEDINI, A.; MOSAVAT, N.; TORABI, F. Determination of Minimum Miscibility Pressure of Crude Oil-CO₂ System by Oil Swelling/Extraction Test. **Energy Technology**, v. 2, n. 5, p. 431–439, 2014.
- ABOU-KASSEM, J. H.; ISLAM, M. R.; ALI, S. M. **Petroleum Reservoir Simulation: The Engineering Approach**. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2020.
- ABRAMZON, A. A.; GAUKHBERG, R. D. Surface tension of salt solutions. **Russ. J. Appl. Chem.**, v. 66, n. 6–9, p. 1428–2516, 1993.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 3rd. ed. New York: Wiley Interscience, 1997.
- AFZALI, S.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on Enhanced Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) injection. **Fuel**, v. 227, n. April, p. 218–246, 2018.
- AGGELOPOULOS, C. A.; ROBIN, M.; VIZIKA, O. CO₂/CaCl₂ solution interfacial tensions under CO₂ geological storage conditions: Influence of cation valence on interfacial tension. **Advances in Water Resources**, v. 33, n. 6, p. 691–697, 2010.
- AGGELOPOULOS, C. A.; ROBIN, M.; VIZIKA, O. Interfacial tension between CO₂ and brine (NaCl+CaCl₂) at elevated pressures and temperatures: The additive effect of different salts. **Advances in Water Resources**, v. 34, n. 4, p. 505–511, 2011.
- AGHAEIFAR, Z.; STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T.; SAJJAD, F. M. Smart Water injection strategies for optimized EOR in a high temperature offshore oil reservoir. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 743–751, 2018.
- AHMADI, P.; CHAPOY, A. CO₂ solubility in formation water under sequestration conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 463, p. 80–90, 2018.
- AHMED, T. Hydrocarbon Phase Behaviour. n. Gulf, Houston, p. TX p. 226, 1989.
- AKINFIEV, N. N.; DIAMOND, L. W. Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100 °C and from 0.1 to 100MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, n. 1, p. 104–124, 2010.
- AKUTSU, T.; YAMAJI, Y.; YAMAGUCHI, H.; WATANABE, M.; SMITH, R. L.

- INOMATA, H. Interfacial tension between water and high pressure CO₂ in the presence of hydrocarbon surfactants. **Fluid Phase Equilibria**, v. 257, n. 2, p. 163–168, 2007.
- AL-SHALABI, E. W.; SEPEHRNOORI, K. A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 139, p. 137–161, 2016.
- AL ADASANI, A.; BAI, B. Analysis of EOR projects and updated screening criteria. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 79, n. 1–2, p. 10–24, 2011.
- ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. **Energies**, v. 3, n. 9, p. 1529–1575, 2010.
- ANDREEV, M.; DE PABLO, J. J.; CHREMOS, A.; DOUGLAS, J. F. Influence of Ion Solvation on the Properties of Electrolyte Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 14, p. 4029–4034, 2018.
- ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural - 2020**. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/bmp/2020/2020-12-boletim.pdf>.
- BACHU, S.; BENNION, D. B. Interfacial tension between CO₂, freshwater, and brine in the range of pressure from (2 to 27) MPa, temperature from (20 to 125) °C, and water salinity from (0 to 334 000) mg · L⁻¹. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 3, p. 765–775, 2009.
- BACHU, S.; BRANT BENNION, D. Dependence of CO₂ -brine interfacial tension on aquifer pressure, temperature and water salinity. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3157–3164, 2009.
- BANDO, S. et al. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 3, p. 576–579, 2003.
- BARTELS, W. B. et al. Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective. **Fuel**, v. 236, n. September 2018, p. 338–353, 2019.
- BATZLE, M.; WANG, Z. Seismic properties of pore fluids. **Geophysics**, v. 57, n. 11, p. 1396–1408, 1992.
- BAYAT, M.; TAKEMURA, F.; NISHIO, M.; HIHARA, E.; AKAI, M. Investigation of gas injection flooding performance as enhanced oil recovery method. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 29, p. 37–45, 2016.
- BENNION, D. B.; BACHU, S. A correlation of the interfacial tension between supercritical phase CO₂ and equilibrium brines as a function of salinity, temperature and pressure. **Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, v. 1, p. 224–237, 2008.
- BERRY, J. D.; NEESON, M. J.; DAGASTINE, R. R.; CHAN, D. Y.; TABOR, R. F.

- Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 226–237, 2015.
- BIKKINA, P.; WAN, J.; KIM, Y.; KNEAFSEY, T. J.; TOKUNAGA, T. K. Influence of wettability and permeability heterogeneity on miscible CO₂ flooding efficiency. **Fuel**, v. 166, p. 219–226, 2016.
- BIKKINA, P. K.; SHOHAM, O.; UPPALURI, R. Equilibrated interfacial tension data of the CO₂-water system at high pressures and moderate temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 10, p. 3725–3733, 2011.
- BISWESWAR, G.; AL-HAMAIRI, A.; JIN, S. Carbonated water injection: an efficient EOR approach. A review of fundamentals and prospects. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 2, p. 673–685, 2020.
- BP. **Statistical Review of World Energy 2020**. Londres. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>>.
- BROSETA, D.; MELEÁN, Y.; MIQUEU, C. Parachors of liquid/vapor systems: A set of critical amplitudes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 233, n. 1, p. 86–95, 2005.
- CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 2, p. 258–267, 1958.
- CAO, M.; GU, Y. Oil recovery mechanisms and asphaltene precipitation phenomenon in immiscible and miscible CO₂ flooding processes. **Fuel**, v. 109, p. 157–166, 2013a.
- CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behaviour, mutual interactions and oil recovery of a light crude oil–CO₂ system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, p. 78–89, 2013b.
- CARVALHAL, A. S. **SIMULAÇÃO DE INJEÇÃO DE ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE E CO₂ EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO: O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CO₂ E DO MODELO DE PERMEABILIDADE RELATIVA TRIFÁSICA**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2020.
- CARVALHAL, A. S.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S. A. B. **Simulation of Enhanced Oil Recovery in Pre-Salt Reservoirs: The Effect of High CO₂ Content on Low Salinity Water Alternating Gas Injection**. SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2019
- CARVALHO, P. J.; PEREIRA, L. M.; GONÇALVES, N. P.; QUEUIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: Measurements and modeling with electrolyte equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 388, p. 100–106, 2015.
- CEZAR, A. S. P.; PEREIRA, A. R.; DANIEL, L. L.; OAZEN, E. V.; TROVADO, L. C.;

