

ALTERAÇÃO DA TENDÊNCIA DE ADESÃO DO PETRÓLEO EM ROCHAS CARBONÁTICAS PELA INJEÇÃO DE ÁGUA PROJETADA: APLICAÇÃO DA PRESSÃO DE DISJUNÇÃO E MODELOS DE COMPLEXAÇÃO SUPERFICIAL.

Jessica dos Santos Fernandes ¹

Orientador do Trabalho: Prof. Dr. Luis Fernando Lamas ²

RESUMO

A injeção de água de salinidade projetada em reservatórios carbonáticos vem chamando a atenção de pesquisadores e empresas do ramo petrolífero a alguns anos. Os mecanismos que levam a essa recuperação melhorada de óleo não são muito bem compreendidos. Muitos dos trabalhos que constam na literatura abordam vários mecanismos, tais como migração de finos, aumento de pH, troca múltipla de íons, efeito do íon sulfato, entre outros. Este trabalho tem como objetivo analisar dados da literatura utilizando a teoria de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), que se trata de forças repulsivas e atrativas entre as superfícies, fazendo a soma dessas forças obtemos a pressão de disjunção entre as interfaces óleo/salmoura/rocha, afim de identificar qual composição iônica de salmoura possui maior potencial para promover a repulsão entre o óleo e a rocha, de modo que a alteração da molhabilidade para um estado mais molhável a água seja o resultado desejado. A metodologia abordada é a complexação superficial (SCM) e os dados obtidos na literatura auxiliaram como parâmetros de entrada na simulação destas superfícies utilizando o programa PHREEQCI e um código em PYTHON para a resolução dos cálculos de DLVO (pressão de disjunção), variação de concentração iônica (sulfato) e plotagem gráfica. Os resultados para a pressão de disjunção se mostraram um bom indicador de análise para a alteração de molhabilidade, e pode ser usado em análise de reservatórios, porém para esse estudo, o sulfato só apresenta uma alteração significativa para grandes valores de concentração.

Palavras-chave: SCM, Pressão de Disjunção, Água de Salinidade Projetada, DLVO, Reservatórios Carbonáticos.

¹ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) – SC, Bolsista CAPES, jessica.fernandes@edu.udesc.br

² Professor Orientador: Dr. Luis Fernando Lamas, Departamento de Engenharia de Petróleo CESFI (UDESC) - SC, luis.lamas@udesc.br

INTRODUÇÃO

Os reservatórios de petróleo são corpos geológicos de acumulação de hidrocarbonetos que tenham um potencial comercial. No caso dos reservatórios carbonáticos eles são preferencialmente molháveis a óleo e constituem cerca de 60% das reservas de óleo no mundo (Chandrasekhar e Mohanty, 2013) e isto inclui o pré-sal no Brasil, o que torna estes reservatórios um grande desafio para a pesquisa, mas também uma grande oportunidade de estudo. Segundo Ahr (2008), os carbonatos são complexos aniônicos de $(\text{CO}_3)^{2-}$ e cátions metálicos divalentes como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} e Cu^{+2} , junto com alguns outros distintos. Os tipos mais comuns de mineral de carbonatos são a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), juntas, essas rochas constituem cerca de 90% de todos os carbonatos que ocorrem naturalmente no ambiente (Reeder, 1983).

Por ser um método de recuperação vantajoso em questão de baixo custo e abundância, a injeção de água se tornou comum na indústria petrolífera, mas o procedimento de alterar a composição iônica da água e tornar este método dito como EOR (*Enhanced Oil Recovery*), veio a cerca de 22 anos atrás, com os pesquisadores Tang e Morrow (1999), que constataram que a recuperação de óleo dependia da composição da salmora. Desde então, muitos testes de inundação de testemunho foram publicados para abordar o efeito da inundação de água de baixa salinidade na recuperação de óleo. A maioria dos resultados mostrou que uma recuperação de óleo mais alta poderia ser obtida quando a salinidade da água de injeção é significativamente menor que a da água de formação (Sheng, 2014). Com o passar dos anos muitas pesquisas foram feitas até se chegar na nomenclatura de água de salinidade projetada ou calibrada, pois alguns estudos na literatura abordam que não necessariamente diminuindo a salinidade da água pode-se chegar à recuperação de óleo, como foi relatado por Chen *et al* (2018).

Diversos mecanismos foram propostos na literatura para explicar o que promove a recuperação de óleo por água de salinidade projetada. Sheng (2014), faz um histórico sobre 17 mecanismos sugerido por diversos autores, a troca de íons é um deles. A composição da salmora injetada como dito anteriormente possui uma grande relevância para o sucesso da recuperação do óleo, por isso é importante compreender o comportamento de certos íons que compõe essa salmora, como por exemplo o Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , quando alterando a concentração desses íons na água de injeção é possível obter resultados satisfatórios. Sabe-se também que os chamados íons não-ativos (presentes na água de injeção) sódio (Na^+) e cloro (Cl^-) possuem uma interferência negativa em relação a recuperação (Brady *et al*, 2012).

As distribuições de fluidos em meios porosos são afetadas não apenas pelas forças nas interfaces fluido / fluido, mas também pelas forças nas interfaces fluido / sólido. A molhabilidade é a tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de um segundo fluido. Quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato com a superfície sólida, uma fase geralmente é atraída para o sólido com mais força do que a outra fase, a de atração mais forte é chamada de fase molhante do sistema (Willhite, 1986).

