



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## **MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO GASOSO E SEUS PROCESSOS DERIVADOS**

**Alexandre da Cunha Matte**

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Regis da Rocha Motta

**RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL**

**AGOSTO, 2011**

**MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO  
UTILIZANDO INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO GASOSO E SEUS  
PROCESSOS DERIVADOS**

**Alexandre da Cunha Matte**

**PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO  
CURSO DE ENGENHARIA DO PETRÓLEO DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO DO PETRÓLEO.**

**Aprovado por:**

---

Prof. Regis da Rocha Motta

---

Prof. Ilson Paranhos Pasqualino

---

Eng. João Fabricio Machado de Castilho

**RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
AGOSTO, 2010**

## Dedicatória

Dedico este projeto de graduação primeiramente à minha mãe Mariangela, que é para mim um exemplo de pessoa, por sua dedicação e luta incansável no dia-a-dia, inclusive para me dar sempre o melhor que puder. Dedico-o a ela por todo carinho ao longo da minha vida. Espero poder ser motivo de orgulho para ela, assim como ela o é para mim;

À minha avó Barbara Dalva, que me criou, educou, ajudou e amparou sempre; talvez seja uma das pessoas que mais acreditou em mim; dedico a ela este PG por toda experiência que me transmitiu. Espero poder ser digno da confiança que ela em mim depositou, assim como ela sempre foi digna de minha confiança;

À minha irmã Carolina, que em determinadas circunstâncias, mostrou ter uma força de vontade descomunal, e que desde então não me deixou mais dúvida: tudo pode se quiser. Dedico a ela este PG por tudo que ela ainda viverá, e espero poder contar sempre com ela, assim como ela poderá sempre contar comigo;

E por fim a Lia, cujo sorriso é minha energia. Creio que a gente se acerta por ser um o equilíbrio do outro. Dedico a ela este PG por me motivar e por sonhar comigo. Espero ser sempre um sonho bom para ela, assim como ela o é para mim.

Dedico este PG por fim ao meu avô Pedro Paulo, de quem, mesmo com muito esforço, não seria capaz de citar o tamanho da admiração que tenho por ele e muito menos a falta que ele faz à nossa família. Esteja ele onde estiver, seu exemplo sempre me guiará.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter a chance de poder estar aqui defendendo esse projeto, por ter saúde e pela vida e oportunidades que ele me garante todo dia.

Gostaria de agradecer também a minha família, que sempre me apoiou e guiou pelo melhor caminho, por terem sempre zelado pela minha educação na base, não só na parte escolar, mas nos costumes.

Tenho que agradecer também aos meus amigos todos, que da sua forma sempre me tiveram como um exemplo bom, e de sua forma sempre confiaram que eu poderia sempre mais. Obrigado pelos dias bons e pelos incentivos

Devo mencionar também os professores, que me ensinaram o que deveriam, mas além disso foram capazes de passar ensinamentos sobre a vida e sobre as pessoas.

Obrigado ao Professor Régis Motta, por aceitar com tanta prontidão me auxiliar na reta final desse projeto, e obrigado também a Luna, por ter feito o meio-de-campo para que isso ocorresse.

Aos colegas de sala e de curso da engenharia de Petróleo, agradeço aos momentos compartilhados, e desejo boa sorte na carreira. Quem sabe a gente não se cruza ainda por ai?

## Resumo

O desenvolvimento atual dos países industrializados carece de uma grande quantidade de energia. Enquanto os países em desenvolvimento estão aumentando o consumo em sua matriz energética, os avançados precisam manter suas economias; a verdade é que a demanda global por energia vem crescendo exponencialmente. As nações ainda têm a forte dependência de hidrocarbonetos para suprir a necessidade de suas indústrias e populações. Por outro lado, a oferta não segue a mesma proporção, ou pelo menos, não sem um investimento, em pesquisas de novas tecnologias, ou na aplicação de tecnologias já consolidadas. É nesse contexto que esse trabalho se insere

A injeção de CO<sub>2</sub> tem sido uma das técnicas de recuperação avançada de hidrocarbonetos mais utilizadas no mundo nas últimas décadas, devido a sua relativa grande gama de possibilidades de aplicação. Esse quadro é em função também da grande quantidade de fontes nos EUA, país-sede de várias empresas do ramo, além de possuidor de vários incentivos a pesquisa científica.

Esse trabalho objetiva debater sobre a implantação dessa técnica de EOR (*Enhanced Oil Recovery*), explicar seus métodos e as diferenças entre eles, as vantagens e desvantagens de cada variação que o CO<sub>2</sub> permite, assim como comentar os efeitos que a presença de outros compostos podem ocasionar se estes forem utilizados. Debate ainda sobre as viabilidades ambientais desse processo, os custos agregados a essa tecnologia, relatando com auxílio de históricos da indústria alguns casos exemplificativos.

## **Abstract**

The development of industrialized countries needs a huge quantity of energy. While the developing nations are growing their energetic intake, the advanced ones need keep their economies; the truth is that the global demand for energy is increasing exponentially. The nations still have a strong dependence of hydrocarbons to supply the necessity of their industry and population. On the other hand, the supply does not take the same proportion, or at the least, not without investment, in researches of new technologies, or in applications of those. This is the context that this paper is inserted.

The injection of CO<sub>2</sub> has been one of most used EOR at the world in the last decade, because of your relative big range of possibilities of application. This fact is also function of the high quantity of sources in USA, host of many companies of the sector, in addiction to possessing many encouragements to the scientific researches.

This paper objectives to discuss about the implementation of this EOR technique, to explain the methods and the differences between then, the advantages and the disadvantages of each variation that the CO<sub>2</sub> allows, and also remark the effects that others composts may result if they are present. This presentation debates also about the environmental viabilities of the process, the aggregated costs, narrating some exemplificative cases with the help of industry reports.

## Sumário

Dedicatória.....	iii
Agradecimentos .....	iv
Resumo.....	v
Abstract .....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas .....	xi
1) Introdução.....	1
1.1) Relevância do Tema .....	1
1.2) Motivações para a Implantação da Recuperação Avançada .....	2
2) Revisão de Conceitos .....	3
2.1) Engenharia de Reservatórios .....	3
2.2) Termodinâmica .....	3
2.2.1) Comportamento de Fases.....	3
2.2.2) Propriedades Básicas de Misturas .....	4
2.3) Pressão Mínima de Miscibilidade .....	5
2.3.1) Os Processos FCM e MCM .....	6
2.3.2) Comparação entre os Processos de Miscibilidade por Contato .....	7
2.3.3) Medição e Previsão da PMM .....	10
3) Processos e Esquemas de Injeção de CO <sub>2</sub> .....	20
3.1) Processos de Injeção Miscível de CO <sub>2</sub> .....	20
3.1.1) Aplicações, Vantagens e Desvantagens da utilização de CO <sub>2</sub> Miscível.....	21
3.2) Processo Imiscível .....	23
3.2.1) Possíveis casos candidatos à injeção de gás carbônico imiscível.....	24
3.2.2) Problemas relacionados à injeção de CO <sub>2</sub> Imiscível.....	25

3.3) Injeção Alternada de Água e Gás Carbônico (WAG) .....	25
3.3.1) Efeito do Bloqueio da água na eficiência de deslocamento .....	27
3.3.2) Deslocamento em uma dimensão espacial .....	27
3.3.3) Otimização do WAG .....	28
3.3.4) Problemas no WAG .....	28
3.3.5) Anormalidades na injetividade .....	29
3.4) Esquemas de Injeção de CO <sub>2</sub> .....	32
3.4.1) Huff 'n' Puff ou Injeção Cíclica .....	32
3.4.2) Injeção Contínua .....	34
3.5) Alternativas à Recuperação Avançada.....	36
4) Efeito da presença de impurezas no CO <sub>2</sub> .....	38
4.1) Introdução.....	38
4.2) Relato Experimental.....	39
4.2.1) Detalhes Experimentais .....	40
4.2.2) Resultados e Análise .....	41
4.3) Efeito da Miscibilidade na Recuperação de Óleo.....	45
5) Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental .....	48
5.1) Descrição Básica de um Típico Fluxograma de Seqüestro de Carbono .....	50
5.2) Economia dos custos de seqüestro de CO <sub>2</sub> .....	53
5.2.1) Custo de Captura e Compressão .....	53
5.2.2) Custos de Transporte .....	54
5.2.3) Custos de Estocagem .....	54
5.3) Caso Hipotético Exemplificativo .....	55
6) Conclusão.....	60
Bibliografia .....	62



## Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Viscosidade do gás natural à 1atm, cp (ROSA, et al., 2006).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 - Comparação dos envelopes de fase para sistemas usando Metano e CO<sub>2</sub> (adaptado) (GREEN, et al., 1998).....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 - Representação em um diagrama pseudo-quaternário do comportamento de fases de um sistema metano/ CO<sub>2</sub>/ hidrocarbonetos (adaptado) – (GREEN, et al., 1998).....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4 - Possíveis sistemas em um diagrama pseudo-ternário - (PANDU, 2009) disponível em &lt;<a href="http://pandurahmanhakim.wordpress.com">http://pandurahmanhakim.wordpress.com</a>&gt;.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 5 - Sistema utilizando a técnica de slim-tube - (Vinci Technologies) disponível em &lt;<a href="http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&amp;idr2=82572&amp;IDM=536799">http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&amp;idr2=82572&amp;IDM=536799</a>&gt;.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6 - Exemplo de dado obtido através do slim-tube - (PANDU, 2009) disponível em &lt;<a href="http://pandurahmanhakim.wordpress.com">http://pandurahmanhakim.wordpress.com</a>&gt;.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7 - Sistema utilizando a técnica de rising bubble apparatus - (Vinci Technologies) disponível em &lt;<a href="http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&amp;idr2=82572&amp;IDM=536824">http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&amp;idr2=82572&amp;IDM=536824</a>&gt;.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 8 - Comportamento de uma bolha de CO<sub>2</sub> em uma amostra de óleo, variando a pressão (MOCZYDLOWER, 2008) .....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 9 - Temperatura / Pressão do ponto de bolha do CO<sub>2</sub>, segundo a correlação de Yellig et Metcalfe – (GREEN, et al., 1998) .....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 10 – Acurácia da correlação de Yellig et Metcalfe para a previsão da PMM de CO<sub>2</sub> (GREEN, et al., 1998).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 11 - Processo de CO<sub>2</sub> miscível (GREEN, et al., 1998).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 12 - Esquema simplificado de um mecanismo de Huff'n'Puff para CO<sub>2</sub> (adaptado de (FLORES, 2004) disponível em &lt;<a href="http://content.edgar-online.com/edgar_conv_img/2004/10/05/0001193125-04-166644_G46182EXC01_PAGE34.JPG">http://content.edgar-online.com/edgar_conv_img/2004/10/05/0001193125-04-166644_G46182EXC01_PAGE34.JPG</a>&gt;) .....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 13 - Esquema simplificado de injeção contínua de CO<sub>2</sub> (adaptado de (FLORES, 2004), disponível em &lt;<a href="http://www.secinfo.com/DB/SEC/2004-000/1193/125-1666/44-076.jpg">http://www.secinfo.com/DB/SEC/2004-000/1193/125-1666/44-076.jpg</a>&gt;).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 14 - Pressão de Saturação em função da concentração de gás solvente a 59°C no fluido do reservatório de Weyburn (ZHANG, et al., 2004).....</i>	<i>41</i>

<i>Figura 15 - Razão do aumento da pressão de Saturação em função da concentração de gás no fluido do reservatório de Steelman à 67°C (ZHANG, et al., 2004).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 16 - Efeito do Contaminante na PMM para os fluidos do reservatório de Weyburn (ZHANG, et al., 2004).....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 17 - Efeito do Contaminante na PMM dos fluidos do reservatório de Steelman (ZHANG, et al., 2004).....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 18 - PMM medida para o fluido do reservatório de Steelman com misturas de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à 67°C (ZHANG, et al., 2004).....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 19 - Efeito da pressão de CO<sub>2</sub> na recuperação acumulada de óleo para o caso do reservatório de Weyburn (ZHANG, et al., 2004) .....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 20 - Efeito da pressão de injeção de CO<sub>2</sub> na recuperação avançada total de óleo à 59°C para o caso de Weyburn (ZHANG, et al., 2004) .....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 21 - Principais Dutos de CO<sub>2</sub> nos Estados Unidos (MAYER, 2009) - disponível em &lt;<a href="http://americanenergysecurity.com/AJM-Article-CO2-EOR-5-20-09.htm">http://americanenergysecurity.com/AJM-Article-CO2-EOR-5-20-09.htm</a>&gt; .....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 22 - Métodos Potenciais para sequestro de CO<sub>2</sub> em formações geológicas profundas, sendo (1) Estocagem em reservatórios depletados de óleo e gás, (2) uso em EOR, (3) Estocagem em formações salinas profundas (a) off-shore e (b) on-shore, e (4) uso em ECBM (HILEMAN, et al., 2007)- disponível em &lt;<a href="http://pubs.acs.org/cen/_img/85/i39/8539gov1ts07lg.gif">http://pubs.acs.org/cen/_img/85/i39/8539gov1ts07lg.gif</a>&gt; .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 23 - Fluxo de Caixa para caso com injeção de CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 24 - Fluxo de Caixa para caso com injeção convencional .....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 25 - Fluxo de Caixa para caso sem injeção .....</i>	<i>59</i>

## Lista de Tabelas

**Tabela 1** - Comparação dos valores da PMM (experimentais x calculados por equação de estado)..... **40**

**Tabela 2** – Custos Operacionais da Captura de CO<sub>2</sub> de captura a partir de várias fontes (GASPAR, et al., 2005)..... **54**

# 1) Introdução

## 1.1) Relevância do Tema

Desde o início das atividades da indústria de petróleo e gás, a produção de hidrocarbonetos foi fortemente baseada na manutenção de uma determinada quantidade de energia necessária, que ocasionalmente provinha do próprio reservatório ainda antes de ser explorado, sendo assim essa energia denominada como “energia primária”. Essa energia depende de algumas variáveis do reservatório, tais como volume, porosidade, dimensões, permeabilidade, pressão inicial e atual, temperatura, além de variáveis do próprio fluido, como densidade, viscosidade, teor de impurezas, etc. A produção de hidrocarbonetos utilizando apenas a energia primária do sistema é denominada recuperação primária. À medida que o hidrocarboneto é produzido, ocorre a perda de uma parcela da quantidade de energia primária, devido à decompressão dos fluidos do reservatório, o que afeta diretamente a variação de energia pela própria diminuição da pressão, ocorrendo indiretamente também a variação das características do fluido, o que pode alterar sua composição, torná-lo mais viscoso, entre outros efeitos. Esses efeitos ocasionam a diminuição da produtividade dos poços, fenômeno este que pode ocasionar a inviabilidade econômica destes.

Com o intuito de minimizar os efeitos decorrentes da perda de energia primária, ou fornecer possibilidade de recuperação de hidrocarbonetos para os casos onde a energia primária não é suficiente, é possível tratar o reservatório de duas maneiras, podendo estas serem aplicadas em conjunto ou isoladamente:

- **Adição de energia ao sistema**, com injeção de fluidos pré-selecionados em alguns poços, podendo estes poços serem perfurados com esse fim ou reutilizados a partir dos poços produtores antigos (recuperação secundária);
- **Tratamento do fluido ainda *in-situ***, afim de que ocorra uma redução nas forças viscosas, variação de densidades e molhabilidade, entre outros (recuperação terciária ou avançada).

Para os dois casos, pode-se indicar a utilização de injeção de dióxido de carbono. O dióxido de carbono, ou CO<sub>2</sub>, é uma substância simples, e que, apesar de poder ser facilmente revertido para os estados líquido ou sólido, seu estado nas condições de pressão, volume molar e temperatura (PVT) da indústria de petróleo (e da maioria dos casos na natureza) é sempre o gasoso, devido à sua baixa temperatura crítica (por volta de 30°C, bem inferior à temperatura usual dos reservatórios).

## 1.2) Motivações para a Implantação da Recuperação Avançada

Dado que o reservatório nem sempre será capaz por si só de impulsionar o petróleo para a superfície, seja por ter perdido já grande parte de sua energia primária, seja por não se tratar de um poço surgente (poço capaz de produzir somente com a energia contida devido à pressão do reservatório), deveremos intervir nele para que a produção de petróleo ocorra. Podemos dividir os métodos para resolver essa situação em **elevação artificial** (ou estimulação de poços) e **recuperação avançada**.

A **elevação artificial** difere da recuperação avançada pelo fato de não afetar diretamente as energias expulsivas do reservatório, apesar de que as técnicas de elevação artificial podem ser um fator determinante para economizar essas energias. Trata-se de um método que trabalha mais com o comportamento isolado de poços produtores, e não do reservatório por inteiro.

A **recuperação avançada** se diferencia da elevação artificial devido ao fato de que procura não só aumentar a diferença de pressão entre reservatório e superfície, mas também alterar as forças viscosas, incrementar a eficiência do processo, e acelerar o processo produtivo. Assim, usualmente classificam-se as motivações para a implantação da recuperação avançada em:

- **Aumento da recuperação (e de sua eficiência)**

Geralmente a eficiência obtida através da recuperação primária (poços surgentes) é baixa, podendo mesmo em muitos casos chegar a ser nula, dependendo do reservatório, do fluido e de suas interações. Um reservatório utilizando somente os métodos tradicionais de recuperação pode atingir a casa de 25% a 30% de recuperação, ao passo que ao serem utilizados os métodos avançados de recuperação, esse valor pode beirar os 50% (ou mais);

- **Aceleração da Produção**

Visa-se a aceleração da produção devido à capacidade de com isso antecipar o fluxo de caixa esperado do projeto de exploração, fator esse que incrementa seu valor presente, tornando-o economicamente mais atrativo de ser financiado.

Além disso, economicamente falando, podemos enumerar varias outras motivações para a aplicação (ou não) da recuperação avançada, dentre eles: preço do barril, custos de exploração e de desenvolvimento, custos de produção, avanços tecnológicos, entre outros.

## **2) Revisão de Conceitos**

Para o melhor entendimento dos métodos de incremento da recuperação de hidrocarbonetos utilizando processos de injeção de CO<sub>2</sub>, fazem-se necessários alguns conhecimentos anteriores sobre engenharia de reservatórios, termodinâmica, geologia, entre outros. Nesse capítulo serão enumerados alguns desses conceitos, e melhor explicados os que forem mais pertinentes com o assunto a ser abordado.

### **2.1) Engenharia de Reservatórios**

Algumas propriedades estudadas na engenharia de reservatório devem ser levadas em consideração antes de dar continuidade com o estudo dos métodos de injeção de gás carbônico. Dentre elas, pode-se destacar: porosidade, compressibilidade, saturação de fluidos, permeabilidade e molhabilidade.

Além disso, existem os métodos para calcular outras características fundamentais do reservatório como balanço de massa e de materiais, curvas de declínio e equações de fluxo em meios porosos, mas que como não são o foco desse trabalho, não serão melhor esclarecidos.

### **2.2) Termodinâmica**

Para melhor entender esses processos, é necessário o conhecimento do comportamento de fases e propriedades de fluidos, de misturas e de soluções presentes no reservatório, em todas as fases desse determinado processo, ou seja, do momento inicial (sem a injeção) até o momento em que o reservatório não receberá mais a injeção de fluidos. Assim, este tópico será dividido basicamente nesses diversos aspectos.

#### **2.2.1) Comportamento de Fases**

Fase, ou estado físico, é o nome que se dá a forma que uma substância pura ou uma mistura podem se apresentar em uma condição de temperatura e pressão estabelecida anteriormente. Um sistema em equilíbrio pode apresentar uma ou mais fases. A Fase se caracteriza então como uma parte homogênea, fisicamente distinta de um sistema e separada das demais partes por fronteiras bem definidas (ROSA, et al., 2006). Como são reguladas pela temperatura e pressão, pode-se afirmar que alterações nestes parâmetros podem acarretar mudanças nos equilíbrios de fases. Ao estudo dessas mudanças costuma-se dar o nome de comportamento de fases.

Mudanças em temperatura e pressão são eventos comuns nos processos de produção de hidrocarbonetos, tanto no material que está sendo produzido (ou algumas

vezes injetado), quanto naquele que permanece no interior do reservatório (seja esse fluido ou rocha). Se considerarmos que o petróleo é uma mistura de componentes diversos (hidrocarbonetos e inorgânicos, como água, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), o estado físico dependerá altamente de sua composição. Assim, o comportamento de fases é algo primordial para o entendimento do comportamento de um reservatório.

### 2.2.2) Propriedades Básicas de Misturas

As propriedades de uma mistura de vários componentes não são necessariamente ligadas às propriedades de cada um de seus componentes isolados, sendo geralmente associadas não à soma ponderada das propriedades de cada um dos componentes, e sim a soma ponderada das propriedades parciais de cada um dos componentes nas condições de pressão e temperatura da mistura. Para entender isso, alguns conceitos devem ser explicados anteriormente.