- ALMEIDA, M. C. Subsea solutions in the pre-salt development projects. **Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference**, v. 2, p. 1434–1453, 2015.
- CHABAB, S.; THÉVENEAU, P.; CORVISIER, J.; COQUELET, C.; PARICAUD, P.; HOURIEZ, C.; AHMAR, E. Thermodynamic study of the CO₂ – H₂O – NaCl system: Measurements of CO₂ solubility and modeling of phase equilibria using Soreide and Whitson, electrolyte CPA and SIT models. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 91, p. 102825, 2019.
- CHALBAUD, C.; ROBIN, M.; EGERMANN, P.; BERTIN, H. Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage. **Advances in Water Resources**, v. 32, n. 1, p. 98–109, 2009.
- CHALBAUD, C.; ROBIN, M.; EGERMANN, P. Interfacial tension data and correlations of brine/CO₂ systems under reservoir conditions. **Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, v. 5, p. 3401–3411, 2006.
- CHAVAN, M.; DANDEKAR, A.; PATIL, S.; KHATANIAR, S. Low-salinity-based enhanced oil recovery literature review and associated screening criteria. **Petroleum Science**, v. 16, n. 6, p. 1344–1360, 2019.
- CHEN, Z.; YANG, D. Correlations/estimation of equilibrium interfacial tension for methane/CO₂-water/brine systems based on mutual solubility. **Fluid Phase Equilibria**, v. 483, p. 197–208, 2019.
- CHENG, P.; LI, D.; BORUVKA, L.; ROTENBERG, Y.; NEUMANN, A. W. Automation of axisymmetric drop shape analysis for measurements of interfacial tensions and contact angles. **Colloids and Surfaces**, v. 43, n. 2, p. 151–167, 1990.
- CHIQUET, P.; DARIDON, J.; BROSETA, D.; THIBEAU, S. CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 3, p. 736–744, 2007.
- CHO, J.; PARK, G.; KWON, S.; LEE, K. S.; LEE, H. S.; MIN, B. Compositional Modeling to Analyze the Effect of CH₄ on Coupled Carbon Storage and Enhanced Oil Recovery Process. **Applied Sciences**, v. 10, n. 12, p. 4272, 2020.
- CHRISTENSEN, J. R.; STENBY, E. H.; SKAUGE, A. Review of WAG Field Experience. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 4, n. 02, p. 97–106, 2001.
- CHUKWUDEME, E. A.; FJELDE, I.; ABEYSINGHE, K.; LOHNE, A. Effect of Interfacial Tension on Water/Oil Relative Permeability on the Basis of History Matching to Coreflood Data. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 17, n. 01, p. 37–48, 2014.
- CHUN, B. S.; WILKINSON, G. T. Interfacial Tension in High-Pressure Carbon Dioxide

- Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 12, p. 4371–4377, 1995.
- COLLINS, D. A.; NGHIEM, L. X.; LI, Y.-K.; GRABONSTOTTER, J. E. An Efficient Approach to Adaptive-Implicit Compositional Simulation With an Equation of State. **SPE Reservoir Engineering**, v. 7, n. 02, p. 259–264, 1992.
- COSTA, G. M. N.; ROCHA, P. S.; RIBEIRO, A. L.; MENEZES, P. R.; LIMA, R. C.; COSTA, P. U.; RODRIGUES, E. A. An improved method for calculating CO₂ minimum miscibility pressure based on solubility parameter. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 98–99, p. 144–155, 2012.
- DA ROCHA, S. R. P.; HARRISON, K. L.; JOHNSTON, K. P. Effect of Surfactants on the Interfacial Tension and Emulsion Formation between Water and Carbon Dioxide. **Langmuir**, v. 15, n. 2, p. 419–428, 1999.
- DANDEKAR, A. Y. **Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- DANESH, A. **PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. 1st Editio ed. [s.l.] Elsevier, 1998.
- DANG, C.; NGHIEM, L.; NGUYEN, N.; CHEN, Z.; NGUYEN, O. Evaluation of CO₂ Low Salinity Water-Alternating-Gas for enhanced oil recovery. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 35, p. 237–258, 2016.
- DERKANI, M.; FLETCHER, A. J.; ABDALLAH, W.; SAUERER, B.; ANDERSON, J.; ZHANG, Z. J. Low Salinity Waterflooding in Carbonate Reservoirs: Review of Interfacial Mechanisms. **Colloids and Interfaces**, v. 2, n. 2, p. 20, 2018.
- DRELICH, J.; FANG, C.; WHITE, C. L. **Measurement of interfacial tension in fluid–fluid systems**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- DREXLER, S. 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**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- ENICK, R. M.; KLARA, S. M. CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions. **Chemical Engineering Communications**, v. 90, n. 1, p. 23–33, 1990.
- ESCROCHI, M.; MEHRANBOD, N.; AYATOLLAHI, S. The gas-oil interfacial behavior during gas injection into an asphaltenic oil reservoir. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 9, p. 2513–2526, 2013.
- FANCHI, J. R. **Principles of Applied Reservoir Simulation**. 4a. ed. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2018.
- FANCHI, J. R.; CHRISTIANSEN, R. L. **Introduction to Petroleum Engineering**. 1st. ed.

Hoboken, NJ: Willey, 2017.

FIROOZABADI, A.; KATZ, D. L. Surface Tension of Reservoir Crude Oil/Gas Systems Recognizing the Asphalt in the Heavy Fraction. **SPE Reservoir Engineering**, v. 3, n. 01, p. 265–272, 1988.

FIROOZABADI, A.; RAMEY, H. J. Surface tension of water-hydrocarbon systems at reservoir conditions. **J. Can. Pet. Technol.**, v. 27, n. 3, May- Jun. 1988, p. 41–48, 1988.

GAJBHIYE, R. Effect of CO₂/N₂ Mixture Composition on Interfacial Tension of Crude Oil. **ACS Omega**, v. 5, n. 43, p. 27944–27952, 2020.

GARCIA, J. E. **Density of aqueous solutions of CO₂**. Berkeley. Disponível em: <<https://escholarship.org/content/qt6dn022hb/qt6dn022hb.pdf?t=li5ktq>>.