A Figura 1, exemplifica este conceito de fase molhante para um sistema óleo/rocha/água. Na figura da esquerda o sistema é preferencialmente molhável a água, por outro lado na figura da direita o óleo aparece mais aderido à superfície da rocha, logo é um sistema molhável a óleo.

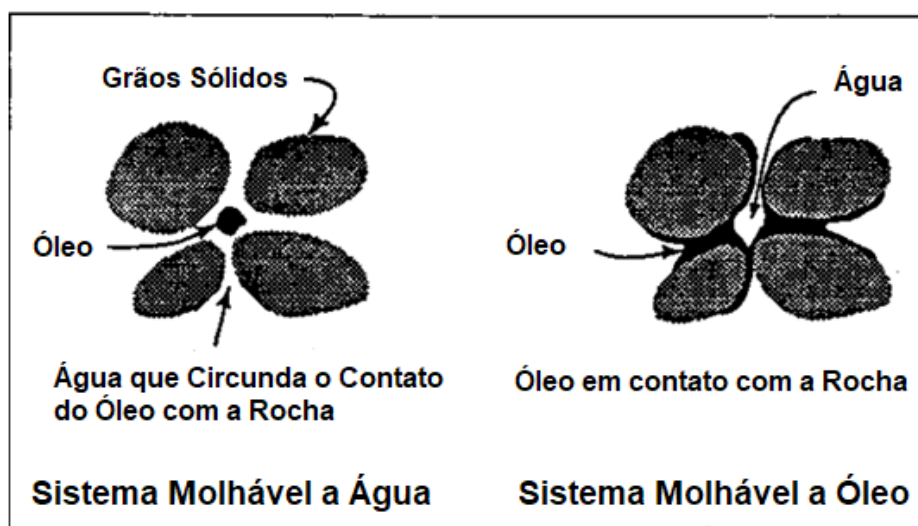


Figura 1: Efeito da molhabilidade. (Adaptado de Willhite, 1986).

Como foi descrito antes, reservatórios carbonáticos possuem molhabilidade preferencial a óleo ou neutra, logo isso influencia no desempenho do reservatório como foi observado na literatura por Alotaibi *et al* (2010), pois quando houver uma recuperação secundária através de injeção de água, não vai ter um resultado satisfatório, porque a água irá passar pelo meio poroso sem promover o efeito de arraste do óleo, já que a rocha não é molhável a água de injeção. Isso significa que para obter melhores resultados na injeção de água de salinidade projetada a alteração da molhabilidade da rocha pra um estado de mais molhável a água é fundamental.

Um método de mensurar a molhabilidade da rocha é através do ângulo de contato que varia de 0° a 180° , medido através do fluido mais denso. Quando o ângulo de contato é inferior a 90° , a superfície é preferencialmente molhável a água, quando é maior que 90° , a superfície é preferencialmente molhável a óleo. Se θ é exatamente 90° , nenhum fluido é molhável, logo a fase molhante é o sólido e, quando o ângulo está entre 75° e 105° , o sistema é neutro ou

intermediário. Como ilustrado na Figura 2 é possível perceber que o caso 1 é um sistema molhável a água, pois o ângulo de contato é inferior a 90° , enquanto que para o caso 3 é um sistema molhável a óleo, pois o contato da gota de água com a rocha é menor. Para o caso 2 o sistema é dito como neutro ou intermediário em relação a molhabilidade.

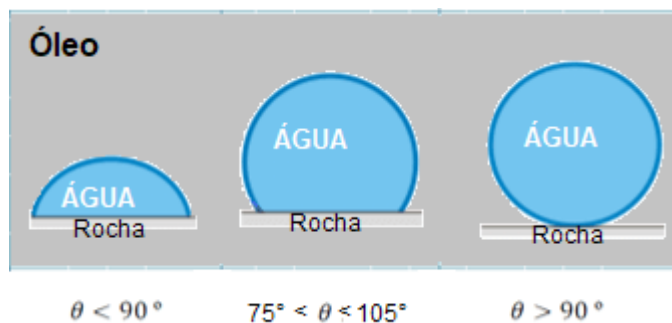


Figura 2: Ilustração de cada fase da molhabilidade em um sistema óleo/rocha/água e o ângulo de contato.

(Adaptado de Feng *et al.* 2002).

DLVO e SCM:

Na literatura (Xie *et al.* 2016, Sanaei *et al.* 2018, Bordeaux-Rego *et al.* 2020), a teoria de DLVO vem sendo uma importante ferramenta para calcular o ângulo de contato e consequentemente o entendimento da preferência da molhabilidade do sistema, juntamente com o modelo de complexação superficial (SCM), também muito abordado em estudos (Zhang e Austad, 2006; Brady *et al.* 2012; Brady e Thyne, 2016; Sanaei *et al.* 2018, Erzua *et al.* 2019; Bordeaux-Rego *et al.* 2020), utilizado para simular o sistema óleo/ salmoura e salmoura / rocha, a fim de identificar as cargas superficiais presentes na superfície do óleo e do mineral, necessárias para o cálculo da pressão de disjunção, no objetivo de definir qual composição da salmoura é mais adequada para promover forças repulsivas entre essas superfícies.

