



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

TESTES COM MULTITRAÇADORES PARA A CARACTERIZAÇÃO DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Elaine H.T. Pereira¹, Rubens M. Moreira¹, Amenônia M.F. Pinto¹, Denise L. Floresta¹,
Juliana B. da Silva¹, Maria Aparecida de Melo², Geraldo M.R. Godoy², Edson de S. Leite²,
Bernardo de B. Saraiva¹, Bruno G. Batista¹, Thiago C. de Oliveira¹, Fabiane F. de Souza¹

¹ Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, Rua Prof. Mário Werneck s/nº
Pampulha, Belo Horizonte- M. G., Brasil, rubens@cdtn.br

² Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello, Ilha do Fundão
Q-7, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, R. J., Brasil, aparecida@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – A recuperação da fração do petróleo em reservatórios que não é expelida pela pressão natural tem que ser feita mediante a injeção de fluidos como água, gases e polímeros, que são injetados com a função de empurrar o óleo residual para fora dos poros das rochas onde se encontram. A eficiência desta operação, chamada “Recuperação Assistida de Petróleo” é de vital importância para o sucesso econômico da exploração do petróleo, posto que apenas uma pequena fração do petróleo original é expelida sem intervenção externa e que ganhos marginais na fração recuperável significam consideráveis cifras em termos monetários. Este trabalho apresenta testes de laboratório simulando o comportamento em reservatório de compostos químicos em rochas sob diferentes condições, ou seja: basicamente testes de escoamento e adsorção e dessorção. Estes testes visam a qualificação de um determinado traçador a ser utilizado em escala de campo.

Palavras-Chave: recuperação secundária, traçadores, adsorção

Abstract – The extraction of the petroleum retained in the geological formations, and which is not expelled by the natural pressure of the reservoir, is usually achieved with the aid of the injection of fluids, such as water, gases and polymers. These fluids are injected with the objective of pushing the residual oil displacing from the pores of the rock formations in which it resides. The efficiency of this operation, known as “secondary oil recovery”, plays a vital role in the economical success of the oil exploitation activity, due to the fact that only a small fraction of the petroleum can usually be extracted without external interventions and that any marginal gain in the recovered quantity may represent considerable amounts of monetary surplus. This paper introduces laboratory tests to simulate the behavior of chemical compounds in rock reservoirs under distinct conditions, that is, basically, flow tests considering adsorption and desorption. These tests target the qualification of a given tracer to be used in further field experiments.

Keywords: secondary recovery, tracers, adsorption

1. Introdução

Os mecanismos naturais de produção de petróleo na fase inicial de exploração conhecida como produção primária contribuem para extrair da ordem de 25% do petróleo armazenado em uma formação. Os restantes 75% permanecem inseridos nos poros e fissuras das rochas (Bjornstad e Maggio, 2000).

Quando decresce a produção primária de uma formação, devido à diminuição da pressão, diferentes fluidos, especialmente água, são injetados artificialmente, para incrementar a produção. A água tratada é injetada em determinados poços denominados injetores para forçar o petróleo remanescente a emergir em outros poços chamados produtores. Esta técnica, conhecida como recuperação secundária, pode chegar a contribuir com a extração de até 50% do petróleo contido na formação. Obviamente os poços injetores e produtores se acham interconectados de alguma maneira, mas os detalhes desta conexão normalmente não são bem conhecidos.

Ainda que este procedimento tenha sido tradicionalmente empregado em reservatórios antigos cuja produção diminuiu, hoje é comum iniciar a exploração de poços novos com injeção de fluidos, como um meio de otimizar o nível de recuperação de petróleo. Por isso, a expressão recuperação secundária poderia ser substituída, com mais propriedade, por recuperação assistida. Qualquer técnica que permita alcançar um conhecimento mais preciso do comportamento do fluido de injeção entre os poços injetores e produtores terá certamente um amplo campo de aplicação.

Por essa razão vem sendo cada vez mais difundido o emprego de traçadores no estudo das características do transporte dos fluidos injetados. Os principais tipos de traçadores são os radioativos e os químicos. Os traçadores radioativos têm a capacidade de poderem ser detectados quando em concentrações muito baixas, reduzindo enormemente a quantidade a ser empregada. Radioisótopos que emitem radiação gama podem ser detectados *in situ*, enquanto que o emissores de radiação beta requerem amostragem e contagem em equipamentos de laboratório; contudo estes últimos são mais seguros do ponto de vista radiológico.