GEORGIADIS, A.; MAITLAND, G.; MARTIN TRUSLER, J. P.; BISMARCK, A. Interfacial tension measurements of the (H₂O + n-decane + CO₂) ternary system at elevated pressures and temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 12, p. 4900–4908, 2010.

GOLKARI, A.; RIAZI, M. Experimental investigation of miscibility conditions of dead and live asphaltenic crude oil–CO₂ systems. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 7, n. 2, p. 597–609, 2017.

GU, Y.; HOU, P.; LUO, W. Effects of Four Important Factors on the Measured Minimum Miscibility Pressure and First-Contact Miscibility Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 5, p. 1361–1370, 2013.

HAGHTALAB, A.; MAHMOODI, P.; MAZLOUMI, S. H. A modified Peng-Robinson equation of state for phase equilibrium calculation of liquefied, synthetic natural gas, and gas condensate mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 6, p. 1376–1387, 2011.

HAMEDI SHOKRLU, Y.; PATHAK, V.; KUMAR, A.; SALAZAR, V. **Integrated Production System Modelling and Optimization for Advanced EOR Application in Pre-Salt Offshore Carbonate Reservoir**. Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, 2020.

HAN, J.; HAN, S.; SUNG, W.; LEE, Y. Effects of CO₂ miscible flooding on oil recovery and the alteration of rock properties in a carbonate reservoir. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 28, p. 26–40, dez. 2018.

HAND, J. L.; PINCZEWSKI, W. V. Interpretation of Swelling/Extraction Tests. **SPE Reservoir Engineering**, v. 5, n. 04, p. 595–600, 1990.

HEBACH, A.; OBERHOF, A.; DAHMEN, N.; KOGEL, A.; EDERER, H.; DINJUS, E. Interfacial tension at elevated pressures-measurements and correlations in the water + carbon

dioxide system. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 6, p. 1540–1546, 2002.

HEMMATI-SARAPARDEH, A.; AYATOLLAHI, S.; GHAZANFARI, M.-H. MASIHI, M. Experimental determination of interfacial tension and miscibility of the CO₂-crude oil system; Temperature, pressure, and composition effects. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 1, p. 61–69, 2014.

HEUER, G. J. **Interfacial Tension of Water against Hydrocarbons and Other Gases and Adsorption of Methane on Solids at Reservoir Temperatures and Pressures**. [s.l.] University of Texas, 1957.

HNEDKOVSKY, L.; WOOD, R.; MAJER, V. Volumes of aqueous solutions of CH₄, CO₂, H₂S and NH₃ at temperatures from 298.15 K to 705 K and pressures to 35 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 28, n. 2, p. 125–142, 1996.

HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, n. 4, p. 255–271, 1979.

IBP. **A relevância do Petróleo e Gás para o Brasil**. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://rdstation-static.s3.amazonaws.com/cms%2Ffiles%2F49401%2F1566244541Publicao_IBP_EY-final.pdf>.

IBP. **Empregos no setor de petróleo e gás natural**. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/dados-emprego-setor-petroleo-e-gas/>>.

IEA. **Number of EOR projects in operation globally, 1971-2017**. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/number-of-eor-projects-in-operation-globally-1971-2017>>.

JHO, C.; NEALON, D.; SHOGBOLA, S.; KING, A. D. Effect of pressure on the surface tension of water: Adsorption of hydrocarbon gases and carbon dioxide on water at temperatures between 0 and 50°C. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 65, n. 1, p. 141–154, 1978.

JOSSI, J. A.; STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of pure substances in the dense gaseous and liquid phases. **AIChE Journal**, v. 8, n. 1, p. 59–63, 1962.

KAMALI, M. J.; KAMALI, Z.; VATANKHAH, G. Thermodynamic Modeling of Surface Tension of Aqueous Electrolyte Solution by Competitive Adsorption Model. **Journal of Thermodynamics**, v. 2015, p. 1–8, 2015.

KAMARI, A.; POURNIK, M.; ROSTAMI, A.; AMIRLATIFI, A.; MOHAMMADI, A. H. Characterizing the CO₂-brine interfacial tension (IFT) using robust modeling approaches: A

- comparative study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 246, p. 32–38, 2017.
- KAMPS, Á. P. S.; MEYER, E.; RUMPF, B.; MAURER, G. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of KCl and in aqueous solutions of K₂CO₃. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 3, p. 817–832, 2007.
- KASHEFI, K. **MEASUREMENT AND MODELLING OF INTERFACIAL TENSION AND VISCOSITY OF RESERVOIR FLUIDS**. Heriot-Watt University, 2012.
- KATENDE, A.; SAGALA, F. A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application. **Journal of Molecular Liquids**, v. 278, p. 627–649, 2019.
- KHATHER, M.; SAEEDI, A.; MYERS, M. B.; VERRALL, M. An experimental study for carbonate reservoirs on the impact of CO₂-EOR on petrophysics and oil recovery. **Fuel**, v. 235, p. 1019–1038, 2019.
- KILLOUGH, J. E.; KOSSACK, C. A. **Fifth Comparative Solution Project: Evaluation of Miscible Flood Simulators**. SPE Symposium on Reservoir Simulation. Society of Petroleum Engineers, 1987
- KING, M. B.; MUDARAK, A.; KIM, J. D.; BOTT, T. R. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 5, n. 4, p. 296–302, 1992.
- KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. **World Pet. Coun. Off. Publ.**, v. 12, p. 64–69, 2010.
- KRICHEVSKY, I. R.; ILINSKAYA, A. A. “Partial Molal Volumes of Gases Dissolved in Liquids (the Thermodynamics of Dilute Solutions of Nonelectrolytes)”. **Zh. fiz. Khim.**, v. 19, 1945.
- KUMAR, S.; MANDAL, A. A comprehensive review on chemically enhanced water alternating gas/CO₂ (CEWAG) injection for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 157, n. July, p. 696–715, 2017.
- KVAMME, B.; KUZNETSOVA, T.; HEBACH, A.; OBERHOF, A.; LUNDE, E. Measurements and modelling of interfacial tension for water + carbon dioxide systems at elevated pressures. **Computational Materials Science**, v. 38, n. 3 SPEC. ISS., p. 506–513, 2007.
- LASHKARBOLOOKI, M.; EFTEKHARI, M. J.; NAJIMI, S.; AYATOLLAHI, S. Minimum miscibility pressure of CO₂ and crude oil during CO₂ injection in the reservoir. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 127, p. 121–128, 2017.
- LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.