Derjaguin, Landau, Verveij e Overbeek (DLVO) desenvolveram uma teoria da estabilidade coloidal, que atualmente representa a maior contribuição de nossa compreensão das interações entre partículas coloidais e seu comportamento de agregação ou repulsão (Trefalt e Borkovec, 2014). A teoria de DLVO trata-se de forças atrativas e repulsivas em uma solução eletrolítica, que neste trabalho é a interação entre óleo/salmora/rocha e para realizar o cálculo da pressão de disjunção é necessário levar em consideração três forças: Força de Van der Waals (VdW), que tem um comportamento atrativo, força de dupla camada elétrica (EDL), ao contrário da força de Van der Waals, comumente apresenta um comportamento mais repulsivo, porém em situações mais complexas podem ser atrativas ou ambas. E por último as forças estruturais, enquanto as forças de EDL e VdW são forças de longo alcance, as forças estruturais são forças repulsivas de curto alcance, que afetam a pressão de disjunção a distâncias inferiores

a 5 nm (Sanaei *et al*, 2018). A Figura 3 é um exemplo de como essas forças podem se comportar em relação a distância de separação (h) e também mostra se elas são repulsivas ou atrativas para este caso em específico.

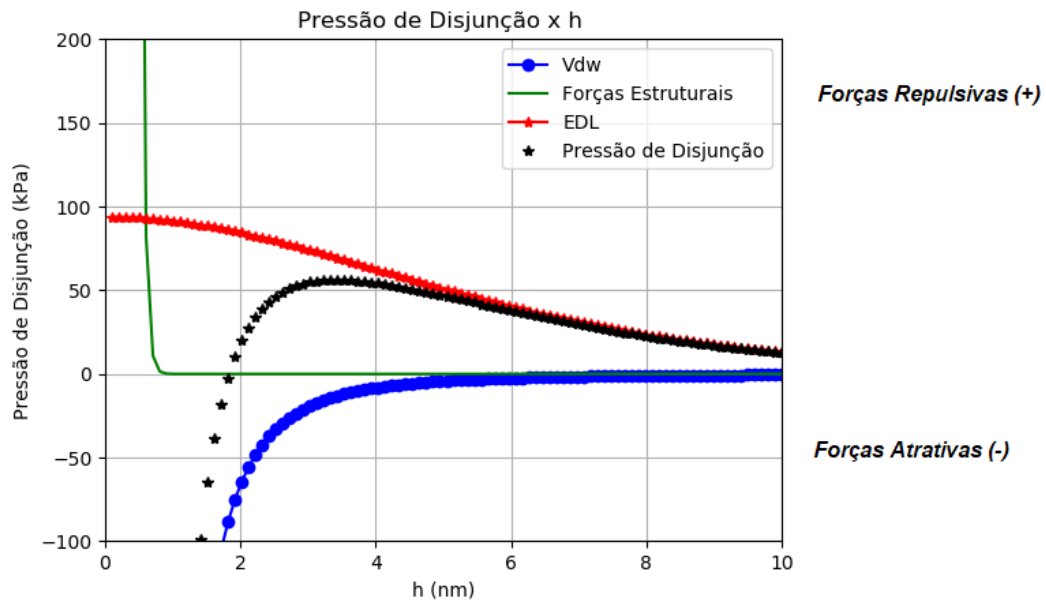


Figura 3: Representação gráfica de cada força que compõe o cálculo da pressão de disjunção (Adaptado de Sanaei *et al*, 2018).

Segundo Hirasaki (1991a), calculando as três forças citadas acima e somando-as, temos a pressão de disjunção em função da espessura h . A seguir uma breve explicação sobre o cálculo de cada força. Para mais informações a respeito de cada equação, o passo a passo para a derivação pode ser encontrado em Sanaei *et al* (2018).

Forças de Dupla Camada Elétrica (EDL):

A interação de dupla camada elétrica depende da carga ou potencial superficial e do comprimento de Debye (força iônica) para ser uma força atrativa ou repulsiva (Israelachvili, 2011). Derivando a equação linearizada de Poisson-Boltzman, chega-se na equação 1 para se calcular as forças de dupla camada elétrica em função da distância de separação h entre duas superfícies carregadas, na qual denominada de $F_{EDL(h)}$.

$$F_{EDL(h)} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa^2 [2\psi_o \psi_r \cos h(\kappa h) - (\psi_o^2 + \psi_r^2)]}{2[\sinh(\kappa h)]^2} \quad (eq. 1)$$

Onde ε_0 é a permissividade dielétrica em $[C^2 J^{-1} m^{-1}]$, ε é constante dielétrica relativa da água [adimensional], κ é o inverso do comprimento de Debye em $[m^{-1}]$, ψ_o e ψ_r são os potenciais

elétricos em [mV] relativos ao óleo e a rocha, que foram as superfícies calculadas neste trabalho, mais adiante será explicado com detalhes a complexação destas superfícies.

Forças de Van der Waals (VdW):

A força de Van der Waals surge da interação eletrostática entre dois ou mais átomos. O que origina uma energia atrativa e decrescente. Essa energia é inversamente proporcional à distância entre os átomos (Guidini *et al*, 2014). Pode ser calculada para duas superfícies planas, conforme mostrado na equação 2, denominada de $F_{VdW(h)}$.

$$F_{VdW(h)} = - \frac{A}{6\pi h^3} \quad (eq. 2)$$

Onde h é a espessura do filme de água e A é a constante de Hamaker dada por $10^{-20} [J]$. Com base na teoria de Lifshitz (Lifshitz, 1956) a constante de Hamaker pode ser calculada para duas fases macroscópicas 1 e 2 (óleo e mineral) interagindo no meio 3 (salmoura), (Sanaei *et al*, 2018).