A interpretação adequada das funções de transferência entre os poços de injeção e produção, obtidas mediante experimentos com traçadores, permite aos especialistas reunir valiosa informação e tomar decisões importantes, tais como:

- confirmar a existência de falhas geológicas,
- modificar o traçado de algumas dessas falhas,
- redefinir falhas como selantes (impermeáveis) ou não-selantes (permeáveis),
- detectar direções preferenciais de deslocamento da água de injeção em toda a formação,
- fechar camadas em poços produtores pela existência de canalizações a partir do poço injetor,
- determinar conexões verticais entre distintos extratos produtores,
- redefinir produtores correspondentes a diferentes injetores (isto é, reorganizar a composição dos arranjos originais),
- modificar a vazão de injeção em certos poços,
- avaliar a eficiência da recuperação secundária,
- confirmar ou modificar avaliações prévias de volumes,
- estimar a permeabilidade média dos diferentes arranjos

2. Definição dos traçadores

Para ser utilizado como traçador em campo de petróleo os compostos químicos precisam cumprir os seguintes requisitos básicos (Bjornstad e Maggio, 2000):

- elevada solubilidade na fase aquosa,
- coeficiente de partição nulo: $K_d = C_{\text{óleo}}/C_{\text{água}} = 0$, sendo $C_{\text{óleo}}$ e $C_{\text{água}}$ as concentrações do traçador complexado nas fases orgânica e aquosa, respectivamente,
- inatividade química em relação às alterações devidas ao pH, aos carbonatos e outros íons dissolvidos presentes,
- refratário ao metabolismo pelas bactérias,
- inalterados a altas temperaturas,
- resistentes à radiação emitida pelos radioisótopos dos elementos marcados.

O traçador radioativo ideal é a água tritiada, ou seja: uma molécula de água na qual um dos átomos de hidrogênio (^1H) é substituído pelo seu isótopo trítio (^3H). Este radioisótopo emite uma radiação beta de apenas 18KeV. Além de preencher todos os quesitos acima, sua insuperável vantagem reside no fato de se ter uma molécula de água como traçador da própria água, comportando exatamente do mesmo modo que o fluido traçado, a menos de micro-efeitos não detectáveis nas escalas estudadas. Isto o qualifica como um traçador ideal.

Embora o número de outros candidatos a traçador seja grande, os que satisfazem simultaneamente todas as propriedades anteriormente elencadas é constrangedoramente reduzido. Considerando-se as disponibilidades e potencialidades inerentes à utilização de vários candidatos procedeu-se uma filtragem inicial. Decidiu-se por trabalhar com os três principais grupos de traçadores: traçadores radioativos, não radioativos (ativáveis) e traçadores químicos.

Traçadores radioativos: dentre os candidatos optou-se pelo uso do $K^{35}SCN$ (tiocianato de potássio marcado com o radioisótopo enxofre-35). Esta escolha foi realizada com base nas seguintes considerações:

a) Atende aos seguintes requisitos básicos:

- possui elevada solubilidade na fase aquosa (Lide, 1996),
- permanece inalterado em altas temperaturas, ($PF_{KSCN} = 173\text{ °C}$)

b) Os haletos são bons traçadores porque estão normalmente presentes na maioria dos campos de petróleo fazendo que a troca aniônica com a formação rochosa seja pequena. O tiocianato pode ser considerado como um pseudo-haleto devido à semelhança de seus comportamentos. Além de apresentar uma baixa adsorção, o tiocianato raramente encontrado em reservatórios (Hutchins e Dovan, 1991).

c) Apresenta limites de detecção muito baixos pelo método analítico da cintilação líquida.

d) A energia de sua radiação é muito fraca, minimizando as demandas da proteção radiológica.

e) O ^{35}S pode ser obtido em reatores nucleares de baixa potência, tais como os reatores de pesquisa existentes no país.