- Porcentagens: A Porcentagem de um componente em uma mistura de fluidos é definida como o resultado da divisão da parcela que cabe ao determinado componente e do total da mistura, multiplicado por 100. Porcentagens comuns são a porcentagem em massa, porcentagem em volume e porcentagem em mol, sendo essa última também chamada de fração molar ( $y$ ).
- Coordenadas pseudo-críticas e pseudo-reduzidas: utilizamos para misturas, ao invés de pressão e temperatura críticas, a definição de pseudo-crítico. Quando é conhecida a composição de uma mistura, uma coordenada pseudo-crítica é definida como:

$$G_{pc} = \sum_{i=1}^{N_c} y_i G_{ci}$$

Onde  $G_{pc}$  é uma coordenada pseudo-crítica (como temperatura ou pressão),  $y_i$  é a fração molar do componente “i” na mistura,  $N_c$  é o número de componentes e  $G_{ci}$  é a coordenada crítica correspondente. Partindo disso, podemos calcular as propriedades pseudo-reduzidas como:

$$G_{pr} = \frac{G}{G_{pc}}$$

- Viscosidade: a viscosidade de um fluido é a medida da sua resistência ao fluxo. Pode-se considerar que a viscosidade varia com a pressão e a temperatura, ou seja:

$$\mu = f(p, T)$$

Aqui, cabe uma divisão no estudo da viscosidade dos fluidos, partindo agora para o estudo da viscosidade para gases e para líquidos. Isso se deve ao comportamento alternado entre os dois.

Os gases a baixas pressões (comportamento de gás ideal) apresentam uma variação crescente da viscosidade com a temperatura. Para gases em pressões elevadas, o comportamento é semelhante ao dos líquidos, ou seja, sua viscosidade cresce com a pressão e decresce com a temperatura. A viscosidade pode ser obtida através de fórmulas semelhantes às ilustradas para pressão e temperatura de misturas, isto é, uma função aditiva das viscosidades de seus componentes; mas também pode ser aferida por correlações, tabelas e gráficos, como por exemplo a correlação da figura 1 a seguir.

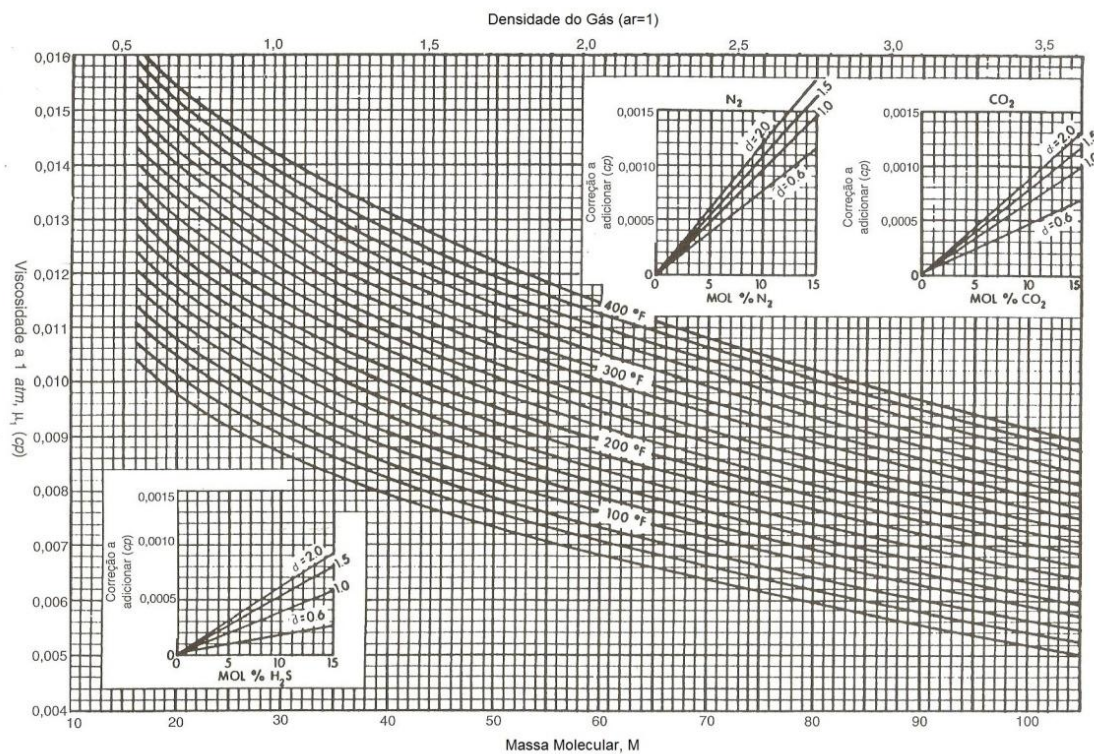


Figura 1 - Viscosidade do gás natural à 1atm, cp (ROSA, et al., 2006)

### 2.3) Pressão Mínima de Miscibilidade

A função da injeção de CO<sub>2</sub> vai além de simplesmente prover o reservatório de mais energia expulsiva (devido ao aumento da pressão em seu interior), permitindo que o gás carbônico interaja com os hidrocarbonetos presentes no reservatório, alterando seus parâmetros termodinâmicos, diminuindo as forças viscosas entre a rocha e o fluido, entre outros efeitos. Para que esses efeitos sejam observados, é necessário que ocorra a miscibilidade entre o gás e os hidrocarbonetos, e essa miscibilidade se dá em função da



pressão a qual os fluidos estão expostos. Essa pressão é chamada então de Pressão Mínima de Miscibilidade, ou simplesmente PMM.

Os processos miscíveis como um todo não são iguais, variando de acordo com os fluidos considerados, suas composições e o ambiente em que estão. Para tratarmos desses processos, é necessário entender os diferentes tipos de miscibilidade encontrados nesses processos miscíveis. Dividem-se atualmente os processos miscíveis em processos FCM (do inglês “First-Contact Miscible”) e processos MCM (“Multiple-Contact Miscible”).

### 2.3.1) Os Processos FCM e MCM

Os processos FCM são aqueles que envolvem fluidos considerados miscíveis entre si em quaisquer proporções, ao primeiro contato, considerando a maioria das condições possíveis de reservatório, ou seja, são capazes de tornar-se uma fase única se injetados em um reservatório a T e P conhecidos. Geralmente, injeta-se um primeiro slug do fluido miscível com o óleo, e a seguir outro fluido que irá varrer o reservatório, em geral este mais barato. Se esses dois fluidos injetados não forem miscíveis entre si, haverá então uma saturação residual do primeiro material, trapeada no processo de deslocamento. Por ser miscível em todas as proporções com a fase deslocada, pode-se dizer que o processo FCM tem essencialmente uma eficiência de 100% em uma escala microscópica, sendo deslocado todo o óleo que for atingido pelo fluido miscível (GREEN, et al., 1998).

O dióxido de carbono não é FCM para a maioria das condições encontradas normalmente nos reservatórios de petróleo. Em função disso, maiores explicações sobre os processos FCM não serão abordadas.

Já os processos MCM são aqueles em que as condições de miscibilidade são geradas no interior do próprio reservatório, através de trocas das composições dos fluidos, resultantes dos múltiplos contatos e transferências de massa entre os fluidos do reservatório e os injetados. Os processos MCM podem ser divididos em 3 classificações, de acordo com o tipo de gás utilizado:

- **Gás Pobre** – basicamente metano, às vezes podendo aparecer outros gases inertes, como  $N_2$ ;
- **Gás Enriquecido** – utiliza hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado que o método anterior (etano, propano), tornando-se assim uma opção mais cara, mas que permite trabalhar sob pressões menores que o gás pobre, o que pode ser

economicamente mais vantajoso. Uma característica desse caso é a possibilidade de condensação dos hidrocarbonetos injetados nas condições de reservatório, se o peso molecular deste for muito grande e a pressão muito elevada;

- CO<sub>2</sub>.

### 2.3.2) Comparação entre os Processos de Miscibilidade por Contato

Os processos de injeção de dióxido de carbono podem ser descritos através de diagramas pseudo-ternários, considerando valores fixos de temperatura e pressão, como mostrados na figura 2.

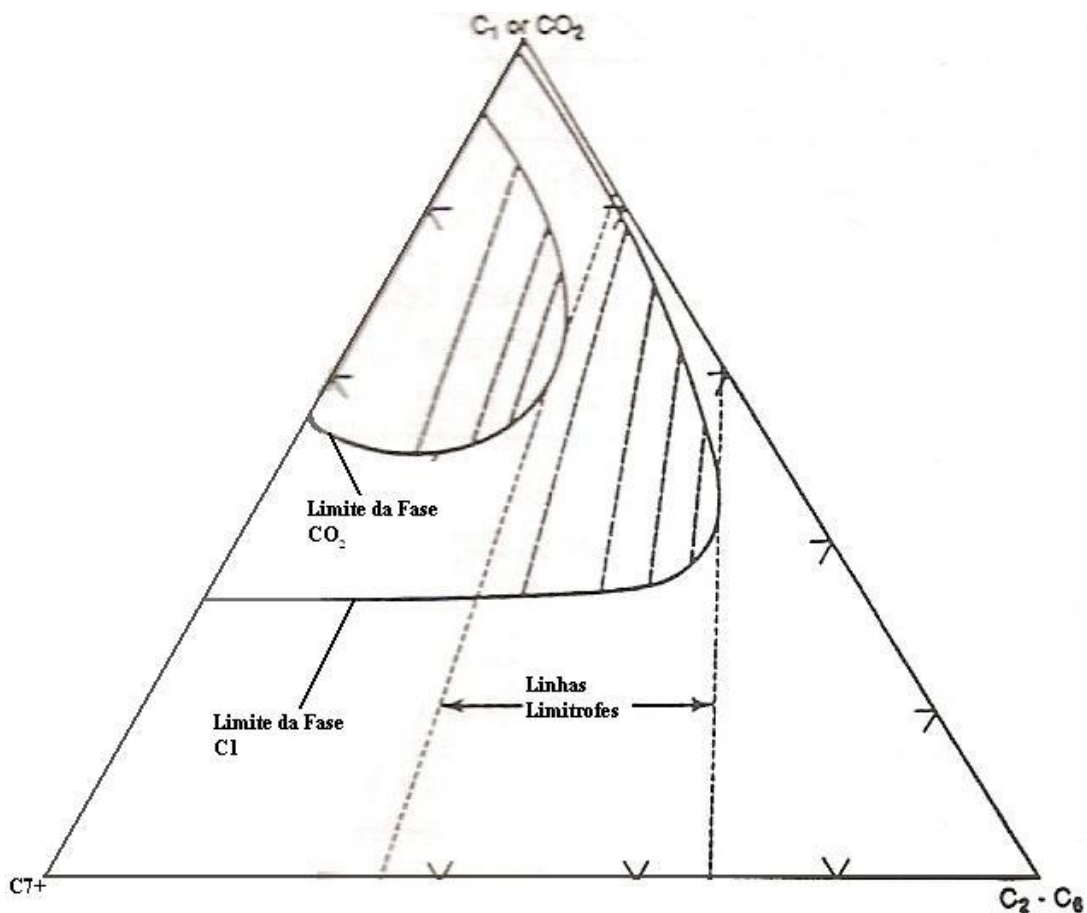


Figura 2 - Comparação dos envelopes de fase para sistemas usando Metano e CO<sub>2</sub> (adaptado) (GREEN, et al., 1998)

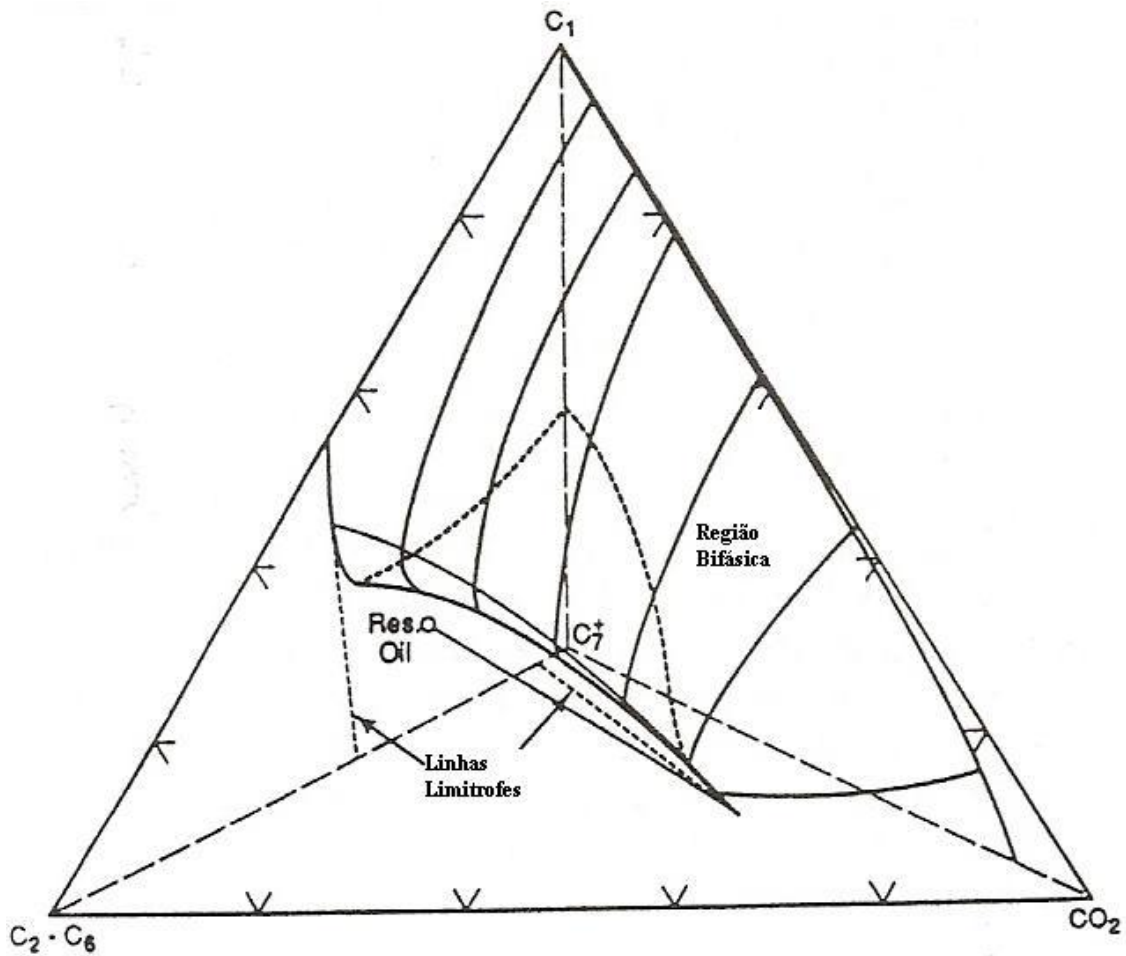
Cada vértice do triângulo representa a totalidade de um componente, podendo este ser CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (hidrocarbonetos intermediários) ou C<sub>7+</sub> (hidrocarbonetos pesados), sendo o primeiro o gás injetado e os dois últimos representando os hidrocarbonetos do reservatório. Esse diagrama é chamado pseudo-ternário, pois os componentes do sistema se combinam para formar pseudo-componentes. Esse diagrama pode ser utilizado também para a injeção de gases pobres, sendo substituído o CO<sub>2</sub> por C<sub>1</sub>.

Obviamente os valores do diagrama irão mudar, mas a aparência desse se comporta semelhantemente. Uma consideração importante a ser feita é que para podermos aproximar os componentes  $C_2$  até  $C_6$  em uma única categoria, esses diferentes componentes devem participar nas diferentes fases com a mesma proporção com que existem no pseudo-componente, o que nem sempre ocorre, mas geralmente essa aproximação se mostra bastante válida para a utilização do diagrama ternário, a mesma explicação se repetindo para o caso dos hidrocarbonetos  $C_{7+}$ . Em particular, a utilização de diagramas ternários traz benefícios para a descrição do crescimento da miscibilidade em processos MCM.

Em temperaturas acima de  $50^\circ\text{C}$ , o diagrama ternário para o  $\text{CO}_2$  fica muito similar ao diagrama ternário do  $C_1$ , (metano), como demonstrado na figura 2. As principais diferenças observadas são:

- O envelope bifásico do  $\text{CO}_2$  é muito menor,
- A linha limitante do  $\text{CO}_2$  tem uma inclinação tendendo mais paralelamente para a fase  $\text{CO}_2/C_{7+}$ ,
- A miscibilidade pode ser conseguida a menores pressões para o  $\text{CO}_2$  que para o  $C_1$ . Essa característica dá à injeção de  $\text{CO}_2$  gasoso uma primeira vantagem em relação à injeção de  $C_1$ .

Esses diagramas ternários do dióxido de carbono citados até agora não levam em consideração a existência de metano no reservatório, quadro esse que é sabidamente improvável. Considerando então que geralmente o metano está presente, seja como capa de gás, seja dissolvido no óleo, os diagramas pseudo-ternários não são os mais indicados, dando lugar aos diagramas pseudo-quaternários. A demonstração de um diagrama pseudo-quaternário exigiria uma visualização 3-D, mas que pode ser estimada através de uma figura plana, onde os efeitos serão similares ao diagrama pseudo-ternário (figura 3). O resultado mostra que partindo do caso inicial até o momento de equilíbrio no reservatório, onde somente uma fase estaria presente, ocorre o crescimento da miscibilidade, o avanço da fase gás em direção à região de duas fases.



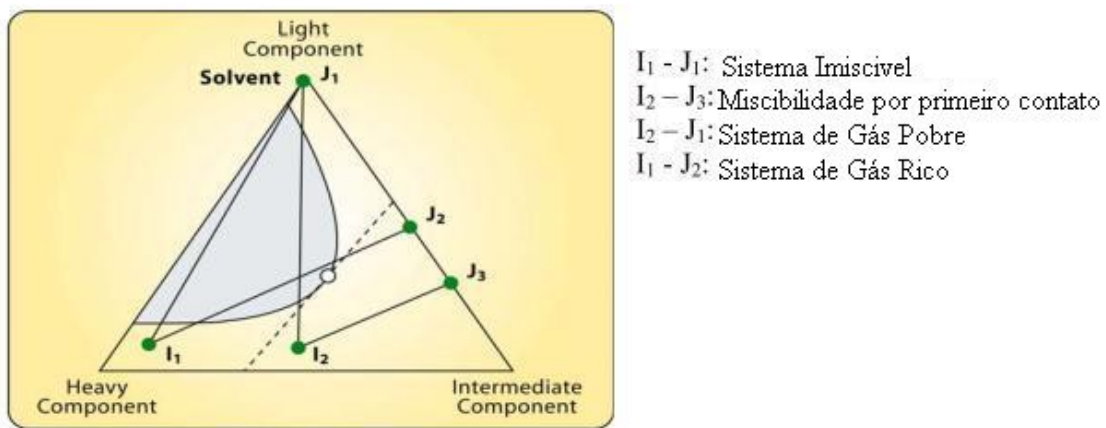
**Figura 3** - Representação em um diagrama pseudo-quaternário do comportamento de fases de um sistema metano/CO<sub>2</sub>/ hidrocarbonetos (adaptado) – (GREEN, et al., 1998)

O principal efeito observado com a adição do metano é o crescimento dos valores necessários da PMM, ou seja, dada uma amostra qualquer de óleo, retirada de um reservatório pré-estabelecido, é esperado que seja exigido um valor maior de pressão para haver a miscibilidade do CO<sub>2</sub> caso existam parcelas consideráveis de metano em sua composição, em comparação ao mesmo óleo na ausência de metano. O mesmo raciocínio é válido para outros gases não condensáveis, como N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>. Em virtude disso que não se utiliza o gás carbônico oriundo de escapamento de fábricas, rico nessas impurezas, diretamente como fluido de injeção. Por outro lado, traços de hidrocarbonetos leves (C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>) na matriz de CO<sub>2</sub> têm o efeito de cancelar ou pelo menos atenuar o efeito do metano e dos outros não-condensáveis.

Ao se comparar os processos FCM e MCM, observa-se que este último também tem grande eficiência de recuperação, mas geralmente existem fatores que influenciam na redução de sua eficiência, entre eles:

- A necessidade do desenvolvimento da miscibilidade *in-situ*;
- A miscibilidade completa pode não existir para toda a zona de miscibilidade;
- O fenômeno de dispersão pode ocasionar perdas temporárias ou permanentes de miscibilidade.

Assim sendo, geralmente as recuperações oriundas de processos MCM são inferiores às recuperações dos processos FCM. Por fim, quando o deslocamento ocorre com valores de pressão abaixo da miscibilidade, a recuperação de óleo é ainda mais inferior que a de processos MCM. A redução da eficiência depende das condições do processo e de sua proximidade com o estado requerido para a miscibilidade. Finalmente, as possíveis configurações para os sistemas podem ser resumidas na figura 4.