Forças Estruturais (S):

São forças que afetam a pressão de disjunção a distâncias inferiores a 5[nm], ao contrário das forças de EDL e VdW que são de longo alcance. Pode ser calculada de acordo com a equação 3 abaixo:

$$F_{S(h)} = A_k e^{-\frac{h}{h_s}} \quad (eq. 3)$$

Onde A_k é o coeficiente dado por $1,5 \times 10^{10} [Pa]$ e h_s é o comprimento característico de decaimento para forças estruturais dado por 0,05 [nm], (Hirasaki, 1991).

Pressão de Disjunção (Disjoining Pressure):

Conforme foi descrito por Sanaei *et al* (2018), em um sistema de óleo / salmoura / rocha, uma pressão de disjunção positiva corresponde a forças repulsivas entre superfícies de óleo / salmoura e salmoura / rocha (mais molhável a água), enquanto uma pressão de disjunção negativa corresponde a forças atrativas (mais molhável a óleo), como foi visto na Figura 3. A soma de todas as forças descritas anteriormente resulta na pressão de disjunção (PD) de acordo com a equação 4.

$$PD = F_{EDL(h)} + F_{VdW(h)} + F_{S(h)} \quad (eq. 4)$$

O modelo de complexação superficial (SCM - *Surface Complexation Model*) é uma técnica de equilíbrio químico para caracterizar o fenômeno de sorção (Merkel e Friedrich, 2012). Possui aplicabilidade em diversas áreas, além de oferecer um ótimo custo-benefício se amostras de rochas e óleo não estão prontamente disponíveis para pesquisa. Para o sistema óleo/rocha/salmora, os modelos de complexação superficial relacionam as cargas nas superfícies de petróleo e rocha e na química da água (Brady *et al.* 2012). A Figura 4 mostra um esquema didático de como funciona o SCM juntamente com a teoria de DLVO.

Primeiro define-se que existe um filme de água entre a gota de óleo e a superfície da rocha (estado inicial) e que esse filme possui uma espessura h , no qual para este exemplo é uma região de água de alta salinidade (AS), a pressão de disjunção para esta região tem uma característica atrativa em relação a um certo intervalo de espessura, devido a camada difusa os íons de cargas opostas se atraem, ocorrendo assim a agregação, ou seja, é preferencialmente molhável a óleo. Quando ocorre a intrusão de água de baixa salinidade (BS), as cargas passam a serem iguais, ocorrendo a repulsão e a pressão de disjunção passa a ter uma característica repulsiva, sendo assim o ângulo de contato entre o óleo e rocha diminui, então tem-se uma região preferencialmente molhável a água, que é o objetivo do estudo de água de salinidade calibrada.

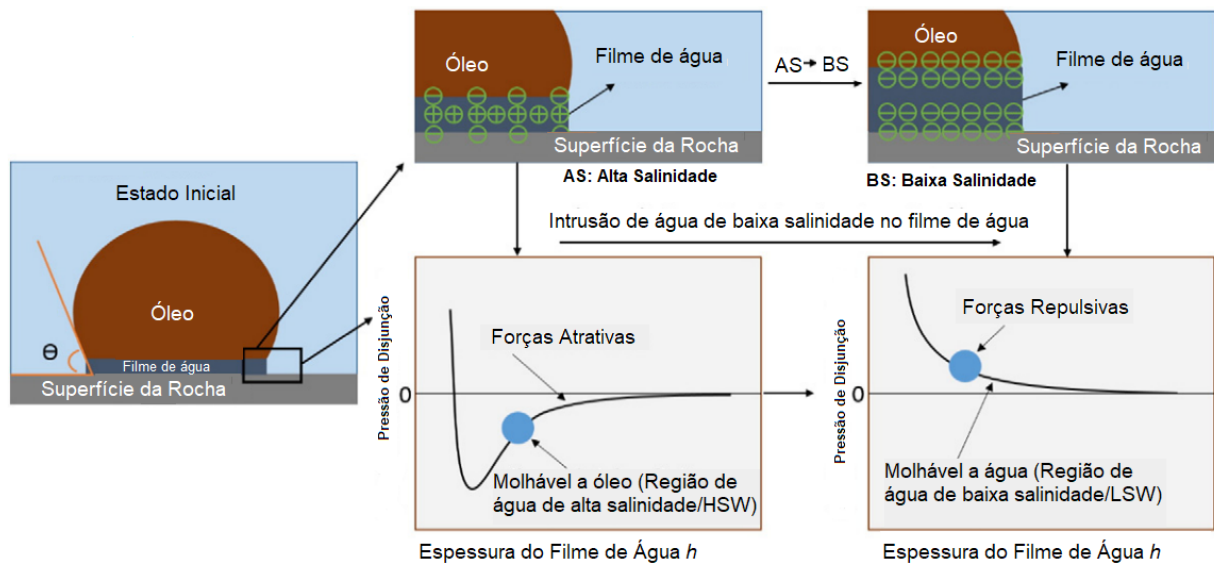


Figura 4: Esquema do Modelo de Complexação Superficial para um sistema óleo/rocha/salmora, juntamente com a demonstração gráfica da Pressão de Disjunção para forças atrativas e repulsivas. (Adaptado de Xie *et al.*, 2016).

METODOLOGIA

Para realizar os resultados obtidos neste trabalho foram empregadas metodologias, tais como modelo de complexação superficial (SCM), neste caso para o sistema de óleo/salmora/rocha, com dados provenientes da literatura. A modelagem foi feita utilizando o programa PhreeqI de modelagem geoquímica, juntamente acoplado a um programa desenvolvido em Python para facilitar a extração de dados relevantes para o desenvolvimento do artigo. Em seguida o cálculo da pressão de disjunção para três tipos de salmoura variando as concentrações de sulfato em até 4 vezes da composição original de cada salmoura.