- LEROY, P.; LASSIN, A.; AZAROUAL, M.; ANDRÉ, L. Predicting the surface tension of aqueous 1:1 electrolyte solutions at high salinity. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 19, p. 5427–5442, 2010.
- LI, X.; BOEK, E.; MAITLAND, G. C.; MARTIN TRUSLER, J. P. Interfacial Tension of (Brines + CO₂): (0.864 NaCl + 0.136 KCl) at Temperatures between (298 and 448) K, Pressures between (2 and 50) MPa, and Total Molalities of (1 to 5) mol·kg⁻¹. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 4, p. 1078–1088, 2012a.
- LI, X.; BOEK, E.; MAITLAND, G. C.; MARTIN TRUSLER, J. P. Interfacial Tension of (Brines + CO₂): CaCl₂ (aq), MgCl₂ (aq), and Na₂SO₄ (aq) at Temperatures between (343 and 423) K, Pressures between (2 and 50) MPa, and Molalities of (0.5 to 5) mol·kg⁻¹. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 5, p. 1369–1375, 2012b.
- LI, Y.-K.; NGHIEM, L. X. Phase equilibria of oil, gas and water/brine mixtures from a cubic equation of state and henry's law. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 3, p. 486–496, 1986.
- LI, Z.; WANG, S.; LI, S.; LIU, W.; LI, B.; LV, W.-C. Accurate determination of the CO₂-brine interfacial tension using graphical alternating conditional expectation. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 1, p. 624–635, 2014.
- LI, Z.; LU, B. C.-Y. Surface tension of aqueous electrolyte solutions at high concentrations — representation and prediction. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 8, p. 2879–2888, 2001.
- LIMA, R. O.; CUNHA, A. L.; SANTOS, J. O.; GARCIA, A. V.; DOS SANTOS, J. L. Assessment of continuous and alternating CO₂ injection under Brazilian-pre-salt-like conditions. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 7, p. 2947–2956, 2020.
- LINS, I. E. S.; CRUZ, N. S.; COSTA, G. M. N.; VIEIRA DE MELO, S. A. B. Correlation and prediction of surface tension in single and mixed aqueous electrolyte solutions based on the mean ionic activity coefficient: A comparative analysis of Pitzer, E-NRTL and E-UNIQUAC models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 516, p. 112618, 2020.
- LIU, Y.; HOU, M.; YANG, G.; HAN, B. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 2, p. 125–129, 2011.
- LIU, Y.; MUTAILIPU, M.; JIANG, L.; ZHAO, J.; SONG, Y.; CHEN, L. Interfacial tension and contact angle measurements for the evaluation of CO₂-brine two-phase flow characteristics in porous media. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 6, p. 1756–1762, 2015.

- LIU, Y.; TANG, J.; WANG, M.; WANG, Q.; TONG, J.; ZHAO, J.; SONG, Y. Measurement of Interfacial Tension of CO₂ and NaCl Aqueous Solution over Wide Temperature, Pressure, and Salinity Ranges. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 62, n. 3, p. 1036–1046, 2017.
- LIU, Y.; LI, H. A.; OKUNO, R. Measurements and Modeling of Interfacial Tension for CO₂/CH₄/Brine Systems under Reservoir Conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 48, p. 12358–12375, 2016.
- LUN, Z.; FAN, H.; WANG, H.; LUO, M.; PAN, W.; WANG, R. Interfacial Tensions between Reservoir Brine and CO₂ at High Pressures for Different Salinity. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3958–3962, 2012.
- MACLEOD, D. B. On a relation between surface tension and density. **Transactions of the Faraday Society**, v. 19, n. July, p. 38, 1923.
- MADANI, M.; ABBASI, P.; BAGHBAN, A.; ZARGAR, G.; ABBASI, P. Modeling of CO₂-brine interfacial tension: Application to enhanced oil recovery. **Petroleum Science and Technology**, v. 35, n. 23, p. 2179–2186, 2017.
- MAHDAVI, E.; ZEBARJAD, F. S.; AYATOLLAHI, S.; TAGHIKHANI, V. Experimental Investigation on the Effect of Asphaltene Types on the Interfacial Tension of CO₂-Hydrocarbon Systems. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 12, p. 7941–7947, 2015.
- MAJIDAIE, S.; ONUR, M.; TAN, I. M. An experimental and numerical study of chemically enhanced water alternating gas injection. **Petroleum Science**, v. 12, n. 3, p. 470–482, 2015.
- MANCIU, M.; RUCKENSTEIN, E. On the Interactions of Ions with the Air/Water Interface. **Langmuir**, v. 21, n. 24, p. 11312–11319, 2005.
- MANDAL, A. Chemical flood enhanced oil recovery: a review. **International Journal of Oil, Gas and Coal Technology**, v. 9, n. 3, p. 241, 2015.
- MANSHAD, A. K.; OLAD, M.; TAGHIPOUR, S. A.; NOWROUZI, I.; MOHAMMADI, A. H. Effects of water soluble ions on interfacial tension (IFT) between oil and brine in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 987–993, 2016.
- MASSOUDI, R.; KING, A. D. Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25.deg. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 22, p. 2262–2266, 1974.
- MOEINI, F.; HEMMATI-SARAPARDEH, A.; GHAZANFARI, M.-H.; MASIHI, M.; AYATOLLAHI, S. Toward mechanistic understanding of heavy crude oil/brine interfacial tension: The roles of salinity, temperature and pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 375, p.

191–200, 2014.

MOSAVAT, N.; ABEDINI, A.; TORABI, F. Phase Behaviour of CO₂–Brine and CO₂–Oil Systems for CO₂ Storage and Enhanced Oil Recovery: Experimental Studies. **Energy Procedia**, v. 63, p. 5631–5645, 2014.

MUTAILIPU, M.; LIU, Y.; JIANG, L.; ZHANG, Y. Measurement and estimation of CO₂–brine interfacial tension and rock wettability under CO₂ sub- and super-critical conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 534, p. 605–617, 2019.

NASRALLA, R. A.; MAHANI, H.; VAN DER LINDE, H. A.; MARCELIS, F. H. M.; MASALMEH, S. K.; SERGIENKO, E.; BRUSSE, N. J.; PIETERSE, S. G. J.; BASU, S. Low salinity waterflooding for a carbonate reservoir: Experimental evaluation and numerical interpretation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 164, n. January, p. 640–654, 2018.