**Figura 4** - Possíveis sistemas em um diagrama pseudo-ternário - (PANDU, 2009) disponível em <http://pandurahmanhakim.wordpress.com>

### 2.3.3) Medição e Previsão da PMM

Considerando para esse ponto que as condições termodinâmicas do reservatório são determinadas pelos valores de pressão e temperatura, e que esses podem variar ao longo da produção, será necessário descobrir para quais valores termodinâmicos a miscibilidade será atingida.

Durante a vida produtiva do reservatório raramente os valores de temperatura mostram grandes alterações, excetuando casos onde essa mudança seja proposital, tais como injeção de vapor, combustão *in-situ*, etc. Além do mais, conseguir alterar fundamentalmente a temperatura do reservatório é algo caro, se tornando antieconômico buscar o ponto de miscibilidade para a maioria dos gases utilizados nos processos MCM, como o  $CO_2$ , através desse processo. Assim, pode-se afirmar que para alcançar

esta miscibilidade a ferramenta mais importante é a variação da pressão do reservatório, visando atingir a pressão de miscibilidade em múltiplos contatos. A pressão é uma característica que pode ser alterada entre determinados limites de um intervalo. Essa pressão é a PMM, que representa um valor de pressão fundamental de ser conhecido para a instalação de uma planta de injeção de CO<sub>2</sub>, pois é importante ter em mãos o valor necessário de pressão que o fluido necessitará para miscibilizar com o dióxido de carbono, e saber se o reservatório sustenta essa pressão requerida. A PMM é um dado que varia de acordo com o reservatório, sua litologia, sua temperatura, a composição dos fluidos presentes neste e dos injetados, entre outros, e pode ser medido ou previsto segundo alguns métodos.

### **2.3.3.1) Medição Experimental**

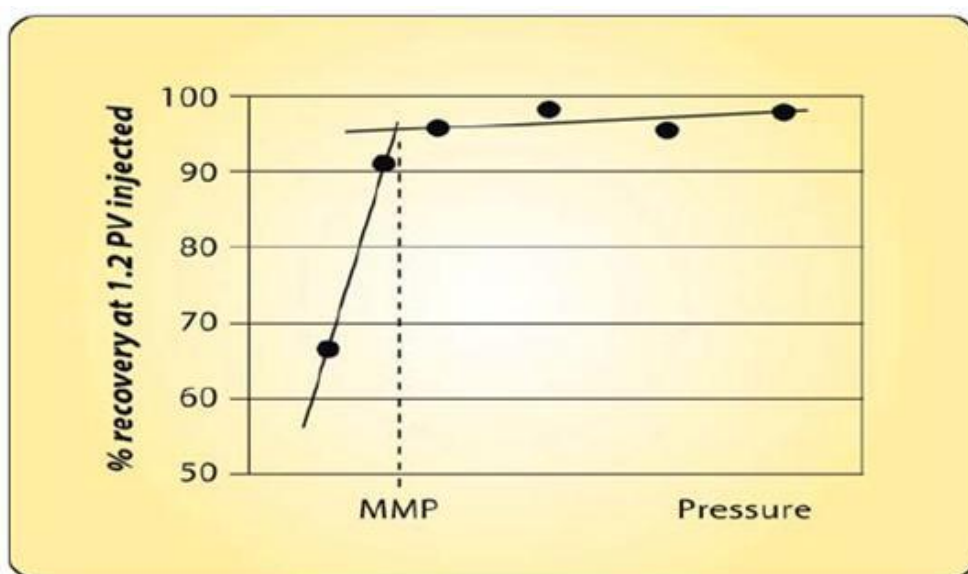
A medição experimental se caracteriza por testes laboratoriais realizados em condições ideais, simulando as encontradas em campo. Basicamente, existem dois métodos difundidos e aceitos pela indústria, o “*slim-tube*” e o “*rising-bubble apparatus*”.



**Figura 5** - Sistema utilizando a técnica de *slim-tube* - (Vinci Technologies) disponível em <<http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&idr2=82572&IDM=536799>>

O teste de *slim-tube* (figura 5) é considerado um teste simples de conduzir, mas que podem requer um tempo considerável para ser realizado (aproximadamente 15 dias). Consiste geralmente na utilização em laboratório de um tubo esbelto, com

diâmetro pequeno (5/16 pol.) e grande comprimento (~ 40m), por onde o gás é passado horizontalmente. Seu interior é revestido por esferas de vidro ou areia, com a intenção de simular um meio poroso, saturado com o óleo do reservatório a ser estudado (GREEN, et al., 1998). A pressão então é escolhida e aplicada através de bombas e compressores. A temperatura é estipulada de acordo com o teste, em geral opta-se por uma que seja semelhante à do reservatório. O objetivo desse método é observar o comportamento das fases, eliminando possíveis efeitos de heterogeneidades, presença de água e gravidade. Relacionando o índice de recuperação obtido com a pressão correspondente, é possível plotar um gráfico que permita uma associação entre as duas grandezas, e assim aferir a PMM, como na figura 6.



**Figura 6** - Exemplo de dado obtido através do *slim-tube* - (PANDU, 2009) disponível em <http://pandurahmanhakim.wordpress.com>

Observa-se que existem dois coeficientes de retas que se cruzam em um determinado ponto, onde se define a PMM. Isso se deve ao fato de que, atingida a PMM, a curva de recuperação muda, pois o CO<sub>2</sub> passa a estar completamente miscibilizado no óleo (em tese), e o aumento da pressão só influencia na recuperação por aumentar a energia do sistema, não se tornando mais interessante esse acréscimo. Em função de variações de caso para caso, o conceito mais aceito para obtenção da PMM é atingido quando a recuperação alcança 90%. Devido a este ser um teste que leva em consideração muitos parâmetros de casos especiais, dificilmente encontrados em campo (ausência de heterogeneidades, água, etc.) os resultados desse método não devem ser utilizados para prever a recuperação em campo sem antes haver uma atenção especial a essa utilização e possível ajuste dos dados.

A eficácia desse teste se deve ao tamanho pequeno do diâmetro, servindo como um elemento ótimo para o desenvolvimento dos múltiplos contatos. Os fluidos (deslocantes e deslocados) podem ser considerados em equilíbrio termodinâmico em toda a extensão dos poros. A pequena razão diâmetro/comprimento favorece para que não ocorram características que fugiriam da não idealidade, como formação de *fingering*, heterogeneidades do tamanho dos poros, razões de viscosidades desfavoráveis, efeitos de gravidade, etc. Assim, a eficiência do deslocamento é considerada em função do comportamento termodinâmico das fases desse sistema, e não graças a características particulares de rochas desse reservatório.

Já o teste de *rising-bubble* (figura 7) é um método mais rápido que o de *slim-tube* para estimar a PMM. É um método visual, onde é possível observarmos a evolução do formato da bolha de gás injetado ser alterada, graças à miscibilidade, que também nesse caso ocorre por múltiplos contatos.



**Figura 7** - Sistema utilizando a técnica de *rising bubble apparatus* - (Vinci Technologies) disponível em <http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&idr2=82572&IDM=536824>

Criado no início dos anos 80, esse método é composto basicamente por um tubo de vidro fino, montado na vertical em uma célula de alta pressão a uma temperatura estipulada e controlada. Para melhor visualização do deslocamento da bolha no óleo, o tubo de vidro é achatado. Para injeção das bolhas de gás no aparato, utiliza-se uma agulha vazada. Constitui-se ainda de dois cilindros para armazenamento dos fluidos (gás CO<sub>2</sub> e óleo), uma bomba de deslocamento positivo, uma unidade de controle de temperatura, manômetros e uma câmera de vídeo instalada no interior do tubo, para



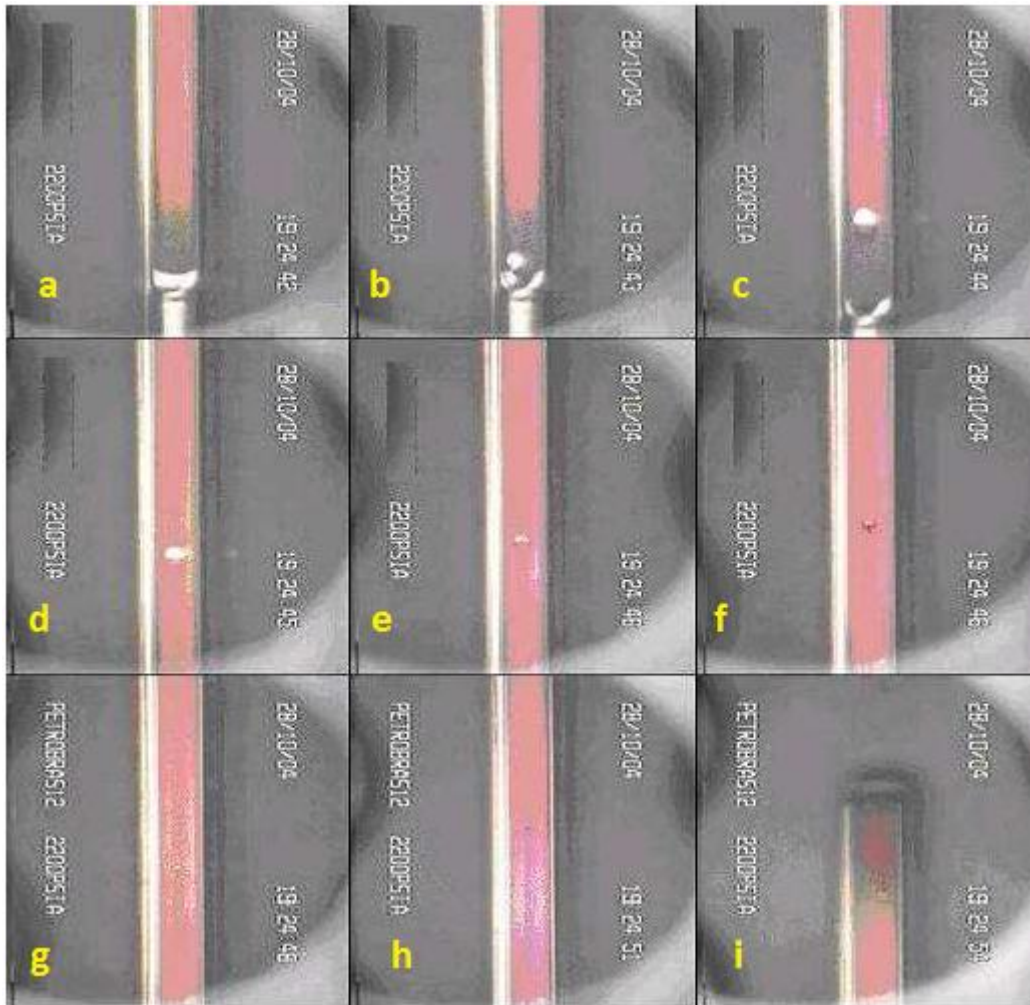
monitoração da bolha enquanto essa ascende, permitindo uma melhor visualização do deslocamento inteiro, além de permitir congelar a imagem, retroceder, visualização em velocidades inferiores, etc. (GREEN, et al., 1998).

O procedimento experimental consiste primeiramente na alocação de óleo no aparato, juntamente com a manutenção das condições de temperatura para os níveis desejados e de pressão para valores sabidamente abaixo da PMM, mas que funcionam como bons valores para o início de testes, posteriormente aumento esses valores. Feito isso, injeta-se através da agulha uma quantidade pequena de gás, formando uma bolha que tende a ficar na própria agulha por efeito de adesão. Aumentando infinitesimalmente a quantidade de gás, as forças de empuxo se tornam superiores às forças de adesão, o que retira a bolha da agulha, dando a essa bolha a sua trajetória ascendente. O deslocamento desta é gravado pela câmera acoplada ao sistema, e posteriormente pode-se analisar com mais minúcia o resultado. Repete-se mais uma vez o experimento, com outro valor de pressão ou com o mesmo, e troca-se o óleo, que agora pode ser considerado contaminado, pois não apresentará as mesmas composições iniciais, não representando fielmente o experimento esperado. O aparecimento de precipitações de asfaltenos não impede a realização das medições para esse aparato.

Através da análise do resultado, observa-se o comportamento da bolha em sua trajetória, o que funciona como método para obtenção da PMM. O formato da bolha varia em função da pressão do sistema e pode ser classificada em três tipos, em função da pressão no sistema e do formato da bolha

- **Pressões muito inferiores à PMM** – a bolha é formada dentro do aparato (figura 8.a), e após o crescimento de seu volume, se desprende da agulha e inicia seu processo de ascensão, tendo seu formato esférico (figura 8.b). Ao longo desse percurso, seu formato não se altera, devido à elevada tensão interfacial entre óleo e gás, entretanto seu volume sofre ligeira diminuição (figura 8.c);
- **Na PMM ou ligeiramente acima** – uma cauda se desenvolve rapidamente na porção inferior da bolha, em função da diminuição significativa da tensão interfacial (figura 8.d). Começando do fundo da bolha, a interface desaparece e o conteúdo da bolha dispersa imediatamente no óleo, comportamento este que indica a existência de um processo MCM, e não FCM (figura 8.e). Até que a fase se deteriore, o volume da bolha é praticamente constante, até que se tenha início a deteriorização da mesma (figura 8.f).

- **Pressões muito acima da PMM** – Logo após a formação (figura 8.g) a bolha dispersará mais rapidamente no óleo, podendo esse processo ser instantâneo (figura 8.h e 8.i). Essa configuração sugere que esse processo deve ser classificado como FCM.



**Figura 8** - Comportamento de uma bolha de CO<sub>2</sub> em uma amostra de óleo, variando a pressão (MOCZYDLOWER, 2008)

Vale salientar que a “cauda” não é condição essencial para a ocorrência da miscibilidade, não sendo possível a observação da formação da mesma para alguns óleos. Entretanto, para os mesmos óleos em pressões um pouco mais elevadas, ocorrerá a total dispersão da bolha logo no início da observação, indicando que o terceiro estágio foi atingido. Com isso, pode-se aferir que o mecanismo de vaporização não é preponderante, ou é inexistente, no desenvolvimento da miscibilidade entre o dióxido de carbono e o óleo.

Esse método é bastante interessante e tem uma eficácia bastante alta, mas por se basear na interpretação do formato das bolhas, exige uma equipe bem treinada para que seja confiável. Assim, e também por ser um método relativamente novo, deve-se ter um cuidado dobrado antes de aplicar os resultados obtidos através desse teste nos pilotos de campo.

### **2.3.3.2) Previsão da PMM**

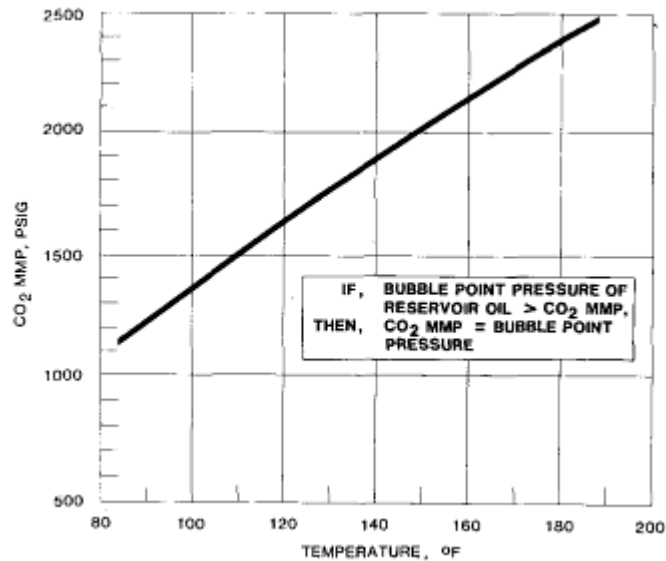
Os métodos utilizados para poder prever a PMM são basicamente correlações empíricas em função de outros resultados experimentais anteriores e cálculos de comportamento de fases baseados em uma equação do estado e em uma modelagem computacional.

No caso das correlações empíricas, pode-se dizer que este é um método relativamente simples de ser aplicado. Utilizando de casos anteriores semelhantes, pode-se prever qual seria a PMM, seja por simples associação, seja por extrapolação dos dados desse reservatório antecedente, com adequação aos valores do caso presente em questão. Entretanto, um valor obtido a partir dessa forma pode ter um erro significativo, especialmente se a correlação for aplicada para condições não tão similares das oriundas dos experimentos às quais é relacionada. Logo, correlações empíricas não são utilizadas senão como estimativas iniciais, mas tem a vantagem de ser uma escolha rápida e barata.

Existe um número considerável de relações empíricas para prever a PMM em processos utilizando injeção de gás carbônico. As correlações são em sua maioria baseadas em experimentos utilizando o *slim-tube*, e embora as condições em que as experiências são conduzidas e os valores obtidos para a PMM não sejam os mesmos em todos os casos, geralmente as correlações são relativamente seguras. Dentre as correlações mais importantes, destacam-se algumas, que serão mais bem explicadas ao longo do trabalho.

A primeira correlação a ser elaborada dentre as que serão explicadas aqui foi desenvolvida por Holm & Josendal (1974) (GREEN, et al., 1998), a partir de outra correlação semelhante proposta por Benham (1960). Segundo essa correlação, o valor da PMM pode ser obtido em função da temperatura e do peso molecular das frações de óleo  $C_{5+}$ , e o mesmo raciocínio Mungan (1981) utilizou para outros valores, estendendo essa correlação para um intervalo maior de possibilidades. Foi considerado nesses casos gás carbônico puro como sendo o fluido deslocante.

Outra correlação, a mais simples entre as que serão abordadas aqui, foi proposta por Yellig & Metcalfe (1980). Nela, a PMM obtida através unicamente como sendo uma curva em função da temperatura. Entretanto, se a pressão do ponto de bolha do óleo for maior que a PMM, então se toma essa pressão de bolha do óleo como a PMM. Isso conta para o possível aparecimento de uma configuração bifásica quando a pressão estiver abaixo do ponto de bolha do reservatório de óleo. A correlação de Yellig & Metcalfe é aplicável para uma fase deslocante de CO<sub>2</sub> puro (figura 9).



**Figura 9** - Temperatura / Pressão do ponto de bolha do CO<sub>2</sub>, segundo a correlação de Yellig et Metcalfe – (GREEN, et al., 1998)

Yellig & Metcalfe fizeram uma comparação entre os resultados obtidos através de seu método e os oriundos da correlação de Holm & Josendal. Como ambos procuram ser o mais fiel possível ao valor da PMM e utilizam para isso o mesmo tipo de aparato (*slim-tube*), é esperado que onde o resultado de ambos fosse semelhante esse valor seria uma boa previsão da PMM (figura 10). Realmente, em geral os resultados se mostram aceitavelmente similares, mas para alguns pontos a diferença encontrada alcança valores de 500 psia. Isso demonstra que, apesar de no geral serem uma importante ferramenta para prever os valores da PMM, a utilização desses valores deve inspirar cuidados adicionais quando levados para campo.

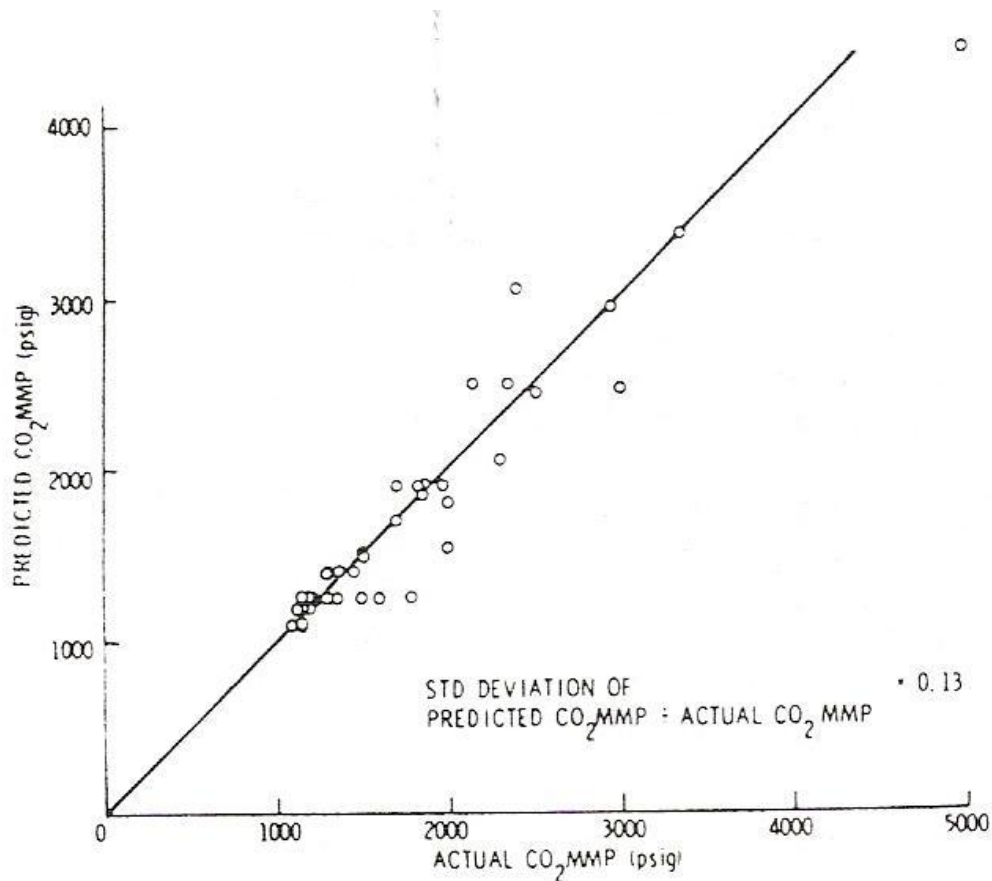


Figura 10 – Acurácia da correlação de Yellig et Metcalfe para a previsão da PMM de CO<sub>2</sub> (GREEN, et al., 1998)

Já a utilização de equações do estado pode ser uma opção quando resultados mais confiáveis são exigidos. Para isso, esse método necessita que vários dados de composições de fluidos do reservatório sejam obtidos, pois sem esses o resultado pode não ser tão exato quanto o esperado. Considerando que, muitas vezes, esses dados não estão disponíveis, eles podem ser presumidos a partir de análises laboratoriais. Este é um processo complicado, onde os cálculos são complexos e envolvem métodos computacionais e solução por algoritmos, nem sempre conseguidos facilmente na indústria, por tratar-se de dados muitas vezes sigilosos. Além disso, como a constante de equilíbrio requer cálculos que não são precisamente conhecidos e também por que às vezes a equação do estado não é acurada o suficiente, todos esses cálculos requerem que ocorra uma calibração usando dados PVT experimentais, o que pode ser trabalhoso para ser feito. As correlações são obtidas utilizando dados experimentais provenientes de experiências a partir do aparato de *slim-tube*.