Traçadores não radioativos (ativáveis): são compostos de elementos que caracterizam-se por elevadas seções de choque para nêutrons. Portanto, ao serem irradiados em reatores nucleares produzem atividades características, suficientes para identifica-los mesmo em baixíssimas quantidades. Deste modo é possível injeta-los no estado natural (inativos) e posteriormente irradiar as amostras obtidas nos poços produtores, evitando assim a manipulação de material radioativo no campo. Dentre os traçadores não ativáveis optou-se pelo uso de compostos derivados dos elementos terras-raras para posterior análise por ativação neutrônica. O lantânio (La-EDTA), e európio ($EuCl_3$) foram selecionados devido suas características radioquímicas, abundância e disponibilidade.

Traçadores Químicos: além de traçadores radioativos ou ativáveis está sendo estudado o comportamento de um traçador químico (ácido 2-flúor benzóico). O trabalho referente aos traçadores químicos consiste do desenvolvimento e otimização de uma metodologia por cromatografia líquida do traçador ácido 2-flúor benzóico. Este foi escolhido por ser recomendado em literatura e ter custo mais baixo.

3. Material e Métodos

Todos os reagentes utilizados, com exceção dos que têm sua preparação descrita, são produtos comerciais e foram purificados quando necessário. Nas análises cromatográficas todos os reagentes e solventes utilizados são da marca Merck p.a..

Na análise do KSCN foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) modelo LC 10 AD (Shimadzu; Tóquio, Japão), dotado de detector de condutividade CDD-6A (Shimadzu; Tóquio, Japão), coluna Shim-pack IC-AI (Shimadzu; Tóquio, Japão) empacotada com resina de troca iônica sobre um suporte de polimetacrilato tendo um tamanho de partícula de 12,5 μm incorporando uma base de amônio quaternário como grupo funcional (4,6 mm x 10 cm), fase móvel 5×10^{-3} mol/l de ácido ftálico e $4,8 \times 10^{-3}$ mol/l de tris-hidroximetil aminometano pH = 4,00. A fase móvel foi filtrada à vácuo em filtro com 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 μm (Milipore).

O ácido 2-flúor benzóico foi analisado em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) modelo LC 10 AD (Shimadzu; Tóquio, Japão), com detector ultravioleta-vísivel (230nm) (Shimadzu; Tóquio, Japão), coluna ProntoSil C18 (\varnothing : 4,0mm IDX 25cm, 5 μm), fase móvel tampão de fosfato (pH: 4,70) e 20% de acetonitrila. A fase móvel foi filtrada à vácuo em filtro com 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 μm (Milipore).

As amostras de cloreto de európio e do complexo lantânio-EDTA foram irradiadas na mesa giratória do reator TRIGA IPR-R1 do CDTN, a uma potência de 100kW, com um fluxo de nêutrons de $6,6 \times 10^{11}$ n.cm⁻².s⁻¹, por um tempo de 30 minutos. Parte das amostras foi colocada na camada inferior da mesa giratória, juntamente com padrões do elemento correspondente. Outra parte das amostras foi colocada na camada superior da mesa giratória com alíquotas dos mesmos padrões utilizados na camada inferior para aferir a homogeneidade do fluxo de nêutrons. Após um período de espera de 48 horas, as amostras e os padrões foram contados utilizando espectrômetro gama (Camberra) por um tempo de 20 minutos cada.

4. Resultados e Discussão

O teste de bancada representa a última instância de convalidação do desenvolvimento da técnica na etapa de laboratório. Consiste em uma simulação do transporte do traçador utilizando um corpo de prova representativo da formação do reservatório e reproduzindo em suas características essenciais as condições físicas do ambiente no dito reservatório. A Figura 1 ilustra esquematicamente a montagem utilizada no teste de bancada. O corpo de prova utilizado foi uma amostra do afloramento Berea e água destilada para a fase fluida.

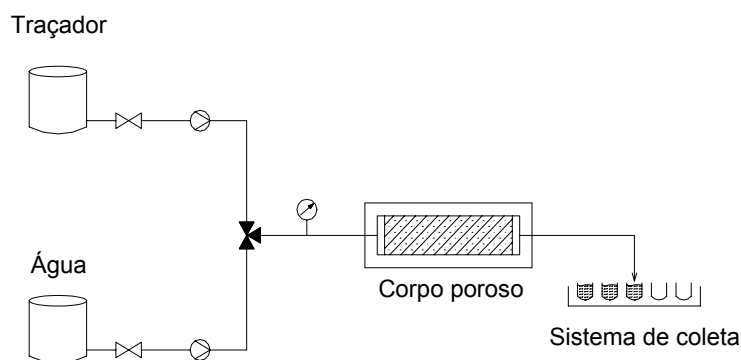


Figura 1. Esquema da montagem utilizada nos testes de bancada.