PhreeqI Versão 3 é uma interface gráfica de usuário completa baseada em Windows para o programa de computador geoquímico PHREEQC (Versão 3). PhreeqI pode ser usado interativamente para realizar todos os recursos de modelagem do PHREEQC (Parkhurst, Appelo et al. 2013) — especiação, reação em lote, transporte reativo unidimensional (1D) e modelagem inversa. Python é uma linguagem de programação gratuita e pode ser utilizado para pesquisa acadêmica e é de fácil acesso, oferece uma vasta biblioteca de variadas funções, o que facilitou substancialmente para desenvolver este artigo em conjunto com o Phreeqci. Para fazer a modelagem da complexação superficial foi utilizado um código desenvolvido em Python para inserção dos dados de entrada, conectado com o pacote IPhreeqCOM, que faz com que os cálculos da modelagem sejam feitos pelo PhreeqI. Desta forma os dados de saída podem ser analisados mais facilmente no Python juntamente com a plotagem gráfica.

As salmouras utilizadas neste trabalho são provenientes de Mahani *et al.*, 2015. A Tabela 1 mostra a composição iônica das salmouras juntamente com as medidas em mg/L. Onde FW é a água de formação, SW é a água do mar e 25dSW é a água do mar diluída 25 vezes.

Tabela 1: Composição química das salmouras. (Adaptado de Mahani *et al.* 2015).

Íon	FW (mg/L)	SW (mg/L)	25dSW(mg/L)
Na ⁺	49898	13404	536
K ⁺	0	483	19
Mg ²⁺	3248	1618	65
Ca ²⁺	14501	508	20
Sr ²⁺	0	17	1
Cl ⁻	111812	24141	967

SO ₄ ²⁻	234	3384	135
HCO ₃ ⁻	162	176	7
TDS	179855	43731	1751
pH (medido)	6.9	8.0	7.5

O modelo de complexação superficial adotado para a superfície do óleo e mineral foi de Erzuah *et al*, 2019. A Tabela 2 mostra as características do óleo 1, onde TAN é o número total de ácido e TBN é número total de base presentes no óleo, em Erzuah *et al*, 2019 há mais detalhes a respeito do cálculo de TAN e TBN. Lembrando que para o modelo de complexação superficial o óleo é tratado como uma superfície sólida onde grupos carboxílicos, nitrogênio e radicais livres estão ligados ao óleo. A Tabela 3 é a entrada do SCM propriamente dito e descreve as reações na superfície do óleo e calcita, onde o símbolo ‘=’ significa a ligação dos grupos com cada superfície. E por fim a Tabela 4, onde são dados os parâmetros de entrada do óleo e do mineral.

Tabela 2: Características do óleo. (Adaptado de Erzuah *et al*, 2019).

Óleo 1 - Densidade (g/cm ³) 20C°	TAN (mg KOH/g oil)	TBN (mg KOH/g oil)
0,86	0,10	1,90

Tabela 3: Modelo de complexação superficial (óleo/calcita). (Adaptado de Erzuah *et al*, 2019).

Reações	log K a 25 C°	Entalpia (kJ/mol)
Superfície do Óleo		
=NH ⁺ ↔ =N + H ⁺	-6,0	34,0
=COOH ↔ =COO ⁻ + H ⁺	-5,0	0,0
=COOH + Ca ²⁺ ↔ =COOCa ⁺ + H ⁺	-3,8	1,2
=COOH + Mg ²⁺ ↔ =COOMg ⁺ + H ⁺	-4,0	1,2
Superfície da Calcita		
=CO ₃ H ↔ =CO ₃ ⁻ + H ⁺	-4,9	-5
=CO ₃ H + Ca ²⁺ ↔ =CO ₃ Ca ⁺ + H ⁺	-2,8	25,7

$=\text{CO}_3\text{H} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow =\text{CO}_3\text{Mg}^+ + \text{H}^+$	-2,2	4,5
$=\text{CaOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow =\text{CaOH}^{2+}$	12,2	-77,5
$=\text{CaOH} \leftrightarrow =\text{CaO}^- + \text{H}^+$	-17,0	116,4
$=\text{CaOH} + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow =\text{CaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	24,2	-90,7
$=\text{CaOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow =\text{CaCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	15,5	-61,6
$=\text{CaOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow =\text{CaSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	13,9	-72,0

Tabela 4: Parâmetros de entrada óleo e mineral. (Adaptado de Erzuah *et al.*, 2019).

Superfície	Densidade de Sítio (sítio/nm ²)	Área Superficial (m ² /g)	Massa (g)
Calcita	4,90	2	0,20
=COOH/ Óleo 1	0,54	2	2,59
=NH ⁺ / Óleo 1	10,20	2	2,59

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção será abordado os resultados obtidos em conjunto com a análise gráfica para os três tipos de salmouras e o aumento na concentração de sulfato. Diversos trabalhos na literatura (Strand *et al.* 2005; Zhang e Austad, 2006; Gupta e Mohanty, 2008; Fathi *et al.* 2011, Lima, 2016) relataram que o sulfato contribui na alteração da molhabilidade e consequentemente na recuperação de óleo. Neste trabalho o sulfato não teve uma contribuição positiva como o esperado na literatura. Muitos fatores podem ter influenciado, como a alcalinidade, temperatura, composição iônica das salmouras e cargas superficiais.