As técnicas de solução para o comportamento de fases variam de acordo com a equação do estado utilizada, mas existem pelo menos três condições termodinâmicas impostas pelo sistema que necessariamente precisam ser respeitadas:

- O balanço de materiais deve ser conservado;
- O potencial químico em cada fase deve ser igual para cada componente;
- Dados os valores de temperatura e pressão correspondentes ao processo, o sistema de fases deve ter a energia de Gibbs mais baixa possível.

Um comportamento de fases confiável para sistemas de hidrocarbonetos/CO<sub>2</sub> pode ser previsto com cálculos das equações de estado, e assim a PMM pode ser aferida com um pequeno grau de incerteza. Entretanto, essa opção pode encontrar limitações que são capazes de impedir o desenvolvimento dessa técnica. Dados experimentais são necessários para calibrações adequadas.

### **3) Processos e Esquemas de Injeção de CO<sub>2</sub>**

A melhor opção para utilização de injeção de CO<sub>2</sub> deriva de acordo com as características dos diversos fluidos presentes no processo, os oriundos do reservatório e aqueles a serem utilizados na injeção, além de depender também da localização e de outras características do reservatório, bem como de políticas energéticas e estratégicas, preço do barril e dos fluidos injetados, etc. Sabendo disto, deve-se atentar para os diferentes tipos de processo e de esquemas de injeção, respeitando sua aplicação para os casos mais indicados.

#### **3.1) Processos de Injeção Miscível de CO<sub>2</sub>**

Uma das características mais importantes da utilização do gás carbônico para os processos de EOR é a sua forte tendência de dissolver-se no óleo, acarretando inchamento e vaporização do mesmo, fato esse que resulta no deslocamento do óleo no interior do reservatório. Os processos miscíveis são considerados “ideais” quando se trata de mecanismos de recuperação avançada, pois sua importância está relacionada com a habilidade do CO<sub>2</sub> de reduzir as forças capilares e interfaciais, que causam retenção de óleo no reservatório. Para que tal miscibilidade seja atingida, é necessário que, dada uma temperatura, seja alcançada uma pressão tal que ocorra a miscibilidade (a PMM), tornando-se uma fase única, independente de sua composição. Pode haver também o que é denominado “parcialmente miscível”, esquema que se caracteriza pela existência de componentes diferentes em uma única fase, mas para uma determinada faixa de composição somente, um exemplo disso seria água e glicose. Componentes parcialmente miscíveis são diferentes de “sistemas parcialmente miscíveis”, onde duas ou mais substâncias em diferentes fases trocam componentes entre si, alterando suas fases, um exemplo disso seria a interação entre óleo pesado e gás rico.

A miscibilidade é considerada importante por vários motivos: geralmente em um processo miscível, ou parcialmente miscível, as propriedades do óleo são alteradas, principalmente a viscosidade (que diminui) e o volume, resultando em um acréscimo de pressão, aumentando assim a recuperação. Além disso, em um sistema miscível, apesar de haver a injeção de gás carbônico, este é misturado ao óleo, formando uma única fase líquida, não existindo fase gás livre no reservatório, evitando-se assim então o efeito de canalização, e incrementa-se a eficiência do varrido. Geralmente gases são miscíveis entre si (excetuando na presença de transformações químicas), mas o mesmo nem sempre acontece quando são colocados dois ou mais líquidos em contato, ou líquidos e

gases, necessitando então a análise do comportamento de fases. Sendo assim, para garantirmos a miscibilidade entre o óleo e o gás, é necessário ter um conhecimento aprofundado das características termodinâmicas das misturas óleo-gás, além do entendimento dos mecanismos físicos e químicos envolvidos na miscibilidade entre os fluidos em questão. Para isso, alguns requisitos devem ser respeitados, tais como:

- Pressão – Quanto maior a pressão, maior será a solubilização do gás no óleo;
- Temperatura – Também é um fator importante, temperaturas baixas incentivam uma maior miscibilidade entre óleo e gás;
- Composição do Gás – Alguns gases tendem a possibilitar uma maior solubilização que outros;
- Composição do Líquido – Óleos já saturados de gases podem ocasionar em menores absorções dos gases injetados.

### **3.1.1) Aplicações, Vantagens e Desvantagens da utilização de CO<sub>2</sub> Miscível**

A primeira vantagem observada na injeção miscível de CO<sub>2</sub> é a existência de uma vasta gama de possíveis reservatórios candidatos para isso, desde poços maduros, marginais, etc., onde o incremento da recuperação propiciaria um atrativo para estes. Além disso, existem vários esquemas de injeção usando CO<sub>2</sub>, tais como:

- Injeção contínua de CO<sub>2</sub> ao longo de toda vida útil do projeto;
- Banco de CO<sub>2</sub> deslocado por água;
- Banco de CO<sub>2</sub> deslocado por gás de hidrocarbonetos;
- Banco de CO<sub>2</sub> deslocado por injeção alternada de água e CO<sub>2</sub>;
- Banco de CO<sub>2</sub> deslocado por injeção alternada de água e gás de hidrocarbonetos.

Geralmente, o terceiro caso é o mais eficaz, excetuando-se em geral reservatórios de baixas permeabilidades, pois nesses pode haver o efeito de redução da vazão de injeção. Utiliza-se um banco inicial de CO<sub>2</sub> de 5% do volume poroso, seguido da vazão alternada de CO<sub>2</sub> e água, até atingir a ordem de 15 a 20% do volume poroso, injetando-se apenas água a partir de então (figura 11). Essa grande variedade de possibilidades de injeção acaba garantindo um grande leque de possíveis candidatos a essa tecnologia.



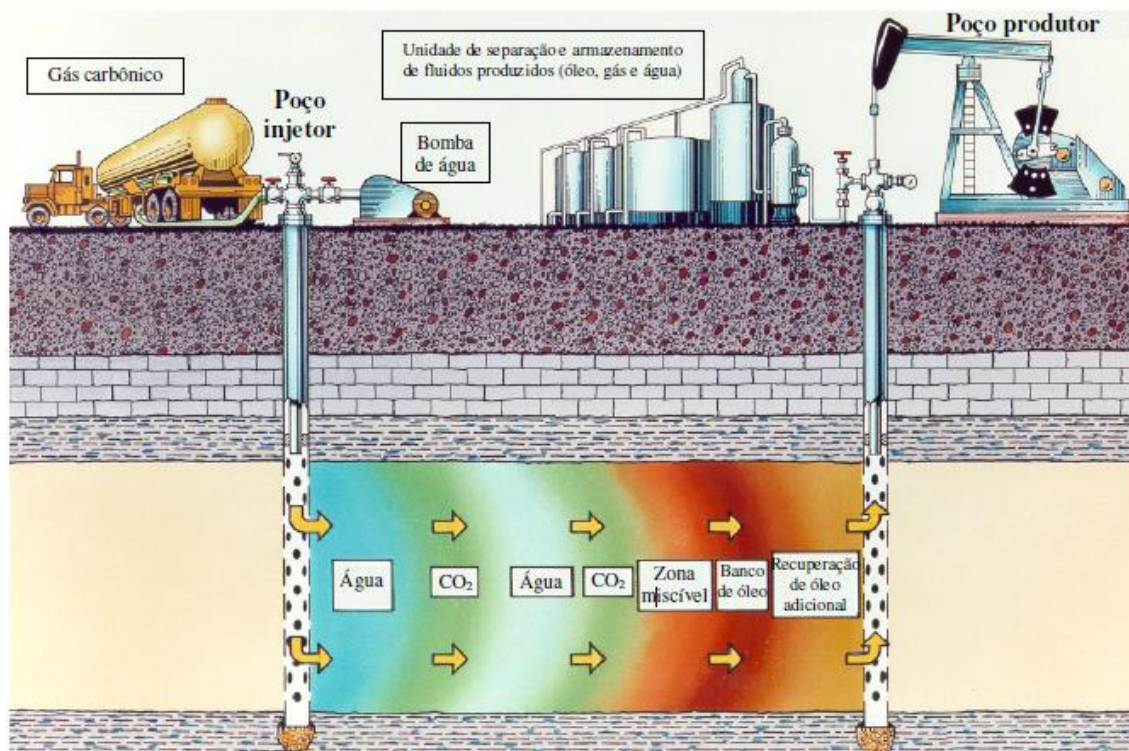


Figura 11 - Processo de CO<sub>2</sub> miscível (GREEN, et al., 1998)

Teoricamente, para conseguir que aconteça o deslocamento de uma determinada quantidade de óleo, espera-se que o mesmo volume (para temperatura e pressão do reservatório) deva ser injetado; no entanto, na prática isto é diferente, sendo necessário que este volume seja ainda maior, devido à parcela de gás que acaba se solubilizando no óleo e na água, além do tanto que acaba encontrando caminhos diversos ao esperado, afastando-se assim então dos poços produtores.

Assim sendo, levando tudo isso em consideração, pode ser dizer que a aplicação é preferível para as seguintes condições (BACHU, et al., 2000):

- Óleo com °API de 25 ou superior
- Intervalo de pressão começando em aproximadamente 1500 psi e alcançando um limite de 6000 psi;
- Profundidade suficiente para operar com pressões acima do necessário (requisito para o deslocamento miscível) sem que haja fraturamento da formação.

Outras vantagens observadas do processo de injeção de CO<sub>2</sub> miscível são variadas, tais como a possibilidade de que seja alcançada a miscibilidade para baixas

pressões, além de ter também para baixos valores de pressão o deslocamento eficiente para a maioria dos reservatórios, sendo a saturação de óleo reduzida a cerca de 5% do volume poroso original. Sob determinadas condições, a densidade do CO<sub>2</sub> é semelhante a do óleo e aproxima-se da densidade da água, minimizando os efeitos de segregação gravitacional. Comparado ao metano, a viscosidade do dióxido de carbono é de 2 a 4 vezes maior no intervalo de pressões comumente encontradas nos reservatórios, fato esse que melhora a eficiência do varrido em comparação ao mesmo processo utilizando hidrocarbonetos. A utilização de CO<sub>2</sub> miscível também é capaz de reduzir a viscosidade do óleo, melhorando a recuperação. Além do mais, em casos onde a frente miscível for por algum motivo for desintegrada, ela se auto-regenera, não sendo necessário então qualquer tipo de intervenção, nem parada na produção. Por último, por ser um processo onde a injeção é contínua e a eficiência de varrido é alta, o tempo de residência do CO<sub>2</sub> (tempo em que ele passa no interior do reservatório) é curto, na escala de dias, e não meses ou anos, como para outros mecanismos (BACHU, et al., 2000).

Já a desvantagem maior à utilização de CO<sub>2</sub> miscível seria sua dificuldade de disponibilidade, dependendo muitas vezes de fatores importantes, como distância da fonte, além de tratamentos muitas vezes necessários nos gases oriundos de fontes industriais ou naturais (de reservatórios). Outra desvantagem importante é ocasionada devido à possível reação do CO<sub>2</sub> com água, gerando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), um ácido corrosivo, o que faz com que a utilização de ligas metálicas especiais nos dutos e proteção para instalações seja requerida. Por fim, quando se escolhe injeção alternada de qualquer tipo, acaba-se precisando de dois sistemas de injeção, um para cada fluido, o que encarece ainda mais a aplicação. Outra adversidade que não pode deixar de ser citada é o alto custo associado de transporte.

### **3.2) Processo Imiscível**

Historicamente, têm se utilizado o CO<sub>2</sub> em processos miscíveis, para projetos que se destinam à injeção deste gás em condições de pressão altas o suficiente para que o torne miscível para óleos leves (25°API ou mais), oriundos de reservatórios com profundidade maior que 1000m (HARA, et al., 1993). Essas condições acabam por restringir demais o número de projetos candidatos à aplicação de injeção de CO<sub>2</sub>. Observando as interações entre CO<sub>2</sub> e o óleo, foram feitos estudos para condições diferentes das citadas acima, e descobriu-se então que mesmo para pressões consideradas baixas existe certa afinidade entre o gás carbônico e o petróleo, onde o gás

pode alterar algumas características do óleo de forma que favoreça a sua prospecção. Apesar de não haver a miscibilidade total do gás no óleo, a injeção do CO<sub>2</sub> imiscível resulta em aumento da produção, primeiramente em virtude do aumento da energia do reservatório, mas também ocorrem outros mecanismos que incrementam a recuperação, tais como: redução da viscosidade, expansão do óleo, redução da tensão interfacial, emulsificação e recuperação de purga. Esses mecanismos costumam variar de acordo com alguns parâmetros, como temperatura, pressão, solubilidade do gás no óleo, difusão, tempo, qualidade do óleo e saturação do óleo in-place.

O conceito principal dos processos de injeção de CO<sub>2</sub> imiscível implica que o dióxido de carbono é injetado em pressões subcríticas. A injeção de CO<sub>2</sub> imiscível pode ser considerada atualmente como um dos processos mais promissores não-termiais, por não possuir tantas restrições e ser capaz de recuperar uma quantidade satisfatória de petróleo (JHA, 1983).

Além de adicionar energia ao reservatório, a injeção imiscível de CO<sub>2</sub> incrementa a recuperação, pois utiliza quatro mecanismos para essa contribuição:

- Redução da viscosidade – muito importante para óleos pesados
- Expansão do óleo – importante por dois motivos, diminuição do óleo residual e expulsão da água dos espaços porosos, para sistemas molháveis à água.
- Redução da tensão interfacial – melhora a mobilidade do óleo, e assim a aumenta a recuperação.
- Recuperação do blowdown – a energia estocada pelo CO<sub>2</sub> quando este entra em solução pelo aumento de pressão é liberada depois do fluxo e continua a encaminha o óleo para o poço. Pesquisas indicam que esse fenômeno é responsável por cerca de 30% a mais de recuperação a mais em mecanismos de gás em solução.

### **3.2.1) Possíveis casos candidatos à injeção de gás carbônico imiscível**

Óleos pesados geralmente requerem maior atenção e gastos para serem produzidos. Conseguir atingir o ponto de miscibilidade entre gás carbônico e estes óleos nem sempre é possível tecnológica ou logisticamente falando, além de se mostrar possivelmente inatrativo no aspecto econômico. Após a pressão ter atingidos determinado nível, o poço não mais poderá produzir por si só (se é que chegou a produzir, muitas vezes reservatórios de óleos pesados não são surgentes), e será necessário intervir para dar continuidade à produção. Bombas e outros mecanismos de

adição de energia nem sempre se mostram interessantes, pois se deve levar em consideração que óleos pesados costumam ter níveis altos de viscosidade, diminuindo a eficiência da elevação artificial. Para esses casos é interessante fazer um estudo da utilização do gás carbônico imiscível, contudo, o fato da miscibilidade entre gás e óleo não ser atingida para os casos desse quadro pode ser algo benéfico. Para determinados situações, relata-se que a quantidade de CO<sub>2</sub> a ser despendida para o processo imiscível é de cerca de 20% a 50% da necessária para recuperar a mesma quantidade de óleo em um processo miscível, sendo em alguns casos, portanto, a miscibilidade um gasto desnecessário de dinheiro, tempo e maquinário.

Outros candidatos em potencial são os reservatórios com pequena espessura, onde não se é possível utilizar métodos térmicos de recuperação em virtude das perdas de calor para a formação, ou reservatórios acima de 1000m (que também não respondem bem aos métodos térmicos). É importante salientar que sempre é interessante que a permeabilidade do reservatório seja alta, o que não é diferente para os casos de injeção de CO<sub>2</sub> imiscível.

### **3.2.2) Problemas relacionados à injeção de CO<sub>2</sub> Imiscível**

Como visto anteriormente, reservatórios de óleos pesados são mais difíceis de serem produzidos, mas existem métodos de melhorar essa recuperação, sendo a injeção de gás carbônico em pressões que o tornem imiscível ao óleo um deles. Por outro lado, estes costumam ter predisposição a possuir problemas de mobilidade desfavorável de gás e canalização, eventos que diminuem a eficiência do processo. Para mitigar esses problemas, um método eficiente e simples é a injeção de gás e água alternados (WAG). Realmente este pode ser a solução de um problema, mas conseqüentemente leva a outro, pois o processo de WAG necessita de dois sistemas injetores em um só: um para injetar água e outro para injetar CO<sub>2</sub>.

Outros problemas comuns são os mesmos encontrados para a injeção de CO<sub>2</sub> Miscível: disponibilidade e necessidade de tratamento, ocorrência de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e transporte.

### **3.3) Injeção Alternada de Água e Gás Carbônico (WAG)**

O processo de WAG (do inglês Water Alternating Gas) é usualmente utilizado para controle de mobilidade em processos de injeção de gás CO<sub>2</sub> miscível, sendo utilizado também em menor escala para injeção imiscível. Esse controle de mobilidade é conseguido através da escolha da razão de injeção de água/gás que minimize a

ultrapassagem de gás e garanta uma ótima eficiência de varrido. Esse processo é baseado no princípio da injeção simultânea de gás e água no poro da rocha, alternando slugs de cada uma dessas fases. O volume injetado de cada slug de água é escolhido para garantir o fluxo bifásico na zona de mistura, onde os fingers de gás adentram o slug de água. As razões de WAG podem ser computadas a partir de dados de permeabilidade relativa para um deslocamento linear, mas também podem ser conseguidas empiricamente em aplicações de campo a partir da interpretação de dados de campo ou simulações.

O processo de WAG pode ser simplificado como a combinação de duas técnicas tradicionais de recuperação avançada: influxo de água e injeção de gás. A primeira aplicação em campo de WAG é atribuída ao campo de “North Pembina”, em Alberta, Canadá, realizado em 1957 pela Mobil (ROGERS, et al., 2000).

Injeções convencionais de gás ou de água isoladamente costumam deixar uma parcela significativa de óleo residual, na faixa de 20 a 50%, enquanto que o WAG pode chegar a ter uma eficiência de varrido de 90%, para um sistema utilizando a técnica de “five-spot”. Apesar disso, os custos de completação e outras dificuldades adicionais na operação ocasionam na dificuldade, ou às vezes impossibilidade, de utilizar esse método para minimizar as instabilidades de mobilidade associadas com o fluxo de gás.

Geralmente graças aos baixos valores de viscosidade da fase injetada ( $\text{CO}_2$ ), a razão de mobilidade entre o gás injetado e o banco de óleo presente do reservatório é considerada extremamente desfavorável no processo de injeção de gás carbônico como método de recuperação avançada. Como exemplo (GREEN, et al., 1998), a viscosidade do  $\text{CO}_2$  a  $110^\circ\text{F}$  ( $43^\circ\text{C}$ ) atinge 0,03 cp em uma pressão de 1500 psia e 0,06 a 2500 psia. É sabido que baixos valores de razão de mobilidade resultam em redução na eficiência volumétrica de varrido e no fenômeno de fingering. Para reverter esse quadro, foi então desenvolvida por Caudle e Dyes (em 1957-58) a técnica de injetar alternadamente volumes pré-definidos de água e gás, o que resulta na redução da mobilidade de cada fase, e a mobilidade combinada dessas duas fases é menor que a do gás sozinho, e assim a razão de mobilidade é aumentada. A esse processo eles deram o nome de WAG. Na injeção por WAG há um crescimento da razão entre quantidade volumétrica de água e de gás nas condições de reservatório.