Os testes de bancada foram realizados no CDTN com a assistência do CENPES/PETROBRÁS, que disponibilizou e operou o equipamento completo para a execução dos testes de deslocamento em meios porosos, composto de sistemas de injeção, amostrador do efluente, sensores de pressão, além da montagem do corpo de prova.

Foram realizados quatro testes de deslocamento com objetivo de determinar os parâmetros de interação de cada traçador candidato com a rocha. Dentre os traçadores candidatos utilizou-se o tiocianato de potássio, o ácido 2-flúor-benzóico, o cloreto de európio e o complexo lantânio-EDTA.

Cada teste resultou em 120 amostras. O tiocianato de potássio e o ácido 2-flúor benzóico foram analisados por cromatografia líquida de alta resolução (CLAE), o cloreto de európio e o complexo lantânio-EDTA foram analisados por ativação neutrônica.

Para o ácido 2-flúor benzóico trabalhou-se com um limite de quantificação de 15 ng/ mL e a concentração média da solução usada no teste de bancada foi de 16047 ng/ mL. As soluções dos traçadores foram injetadas na forma de um pulso regular, ou banco de traçador, tendo sido injetado um volume correspondente a três volumes porosos (VP) do corpo de prova. A figura 2 mostra o perfil do traçador injetado no teste de deslocamento. Nesta e nas demais figuras foi plotada a variação temporal da concentração do traçador, medida à saída do corpo de prova, e superposta à concentração que seria obtida com um traçador ideal (concentração teórica). Foi plotada também a variação da pressão, registrada por três medidores com diferentes escalas (5, 12 e 80 psi).

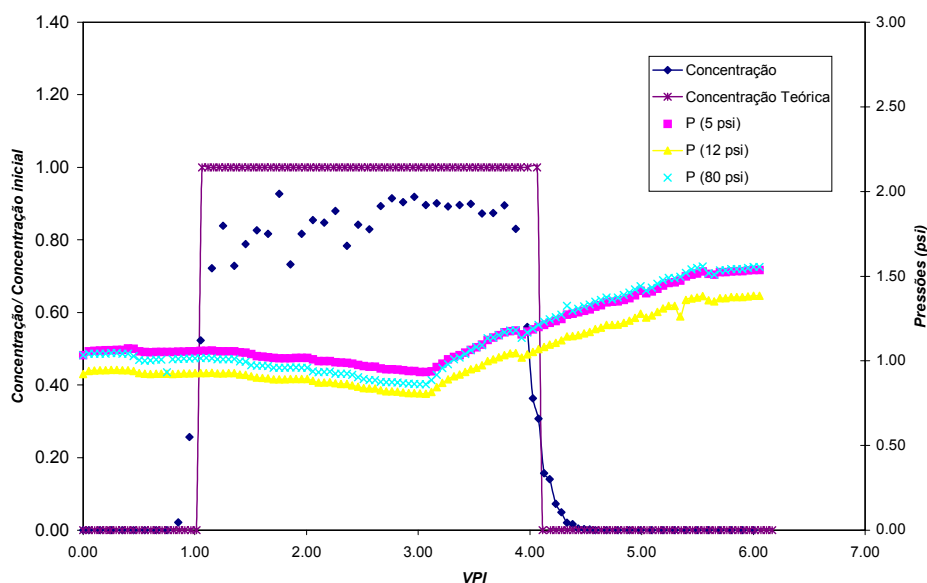


Figura 2. Perfil do traçador ácido 2-flúor benzóico injetado no teste de deslocamento.

Para o cloreto de európio trabalhou-se com um limite de quantificação de $1,49 \mu\text{g/mL}$ e a concentração média da solução usada no teste de bancada foi de $1730 \mu\text{g/mL}$. A figura 3 mostra o perfil do traçador injetado no teste de deslocamento.

Para o complexo lantânio-EDTA trabalhou-se com um limite de quantificação de $0,74 \mu\text{g/mL}$ e a concentração média da solução usada no teste de bancada foi de $743 \mu\text{g/mL}$. A figura 4 mostra o perfil do traçador injetado no teste de deslocamento.