Os gráficos a seguir mostram o comportamento da pressão de disjunção variando a concentração de sulfato em 0, 1, 2 e 4 vezes da composição original da água de formação (FW), água do mar (SW) e água do mar 25 vezes diluída (dSW25). Como visto na Figura 5 e Figura 6, a pressão de disjunção tem valores negativos, ou seja, está numa região de forças atrativas, consequentemente ocorrerá adesão do óleo na rocha, logo será preferencialmente molhável a óleo e o sulfato não teve o efeito positivo na alteração da molhabilidade, isso é previsto devido a composição da água ter alta salinidade.

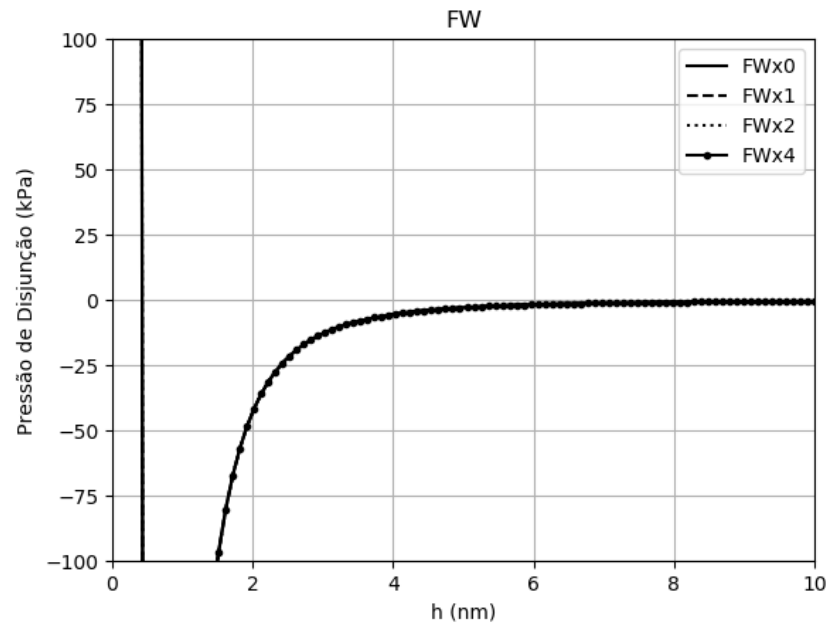


Figura 5: Gráfico da pressão de disjunção em relação a espessura para a água de formação (FW). Variando a concentração de sulfato em 0, 1, 2 e 4 vezes.

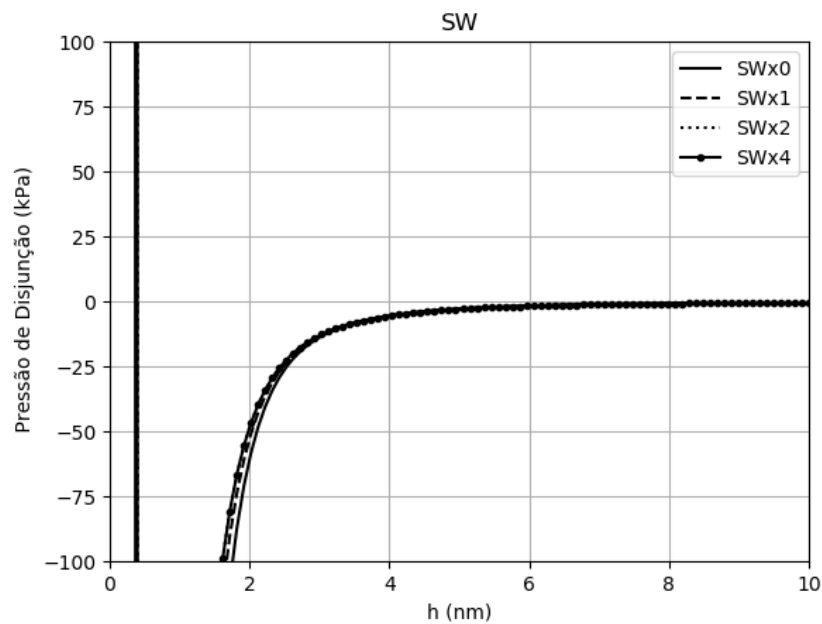


Figura 6: Gráfico da pressão de disjunção em relação a espessura para a água do mar (SW). Variando a concentração de sulfato em 0, 1, 2 e 4 vezes.

Na Figura 7 a salmoura está 25 vezes diluída, isso significa menos salinidade, mesmo que a pressão ainda seja negativa é possível perceber um deslocamento na espessura devido à pressão capilar e a Figura 8 mostra a plotagem das três salmouras em um mesmo gráfico para melhor comparação.

