

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO ESTATÍSTICO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Na^+ E Ca^{2+} NA ESTABILIDADE TÉRMICA DA HPAM

AUTORES:

Jonas F. Santos¹, Izabel Cristina V. M. dos Santos², Allan S. da Silva², Priscila F. Oliveira², Claudia R. E. Mansur²

INSTITUIÇÃO:

1Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo (LMCP)/Instituto de Macromoléculas (IMA)/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)2; Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM)/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

ESTUDO ESTATÍSTICO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Na^+ E Ca^{2+} NA ESTABILIDADE TÉRMICA DA HPAM

Abstract

Partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) is the anionic water soluble copolymer most commonly evaluated as a viscosifier for injection water on enhanced oil recovery process. However, its application is limited due to its sensitivity to thermal ($T > 60^\circ\text{C}$) and chemical ($\text{O}\cdot$ radicals) degradation, reducing the hydrodynamic radius of its polymeric chain in the presence of divalent cations present in the formation water. Monovalent and divalent cations, such as Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , cause the reduction of viscosity of polymer solutions by shielding the negative charges of the polymeric chains. In this context, the main goal of this work was to evaluate the thermal degradation of HPAM in brines containing Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} cations (individually or in mixtures) by rheological analysis. For this, a 20×10^6 Da molar mass HPAM sample at a concentration of $2,500 \text{ mg.L}^{-1}$ was used. The evaluation of the effect of these cations on apparent viscosity was evaluated at 0 and 30 days, at 70°C , by a central composite rotatable design (CCRD) with three factors and 3 repetitions of the central point. For comparative purposes, controls of the individual action of each cation at a concentration of 500 ppm and the effect of the polymer in their absence were produced. The systems were prepared in a glove box to reproduce the low concentrations of O_2 in the reservoir, being placed in sealed individual vials and subsequently stored at 70°C . Thermal degradation of the polymer was evaluated by rheological tests on Mars 60 rheometer, where flow curves of 7 s^{-1} were obtained. It was observed that Na^+ ion had lower effect on HPAM viscosity reduction, however, in association with divalent cations a considerable viscosity reduction was observed, reaching a viscosity reduction around 35.6%. When the sodium ion concentration was lower than the divalent ion concentration, the reduction reached 52.6%. However, at concentrations higher than Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, the system viscosity showed lower reduction (15.6%) after 30 days. Thus, it can be seen that the Na^+ ion presented negative action on the system viscosity values, however, with competitive effect to Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, mitigating their effect on the stability of the polymer solution.

Introdução

Durante a produção do petróleo alguns fluidos, como por exemplo a água e/ou gás, podem ser injetados no reservatório para aumentar a produção de óleo. Contudo, devido a água apresentar maior mobilidade que o óleo, ela apresenta baixa eficiência de varrido, que culmina em uma menor produção de petróleo. Para diminuir a mobilidade do fluido de injeção são adicionados polímeros viscosificantes capazes de se obter uma taxa de mobilidade adequada ($M \leq 1$), ou seja, viscosidade igual ou superior ao óleo (AKBARI et al, 2018). Esta estratégia é consolidada na indústria sendo considerada um método químico de recuperação avançada de petróleo (*chemical Enhanced Oil Recovery* - cEOR).

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (*partially hydrolysed polyacrylamide* - HPAM) é um copolímero sintético aniônico formado pelos meros acrilamida e acrilato e amplamente aplicada em métodos químicos de Recuperação Avançada de Petróleo como viscosificante das águas de injeção. É um polímero versátil e com possibilidade de modificações estruturais para aplicações específicas, apresentando um baixo custo de aplicação, elevada massa molar e solubilidade em meio aquoso tornando-a um dos polímeros mais aplicados pela indústria petrolífera (SHENG, 2013; SNF FLOERGER, 2012).

É notada considerável sensibilidade do polímero a diferentes tipos de degradação, sendo as principais, de acordo com Sorbie (2001): (i) **degradação mecânica** – é observada com o aumento da taxa de cisalhamento oriundo do regime de escoamento do fluido pela linha de produção, sendo intensificado com o aumento da massa molar do polímero (GAO, 2013); (ii) **degradação biológica** - ocorre pelo consumo dos grupos amidas na cadeia do polímero ou pelo consumo de grupos carboxílicos

terminais a partir da produção de enzimas extracelulares chamadas de amidases por microorganismos do gênero *Clostridium*, *Rhodococcus sp.*, *Bacillus sp.*, *Acinetobacter sp.*, *Azomonas sp.*, *Pseudomonas sp.* (MA et al, 2008; XIONG et al, 2018); (iii) **degradação química** – esta degradação pode ser subdividida em duas outras principais: radicalar e hidrólise.