NOBAKHT, M.; MOGHADAM, S.; GU, Y. Effects of viscous and capillary forces on CO₂ enhanced oil recovery under reservoir conditions. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3469–3476, 2007.

NOBAKHT, M.; MOGHADAM, S.; GU, Y. Determination of CO₂ Minimum Miscibility Pressure from Measured and Predicted Equilibrium Interfacial Tensions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 22, p. 8918–8925, 2008.

PARK, J.-Y.; LIN, J. S.; YOON, C. H.; LEE, C. A.; PARK, K. P. Effect of a Fluorinated Sodium Bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate (Aerosol-OT, AOT) Analogue Surfactant on the Interfacial Tension of CO₂ + Water and CO₂ + Ni-Plating Solution in Near- and Supercritical CO₂. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 299–308, 2005.

PARTOVI, M.; MOSALANEZHAD, M.; LOTFI, S.; BARATI-HAROONI, A.; NAJAFI-MARGHMALEKI, A.; MOHAMMADI, A. H. On the estimation of CO₂-brine interfacial tension. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 265–272, 2017.

PEDERSEN, K. S.; FJELLERUP, J.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. **Studies of Gas Injection Into Oil Reservoirs by a Cell-to-Cell Simulation Model**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1986

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. 2nd Editio ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7–23, jan. 1982.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, fev. 1976.

PEREIRA, L. M. C. **Interfacial Tension of Reservoir Fluids: an Integrated Experimental and Modelling Investigation**. Heriot-Watt University, 2016.

PEREIRA, L. M. C.; CHAPOY, A.; BURGASS, R.; OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A. P.; TOHIDI, B. Study of the impact of high temperatures and pressures on the equilibrium densities and interfacial tension of the carbon dioxide/water system. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 93, p. 404–415, 2016.

PEREIRA, L. M. C.; CHAPOY, A.; BURGASS, R.; TOHIDI, B. Interfacial tension of CO₂ + brine systems: Experiments and predictive modelling. **Advances in Water Resources**, v. 103, p. 64–75, 2017.

PEREIRA, V. J. **PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO COM ELEVADO TEOR DE CO₂: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DE FASES A ALTA PRESSÃO**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2019.

PERERA, M.; GAMAGE, R. P.; RATHNAWEERA, T. D.; RANATHUNGA, A. S.; KOAY, A.; CHOI, X. A Review of CO₂-Enhanced Oil Recovery with a Simulated Sensitivity Analysis. **Energies**, v. 9, n. 7, p. 481, 23 jun. 2016.

PETROBRÁS. **Participação do setor de petróleo e gás chega a 13% do PIB brasileiro**. Disponível em: <https://www.agenciapetrobras.com.br/Materia/ExibirMateria?p_materia=976480&p_editoria=11>.

PIRES, L. C. O. **ESCOAMENTO DE FLUIDOS EM MEIOS POROSOS FRATURADOS E RECUPERAÇÃO AVANÇADA PELA INJEÇÃO DE ÁGUAS DE COMPOSIÇÃO PROJETADA**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2018.

PITZER, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268–277, 1973.

PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 19, p. 2300–2308, 1973.

PIZARRO, J.; BRANCO, C. C. M. Challenges in implementing an EOR project in the Pre-Salt province in deep offshore Brasil. **Society of Petroleum Engineers - SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia 2012, OGWA - EOR: Building Towards Sustainable Growth**, v. 2, p. 954–966, 2012.

QIN, J.; ROSENBAUER, R. J.; DUAN, Z. Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 6, p. 1246–1249, 2008.

- RAO, D. N. A new technique of vanishing interfacial tension for miscibility determination. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, n. 1–2, p. 311–324, 1997.
- RAO, D. N.; LEE, J. . Application of the new vanishing interfacial tension technique to evaluate miscibility conditions for the Terra Nova Offshore Project. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 35, n. 3–4, p. 247–262, 2002.
- RASHID, S.; HARIMI, B.; HAMIDPOUR, E. Prediction of CO₂-Brine interfacial tension using a rigorous approach. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 45, p. 108–117, 2017.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233–244, fev. 1949.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- REYNOLDS, W. C. **Thermodynamic properties in SI - graphs, tables and computational equations for 40 substances**. Department of Mechanical Engineering, Stanford University, 1979.
- RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. 1st. ed. West Conshohocken: ASTM International, 2005.
- ROBINSON, D. B.; PENG, D.-Y. **The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs**. 1st. ed. Tulsa: Gas Processors Association, 1978.
- ROCHEDO, P.; COSTA, I.; IMPÉRIO, M.; HOFFMANN, B.; MERSCHMANN, P. OLIVEIRA, C.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Carbon capture potential and costs in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 280–295, 2016.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. **Engenharia de Reservatórios de Petroóleo**. 1a. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.
- ROSA, K. R. S. A; BEZERRA, M. C. M.; PONZIO, E. A.; ROCHA, A. A. Enhanced oil recovery: Potentialities of the WAG injection (Water Alternating Gas). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 723–738, 2016.
- ROTENBERG, Y.; BORUVKA, L.; NEUMANN, A. . Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1, p. 169–183, 1983.
- RUMPF, B.; MAURER, G. An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 97, n. 1, p. 85–97, 1993.

- SAINI, D. Modeling of Pressure Dependence of Interfacial Tension Behaviors of a Complex Supercritical CO₂ + Live Crude Oil System Using a Basic Parachor Expression. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, v. 7, n. 3, p. 6–10, 2016.
- SARVESTANI, A. D.; AYATOLLAHI, S.; MOGHADDAM, M. B. Smart water flooding performance in carbonate reservoirs: an experimental approach for tertiary oil recovery. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 9, n. 4, p. 2643–2657, 2019.
- SATTER, A.; IQBAL, G. M. **Reservoir Engineering: The Fundamentals, Simulation, and Management of Conventional and Unconventional Recoveries**. 1st. ed. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2016.
- SEQUEIRA, D. S.; AYIRALA, S. C.; RAO, D. N. **Reservoir Condition Measurements of Compositional Effects on Gas-Oil Interfacial Tension and Miscibility**. SPE Symposium on Improved Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, 2008.
- SEYYEDI, M.; GIWELLI, A.; WHITE, C.; ESTEBAN, L.; VERRALL, M.; CLENNELL, B. Effects of geochemical reactions on multi-phase flow in porous media during CO₂ injection. **Fuel**, v. 269, p. 117421, 2020.
- SHENG, J. J. **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery**. 1st. ed. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2011.
- SHENG, J. J. **Enhanced Oil Recovery Field Case Studies**. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2013.
- SILVA, W. P.; SILVA, C. M.; CAVALCANTI, C. G.; SILVA, D. D.; SOARES, I. B.; OLIVEIRA, J. A.; SILVA, C. D. “LAB Fit ajuste de curvas”: um software em português para tratamento de dados experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 26, n. 4, p. 419–427, 2004.
- SPYCHER, N.; PRUESS, K. A Phase-Partitioning Model for CO₂–Brine Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures: Application to CO₂-Enhanced Geothermal Systems. **Transport in Porous Media**, v. 82, n. 1, p. 173–196, 2010.
- SPYCHER, N.; PRUESS, K.; ENNIS-KING, J. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 16, p. 3015–3031, 2003.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 2, p. 323–333, 1986.
- SUGDEN, S. VI.—The variation of surface tension with temperature and some related