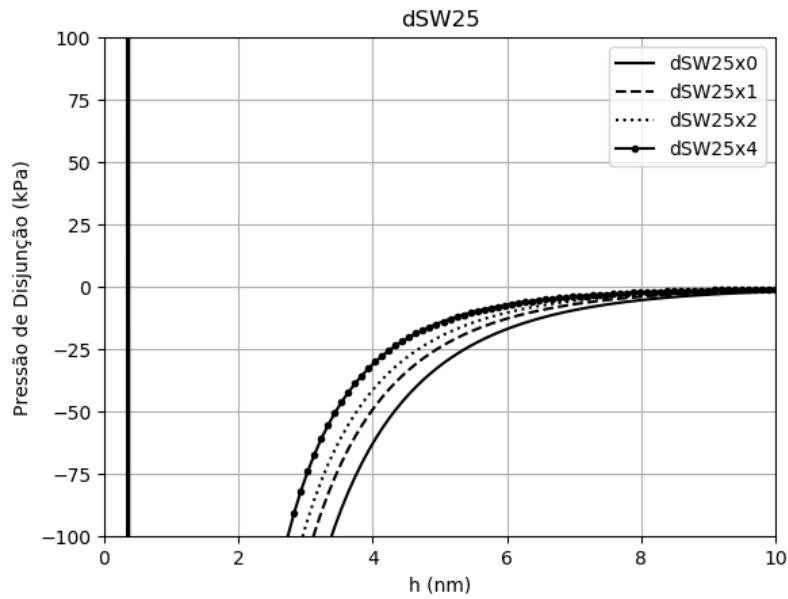


Figura 7: Gráfico da pressão de disjunção em relação a espessura para a água do mar diluída 25 vezes (dSW25). Variando a concentração de sulfato em 0, 1, 2 e 4 vezes.

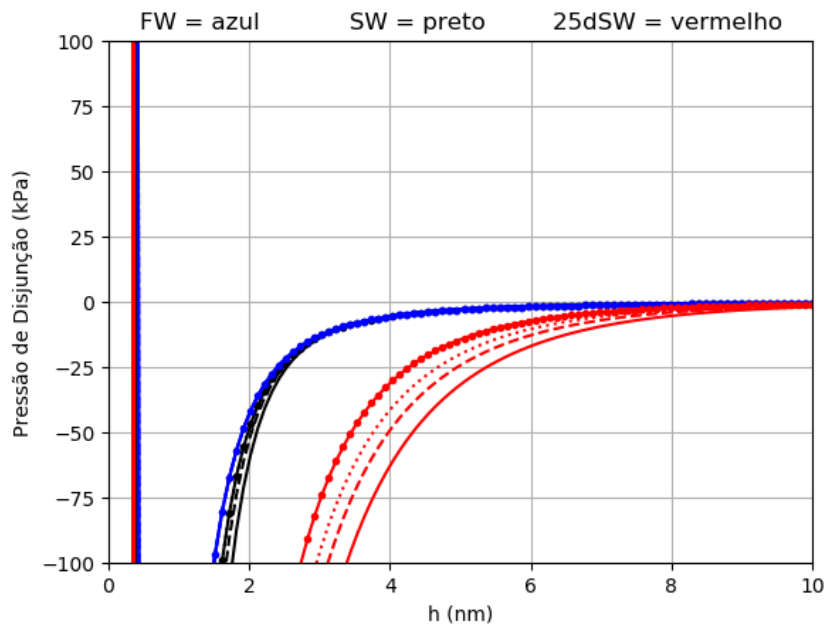


Figura 8: Gráfico da pressão de disjunção em relação a espessura para as três águas estudadas. Variando a concentração de sulfato em 0, 1, 2 e 4 vezes.

Aumentando significativamente a concentração do sulfato para 25 e 50 vezes na salmoura dSW25 (nas outras salmouras não surtiu efeito devido a salinidade), como mostrado na Figura 9, obtivemos um comportamento positivo da pressão o que indica que o aumento da concentração de sulfato ajuda na repulsão do óleo com a rocha, sendo assim na recuperação. Estas concentrações altas de sulfato não são adequadas para produção devido a formação de

incrustações, por outro lado para pesquisa em reservatórios é interessante testar concentrações mais altas para observar esses comportamentos.