- Radicalar – este tipo de degradação se dá por meio de reações redox ou que induzam a formação de radicais são fontes para degradação deste polímero. Substâncias como o ácido sulfídrico presentes em reservatórios ácidos e Fe^{2+} dissolvido, na presença de O_2 oriundos das formações rochosas do reservatório, são alguns dos principais responsáveis por este tipo de degradação (SERIGHT et al, 2010).
- Hidrólise - em meio aquoso a HPAM pode sofrer hidrólise de seus grupos amida, porém não são reações energeticamente favoráveis em temperatura ambiente. Entretanto em temperaturas acima de 60°C e em meio salino, a degradação destes grupos na cadeia polimérica é catalisada, liberando amônia (NH_3), sendo observado que quanto maior a temperatura, maior a intensidade da hidrólise (MA et al, 2015; OLIVEIRA et al, 2019).

Além da sensibilidade e as formas de degradação citadas, a HPAM em solução apresenta suscetibilidade a ação de cátions monovalentes e divalentes devido a presença de hidroxilas ionizadas dispersas ao longo da cadeia polimérica (ZAITOUN; POTIE, 1983; MORADI-ARAGHI; DOE, 1987b). Cátions monovalentes como o Na^+ interagem com as cargas negativas do polímero, reduzindo a repulsão eletrostática das hidroxilas ionizadas dispersas, blindando as cargas negativas. Devido a isto a HPAM sofre modificação em sua conformação no meio, diminuindo seu volume hidrodinâmico e consequentemente a viscosidade da solução (CAI et al, 2017).

Cátions divalentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de blindarem as cargas aniônicas, formam ligações de coordenação intra e intermoleculares com os grupos acrilatos dispersos na cadeia polimérica, reduzindo a repulsão eletrostática do polímero, fechando cadeias e gerando agregados, culminando na redução da viscosidade e solubilidade do polímero (PENG, 1999).

Além disso, com o aumento do grau de hidrólise do polímero em elevadas temperaturas, a ação dos cátions dissolvidos é intensificada, principalmente em presença de divalentes (ZAITOUN; POTIE, 1983; OLIVEIRA et al, 2019), contudo pouco se sabe acerca da sinergia entre cátions mono e divalentes na redução da viscosidade. Assim este trabalho visa avaliar por meio de estudos estatísticos e reológicos o efeito dos cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na redução da viscosidade da poliacrilamida hidrolisada.

Metodologia

Para este experimento foram usados cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio hexaidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), todos com 99 % de pureza (ISO FAR), para produção das salmouras. O polímero utilizado foi a poliacrilamida hidrolisada de massa molar da ordem de $20 \times 10^6 \text{Da}$, FLOPAAM 3630S da SNF-FLOEGER, caracterizado de acordo com Oliveira et al (2019).

Planejamento e Preparo das Soluções Poliméricas

Para o planejamento da composição das salmouras foi aplicado o Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR, com 2^3 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 1 ponto central com duas repetições, tomando como variável de entrada a concentração dos cátions Na^+ , Ca^{2+} , e Mg^{2+} , (Tabela 1 e 2)

Tabela 1: Concentração dos íons e níveis para combinação

Níveis	-1,68	-1	0	1	1,68
Concentração dos íons (mg/L)	0	202,7	500,0	797,3	1000

Tabela 2: Combinação dos íons para formulação das salmouras

Sistema	[Na ⁺] (codificado)	[Mg ²⁺] (codificado)	[Ca ²⁺] (codificado)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18*	0	-1,68	-1,68
19*	-1,68	0	-1,68
20*	-1,68	-1,68	0
21*	-1,68	-1,68	-1,68

*Sistemas produzidos como comparativo da ação individual dos cátions e controle negativo.

Foram preparadas 100 mL de salmouras com diferentes concentrações dos íons Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ e combinações de sais NaCl, MgCl₂.6H₂O e CaCl₂, (Tabelas 1 e 2). Após a dissolução total dos sais, as salmouras foram colocadas em câmara anaeróbica (Spencer PR1010-10 da Hipperquímica) na qual gás nitrogênio circulava continuamente para eliminar todo o oxigênio, sob monitoramento por um medidor de gás dissolvido ToxiRAE II PGM-1100. As salmouras então foram purgadas com gás N₂ até a concentração de O₂ dissolvido ser igual à 0,0 ppb. Após esta etapa as soluções foram levadas para estufa à 70°C e retiradas alíquotas de aproximadamente 7 mL nos tempos de 0 e 30 dias.