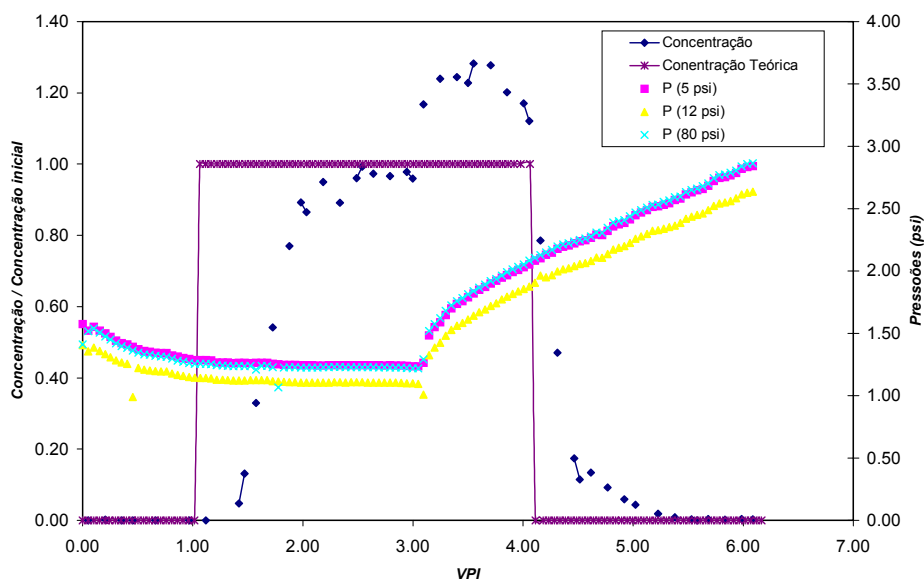


Figura 3. Perfil do traçador cloreto de európio injetado no teste de deslocamento.

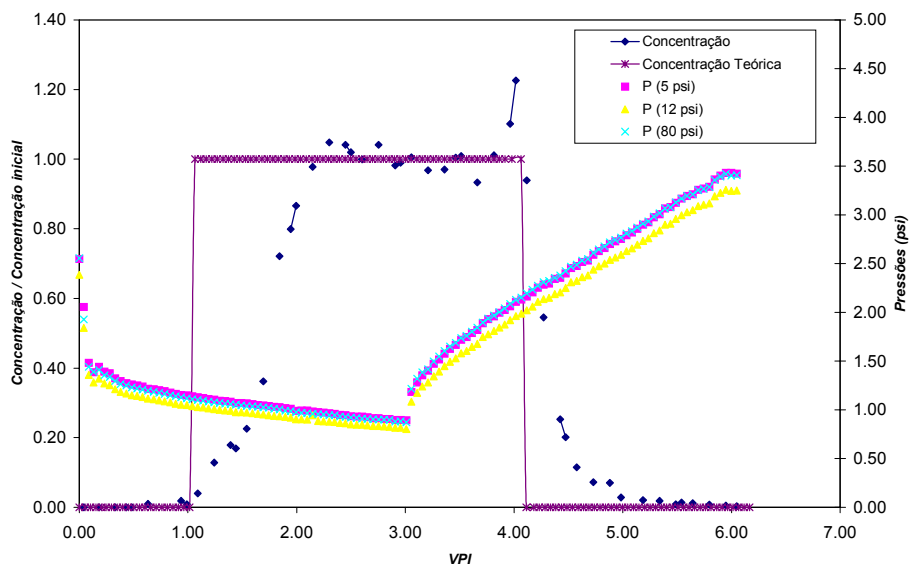


Figura 4. Perfil do traçador lantânio-EDTA injetado no teste de deslocamento.

Para o tiocianato de potássio trabalhou-se com um limite de quantificação de $2,5 \mu\text{g/mL}$ e a concentração média da solução usada no teste de bancada foi de $2339 \mu\text{g/mL}$. A figura 5 mostra o perfil do traçador injetado no teste de deslocamento.