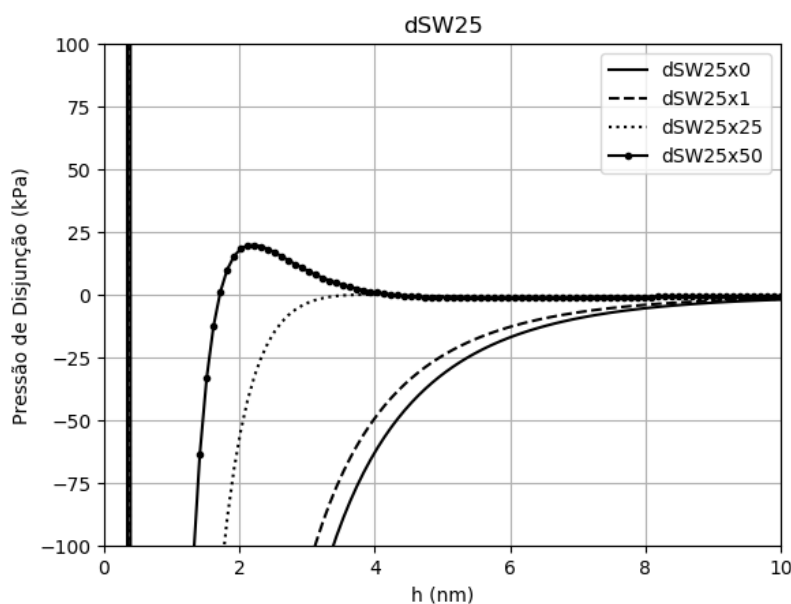


Figura 9: Gráfico da pressão de disjunção em relação a espessura para a água do mar destilada 25 vezes (25dSW). Variando a concentração de sulfato em 0, 1, 25 e 50 vezes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi implementado um modelo de SCM para cálculo do DLVO, e o modelo foi aplicado para carbonato, usando três águas diferentes (SW, FW, dSW25). A pressão de disjunção se mostrou um bom indicador de análise para a alteração de molhabilidade, e pode ser usado em análise de reservatórios, porém para esse estudo, o sulfato só apresenta uma alteração significativa para grandes valores de concentração. Entre as três águas estudadas, notou-se que todas apresentam uma tendência de adesão para distâncias curtas, o que significa que apresentam uma molhabilidade ao óleo. Observou-se que a água FW apresentou pressões de disjunção menores em uma mesma distância, o que significa que entre as três, essa é a que apresenta maior vantagem do ponto de vista de produção. Em pesquisas futuras será interessante levar em consideração o aumento da temperatura para observar o comportamento do sulfato e em conjunto a diminuição da concentração do sódio e do cloro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem profundamente pelo apoio da CAPES, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) pelo suporte necessário para a realização deste estudo e ao prof. Dr. Damianni Sebrão por suas valiosas discussões que auxiliaram na interpretação dos resultados.

REFERÊNCIAS

AHR, Wayne M. *Geology of Carbonate Reservoirs - The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks*. 2. ed, p2. Texas A&M University: John Wiley & Sons, Inc, 2008. 296 p.

ALOTAIBI, M.B., NASRALLA, R.A., NASR-EL-DIN, H.A. *Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs*. Paper SPE 129972. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010, Tulsa.

BORDEAUX, F.R.; MEHRABI, M.; SANAEI, A. and SEPEHRNOORI, K. *Improvements on modelling wettability alteration by Engineered water injection: Surface complexation at the oil/brine/rock contact*. Elsevier, April, 2020.

BRADY, P. V.; KRUMHANS�, J. L.; MARINER, P. E. *Surface complexation Modeling for improved oil recovery*. Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium; Tulsa, OK, April 14–18, 2012; Paper SPE 153744.

BRADY, P. V.; THYNE, G. *Functional Wettability in Carbonate Reservoirs*. Energy & Fuels, EUA, v. 30, p. 9217-9225, 2016.

CHANDRASEKHAR, S. MOHANTY, K.K. *Wettability Alteration with Brine Composition in High Temperature Carbonate Reservoirs*. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2013, New Orleans.

CHEN, Y.; XIE, Q.; SARI, A.; BRADY, P.V. and SAEEDI, A. *Oil/Water/Rock Wettability: Influencing Factors and Implications for Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs*. Elsevier, 2018.

ERZUAH, S.; FJELDE, I.; OMEKEH, A.V. *Wettability Estimation Using Surface-Complexation Simulations*. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, May, 2019; Paper SPE 185767.

FATHI, S.J., AUSTAD, T., STRAND, S. *Water-based Enhanced Oil Recovery (EOR) by Smart Water: Optimal Ionic Composition for EOR in Carbonates*. Energy & Fuels, EUA, v. 25, p. 5173-5179, 2011.

GUIDINI, P.F. e MENDES, T. *Força de Van Der Waals*. Mecânica Quântica, USP, 2014.

GUPTA, R., MOHANTY, K.K. *wettability alteration of fractured carbonate reservoirs*. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2008, Tulsa.

HIRASAKI, G. J. *Wettability: Fundamentals and surface forces*. SPE Form. Eval. 1991, 6 (2), 217–226.

ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. Edition 3, London, Academic Press, 2011, Cap. 14.

L. FENG, S. LI, Y. LI, H. LI, L. ZHANG, J. ZHAI, Y. SONG, B. LIU, L. JIANG, and D. ZHU, "Super -Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 24, pp. 1857–1860, Dec. 2002.

LIFSHITZ, E.M. *The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids*. Soviet Physics JETP, 1956.

LIMA, M.B. Dissertação de Mestrado: *Efeito do Íon Sulfato na Injeção de Água de Salinidade Projetada em Carbonatos*. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

MAHANI, H., et al. *Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (LSF) in carbonates*. *Energy & Fuels*, 2015.

MERKEL, B.J. and FRIEDRICH, B.P. *Geoquímica de águas subterrâneas - Um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados*; Tradução: Jacinta Enzweiler. Campinas – Editora da Unicamp 2012.

PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. *User's guide to PHREEQC (Version 3) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 2013.

REEDER, R. J. Ed. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry* (Reviews in Mineralogy, Volume 11). Washington, DC (Mineral Society of America), 1983.

SANAEI, A.; TAVASSOLI, S. and SEPEHRNOORI, K. *Investigation of Modified Water Chemistry for Improved Oil Recovery: Application of DLVO Theory and Surface Complexation Model*. In SPE Western Regional Meeting held in Garden Grove, California. SPE, 2018.

SHENG, J.J. *Critical Review of Low-Salinity Waterflooding*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, EUA, June, 2014.

STRAND, S., HONSEN, E.J., AUSTAD, T. *Wettability alteration of carbonates - Effects of potential determining ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and temperature*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, EUA, v. 275, p. 1-10, 2005.

TANG, G, MORROW, N.R. *Influence of brine composition and fine migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, EUA, v. 24, p. 99-111, 1999.

TREFALT, G. and BORKOVEC, M. *Overview of DLVO Theory*. Université de Genève, 2014.

WILLHITE, G. P. *Waterflooding*. SPE Textbook Series, p13. Vol 3. 1986.

XIE, Q.; SAEEDI, A.; POORYOUSEFY, E and LIU, Y. *Extended DLVO-based Estimates of Surface Force in Low Salinity Water Flooding*. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 658-665.

ZHANG, P. and AUSTAD, T. *Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions*. EUA, V. 279, p. 179-187, 2006.