Ensaio reológico

Foram realizados ensaios reológicos para o monitoramento das alterações na viscosidade aparente do fluido, em taxa de cisalhamento fixa de 7 s⁻¹ durante 300 segundos a temperatura de 70 °C, em reômetro HaakeMars60 com acessório C60 cone-placa.

Análise estatística

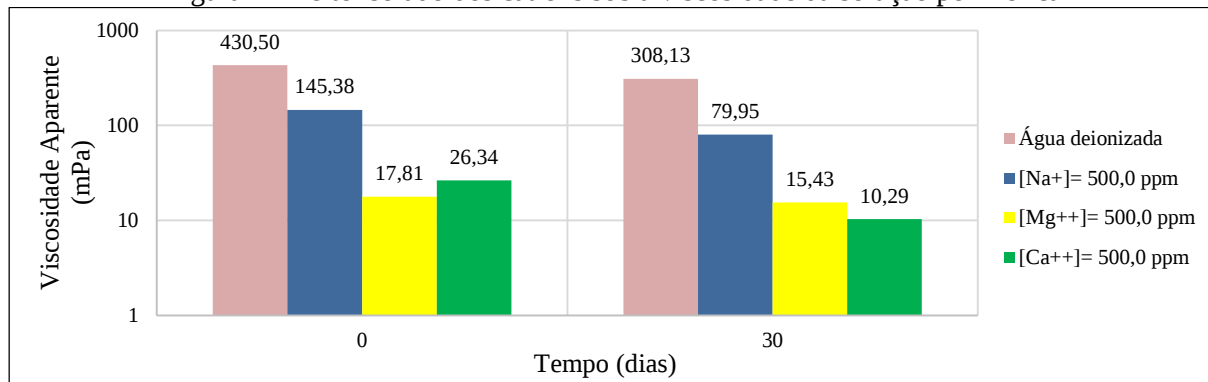
Os resultados obtidos foram descritos como média das viscosidades aparentes (média do tempo de 300 segundos), sendo avaliados em software STATISTICA 12® da Statsoft, considerando $p < 0,05$ como significativo e $\alpha = 0,05$.

Resultados e Discussão

Ensaio reológico

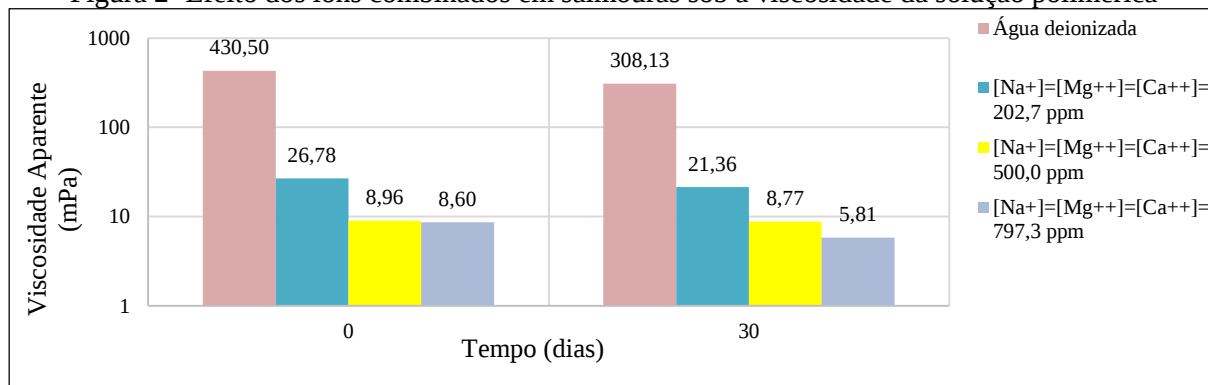
A partir dos ensaios reológicos foram obtidos os valores de viscosidade das soluções poliméricas logo após seu preparo (tempo 0) e tempo de 30 dias de envelhecimento. As Figuras 1-4 apresentam gráficos comparativos dos efeitos isolados e combinados dos cátions, sob ação térmica na viscosidade.