Em todos os testes foram injetados volumes correspondentes três volumes dos poros internos do corpo de prova (VPI), e em todas as figuras as ordenadas correspondem à concentração normalizada C/C_0 , onde C_0 é o valor de background. Com base nos gráficos pode-se considerar que durante o teste a pressão manteve-se razoavelmente constante. Esta só sofreu um aumento linear quando o fluxo de traçador foi interrompido, ou seja: após 3 VPI.

Nas Figuras 2 e 5 observa-se um aumento brusco da relação C/C_0 após aproximadamente 1 VPI, e esta relação se mantém relativamente constante até completar 4 VPI. Após este ponto ocorre uma queda brusca da razão das concentrações até atingir o valor zero e a partir daí não mais se altera. Ou seja: não há mais saída de traçador. O patamar experimental obtido indica que aparentemente não houve adsorção, pois o banco medido reproduz razoavelmente o banco ideal na subida e na descida.

As Figuras 3 e 4 indicam um retardo do traçador, visível tanto na sua chegada (“breakthrough”) à extremidade final do corpo de prova após 1 VPI, como no final da passagem após 3 VPI. A conclusão é que ambos traçadores de ter-

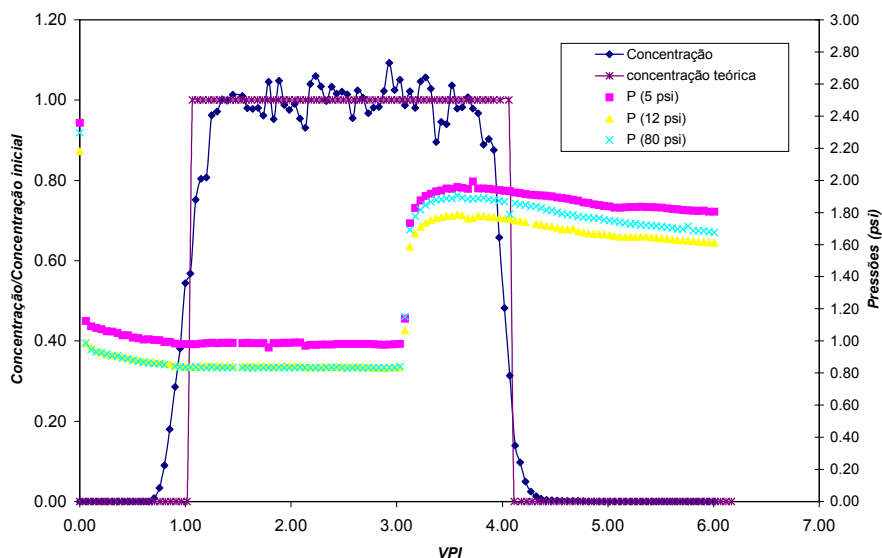


Figura 5. Perfil do traçador tiocianato de potássio injetado no teste de deslocamento.

ras raras sofreram um processo de adsorção-dessorção, que os defasou em relação ao fluido injetado. Este resultado apontou para a necessidade de mais estudos no sentido de se obter uma complexação mais eficaz dos elementos de terras raras. Concomitantemente serão desenvolvidos esforços para alcançar limites de detecção mais baixos para estes elementos pela técnica de análise por ativação neutrônica.

A validação do método de multitraçadores poderá ser considerada completa quando for testado seu desempenho num teste de campo em escala piloto ou real. No teste um dos traçadores injetados servirá como referência para o movimento do fluido. Isto quer dizer que ele deve se comportar como um traçador ideal, para tanto será empregada a água tritiada (^3HHO).

5. Agradecimentos

O presente trabalho contou com o financiamento do FNDCT, CTPETRO, FINEP, e o apoio administrativo da FUNDEP. Os autores agradecem em particular o apoio material e o incentivo do CENPES/PETROBRÁS, do CDTN/CNEN e do CNPq.

6. Referências

- BJØRNSTAD, T AND MAGGIO, G. E., Radiotracer technology as applied to interwell communication in oil fields, *Manuscript for publication in IAEA Technical Report Series: “ Radiotracers and Sealed Sources Application in Industry”* September 2000.
- HUTCHINS, R. D. AND DOVAN, H. T., Aqueous Tracers for Oilfield Applications, *paper SPE 21049 presented at 1991 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Anaheim, California, February 20-22*
- LIDE, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics 77th Ed.*, CRC Press INC., New York, p.84, (1996-1997).