Um problema encontrado nessa técnica é proveniente do fato de que o banco de água incapacita o contato entre o gás injetado e o óleo existente no reservatório, o que

reduz a eficiência de deslocamento. Este efeito é fortemente relacionado à molhabilidade da rocha e é mais prejudicial em rochas molháveis à água.

### **3.3.1) Efeito do Bloqueio da água na eficiência de deslocamento**

Em rochas molháveis a água, a injeção simultânea de água e gás resulta em uma significativa queda nos valores obtidos de recuperação. Como observado por Tiffin e Yellig (1983) (GREEN, et al., 1998), o efeito foi muito menos pronunciado em rochas molháveis ao óleo. Assim, um fluxo aquoso não acarreta em nenhuma alteração de recuperação observada, para um método de recuperação terciária com fluxo de CO<sub>2</sub>. A recuperação de óleo é afetada pela presença de água livre em rochas molháveis à água, mas o efeito dessa água livre é pequeno em rochas molháveis ao óleo ou neutras.

A correlação do fenômeno de trapeamento é dada por:

$$S_{or,wb} = \frac{S_{or}}{1 + \alpha \text{ kro}/\text{krw}}$$

Para  $S_{or}$  sendo saturação de óleo residual do influxo de água,  $S_{or,wb}$  como saturação de óleo do deslocamento miscível na presença de água livre,  $\alpha$  uma constante empírica e kro e krw são respectivamente permeabilidade relativa do óleo e da água. Utiliza-se em geral um valor de  $\alpha=1,0$  para trapeamento forte de óleo, enquanto que valores da ordem de 100 representam um trapeamento fraco. Essa correlação não é levada em consideração para recuperação através de processos de difusão, que ocorrem em rochas molháveis ao óleo ou neutras.

Percebe-se com clareza que o trapeamento de óleo na presença de água livre, quando ocorre, é um fenômeno que dificulta o processo de WAG. Efeitos que acarretem no aumento da razão de mobilidade podem ser cancelados pelo trapeamento.

### **3.3.2) Deslocamento em uma dimensão espacial**

Para debater essa questão, o influxo é considerado como injeção de água e solvente simultaneamente, medida essa que simplifica os cálculos em detrimento ao modelo real (injeção alternada de volumes discretos). Essa consideração pode ser feita em virtude do fato de que quando ocorre a injeção de volumes discretos, há a presença de fingers de gás incrustados nos slugs de água, em virtude da razão de mobilidade desfavorável. Assim, pequenos slugs se dissipam relativamente rápido, aproximando então com a simplificação adotada.

Stalkup (1983), tentando descobrir as melhores condições para o fluxo de WAG, desenvolveu equações que descrevem as condições de fluxo com iguais velocidades de

vazão de água e gás, considerando essa condição como ótima, pois a injeção dessa maneira alcança melhores resultados de mobilidade. Para chegar nessa conclusão, ele utilizou-se de experiências para casos extremos. Se fosse utilizada pouca água, com velocidade da fase gás tornando-se maior, resultaria em uma razão de mobilidade desfavorável na interface gás/óleo, ocorrendo assim o processo de fingering de gás no banco de óleo, o que reduziria a eficiência do processo. Já o fenômeno inverso, excesso de água em comparação com o volume utilizado de gás, acarretaria na saturação de água na interface óleo/gás, quadro esse que favoreceria o trapeamento de óleo, e assim, diminuição da capacidade de recuperação de óleo (GREEN, et al., 1998).

### **3.3.3) Otimização do WAG**

A recuperação de óleo é incrementada ao se adequar apropriadamente a dimensão dos slugs de água e gás, tendo cada reservatório seus valores específicos para esses bancos de fluido. Gorell (1988) utilizou um modelo simplificado (1-D), considerando que o WAG poderia ser analisado como se comportasse como uma injeção simultânea de água e solvente. A validade disso dependeria dos tamanhos escolhidos para os ciclos de injeção. A partir desses estudos, pode-se perceber que razões semelhantes de WAG seriam mais eficientes e mais insensitivas para assumir níveis de aprisionamento. Injeções abaixo da velocidade da razão água-gás resultaram em instabilidades na viscosidade, enquanto que se a velocidade de injeção fosse superior à velocidade da razão do WAG, ocorria o aumento no custo de aumentar a eficiência de deslocamento. Assim, um ciclo de WAG pode ter um efeito prejudicial se quisermos atingir o máximo de tempo possível de contato óleo-solvente (GREEN, et al., 1998).

### **3.3.4) Problemas no WAG**

A utilização das técnicas de WAG trouxe avanços em alguns casos para a recuperação avançada, mas como toda técnica, tem seus problemas. Os problemas encontrados na combinação de dois processos de recuperação avançada (influxo de água, ou waterflooding, e injeção de gás) simultâneos são: corrosão e aparecimentos de anormalidades de injetividade durante os ciclos de WAG, o que se torna um fator limitante crucial em muitos projetos.

Como se sabe, o gás carbônico por si só não é corrosivo, não sendo então motivo de preocupação para os casos de injeção contínua de CO<sub>2</sub> puro. Mas, quando se trata de processos de WAG, deve-se levar em consideração que a água desse processo, quando

em contato com o dióxido de carbono, torna esse último extremamente corrosivo. Felizmente, esse problema já é facilmente contornado através da escolha de materiais mais nobres, na confecção dos aparatos utilizados para os processos de WAG.

Já os problemas de injetividade não são tão simplesmente resolvidos. Baseado nas propriedades de fluxo do dióxido de carbono e da água espera-se que a injetividade do gás seja maior que a injetividade da água de injeção (salmoura). Entretanto, na prática nem sempre isso ocorre. Além disso, a injetividade da água do processo de WAG pode ser maior ou menor que a injetividade da salmoura. Outro fator importantíssimo a ser levado em consideração é o fato de que certos reservatórios perdem injetividade quando o primeiro slug de gás alcança a formação, enquanto que outros, ao contrário, têm sua injetividade aumentada. Além do mais, esses dois efeitos podem ocorrer em uma escala local, ou seja, poços injetores no mesmo campo podem encontrar comportamentos diferentes significativos.

Atualmente, pode-se dizer que o fator fundamental para determinação da viabilidade de um projeto de injeção de CO<sub>2</sub> é a injetividade. Perdas potenciais dessa injetividade corresponderiam a perdas de pressão no reservatório, fator esse que restringiria a miscibilidade, resultando em menores valores de recuperação, ou seja, a perda de injetividade é um fator que afeta diretamente na economicidade do processo de injeção de gás carbônico. Na média, cerca de 20% de perda de injetividade da água pode ser esperada para processo de WAG. Algumas formas de mitigar esse problema são:

- Diminuir a razão entre água e gás, ou seja, diminuir o slug de água e aumentar o de gás. Essa medida pode resultar um efeito negativo no controle de mobilidade.
- Aumentar a pressão de injeção, mas isso pode causar fraturamento da formação e ineficiência de varrido.
- Adicionar novos poços injetores.

### **3.3.5) Anormalidades na injetividade**

#### ***3.3.5.1) Aumentos na injetividade***

Apesar de não ser um fenômeno típico, pode ocorrer de que, após um número de ciclos sucessíveis de injeção de ciclos de WAG, a injetividade do CO<sub>2</sub> seja aumentada. A injetividade do CO<sub>2</sub> é muito maior em reservatórios com fluxo cruzado, quando o comportamento de fases e misturas é levado em consideração.



A solubilidade do CO<sub>2</sub> em companhia da injeção de salmoura tem sido relatada durante os ciclos de WAG como suficiente para elevar a injetividade da água de injeção (salmoura) insaturada em uma quantidade de 3 a 5 vezes maior que a injetividade da salmoura saturada. Outros efeitos atribuídos ao aumento da injetividade da salmoura após o primeiro slug de CO<sub>2</sub> durante os ciclos de WAG são (ROGERS, et al., 2000):

- Alto grau de heterogeneidade
- Fluxo cruzado
- Redução da viscosidade do óleo
- Penetração de CO<sub>2</sub> em zonas de baixa permeabilidade
- Canalização do CO<sub>2</sub> através de zonas de alta permeabilidade
- Compressibilidade e redistribuição de perfis de pressão de reservatório durante os períodos de fechamento
- Solubilidade de CO<sub>2</sub> na salmoura próxima ao poço.

O aumento da injetividade não será tão pronunciado onde a permeabilidade for baixa, ou onde o poço de injeção for estimulado mas o de produção não for. O raio efetivo do poço reduz a influência do banco de óleo, resultando em valores maiores de injetividade, mesmo efeito observado pela heterogeneidade nas camadas ou pelo skin do poço. Os efeitos de mobilidades baixas na zona de dispersão próxima ao deslocamento da frente de CO<sub>2</sub> são mais significantes para um poço estimulado por que esses afetam uma maior parcela da resistência total quando este é menor próximo ao poço. Adicionalmente, as frentes se movem com velocidade que varia inversamente com a distância do poço injetor. Quanto mais próximo esses bancos estiverem do poço injetor, maior será o efeito destes na atividade do injetor.

### **3.3.5.2) Redução da injetividade**

A redução nos valores de injetividade é um fenômeno frequente desde os primórdios das instalações de processos de WAG em certos locais. Schneider e Owens (1976), observando as vazões de água antes e depois da injeção de água/gás rico na região do oeste do Texas, observaram que a razão das vazões de água antes e depois do início da injeção de gás ficou similar em magnitude à redução observada em alguns testes de vazão de permeabilidade relativa. Esforços para aprimorar a injetividade em campo através da injeção de gás rico se mostraram fortemente mal-sucedidos. Estes autores não associaram nenhuma outra indicação de condições de skin dos poços além

dos testes indicando que a injetividade reduzida não era um problema do poço ou de suas proximidades, ou seja, segundo esses, o problema se estendia no reservatório alguma distância. Essa explicação sugerida foi que os efeitos da permeabilidade relativa das três fases causaram a perda de injetividade como resultado de óleo abandonado ou trapeado. Eles propuseram que o óleo abandonado causava aumentos de saturação do gás trapeado e diminuição da saturação atingível de água durante a injeção desse, resultando em baixas mobilidades da salmoura.

Outros estudos realizados na mesma região reportaram perdas da ordem de 10% na injetividade de CO<sub>2</sub> e 50% de injeção de água, em comparação com a injeção de água pura, anterior ao início da utilização do gás. Como resultado, alguns ciclos de pressão foram observados na composição do poço. A mobilidade tornou-se menor depois da injeção de CO<sub>2</sub>, indicando que o controle de mobilidade foi adequado e sugerindo também que a injetividade reduzida é um fenômeno que não ocorre preferencialmente perto do poço, e adentra o reservatório.

A redução da injetividade da água também pode ser atribuída a redistribuição dos perfis de pressão. Os ciclos de pressão em reservatórios heterogêneos criam condições estáveis em zonas de diferentes saturações de óleo. Em reservatórios molháveis à água a inibição da água em uma zona de alta saturação de óleo é acelerada durante a primeira metade do ciclo por um gradiente positivo de pressão. Na segunda metade do ciclo, a queda da pressão causa inibição e retenção de água, deslocando um respectivo volume de óleo para a zona de permeabilidade mais alta. Em sistemas de pressão constante, a injeção de um gás solvente cria bancos de diferentes mobilidades. O gás injetado cria o perfil de pressão com um pequeno gradiente de pressão próximo ao injetor. Considerando que o gradiente de pressão é pequeno e assumindo que a vazão de injeção é proporcional ao gradiente de pressão local e às mobilidades dos fluidos injetados, então a vazão de injeção deve crescer devido à reorientação ser muito mais demorada em um fluido compressível.

Estratificação é outro fator que pode afetar a injetividade em projeto de WAG. A mobilidade efetiva é reduzida não somente nas camadas mais permeáveis, mas também em outras camadas não comunicantes. Assim, a camada mais permeável recebe uma fração maior de gás e o resultado da alta compressibilidade e reorientação dos perfis de pressão quando o fluido injetado é trocado causa injetividade reduzida. Entretanto, em camadas comunicantes a injetividade em zonas ou camadas de diferentes permeabilidades depende da razão de WAG e do tamanho do ciclo. Aumentar a vazão

de injeção reduz a diferença entre as injetividades do gás e da água nas camadas em questão no início da fase de injeção de WAG, pois o processo de trapeamento é proporcional em ambas as camadas. O aumento do banco de gás em cada ciclo pela diminuição da razão de WAG (por exemplo, de 2:1 para 1:1) incrementa a injetividade média, tanto para o gás quanto para a água, em camadas de baixa permeabilidade. Razões de injeção relativamente altas são capazes de trapear o gás, mas não reduzem a injetividade em camadas de altas permeabilidades, assim, a razão de injetividade em zonas de baixas permeabilidades continua a cair no início do WAG.

Os fatores que afetam a injetividade podem então ser separados resumidamente em:

- Molhabilidade
- Efeitos Químicos
- Trapeamento
- Permeabilidade Relativa
- Heterogeneidade, Anisotropia e Estratificação
- Tensão Interfacial

### **3.4) Esquemas de Injeção de CO<sub>2</sub>**

Para determinar a estratégia mais adequada de injeção para um determinado sistema, visando uma maior adequação dessa ao quadro local e tendo em mente a obtenção do maior valor possível de recuperação alguns tipos de fluxo podem ser definidos, em função do tipo de injeção (slug versus WAG), do tipo de recuperação pretendida (secundária versus terciária), do tipo de óleo (morto, leve, pesado, etc.) e da configuração e arranjo dos poços produtores e injetores (five spot, nine spot, Huff 'n' Puff) e da miscibilidade (sistema miscível ou imiscível).

Obviamente, seria necessário para tal determinação o cruzamento entre vários desses fatores, e nada impediria que diferentes reservatórios carecessem dos mesmos tratamentos, ou que poços pertencentes ao mesmo reservatório exigissem tratamentos diferenciados, seja por motivos técnicos ou por interesses econômicos.

#### **3.4.1) Huff 'n' Puff ou Injeção Cíclica**

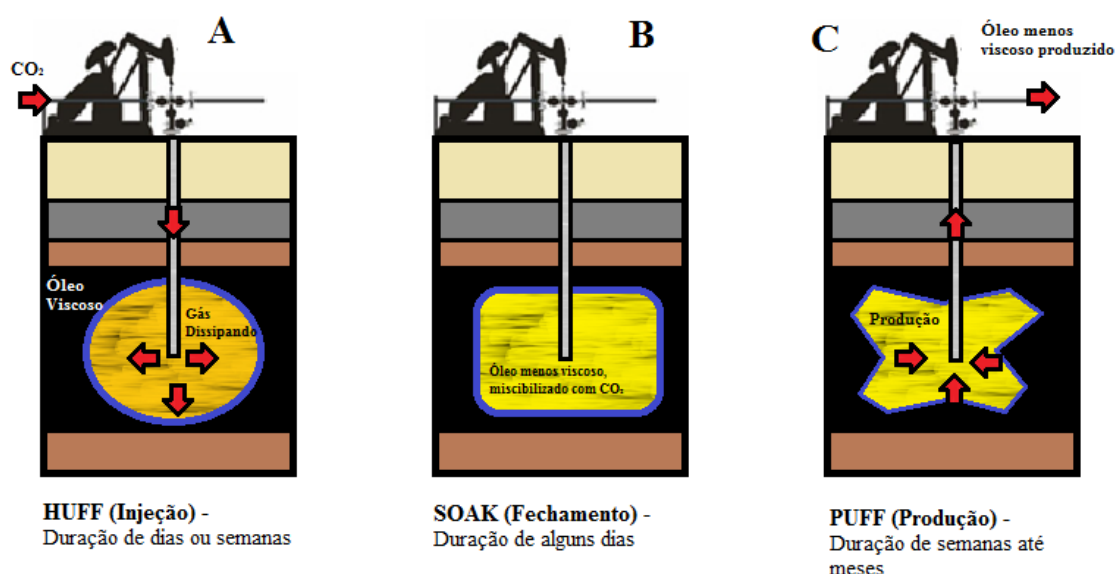
A tecnologia de Huff 'n' Puff é mais comum na recuperação avançada utilizando processos termais, o que não impede que ocorra a sua implantação para injeção de CO<sub>2</sub>, como exemplo nos campos presentes nas florestas tropicais de Trinidad e Tobago, onde

tal utilização já é aplicada a mais de 20 anos (MOHAMMED-SINGH, et al., 2006), nos Estados Unidos e na Turquia. Consiste em 3 etapas, na injeção (em inglês, a fase “Huff” ou “Injection Phase”), fechamento (fase “Soak” ou “Shut-in Phase”) e Produção (fase “Puff” ou “Production Phase”) (figura 12). É basicamente uma técnica de estimulação de poços.

Primeiramente, injeta-se CO<sub>2</sub> no reservatório, provavelmente já produzido anteriormente, por algum número de dias não muito longo (figura 12.a). Nessa fase, não existe produção, o que acarreta no crescimento da energia do reservatório por aumento da pressão, em função da maior quantidade de matéria no interior do reservatório.

Feito isso, fecha-se o poço por algumas semanas (figura 12.b), e enquanto isso, no reservatório, o gás carbônico estará atuando ao se miscibilizar com o óleo presente, alterando as suas configurações, valores de viscosidade, acarretando em inchamento, vaporização de leves e com isso aumento da pressão, etc. o que aumenta mais ainda a energia do reservatório.

Por último, abre-se o poço e coloca-se este em produção através do cavalo-de-pau (figura 12.c). O óleo deve fluir com facilidade, devido ao incremento gerado pela injeção e manutenção do CO<sub>2</sub> em seu interior, sendo assim produzido mais facilmente. Essa fase costuma durar meses ou anos, esse tempo sendo determinado de acordo com o quanto de energia o reservatório ainda tem.



**Figura 12** - Esquema simplificado de um mecanismo de Huff'n'Puff para CO<sub>2</sub> (adaptado de (FLORES, 2004)

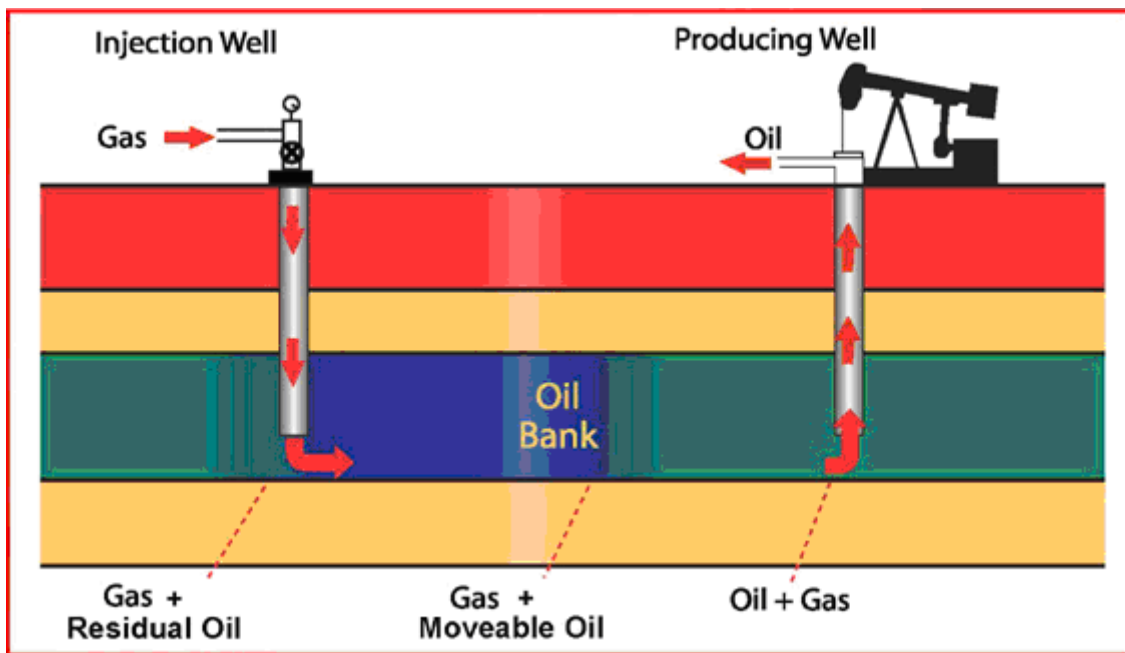
disponível em <[http://content.edgar-online.com/edgar\\_conv\\_img/2004/10/05/0001193125-04-166644\\_G46182EXC01\\_PAGE34.JPG](http://content.edgar-online.com/edgar_conv_img/2004/10/05/0001193125-04-166644_G46182EXC01_PAGE34.JPG)>

Nem todo reservatório pode ser candidato à utilização dessa técnica. Continuando com o exemplo de Trinidad & Tobago, os projetos de maior sucesso foram conduzidos a condições definidas, como porosidade de 11 até 32%, profundidades não muito grandes (345 até 3900 metros) e espessuras não muito grandes (de 2 a 67m). Valores de °API (entre 11-38) viscosidades (0,5 até 3000cp) e permeabilidade (indo de 10 até 2500 mD) não pareceram ser eventuais inibidores de aplicação, dado que tem uma abrangência bem vasta. Por ser uma tecnologia que depende do cavalo-de-pau, existem restrições quanto à profundidade e obviamente a campos on-shore, além de geralmente ser preferivelmente utilizada em poços verticais ou levemente inclinados.