Figura 1- Efeito isolado dos cátions sob a viscosidade da solução polimérica



Ao avaliar o efeito individual de cada cátion (Figura 1), foi observado um efeito negativo na viscosidade quando a solução aquosa continha íons. Inicialmente, uma redução de aproximadamente 24 vezes nos valores da viscosidade foi observada para a salmoura contendo Mg^{2+} , quando comparada ao meio isento de salinidade, estando de acordo com trabalhos de SERIGHT *et al*, 2010 e CAI *et al*, 2017. No envelhecimento térmico (30 dias), a redução da viscosidade foi de aproximadamente 30 vezes para a solução contendo íons cálcio. Esta temperatura favorece a hidrólise do polímero de acordo com estudo de OLIVEIRA *et al*, 2019, aumentando a quantidade de grupos acrilatos dispersos na cadeia polimérica e favorecendo as interações com os divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} , fechando mais fortemente as cadeias e produzindo agregados iônicos intra e intermoleculares, o que diminui a viscosidade das soluções (PENG e WU, 1999). Em relação ao íon cálcio, Ma *et al* (2015) atribuíram esse aumento a uma indução da reação de hidrólise, já que a presença de Ca^{2+} é responsável por diminuir a barreira de ativação de 57,8 kcal.mol⁻¹ (meio neutro) para 17,8 kcal.mol⁻¹ (meio salino), o que favorece sua ocorrência. No caso do íon sódio, esse efeito não pode ser comprovado.

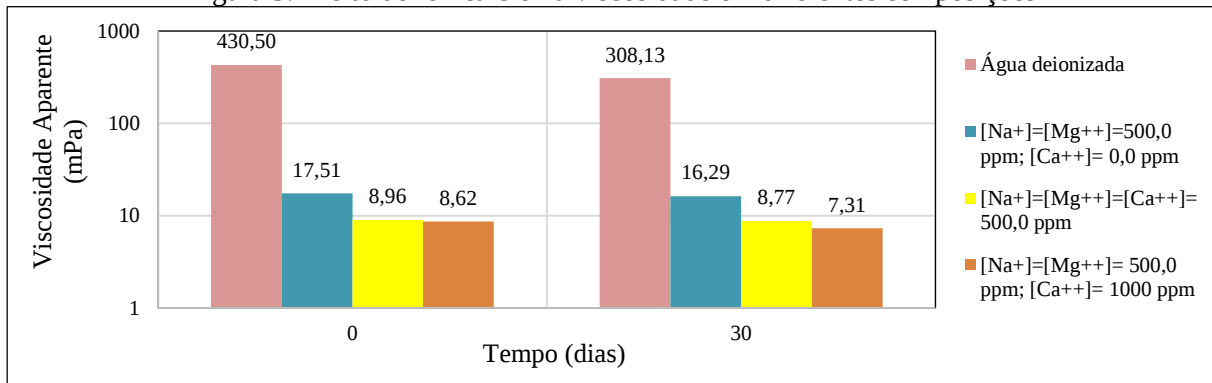
Figura 2- Efeito dos íons combinados em salmouras sob a viscosidade da solução polimérica



Avaliando o efeito combinado dos cátions em concentrações iguais entre si (Figura 2) foi observado um aumento do efeito deletério dos cátions, sendo intensificados com o aumento da concentração total de sais. Todavia acima de 500 ppm este efeito da concentração só é intensificado após o envelhecimento térmico, indicando o aumento da ação do íon cálcio observado na Figura 1.

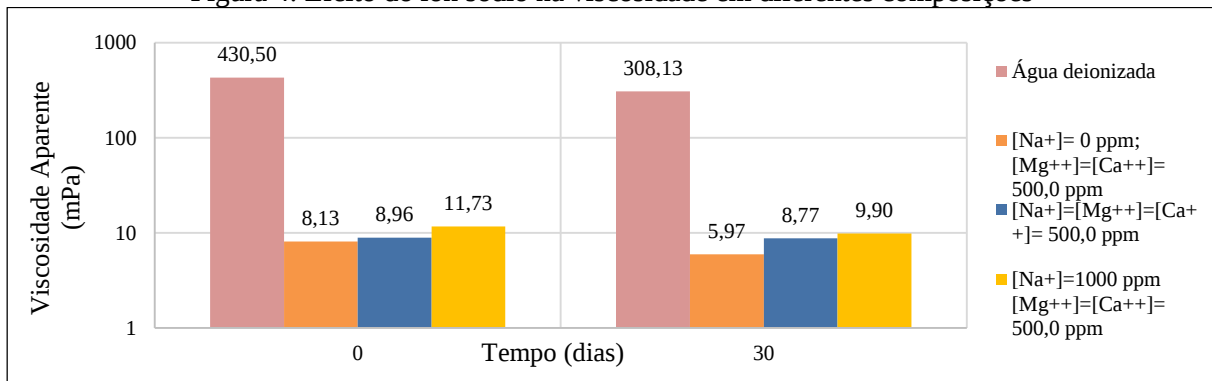
A Figura 3 mostra a ação da variação da concentração do íon cálcio em salmouras contendo concentrações fixadas de Na^+ e Mg^{2+} (500 ppm cada), onde percebe-se que no meio onde há somente Na^+ e Mg^{2+} , a viscosidade observada é semelhante ao meio contendo apenas Mg^{2+} (Figura 1), indicando uma maior preferência do íon magnésio para os acrilatos dispersos na cadeia, em relação ao Na^+ . Ao se adicionar Ca^{2+} a viscosidade é reduzida quase pela metade, o que pode indicar que ambos os divalentes competem de forma igual pelos grupos hidrolisados do polímero. Em função do tempo, ocorre um favorecimento da interação do Ca^{2+} com a HPAM, se comparado ao Mg^{2+} .