- functions. **J. Chem. Soc. Trans.**, v. 125, p. 32–41, 1924.
- SUTJIADI-SIA, Y.; JAEGER, P.; EGGERS, R. Interfacial phenomena of aqueous systems in dense carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 3, p. 272–279, 2008.
- SUTTON, R. P. **An Improved Model for Water-Hydrocarbon Surface Tension at Reservoir Conditions**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2009.
- TAKENOUCI, S.; KENNEDY, G. C. The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. **American Journal of Science**, v. 262, n. 9, p. 1055–1074, 1964.
- TEKLU, T. W.; ALAMERI, W.; GRAVES, R. M.; KAZEMI, H.; ALSUMAITI, A. M. Low-salinity water-alternating-CO₂ EOR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 142, p. 101–118, 2016.
- TENG, H.; YAMASAKI, A. Solubility of liquid CO₂ in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 29, n. 11, p. 1301–1310, 1997.
- TEWES, F.; BOURY, F. Thermodynamic and dynamic interfacial properties of binary carbon dioxide-water systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 7, p. 2405–2412, 2004.
- THAKUR, G.; SATTER, A. **Integrated Waterflood Asset Management**. Tulsa, OK: Pennwell Books, 1998.
- THOMAS, S. Enhanced Oil Recovery - An Overview. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP**, v. 63, n. 1, p. 9–19, 2008.
- TONG, D.; TRUSLER, J. P. M.; VEGA-MAZA, D. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 7, p. 2116–2124, 2013.
- VIANA, F. L. **Petróleo e Gás Natural**. Caderno Setorial ETENE. Fortaleza: Banco do Nordeste.
- WANG, X.; GU, Y. Oil Recovery and Permeability Reduction of a Tight Sandstone Reservoir in Immiscible and Miscible CO₂ Flooding Processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 4, p. 2388–2399, 2011.
- WANG, X.; ZHANG, S.; GU, Y. Four Important Onset Pressures for Mutual Interactions between Each of Three Crude Oils and CO₂ †. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 10, p. 4390–4398, 2010.
- WEINAUG, C. F.; KATZ, D. L. Surface Tensions of Methane-Propane Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 239–246, 1943.

- WEISSENBORN, P. K.; PUGH, R. J. Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, n. 2, p. 550–563, 1996.
- WHITSON, C. H.; BRULÉ, M. R. **Phase behavior**. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2000.
- WIEBE, R.; GADDY, V. L. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. *Critical Phenomena* *. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 4, p. 815–817, 1940.
- WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 671–680, 1992.
- YAN, W.; HUANG, S.; STENBY, E. H. Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 6, p. 1460–1477, 2011.
- YANG, D.; GU, Y. Interfacial interactions between crude oil and CO₂ under reservoir conditions. **Petroleum Science and Technology**, v. 23, n. 9–10, p. 1099–1112, 2005.
- YANG, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; GU, Y. Interfacial tensions of the crude oil + reservoir brine + CO₂ systems at pressures up to 31 MPa and temperatures of 27°C and 58°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 4, p. 1242–1249, 2005a.
- YANG, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; GU, Y. Interfacial Interactions between Reservoir Brine and CO₂ at High Pressures and Elevated Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 1, p. 216–223, 2005b.
- YANG, Z.; LIU, X.; HUA, Z.; LING, Y.; LI, M.; LIN, M.; DONG, Z. Interfacial tension of CO₂ and crude oils under high pressure and temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 611–616, 2015.
- ZHANG, J.; FENG, Q.; WANG, S.; ZHANG, X.; WANG, S. Estimation of CO₂-brine interfacial tension using an artificial neural network. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 31–37, 2016.
- ZHANG, J.; FENG, Q.; ZHANG, X.; SHU, C.; WANG, S.; WU, K. A Supervised Learning Approach for Accurate Modeling of CO₂-Brine Interfacial Tension with Application in Identifying the Optimum Sequestration Depth in Saline Aquifers. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 6, p. 7353–7362, 2020.
- ZHANG, K.; TIAN, L.; LIU, L. A new analysis of pressure dependence of the equilibrium interfacial tensions of different light crude oil–CO₂ systems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 121, n. 5, p. 503–513, 2018.

- ZHAO, H.; FEDKIN, M. V.; DILMORE, R. M.; LVOV, S. N. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15K and 150bar and modeling up to 573.15K and 2000bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 149, p. 165–189, 2015a.
- ZHAO, H.; DILMORE, R.; ALLEN, D. E.; HEDGES, S. W.; SOONG, Y.; LVOV, S. N. Measurement and modeling of CO₂ solubility in natural and synthetic formation brines for CO₂ sequestration. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 3, p. 1972–1980, 2015b.
- ZHAO, H. Modeling vapor-liquid phase equilibria of methane-water and methane-carbon dioxide-water systems at 274K to 573K and 0.1 to 150 MPa using PRSV equation of state and Wong-Sandler mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 447, p. 12–26, 2017.
- ZHAO, H.; DILMORE, R. M.; LVOV, S. N. Experimental studies and modeling of CO₂ solubility in high temperature aqueous CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, and KCl solutions. **AIChE Journal**, v. 61, n. 7, p. 2286–2297, 2015.
- ZHAO, H.; LVOV, S. N. Phase behavior of the CO₂-H₂O system at temperatures of 273–623 K and pressures of 0.1–200 MPa using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with a modified Wong-Sandler mixing rule: An extension to the CO₂-CH₄-H₂O system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 417, p. 96–108, 2016.
- ZHOU, X.; YUAN, Q.; ZHANG, Y.; WANG, H.; ZENG, F.; ZHANG, L. Performance evaluation of CO₂ flooding process in tight oil reservoir via experimental and numerical simulation studies. **Fuel**, v. 236, p. 730–746, 2019.
- ZOLGHADR, A.; ESCROCHI, M.; AYATOLLAHI, S. Temperature and Composition Effect on CO₂ Miscibility by Interfacial Tension Measurement. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 5, p. 1168–1175, 2013.
- ZUO, Y.-X.; STENBY, E. H. A Linear Gradient Theory Model for Calculating Interfacial Tensions of Mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, n. 1, p. 126–132, 1996.