O número de ciclos também é definido pela energia do reservatório, à medida que a produção ocorre cada vez mais a recuperação cai (de ciclo para ciclo) e em determinado momento não se torna mais interessante economicamente dar continuidade à injeção cíclica. A determinação do número de ciclos, a duração de cada um é feita por engenheiros de campo com experiência no assunto, levando em consideração fatores econômicos e técnicos para cada caso específico.

#### **3.4.2) Injeção Continua**

A injeção continua de CO<sub>2</sub> consiste, como o próprio nome diz, na injeção ininterrupta de gás carbônico no reservatório, através de um poço injetor, e é conseguida graças à existência de outro poço, com configuração diferente, sendo esse produtor (figura 13).



**Figura 13** - Esquema simplificado de injeção contínua de CO<sub>2</sub> (adaptado de (FLORES, 2004), disponível em <<http://www.secinfo.com/DB/SEC/2004-000/1193/125-1666/44-076.jpg>>)

É um método de relativa simplicidade, não necessitando paradas (a não ser por falhas técnicas), cada poço tende a ser sempre especializado em seu serviço (poços injetores são sempre injetores, produtores são sempre produtores), exceto o caso de quando se altera a função em virtude de interesses técnicos. Diferente do método de injeção cíclica, a injeção contínua é capaz de abranger uma maior área, e em geral o poço produz desde o início e não para de produzir em nenhum momento.

Geralmente, a injeção contínua não consiste em somente um poço produtor e um injetor, e sim por uma malha de poços produtores e injetores, e a configuração dessa rede dependerá das características de cada campo, bem como em função de interesses econômicos e viabilidades técnicas. Dentre as principais configurações, destacam-se:

- Injeção em linhas diretas – Constituída por linhas de poços de injeção e linhas de poços de produção, dispostas alternadamente. O padrão é caracterizado por dois parâmetros: “a”, distância entre os poços do mesmo tipo, e “b”, distância entre as linhas de injetores e produtores.
- Injeção de linhas esconsas – Caso onde apesar dos poços ainda estarem dispostos em linhas alternadas de injetores e produtores, estas linhas se encontram defasadas de  $a/2$  (meia distância entre poços do mesmo tipo).

- Five-Spot – Caso particular de linhas esconsas, onde  $a=2b$ . Assim, quaisquer quatro poços de injeção formarão uma área quadrada com um poço de injeção no centro.
- Seven-Spot – Ao invés do caráter quadrado, os poços se configuram pelo arranjo hexagonal, com os poços de injeção localizados nos vértices de um hexágono e o produtor no centro.
- Nine-Spot – Caso similar ao modelo five-spot, mas considerando que entre dois poços produtores existirá um injetor a mais. Assim, oito poços injetores cercam um produtor

Esses tipos de malha são considerados do modelo normal, ou seja, poços de produção cercados por poços de injeção. Se a configuração fosse diferente, com poços de injeção cercados por poços de produção, dar-se-ia o nome de modelo invertido.

### **3.5) Alternativas à Recuperação Avançada**

Obviamente a recuperação avançada, e em especial a injeção de Dióxido de Carbono em suas mais diversas variações de tratamentos e métodos, não é indicada para todo e qualquer caso observado, sendo sim uma opção de método para melhorar a recuperação do petróleo, e não a solução econômica e ambiental para a crescente demanda da sociedade por petróleo e derivados. Sendo uma técnica muitas vezes específica, é regulada pela economicidade dos projetos, além de condições geográficas, geológicas, políticas e sócio-ambientais, como qualquer outra alternativa. Além disso, mesmo após ter sido utilizada, a injeção de CO<sub>2</sub> não é capaz, assim como todos os outros métodos ainda conhecidos, de obter 100% de recuperação do petróleo in-place.

O que é possível, e muitas vezes indicado, é a utilização de outras técnicas, isoladas ou em conjunto com a injeção de gás carbônico. São algumas delas:

- Exploração de reservas não-convencionais – Pesquisas de exploração em reservas de xisto e folhelhos betuminosos e de gás natural em hidratos de gás espalhados pelo fundo oceânico. São alternativas caras, mas que podem suprir gaps de energia no futuro;
- Estimulação de poços – pode promover a aceleração da produção e aumento de eficiência de recuperação, podendo ser aplicada conjuntamente com métodos avançados de recuperação;
- Uso de poços especiais – aumenta em alguns casos a velocidade de drenagem do reservatório, antecipando a produção, além de poder aumentar o fator de

recuperação. Essa técnica também permite a injeção de CO<sub>2</sub>, além de outros métodos de recuperação terciária.

- Re-estudo de áreas julgadas antieconômicas e/ou improdutivas – estar sempre procurando novos campos, em locais de mais difícil acesso, como o pré-sal brasileiro, além de discutir a reabertura de poços que por terem sido explorados há mais tempo, não tiveram a oportunidade de proporcionar a retirada de maiores quantidades de petróleo, devido às tecnologias mais antiquadas vigentes no período de sua exploração.



## **4) Efeito da presença de impurezas no CO<sub>2</sub>**

### **4.1) Introdução**

Como visto anteriormente, a injeção de CO<sub>2</sub> gasoso é um método promissor de recuperação avançada se tratando da parte técnica, mas também pode ser interessante no aspecto econômico (quando os custos de operação puderem ser controlados), além de ter seus méritos na questão ambiental, devido ao fato de ser uma forma rentável e eficaz de solucionar o problema da manutenção de níveis de CO<sub>2</sub> atmosférico em valores mais próximos dos considerados ideais; para isso é possível ser utilizado o gás carbônico oriundo de chaminés de fábricas ou de plantas de operação industriais, opção esta que pode ser inclusive mais barata ainda do que a extração de dióxido de carbono de reservatórios naturais, pois essa extração envolve custos de prospecção, etc.

De qualquer forma, é sempre interessante diminuir a quantidade de CO<sub>2</sub> despendido para a recuperação de hidrocarbonetos (sem que com isso diminua a recuperação, ou seja, deve-se aumentar a eficiência do mecanismo) e, principalmente sabendo que este CO<sub>2</sub> costuma retornar muitas vezes à superfície, quando em solução ou miscigenado ao hidrocarboneto presente, o que não é ambientalmente apropriado. Além disso, a utilização de uma quantidade maior de gás carbônico significa maiores custos associados.

Sabe-se também que os reservatórios não contêm somente petróleo, sendo uma mistura heterogênea e variável de acordo com o local em que esse poço está e muitas vezes do tempo também. Assim, o fluido que for injetado estará em contato não só com hidrocarbonetos, líquidos e gasosos, mas com água, enxofre, (SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), N<sub>2</sub>, entre outros elementos traços. Esses compostos também serão produzidos, juntamente com os hidrocarbonetos e o fluido injetado. Esse é o processo em que passa o CO<sub>2</sub> injetado em EOR.

Após o retorno do gás carbônico à superfície (através dos poços de produção), é necessário realizar a reciclagem deste, com o maior grau de purificação possível, pois essas impurezas provenientes do reservatório podem e vão influenciar no comportamento do reservatório a partir de então. O mesmo se aplica ao CO<sub>2</sub> proveniente de fontes naturais, pois essas dificilmente serão inteiramente puras, ou também para os gases provenientes de fontes naturais, ricas em CO, entre outros compostos. Entendendo então as características dessas impurezas, poderemos assim imaginar uma relação de custo-eficácia do CO<sub>2</sub> para o processo de recuperação, e talvez

utilizar quantidades moderadas e controladas de determinada impureza, a fim de atingir a melhor configuração para o CO<sub>2</sub> injetado.

## 4.2) Relato Experimental

Para estender esse raciocínio, (ZHANG, et al., 2004) relataram resumidamente alguns estudos realizados em laboratório sobre os efeitos das impurezas encontradas no CO<sub>2</sub> em equilíbrio de fase e PMM foram feitos em óleos leves oriundos da região de Sascachevão, Canadá, cujas densidades variavam entre 29,5° e 38° API. Utilizando amostras desses óleos, foram injetadas volumes de gás carbônico puro e na presença de impurezas, para detectar o efeito dessas no valor obtido de pressão necessária para atingir a miscibilidade. A partir dos dados coletados nesses estudos, chegou-se aos resultados que indicavam que a PMM para esses óleos poderia aumentar desfavoravelmente à medida que as concentrações de CH<sub>4</sub> e de N<sub>2</sub> aumentavam na vazão de CO<sub>2</sub>. De qualquer maneira, outros testes mostraram que para mobilizar e deslocar o óleo, a vazão necessária utilizada para injeções de CO<sub>2</sub> próximas ao miscível deve ter os mesmos mecanismos da vazão de CO<sub>2</sub> miscível, ou seja, uma boa recuperação de óleo pode ser conseguida nas proximidades da PMM.

Infelizmente as fontes de CO<sub>2</sub> raramente são puras; gases oriundos de plantas de produção geralmente contem N<sub>2</sub> e outros gases; reservatórios naturais podem ter CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, entre outros; e purificar os gases vindos destas fontes acaba aumentando substancialmente os custos. Além disso, para diminuir os custos associados à compra de nova remessa de CO<sub>2</sub>, muitas vezes em campo tenta-se diminuir a utilização de CO<sub>2</sub>, através da vazão em estágios e da reciclagem do gás produzidos, o qual muitas vezes contém metano e outros hidrocarbonetos gasosos. Em geral, costuma-se averiguar que contaminações de N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (gases leves inertes) aumentam consideravelmente a PMM do CO<sub>2</sub>, efeito este que é observado ao contrário quando a presença é de H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ou outros hidrocarbonetos intermediários (como C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>).

Em parte do experimento citado anteriormente por Zhang et al., dois óleos leves foram coletados dos campos de Weyburn e Steelman, na região do Sascachevão, Canadá, e então foram usados para averiguar os efeitos das impurezas na solubilidade, propriedades PVT e comportamento da PMM. A fim de garantir que os efeitos observados seriam oriundos somente da interação óleo-gás (com e sem impurezas), todas as partículas sólidas e a água foram retirados por um processo de centrifugação à

alta velocidade. Os dados importantes de cada uma das amostras coletadas estão na tabela 1 a seguir (redigitado a partir de (ZHANG, et al., 2004)).

**Tabela 1** - Comparação dos valores da PMM (experimentais x calculados por equação de estado)

Amostra de Óleo	Weyburn (59°C)			Steelman (61°C)		
	PMM Exp. (MPa)	PMM Cal. (MPa)	Erro (%)	PMM Exp. (MPa)	PMM Cal. (MPa)	Erro (%)
(1) CO <sub>2</sub> puro	11,7	12,0	2,6	11,8	12,0	1,7
(2) 94,1% CO <sub>2</sub> + 3,1% N <sub>2</sub> + 2,8 % CH <sub>4</sub>	14,5	14,0	3,4	-	-	
(3) 90,1% CO <sub>2</sub> + 9,9% CH <sub>4</sub>	16,0	16,3	1,9	-	-	
(4) 89,8% CO <sub>2</sub> + 5,1% N <sub>2</sub> + 5,1% CH <sub>4</sub>	20,5	18,3	10,7	-	-	
(5) 70% CO <sub>2</sub> + 30% H <sub>2</sub> S	-	-		10,4	10,8	3,8
(6) 70% CO <sub>2</sub> + 30% SO <sub>2</sub>	-	-		8,7	7,7	11,5
(7) 85% CO <sub>2</sub> + 15% N <sub>2</sub>	-	-		33,0	22,5	31,8
(8) 65% CO <sub>2</sub> + 15%N <sub>2</sub> + 20%SO <sub>2</sub>	-	-		34,0	17,3	49,1
(9) 80% CO <sub>2</sub> + 5% N <sub>2</sub> + 5% O <sub>2</sub> + 10%SO <sub>2</sub>	-	-		22,5	16,8	25,3

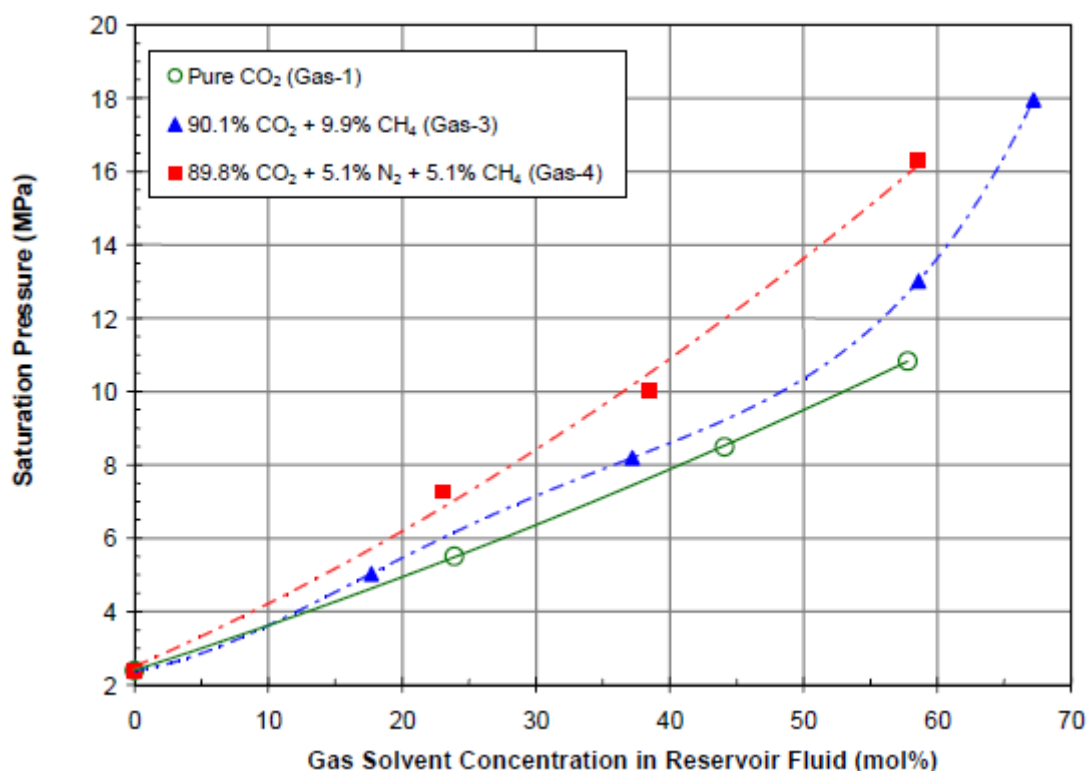
#### 4.2.1) Detalhes Experimentais

As propriedades de PVT e a PMM dos óleos para as interações com CO<sub>2</sub> puro e com contaminações foram investigadas. As experiências da PMM foram realizadas em um aparato de Rising Bubble, na temperatura do reservatório (59°C para os fluidos do campo de Weyburn e 61°C para os vindos do campo de Steelman). A tabela 1 mostra alguns resultados obtidos para diferentes composições.

Também é comum a utilização de traços de C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> em vazões de CO<sub>2</sub>, para averiguar a redução da PMM em relação ao dióxido de carbono puro. Essa redução não é necessariamente desfavorável, sendo inclusive benéfica para casos onde é necessário um ajuste para a manutenção da miscibilidade no processo de injeção em um campo. No caso investigado, a PMM era de 16,5 MPa à 67°C. Esta pressão foi considerada muito alta para injeção de gás nesse campo. Decidiu-se então trazer a PMM do CO<sub>2</sub> para valores mais moderados através do enriquecimento do gás injetado.

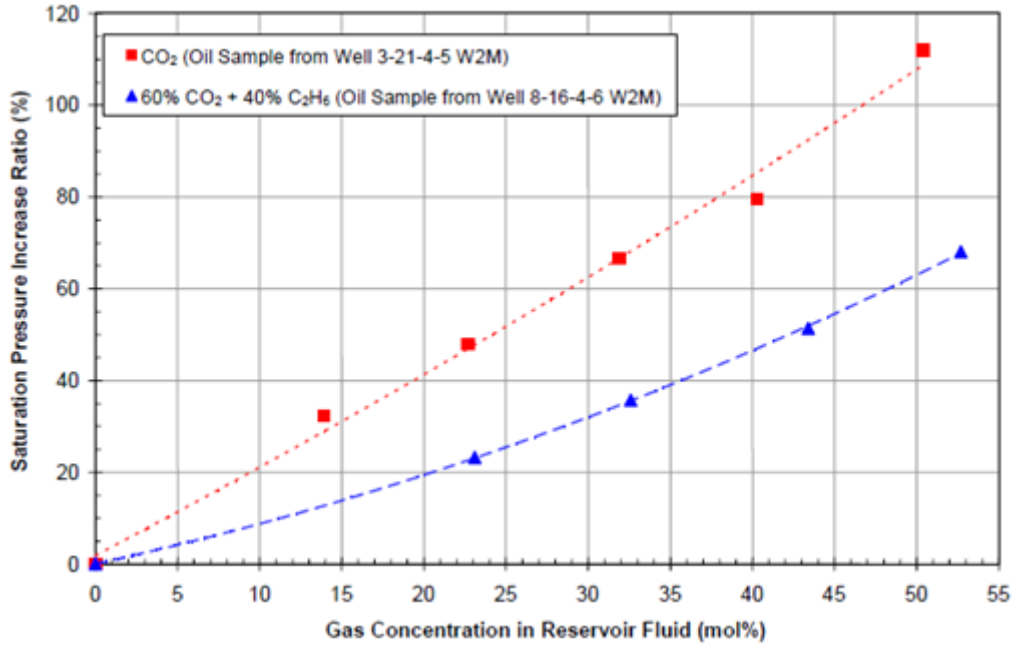
#### 4.2.2) Resultados e Análise

Baseado na medição de pressões de saturação de várias misturas em função da concentração de dióxido de carbono (puro e impuro) a 59°C, pode-se traçar um gráfico de comportamento dessa pressão (figura 14). Através dele repara-se um crescimento quase linear na pressão de saturação da mistura de fluidos à medida que se adiciona CO<sub>2</sub> nos fluidos. A pressão de saturação cresce de 5,5MPa para uma concentração de 23,9% mol de CO<sub>2</sub> para 8,49MPa a 44,1% mol de CO<sub>2</sub>.



**Figura 14** - Pressão de Saturação em função da concentração de gás solvente a 59°C no fluido do reservatório de Weyburn (ZHANG, et al., 2004)

Como a fonte principal de gás carbônico para projetos da indústria petrolífera é o gás oriundo das chaminés de fábricas, seguidos dos gases produzidos em campos de óleo. Estas fontes costumam ter nitrogênio e metano como componentes predominantes. As curvas do gráfico anterior indicam que a pressão de saturação aumenta bastante quando se utiliza CO<sub>2</sub> contaminado com N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Essas três misturas têm basicamente a mesma razão fluido do reservatório/gás injetado, ~42/58. O gráfico mostra também que o metano é menos efetivo que o gás nitrogênio no papel de agente incentivador do crescimento da pressão de saturação do fluido.



**Figura 15** - Razão do aumento da pressão de Saturação em função da concentração de gás no fluido do reservatório de Steelman à 67°C (ZHANG, et al., 2004)

A figura 15 faz uma comparação entre as mudanças da pressão de saturação com CO<sub>2</sub> puro e misturado a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Como as amostras de fluidos provêm de dois poços distintos, o resultado poderia ser ambíguo. Assim, deu-se preferência em traçar o gráfico como Razão de aumento da pressão de saturação *versus* Concentração de solvente. A razão de aumento da pressão de saturação é obtida da seguinte fórmula:

$$Razão = \frac{p_{Sat}^{mistura} - p_{Sat}^{oléo}}{p_{Sat}^{oléo}} \times 100$$

As duas curvas na figura mostram que a pressão de saturação cresce muito mais rápido usando CO<sub>2</sub> como gás na injeção do que usando a mistura de 60% mol de CO<sub>2</sub> + 40% mol de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Por exemplo, para uma concentração de 50% mol de solvente, a razão de aumento da pressão de saturação para CO<sub>2</sub> seria de 116%, o que é quase o dobro do valor para a mesma quantidade da mistura de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>. Esse resultado sugere que utilizar CO<sub>2</sub> combinado com hidrocarbonetos intermediários, como etano, é uma forma favorável para controlar o aumento da pressão de saturação dos sistemas de fluidos.

As medidas da PMM para seis diferentes composições de gases da tabela 1 permitem aferir que a presença de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de  $\text{CO}_2$  pode reduzir a PMM, enquanto que  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  tendem a ter o efeito contrário. Isso indica que uma impureza que aumenta a solubilidade do gás solvente deve comportar-se diminuindo a PMM do  $\text{CO}_2$ . Assim, os dados plotados são os demonstrados nas figuras 16 (reservatório de Weyburn) e 17 (reservatório de Steelman) a seguir.