Figura 3: Efeito do íon cálcio na viscosidade em diferentes composições



Ao se variar a concentração de íon sódio e fixando a concentração dos divalentes (500 ppm cada) (Figura 4), observa-se que na ausência de íon sódio há drástica redução da viscosidade, sendo agravada no envelhecimento térmico, semelhante ao observado acima (Figuras 1 e 3). Com a adição de 500 ppm do monovalente e posterior aumento de sua concentração o efeito de redução da viscosidade é mitigado, em relação ao observado em sua ausência, o que indica que a ação dos cátions é competitiva não somente entre divalentes (Figura 3), sendo a concentração e valência principais fatores na preferência de interação com o polímero.

Figura 4: Efeito do íon sódio na viscosidade em diferentes composições



Análise estatística

O efeito dos cátions avaliados foi negativo individualmente a partir das análises reológicas, contudo quando avaliado estatisticamente, somente os cátions divalentes apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$), inicialmente o íon magnésio (tabela 3), e após 30 dias o íon cálcio (tabela 4), indicando que o último aumenta sua interação com o polímero no envelhecimento térmico. Comparando os resultados dos sistemas isolados (Figura 1) com os efeitos individuais de cada cátion (tabela 3 e 4), corrobora-se os resultados avaliados no delineamento experimental, o qual denota que cada um dos cátions tem efeito negativo sob a viscosidade do polímero.

Observa-se também o efeito combinado dos cátions nos tempos avaliados não foram estatisticamente significativos (tabela 3 e 4), indicando que os efeitos dos cátions avaliados não são necessariamente sinérgicos. Em comparativo com a reologia, os efeitos combinados são competitivos na interação com o polímero, sendo favorecidos de acordo com sua valência e concentração na salmoura.

Com relação a validade do modelo, o teste F experimental da regressão é maior que o F tabelado (Tabela 4), e o F de falta de ajuste é inferior ao F tabelado (Tabela 4), denotando que este é um modelo válido, contudo não preditivo, por alguns autores considerarem desejável que o F experimental da regressão seja 3 à 4 vezes maior que o tabelado para que o modelo seja considerado preditivo (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Tabela 3: Efeitos individuais e combinados dos cátions mono e divalentes nos tempos 0 e 30 dias

Tempo 0 dias				Tempo 30 dias			
Fatores	Efeitos	Erro padrão	p	Fatores	Efeitos	Erro padrão	p
Mean/Interc.	8,922	1,514	0,028	Mean/Interc.	8,768	1,299	0,021
[Na ⁺] (ppm)(L)	-1,908	1,423	0,312	[Na ⁺] (ppm)(L)	-0,603	1,220	0,670
[Na ⁺] (ppm)(Q)	0,966	1,568	0,600	[Na ⁺] (ppm)(Q)	-0,603	1,343	0,698
[Mg ²⁺] (ppm)(L)	-6,547	1,423	0,044	[Mg ²⁺] (ppm)(L)	-5,074	1,220	0,053
[Mg ²⁺] (ppm)(Q)	3,723	1,568	0,141	[Mg ²⁺] (ppm)(Q)	0,877	1,343	0,581
[Ca ²⁺] (ppm)(L)	-5,870	1,423	0,054	[Ca ²⁺] (ppm)(L)	-6,484	1,220	0,034
[Ca ²⁺] (ppm)(Q)	3,188	1,568	0,179	[Ca ²⁺] (ppm)(Q)	2,127	1,343	0,254
[Na ⁺](L)x[Mg ²⁺](L)	4,186	1,858	0,153	[Na ⁺](L)x[Mg ²⁺](L)	3,692	1,594	0,146
[Na ⁺](L)x [Ca ²⁺](L)	-1,065	1,858	0,624	[Na ⁺](L)x[Ca ²⁺](L)	-0,568	1,594	0,756
[Mg ²⁺](L)x[Ca ²⁺](L)	6,037	1,858	0,083	[Mg ²⁺](L)x[Ca ²⁺](L)	4,146	1,594	0,121