ANEXO A – CONFIGURAÇÕES INSERIDAS NOS PACOTES WINPROP E BUILDER DO SIMULADOR DA CMG

Basis

Equation of state

Unit

Feed

Figura A.1 – Escolha da equação de estado, unidades de temperatura e pressão e unidade de matéria no WinProp®

Component	Primary	Secondary
CO2	0.00036105467	1
N2	0.00022608167	0
CH4	0.23735488	0
C2H6	8.7733048E-05	0
C3H8	0.00063775171	0
IC4	0.0011708976	0
NC4	0.0034215873	0
IC5	0.0082165327	0
NC5	0.007855478	0
FC6	0.026438002	0
C07+	0.71423	0
Sum	0.999999998698	1

Figura A.2 – Composição de óleo (primária) e composição do gás injetado (secundária) definidas no WinProp®

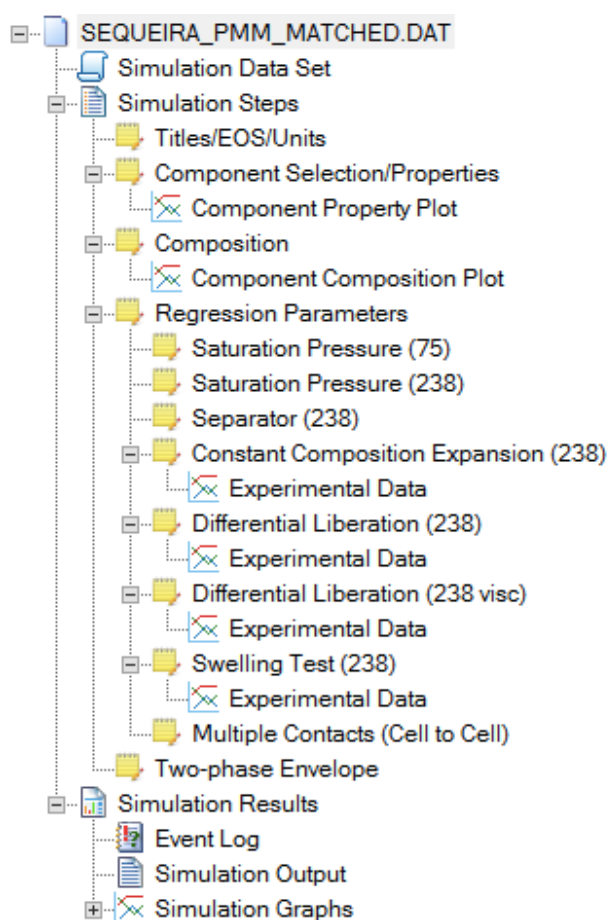


Figura A.3 – Configuração adotada para os ajustes das propriedades PVT no WinProp®

Item	Options	Units	Default	Value
Density	Molar density	gmole/ft ³	1573.17	1571.1
Compressibility		1/psi	2.99922e-006	3.3E-06
Reference pre...		psi	14.6959	14.6960
Viscosity		cp		0.80

Figura A.4 – Propriedades da água de formação inseridas no Builder®

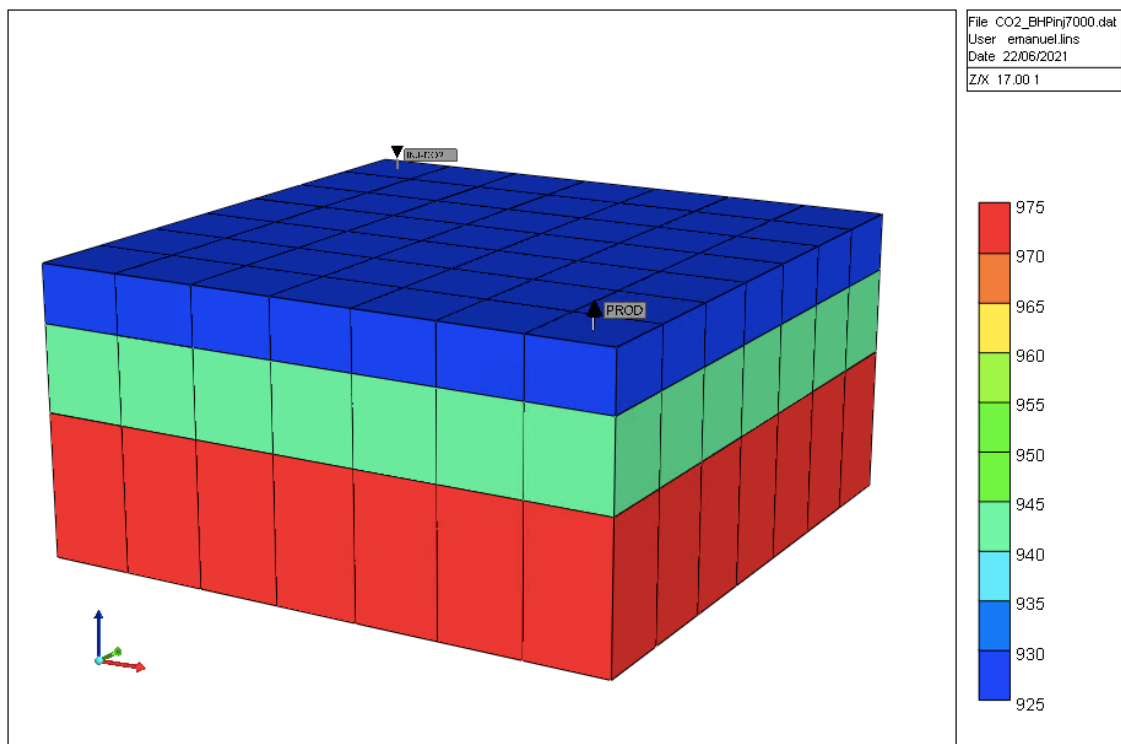


Figura A.5 – Modemo de reservatório configurado no Builder®

Calculation Methods Init. Region Parameters Advanced Parameters

Block Saturation at each grid block average over the depth interval spanned by the grid block (VERTICAL DEPTH_AVE)