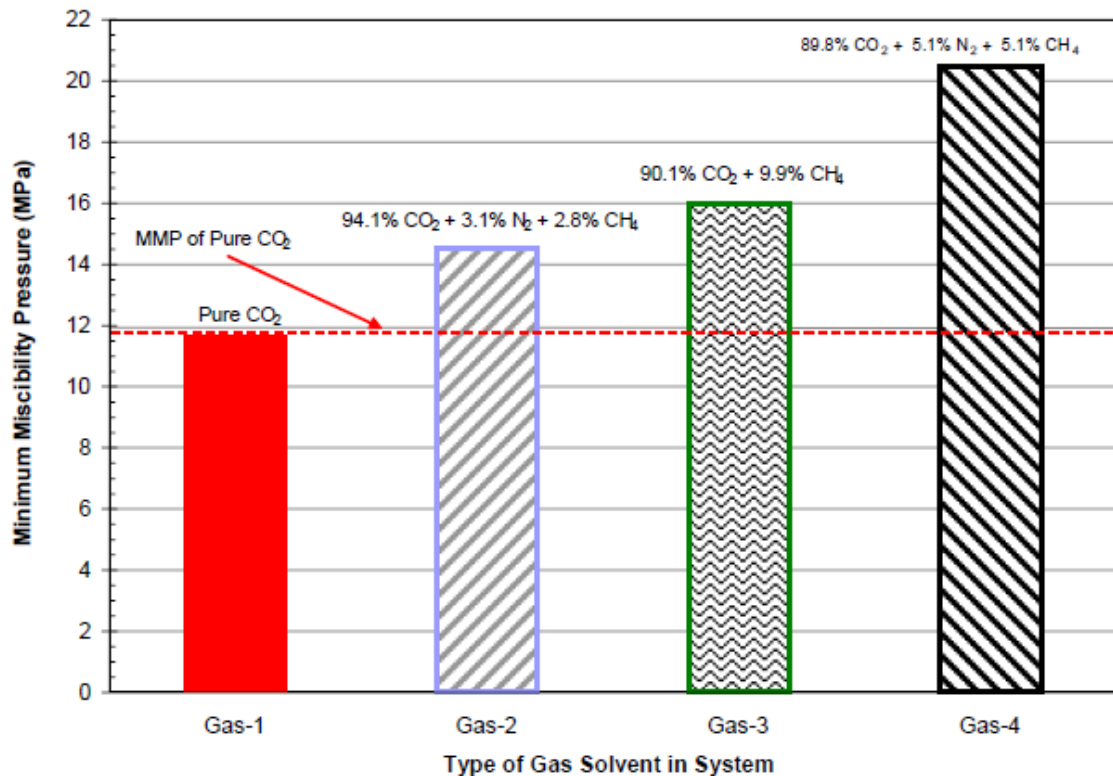
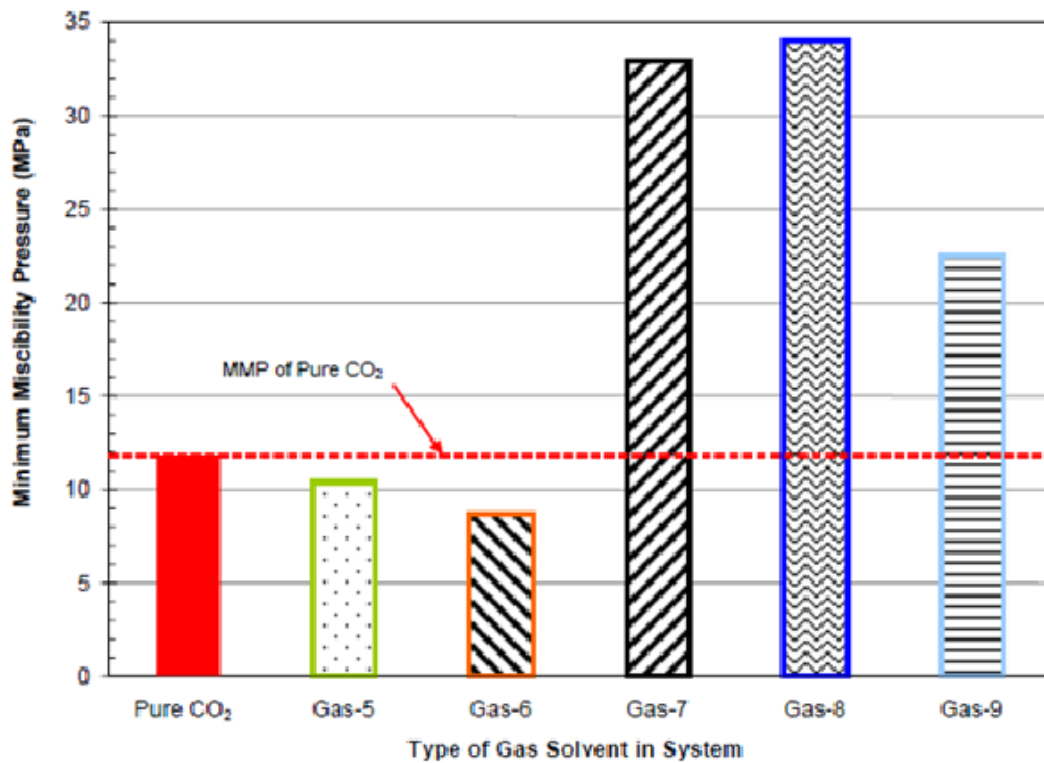
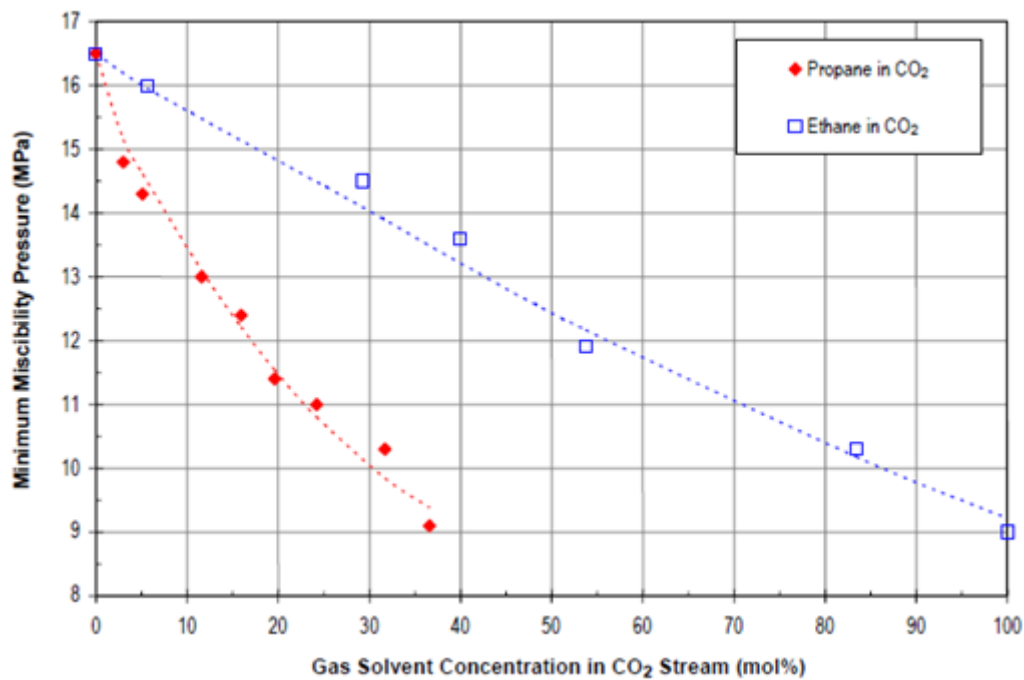


Figura 16 - Efeito do Contaminante na PMM para os fluidos do reservatório de Weyburn (ZHANG, et al., 2004)



**Figura 17** - Efeito do Contaminante na PMM dos fluidos do reservatório de Steelman (ZHANG, et al., 2004)

Se a PMM do CO<sub>2</sub> estiver muito alta, será impossível aplicar um processo de EOR miscível. Nesse caso, algum hidrocarboneto intermediário deve ser adicionado à corrente de CO<sub>2</sub> para abaixar a PMM para níveis razoáveis.



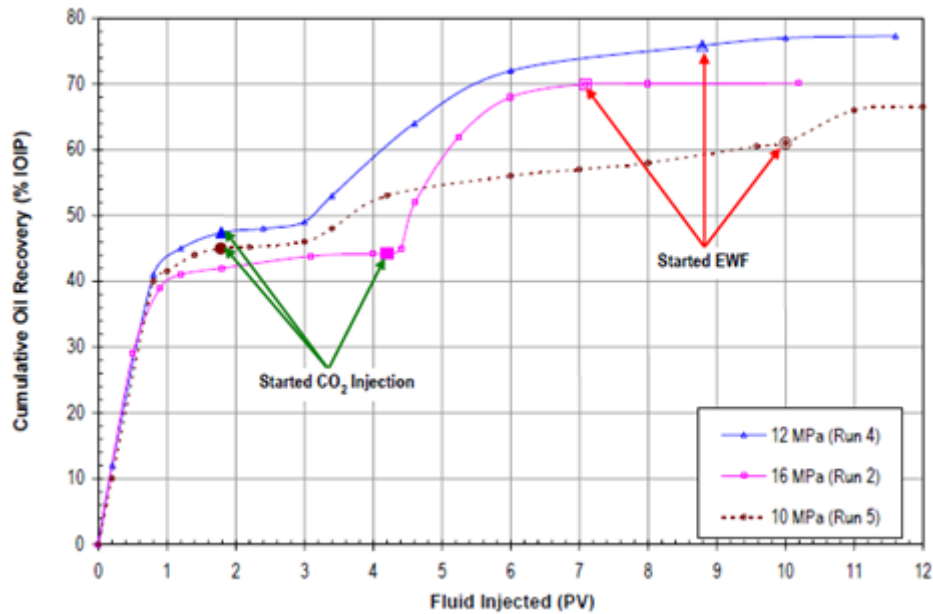
**Figura 18** - PMM medida para o fluido do reservatório de Steelman com misturas de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à 67°C (ZHANG, et al., 2004)

A figura 18 mostra os valores de PMM para dois gases. A PMM de 16,5MPa para CO<sub>2</sub> puro caiu em aproximadamente 25% ao serem adicionados 16% mol de Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) no CO<sub>2</sub> inicial, e em aproximadamente 45% quando adicionados 37% mol de propano. Em comparação, mesmo quando 40% mol de etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) foram utilizados, a PMM caiu somente até 13,6MPa, ou seja, apenas 18% de redução em comparação com a PMM do CO<sub>2</sub> puro. Isso indica que o propano é mais eficiente como agente enriquecedor para CO<sub>2</sub> do que o etano, graças a sua maior redução da PMM.

### 4.3) Efeito da Miscibilidade na Recuperação de Óleo

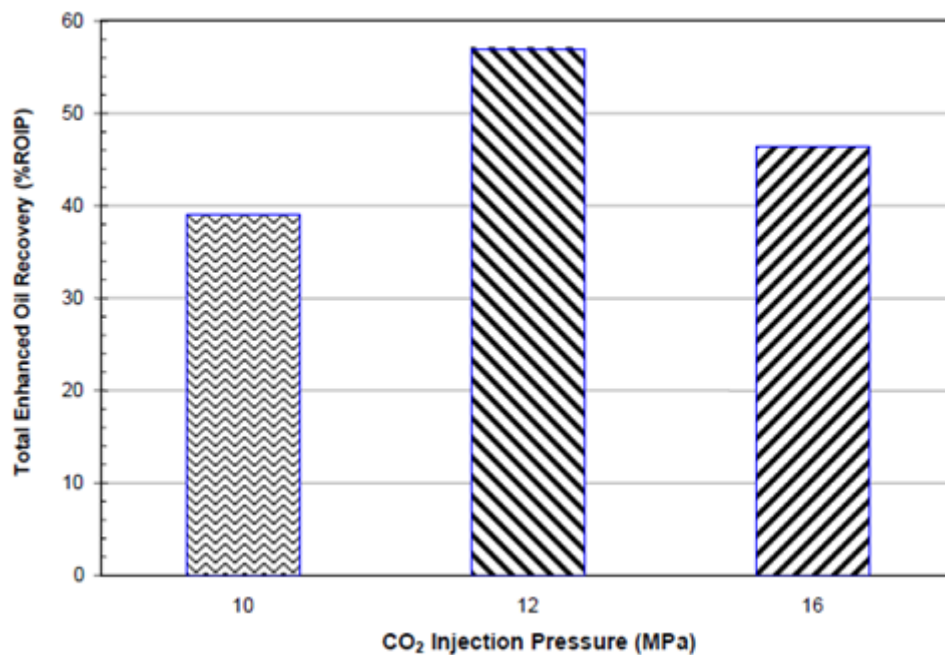
Para determinar o efeito da pressão de injeção na recuperação de óleo, foram escolhidas pressões abaixo, próxima e acima da PMM. Utilizando um fluido cujos valores da PMM para CO<sub>2</sub> puro já era anteriormente sabido (de aproximadamente 11,7MPa), utilizou-se então pressões de injeção de CO<sub>2</sub> de 10MPa, 12MPa e 16MPa.





**Figura 19** - Efeito da pressão de CO<sub>2</sub> na recuperação acumulada de óleo para o caso do reservatório de Weyburn (ZHANG, et al., 2004)

A figura 19 apresenta a recuperação acumulativa do óleo em função do volume de poros dos fluidos injetados para os três testes. Deve-se notar que todas essas recuperações de óleo incluem estágios de vazão inicial de água, injeção de CO<sub>2</sub> e outra injeção final de água.



**Figura 20** - Efeito da pressão de injeção de CO<sub>2</sub> na recuperação avançada total de óleo à 59°C para o caso de Weyburn (ZHANG, et al., 2004)

A figura 20 é uma comparação do método tradicional (injeção de gás carbônico e água no final somente) expressada como óleo residual in-place pelos testes. Analisando, percebe-se que o fluxo de 12MPa apresentou a maior recuperação terciária e total, o fluxo de 10MPa apresentou os piores resultados para ambas as recuperações, e o de maior vazão, 16MPa, apresentou valores maiores que o de 10MPa, mas considerados baixos em comparação com o de 12MPa, possivelmente ao menor tempo de residência das bolhas. Esses resultados demonstram que uma vazão terciária de CO<sub>2</sub> próxima ou acima da PMM resultariam em maiores recuperações de óleo do que aqueles conduzidos abaixo da PMM.

## 5) Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental

As atividades humanas, desde os primórdios, sempre foram responsáveis pela emissão de dióxido de carbono, entre outros gases, na atmosfera do planeta, fenômeno este que se acentuou bastante desde a Revolução Industrial, devido à queima de combustíveis fósseis e desflorestamento sem controle. Os níveis, que atingiam valores da ordem de 280ppm (partes por milhão) na época pré-industrial, estão avaliados em 370ppm hoje em dia, um acréscimo de mais de 30% nesse valor. Para aumentar mais ainda o problema, desde 1980 a concentração de CO<sub>2</sub> tem crescido 0,4% ao ano. Sendo o dióxido de carbono um dos maiores causadores do fenômeno chamado “efeito-estufa”, é esperado então um aumento na temperatura terrestre de 1,4 a 4,5°C nos próximos 100 anos, se a emissão continuar dessa forma. Um aumento de temperatura dessa grandeza é o suficiente para elevar de 0,6 m a 1,5 m o nível dos mares.

Nessa prerrogativa pessimista, muitas autoridades governamentais, em conjunto com Organizações Não-Governamentais, têm discutido métodos de conter essa emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, sem que com isso os avanços tecnológicos e industriais sejam comprometidos. Três dos métodos mais promissores de reduzir o gás carbônico na atmosfera são:

- Promover a eficiência energética, produzindo menos CO<sub>2</sub> por unidade de energia proporcionada,
- Descarbonização da energia, ou seja, buscar métodos de se conseguir a mesma quantidade de energia utilizando mais as fontes renováveis e menos Carbono (leia-se petróleo, gás e carvão) e seus subprodutos;
- Seqüestro de Carbono.

Os dois primeiros métodos são mais baratos, mas são também na prática bastante limitados ainda para atividades industriais nos dias de hoje. Existe então uma concentração de esforços no seqüestro de carbono. Algumas vantagens dessa opção são:

- Possibilitar a sociedade de continuar usando combustíveis fósseis enquanto diminui a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera;
- Diminuir os efeitos das mudanças climáticas, desde que a concentração de gás carbônico diminua;

- Possibilitar uma mudança gradativa das fontes fósseis para as renováveis, não necessitando atitudes drásticas para diminuição da dependência de petróleo, gás natural, etc.

Apesar das vantagens citadas, a implantação do sequestro de dióxido de carbono tem um empecilho substancial: seu preço. Todo o processo de captura, compressão, transporte e injeção têm um custo associado alto. As atuais tecnologias de seqüestro de carbono não são viáveis economicamente, precisando de mais pesquisas e desenvolvimento nessa área, a fim de reduzir custos e incentivar mecanismos de implantação. A idéia dos créditos de carbono é uma forma interessante, já que incentiva as atividades que proporcionem o seqüestro de carbono, permitindo que ocorra então a “venda” desses créditos; Assim, o seqüestro de carbono se torna, além de ambientalmente correto, economicamente interessante, podendo virar uma opção rentável inclusive.

Assim, a utilização ou não dos métodos de seqüestro de carbono é basicamente ditada pelo mercado, ou seja, se for economicamente atrativo, existe a possibilidade de que se invista nessas tecnologias, o mesmo acontecendo na indústria de petróleo.

As recentes altas no preço do barril de petróleo têm proporcionado um crescimento na demanda de gás carbônico para EOR. Esses processos de EOR funcionam com gases diversos, mas o CO<sub>2</sub> é preferido em relação aos demais, pois sua recuperação é mais efetiva, recuperando 70% do óleo a mais que a recuperação secundária.

Segundos dados de 2004, ao redor do mundo contabilizavam-se 84 projetos de CO<sub>2</sub> em aplicações de EOR (GASPAR, et al., 2005), entregando diariamente, 20.000 toneladas de CO<sub>2</sub> aos campos de petróleo para projetos de EOR. Desses 84 projetos, 71 se encontravam nos EUA. A alta concentração desses mecanismos nos EUA se deve à existência de diversos reservatórios de CO<sub>2</sub> nesse país, principalmente em sua região central (“*Permian Basin*”), aliada à existência de petróleo on-shore e relativamente próximo a esses campos de dióxido de carbono, além de ser uma nação próspera, com vários incentivos às inovações tecnológicas e berço de várias empresas do ramo. Dadas todas essas facilidades, não é de se surpreender que, segundo dados de 2009, 38% de toda produção americana utilizando EOR seja baseada em processos que utilizem CO<sub>2</sub> (ALGHARAIB, 2009).

Apesar disso, do ponto de vista ambiental, não se pode considerar a injeção do gás oriundo desses poços de CO<sub>2</sub> como sendo seqüestro de Carbono (MOCZYDLOWER, 2008), pois de acordo com o protocolo de Kyoto, só é considerado seqüestro de Carbono as atividades relacionadas com CO<sub>2</sub> de origem antropológica (como automóveis, indústrias, aterros sanitário e criação de animais), e não CO<sub>2</sub> retirado a partir de origem natural.



**Figura 21** - Principais Dutos de CO<sub>2</sub> nos Estados Unidos (MAYER, 2009) - disponível em <http://americanenergysecurity.com/AJM-Article-CO2-EOR-5-20-09.htm>

### 5.1) Descrição Básica de um Típico Fluxograma de Seqüestro de Carbono

Existem várias prováveis fontes de onde o dióxido de carbono pode ser coletado. Geralmente, o CO<sub>2</sub> é capturado de uma fonte industrial, para em seguida ter suas impurezas retiradas usando técnicas apropriadas. Depois disso, o gás deve ser comprimido até o ponto onde as propriedades termodinâmicas desejáveis forem alcançadas, podendo agora ser transportado e, finalmente, injetado no local indicado.

Atualmente na indústria existem muitas tecnologias para promover a captura, como adsorção e absorção (químicas e físicas), membranas, fracionamento criogênico, etc. A escolha da tecnologia a ser utilizada depende da concentração de CO<sub>2</sub>, da pressão de vazão da fonte e da eficácia requerida. Separação por membrana, fracionamento

criogênico e adsorção usando peneiras moleculares são menos eficientes e mais caras que a absorção química, em virtude da baixa pressão parcial no gás exausto. Entretanto, existe um grande potencial para aperfeiçoamentos tecnológicos que pode abaixar consideravelmente os custos. Um exemplo de como minimizar custos em um sistema funcionando por absorção química é aumentando a eficiência de contato entre o CO<sub>2</sub> e o solvente, permitindo assim a redução no tamanho do equipamento.