Perform Gravity-Capillary Equilibrium of A Reservoir Initially Containing

Water, Oil, Gas (WATER_OIL_GAS)

Water, Oil (WATER_OIL) - No free gas

Water, Gas (WATER_GAS)

Water-Gas Zone Transition

Use water-gas capillary pressure curves and determine water-gas transition zone. (TRANZONE)

Ignore ALL capillary pressure curves. (NOTRANZONE)

Phase Pressure Correction

Add phase pressure correction to ensure that the reservoir is initially in gravitational equilibrium. (EQUIL)

Do not add a phase pressure correction. (NOEQUIL)

Block Saturation at each grid block same as saturation prevailing at the block center (VERTICAL BLOCK_CENTER)

Perform Gravity-Capillary Equilibrium of A Reservoir Initially Containing

Water, Oil, Gas (WATER_OIL_GAS)

Water, Oil (WATER_OIL) - No free gas

Water, Gas (WATER_GAS)

User specified composition as a function of depth (COMP)

User specified pressure and saturations for each grid block (USER_INPUT)

Pressure (PRES), Water Saturation (SW) and Global Composition (ZGLOBALC) at each grid block must be specified by the user in the Reservoir Array Properties Section.

Figura A.6 – Definição do método de cálculo da saturação dos fluidos em cada bloco inserida no Builder®

Calculation Methods Init. Region Parameters Advanced Parameters

Initialization Region: Region 1 ▶

Initialization Region Parameters
 Initialization Region Type 1 is not defined. Grid depth range: 925 to 1025 ft

Reference Pressure and Depth
 Pressure (REFPRES):
 Depth (REFDEPTH):

Phase Contact Depths
 Water-Oil Contact (DWOC):
 Gas-Oil Contact (DGOC):
 Water-Gas Contact (DWGC):

Capillary Pressure at Phase Contacts
 Gas-Oil capillary pressure at the gas-oil contact (GOC_PC):
 Water-Oil capillary pressure at the water-oil contact (WOC_PC):

Water Saturation
 Below Water-Oil Contact (SWOC):

Critical Depth
 Depth at which the phase identity, oil or gas, of a single-phase fluid is determined (CDEPTH):

Oil Zone and Gas Cap Compositions

	Comp.	Oil Zone (ZOIL)	Gas Cap (ZGAS)
1	CO2	0.0	0.0
2	N2	0.0	0.0
3	CH4	0.0	0.0
4	C2H6	0.0	0.0
5	C3H8	0.0	0.0
6	IC4	0.0	0.0
7	NC4	0.0	0.0
8	IC5	0.0	0.0
9	NC5	0.0	0.0
10	FC6	0.0	0.0
11	C07+	0.0	0.0
	Total:	0.0	0.0

Figura A.7 – Definição da pressão de referência, altura de referência e altura de contato água-óleo inserida no Builder®

Calculation Methods Init. Region Parameters **Advanced Parameters**

Datum Depth for Pressure

Datum Depth for Output Pressure (DATUMDEPTH) Depth:

Use Initial Equilibrium pressure distribution to calculate corrected datum pressures. (INITIAL)

Use the grid block density to calculate corrected datum pressures. (REFDENSITY GRIDBLOCK)

Use an input reference density to calculate corrected datum pressures (REFDENSITY density) Density:

GAS CAP INITIALIZATION

Contains no residual oil saturation (GASZONE NOOIL)

Contains residual oil saturation (GASZONE OIL)

Initial Fluid-In-Place Calculation

Use the separator conditions. (Recommended)

Use initial reservoir fluid formation volume factors.

Fluid Formation Volume Factors

OIL (BO)

GAS (BG)

GAS-OIL Ratio (RS)

Injector Standard Pressure, Temperature and EOS Set

Injector Values Set Date: 1986-01-01 (0.00 day) Standard Pressure (INJECTOR-P)

 Standard Temperature (INJECTOR-T)

EOS Set Number (INJECTOR-EOS)

Figura A.8 – Definição dos parâmetros avançados de simulação no Builder®

displayed wells 2 of 2 1986-01-01 Well: 'INJ-CO2' at 1986-01-01 (0.00 day)

Name / Date	Event
INJ-CO2	
1986-01-01	WELL
	INJECTOR
	constraints
	injected fluid
PROD	
1986-01-01	WELL
	PRODUCER
	constraints

Constraints

Constraint definition previous date: <none>

#	Constraint	Parameter	Limit/Mode	Value	Action
* 1	OPERATE	BHP bottom hole pressure	MAX	7000 psi	CONT

Multipliers

Wellbore

Injected Fluid

Workover

Options

Layer Gradient

Gas Lift

Guide Rates

Comments

Max. number of continue-repeat allowed (MXCNRPT)

History Matching (OPERATE-HIST)

Constraint Type:

< constraint modifiers >

Change current primary constraint (ALTER) Set new or change old constraint (TARGET)

BHP

Alter: previous date: <none>

Target: previous date: <none>

#	Parameter	Value
	select new	

Sort by: Name Date Tools

Auto-apply

Figura A.9 – Definição das restrições do poço injetor no Builder®

displayed wells 2 of 2 1986-01-01 Well: 'PROD' at 1986-01-01 (0.00 day)

Name / Date	Event
INJ-CO2	
1986-01-01	WELL INJECTOR constraints injected fluid
PROD	
1986-01-01	WELL PRODUCER constraints

Constraints

Constraint definition previous date: <none>

#	Constraint	Parameter	Limit/Mode	Value	Action
* 1	OPERATE	BHP bottom hole pressure	MIN	5500 psi	CONT
	select new				

Max. number of continue-repeat allowed (MXCNRPT)

History Matching (OPERATE-HIST)

Constraint Type:

< constraint modifiers >

Change current primary constraint (ALTER) Set new or change old constraint (TARGET)

BHP

Alter: previous date: <none>

Target: previous date: <none>

#	Parameter	Value
	select new	

Reset Page

Sort by: Name Date Auto-apply

Figura A.10 – Definição das restrições do poço produtor no Builder®

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