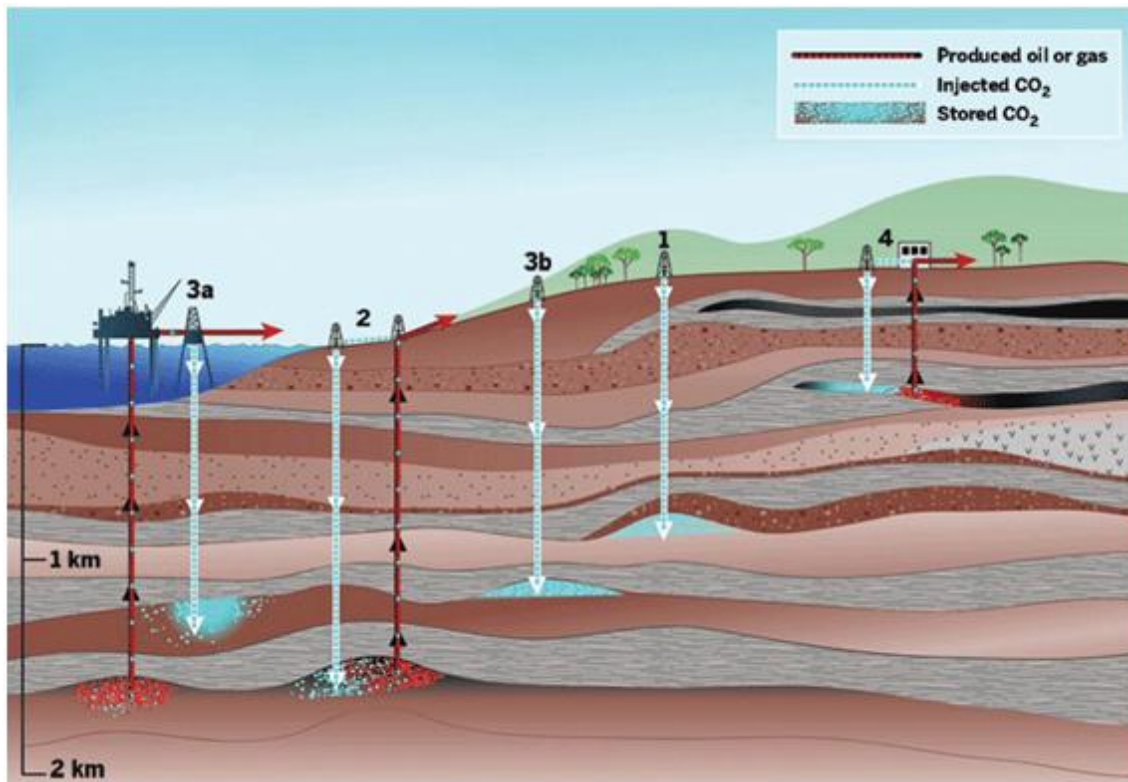
O transporte pode ser realizado através de gasoduto, caminhão-tanque ou navio, onde a escolha da melhor forma de transporte deve ser feita levando em consideração a quantidade a ser transportada, à distância e o caminho entre a fonte e o local de entrega. Para grandes quantidades e longas distancias, é recomendável o uso de gasodutos, já para menores quantidade e distâncias mais curtas não é indicado o transporte por gasoduto, pois isto requer alguns pré-requisitos que precisam ser levados em consideração, o que encarece o projeto, sendo mais indicada à utilização de um caminhão ou navio (este último também pode ser utilizado para grandes distâncias, desde que o caminho a ser percorrido inclua grandes partes de mares ou oceanos). Se durante esse processo houver compressão do dióxido de carbono até um estado supercrítico, este irá ocupar um volume muito reduzido em comparação com a fase gás, beneficiando a eficiência no transporte. As condições operacionais para este processo não são muito severas; temperatura e pressão críticas são, respectivamente, 31,1°C e 7,38MPa. Em termos de segurança, pode-se considerar pequeno o risco de vazamento de gás de um gasoduto, mas mesmo assim é possível diminuir ainda mais esse valor mantendo o gasoduto distante de grandes centros populacionais. Pode-se utilizar recompressão para gasodutos maiores que 150 km, principalmente se o diâmetro do duto não for tão grande.

O armazenamento consiste na injeção de CO<sub>2</sub> em estruturas trapeadas em reservatórios geológicos (ou oceânicos) e permanência deste estocado por longos períodos de tempo (da escala de anos até séculos). Uma lista completa de possíveis locais de estocagem incluiria:

- Reservatórios de gás e óleo depletado,
- Formações salinas profundas,
- Aquíferos,
- Oceanos,
- Florestas,

- Utilização em EOR e ECBM (do inglês “Enhanced Coal Bed Methane Production”)
- Em alguns casos para biomassa.

Destes, o que tem maior capacidade de armazenamento são os oceanos, permitindo de 1400 a  $2 \times 10^7$  GtC ( $1 \text{ GtC} = 3,7 \text{ Gt CO}_2$ ), mas essa prática carece ainda de estudos mais aprofundados sobre efeitos colaterais na fauna e flora marinhas, pois a injeção de  $\text{CO}_2$  pode ocasionar na redução de  $\text{O}_2$  dissolvido na água, além de ser um agente acidificante da água, pela formação de ácido carbônico (GASPAR, et al., 2005). Por fim, não se sabe para quais vazões e profundidades a injeção deve acontecer para garantir que o gás não retorne a atmosfera.



**Figura 22** - Métodos Potenciais para sequestro de  $\text{CO}_2$  em formações geológicas profundas, sendo (1) Estocagem em reservatórios depletados de óleo e gás, (2) uso em EOR, (3) Estocagem em formações salinas profundas (a) off-shore e (b) on-shore, e (4) uso em ECBM (HILEMAN, et al., 2007)- disponível em [http://pubs.acs.org/cen/\\_img/85/i39/8539gov1ts07lg.gif](http://pubs.acs.org/cen/_img/85/i39/8539gov1ts07lg.gif)

Hoje em dia existem estudos que dizem que o método mais indicado para armazenar o gás carbono são os reservatórios de gás e óleos depletados, em função do conhecimento geológico que a sociedade já tem e da possibilidade de usar na indústria de petróleo. Considerando que atualmente muitas empresas de energia têm um quadro

de campos de petróleo maduros que não são economicamente e tecnologicamente viáveis se tratados com os métodos convencionais, mas que podem proporcionar ainda uma quantidade de hidrocarbonetos se o preço do óleo aumentar ou se a houver um incentivo para a utilização de injeção de CO<sub>2</sub>, a opção pela utilização de injeção de CO<sub>2</sub> seria capaz de por em produção novamente esses campos, aumentando a oferta de hidrocarbonetos para o mercado.

## **5.2) Economia dos custos de seqüestro de CO<sub>2</sub>**

### **5.2.1) Custo de Captura e Compressão**

Para estimar o custo de compressão é preciso considerar a quantidade requerida de compressão, e o custo unitário desta. Ocorre que estes valores variam para diferentes projetos. Já estimar o custo de captura é mais difícil, pois qualquer estimativa deve considerar:

- o volume de CO<sub>2</sub>;
- a natureza desse processo de captura;
- as características da fonte emissora.

Sendo essa etapa responsável por valores que vão de 60% a 75% do custo total de um projeto (GASPAR, et al., 2005), pode-se afirmar que é a captura o grande entrave à total implantação das tecnologias de seqüestro de carbono, precisando então de maior foco, principalmente em absorção química e membranas, devido ao potencial elevado que esses têm de reduzir custos. O custo mais elevado desse processo é explicado devido à dificuldade que existe para retirar o dióxido de carbono a partir do gás liberado pelas plantas industriais, pois a concentração de CO<sub>2</sub> é de somente 8-14% do volume total exausto. Assim sendo, outra forma de diminuir os custos de captura seria utilizar CO<sub>2</sub> proveniente de uma fonte de maior pureza, da ordem de 90% de CO<sub>2</sub>. Algumas indústrias exalam maiores quantidades de CO<sub>2</sub>, como na produção de hidrogênio, em fermentação e na indústria de amônia. Algumas fontes de CO<sub>2</sub> e seus valores de concentrações e custo de extração estão ilustrados na tabela 2:



**Tabela 2** – Custos Operacionais da Captura de CO<sub>2</sub> de captura a partir de várias fontes (GASPAR, et al., 2005)

Fonte	Concentração de CO <sub>2</sub> (% em peso)	Técnica	Custos (US\$/ton.)
Usina Termoelétrica (carvão)	21	MEA	43-61
Usina de gaseificação	13	MEA	49
Usina a vapor	15	MEA	55-74
Ciclo combinado à Gás	6	MEA	55-74
Ciclo combinado à Gás (Cogeração Industrial)	6	MEA	55-98
Turbina à Gás (Cogeração Industrial)	6	MEA	55-98
Turbina à Vapor (Cogeração Industrial)	15	MEA	55-98
Incinerção de Lixo	17	MEA	49-61
Indústria Química (produtores de Amônia, Hidrogênio ou oxido de etileno)	100	CO <sub>2</sub> puro como resultado final	4,9-6,1

### 5.2.2) Custos de Transporte

O custo de transporte varia de acordo com alguns fatores, como razão de vazão de CO<sub>2</sub>, distância da fonte até o destino final, geometrias dos gasodutos (diâmetro interno, espessura, etc.), existência anterior de infra-estrutura adequada e características do terreno (declives e aclives, densidade populacional, etc.). Além disso, devem ser considerados também valores operacionais e de manutenção, sempre que estes forem necessários. Estima-se que os custos de transporte estejam entre US\$1,00 e US\$7,00 por tonelada de CO<sub>2</sub>.

### 5.2.3) Custos de Estocagem

O custo total de estocagem leva em consideração localização, custos de injeção, profundidade do reservatório, temperatura média, raio médio do reservatório, razão de vazão e regulamentação ambiental. Incluem também custos de dutos, compressão intermediária e de poços injetores, além de custos de operação e manutenção do sistema. Pensando nos custos de estocagem de CO<sub>2</sub>, alguns pontos importantes devem ser salientados: o custo de construir e operar poços de injeção contribui apenas com uma pequena parcela do custo total do sistema; além disso, atualmente por enquanto, não há benefício financeiro pela utilização de CO<sub>2</sub> no EOR, prática tal que se ocorresse incentivaria a implantação da técnica e sua difusão, incentivando o seqüestro de CO<sub>2</sub> mais fortemente e diminuindo os custos na balança de estocagem.

### 5.3) Caso Hipotético Exemplificativo

Para exemplificar e avaliar a viabilidade econômica dessa técnica, baseado em (FERREIRA, et al., 2009) foi simulado a aquisição de um determinado campo, onde iremos realizar a reabertura de 4 poços abandonados em terra. O projeto, de duração de cerca de 9 anos, consiste em uma reserva provada com cerca de 200.000 barris de óleo equivalente. Proporemos o fluxo de caixa para o caso sem injeção e com injeção de CO<sub>2</sub>, onde a opção de injeção gera um aumento de 10% da recuperação, mas acarreta em gastos com injeção, captura e transporte de CO<sub>2</sub>. A recuperação inicial é de cerca de 15% do volume inicial do reservatório por ano. Os fatores condicionantes e variáveis relacionados à situação de mercado e preço do barril de petróleo estão consignados à tabela apresentada na seção anexo deste trabalho.

O investimento inicial, contando com lance médio da rodada mobilização, work-over (reabertura dos 4 poços) e instalações dos equipamentos, somaria um total de R\$ 3.000.000. Os royalties estariam em torno de 10%, mesma taxa aplicada em grandes produtores e que também atinge até os mais modestos produtores de petróleo. Seguindo a tendência dos últimos anos, considerou-se o preço de venda do barril de petróleo estaria em torno dos U\$ 90.00, sendo que o custo por barril seria aproximadamente U\$ 23.00, assumindo a cotação a U\$ 1.80. O gasto previsto com a re-abertura dos poços seria algo em torno de R\$ 800.000,00 e o lance médio para ter direito de exploração na área é equivalente a R\$ 200.000,00. O projeto tem duração de 10 anos, sendo que a cada 2 anos ocorre a intervenção nos poços para manutenção das instalações, cujo prejuízo é calculado em torno de R\$ 200.000,00, aumentando com o passar do tempo e a maturidade do poço. Quanto às taxas e impostos aplicados antes do imposto de renda, as principais incluídas na legislação brasileira são: imposto sobre a propriedade, royalties e participação especial, que deduzem do lucro bruto e formam o lucro tributável. O imposto sobre a propriedade tem valor de 1% do lucro bruto, os royalties são 10% do lucro bruto e não ocorre participação especial devido à baixa produtividade do campo petrolífero.

Custos inerentes a operação de um poço petrolífero também estão incluídos nesta simulação como as instalações (R\$ 120.000,00), a desmobilização (R\$ 800.000,00), deduzidos no início do projeto, além da manutenção das instalações (R\$

60.000,00), deduzidos todo ano. O custo de abandono do poço (R\$ 600.000,00) também está incluído.

Os resultados mostram que apesar de que o investimento não se mostra tão interessante para o caso de injeção convencional de água, mas é atrativo se utilizado a injeção de CO<sub>2</sub>, tanto no adiantamento do Valor Presente Líquido quanto na taxa interna de retorno, ocasionando adiantamento da produção e aumentando os lucros.









## 6) Conclusão

As técnicas de injeção de CO<sub>2</sub> miscível e imiscível para incremento da recuperação de óleo se mostram válidas quando feita a correta seleção da técnica que otimize o máximo de volume recuperado com o menor valor gasto. A opção por atingir o ponto de miscibilidade se dá por questões técnicas e econômicas, e os resultados encontrados demonstram que a gama de possíveis candidatos a essa injeção é bastante grande, em virtude das variações de abrangência que essas técnicas permitem ter.

É essencial um conhecimento dos conceitos de engenharia de reservatórios e de termodinâmica, principalmente sobre comportamento de fases de acordo com pressão e temperatura. Desses conhecimentos surge o conceito de PMM, ponto principal do desdobrar dessa técnica de EOR. Os efeitos obtidos quando trabalhamos acima ou abaixo desse valor determinam o tipo de injeção e são diferentes de caso para caso. Os valores da PMM podem ser medidos ou previstos, por correlações ou cálculos computacionais.

A injeção miscível de CO<sub>2</sub> se mostra interessante para os casos on-shore em que o óleo do reservatório não seja muito pesado, e onde a pressão do reservatório não seja tão grande. Essa se vale da tendência do gás carbônico de dissolver-se no óleo, causando inchamento e diminuição de viscosidade, fatores que influenciam diretamente no aumento da recuperação.

Os processos imiscíveis são interessantes por permitirem trabalhar com pressões mais baixas, e assim carecem de menos quantidade de gás e acabam tornando-se menos propensos a falhas de mecanismos. Outra vantagem é que como a pressão necessária para a operação é menor, o número de possíveis candidatos a utilização desses processos aumenta, como é o caso de reservatórios de óleos pesados.

A injeção de CO<sub>2</sub> se mostra vantajosa principalmente para campos marginais e maduros, sendo uma boa possibilidade de oferta de hidrocarbonetos sem custos elevados de perfuração e completação de novos poços adicionais. Outro fator interessante é a possibilidade de tornar um composto que tem sido apontado como um dos maiores causadores de impactos ambientais em um aliado, diminuindo o problema e incrementando a recuperação simultaneamente.

As maiores desvantagens desses métodos seriam a dificuldade, e consequentemente o custo, de disponibilizar uma quantidade considerável de CO<sub>2</sub>. Fontes não faltam, mas aqui acaba incidindo também o custo de garantir que o fluido dessa fonte esteja em um grau de pureza adequado. As impurezas normalmente presentes podem atuar tanto diminuindo quanto aumentando os valores necessários de PMM, necessitando assim um estudo da composição do fluido. Outra desvantagem que deve ser citada é o fato de que a técnica não se mostrou tão aplicável ao caso off-shore quanto para campos em terra. Espera-se que como cada vez mais o petróleo está sendo encontrado em ambientes extremos, os estudos e pesquisas se voltem para a aplicação desses métodos para os campos off-shore.

Apesar de não se tratar de uma tecnologia nova, há nos dias de hoje um número crescente de casos na literatura técnica que tratam de técnicas variadas de utilização de CO<sub>2</sub> para buscar incremento de recuperação, sejam estes relatórios de casos, seja revisões bibliográficas ou novas propostas de pesquisa ou implantação. Essa crescente é observada também no aumento de número de campos onde o CO<sub>2</sub> é utilizado. Isso demonstra que esses processos são uma das técnicas de maior aceitação e que costumam apresentar resultados consideráveis.



## **Bibliografia**

**ALGHARAIB, Meshal. 2009.** *Potencial Applications of CO<sub>2</sub>-EOR in the Middle-East.* [paper] Bahrain : s.n., 2009. SPE 120231.

**BACHU, Stefan, et al. 2000.** *Suitability of the Alberta Subsurface for Carbon-Dioxide Sequestration in Geological Media.* [Online] Alberta Energy and Utilities Board, Março 2000. [Cited: agosto 19, 2011.]

[http://www.ags.gov.ab.ca/publications/ESR/PDF/ESR\\_2000\\_11.PDF](http://www.ags.gov.ab.ca/publications/ESR/PDF/ESR_2000_11.PDF).

**FERREIRA, Enrico Bruno Zipoli de Sousa e, FRAGA, Vitor Souza and LIMA, Thiago Carvalho dos Santos. 2009.** ANÁLISE FINANCEIRA DE CAMPOS MADUROS DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL BRASILEIROS. Rio de Janeiro : s.n., 2009.

**FLORES, James C. 2004.** [Online] Outubro 5, 2004. [Cited: 08 20, 2011.]

<http://www.secinfo.com/d14D5a.152nr.d.htm>.

**GASPAR, A.T. F.S., et al. 2005.** *Enhanced Oil Recovery with CO<sub>2</sub> Sequestration: A Feasibility Study of a Brazilian Mature Oilfield.* [Paper] Galveston : SPE, 2005. SPE 94939-STU.

**GREEN, Don W. and WILLHITE, G. Paul. 1998.** *Enhanced Oil Recovery.*

Richardson : SPE Textbook Series, 1998. p. 545. Vol. 8.

**HARA, S. K. and CHRISTMAN, P. G. 1993.** Investigation of Ciclyc Countercurrent Light-Oil/CO<sub>2</sub> Immiscible Process. *SPE Advanced Technology Series.* 1993, Vol. 1.

**HILEMAN, Bette and JOHNSON, Jeff. 2007.** Drive CO<sub>2</sub> Underground. [Online] 09 24, 2007. [Cited: 08 20, 2011.] <http://pubs.acs.org/cen/government/85/8539gov1.html>.

**JHA, K. N. 1983.** *A laboratory study of heavy oil recovery with carbon dioxide.* [paper] Montreal : SPE, 1983. SPE 11692-MS.

**MARSILI, Marcelo Danemberg. 2008.** Simulação Numérica da Injeção de Água como Método de Recuperação Suplementar para um Campo com alto grau de Exploração. 2008.

**MAYER, A. James. 2009.** How America Can Dramatically Ramp Up the Production of Domestic and Simultaneously Sequester Large Volumes of CO<sub>2</sub>. *American Energy Security*. [Online] 05 20, 2009. [Cited: 08 20, 2011.]

<http://americanenergysecurity.com/AJM-Article-CO2-EOR-5-20-09.htm>.

**MOCZYDLOWER, Priscila. 2008.** Notas de Aula. Rio de Janeiro : s.n., 2008.

**MOHAMMED-SINGH, L., SINGHAL, A. K. and SIM, S. 2006.** *Screening Criteria for Carbon Dioxide Huff 'n' Puff Operations*. [Paper] Tulsa : SPE, 2006. SPE 100044.

**PANDU, Rahman Hakim. 2009.** [Online] 11 11, 2009. [Cited: 08 20, 2011.]

<http://pandurahmanhakim.wordpress.com>.

**ROCHA, P. S., et al. 2005.** *Determinação da Pressão Mínima de Miscibilidade do CO<sub>2</sub> em óleos através do Rising Bubble Apparatus*. [paper] Salvador : s.n., 2005.

**ROGERS, J. D. and GRIGG, R. B. 2000.** *A Literature Analysis of the WAG Injectivity Abnormalities in the CO<sub>2</sub> Process*. [paper] Tulsa : SPE, 2000. SPE 59329.

**ROSA, Adalberto José, CARVALHO, Renato de Souza and XAVIER, José Augusto Daniel. 2006.** *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro : Interciência, 2006. p. 808.

**Vinci Technologies.** [Online] [Cited: 08 20, 2011.] <http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82291&idr2=82572>.

**ZHANG, P. Y., et al. 2004.** *Effect of CO<sub>2</sub> Impurities on Gas-Injection EOR Processes*. [paper] Tulsa, Oklahoma, USA : SPE, April 17-21, 2004. SPE 89477.