(L): Fator linearizado; (Q): Fator quadrático

Tabela 4: Cálculo do teste F experimental da regressão e ajustamento no tempo 0 e 30 dias

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Teste F	F Tabelado
Tempo 0					
Regressão	439,98	9	48,89	5,743	3,677
Resíduos	59,59	7	8,51		
Falta de ajuste	45,77	5	9,15	1,325	19,296
Erro puro	13,81	2	6,91		
Total	499,57	16			
Tempo 30 dias					
Regressão	313,32	9	34,81	6,909	3,677
Resíduos	35,27	7	5,04		
Falta de ajuste	25,11	5	5,02	0,989	19,296
Erro puro	10,16	2	5,08		
Total	348,59	16			

Conclusões

A partir destes resultados, observa-se que a interação dos cátions se ocorre de forma competitiva, sendo favorecidos de acordo com sua valência, aumento do raio atômico e concentração na salmoura. Além disso, a metodologia de delineamento experimental aplicada é válida para a avaliação dos efeitos, contudo deve ser melhor ajustada para aplicação preditiva.

Agradecimentos

Agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e principalmente a Petrobras/CENPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1]- AKBARI, S.; MAHMOOD, S. M.; TAN, I. M.; LING, O. L.; GHAEDI, H. Effect of Aging, Antioxidant, and Mono- and Divalent Ions at High Temperature on the Rheology of New Polyacrylamide-Based Co-Polymers. **Polymers**, v. 9, n.10, ed. 480, p. 1-14, 2017.
- [2]- SHENG, J. J. Polymer Flooding—Fundamentals and Field Cases. **Enhanced Oil Recovery Field Case Studies**, p. 63–82, 2013.
- [3]- SNF FLOERGER, S. Enhancing Polymer Flooding Performance: 30 Years of Experience in EOR, 2012.
- [4]- SORBIE, K.S. **Polymer Improved Oil Recovery**. Blackie, Gasgow-London, 2001.
- [5]- GAO, C. Viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide under shearing and heat. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 3, n. 3, p. 203–206, 2013.
- [6]- MA, F., WEI, L., WANG, L.; CHANG, C. C. Isolation and identification of the sulphate-reducing bacteria strain H1 and its function for hydrolyzed polyacrylamide degradation. **International Journal of Biotechnology**, v.10, n.1, p.55 – 63, 2008.
- [7]- XIONG, B.; LOSS R. D.; SHIELDS, D.; PAWLIK, T.; HOCHREITER, R.; ZYDNEY, A. L. ; KUMAR, M. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. **npj Clean Water**, ed. 1, n. 17, p. 1-5, 2018.
- [8]- SERIGHT, R. S. et al. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. **SPE Journal**, v. 15, n. 2, p. 341–348, 2010.
- [9]- OLIVEIRA, P. F.; COSTA, J. A.; OLIVEIRA, L. F. S.; MOTA, L. S.; OLIVEIRA, L. A.; MANSUR, C. R. E. Hydrolysis and thermal stability of partially hydrolyzed polyacrylamide in high-salinity environments. **Journal of applied polymer science**, v. 1, p. 47793, 2019
- [10]- ZAITOUN, A.; POTIE, B. Limiting Conditions for the Use of Hydrolyzed Polyacrylamides in Brines Containing Divalent Ions. In: **International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry**, 1983.
- [11]- MORADI-ARAGHI, A.; DOE, P.H. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. In: **SPERE**, 1987.
- [12]- CAI, S.; HE, X.; LIU, K.; RODRIGUES, A. M.; ZHANG, R. Macromolecular interactions and synergy in xanthan/HPAM aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 7, p. 41630-41639, 2017.
- [13]- PENG, S.; WU, C. Light Scattering Study of the Formation and Structure of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide)/Calcium (II) Complexes. **Macromolecules**, v. 32, p. 585-589, 1999.
- [14]- MA, Q.; SHULER, J. P.; AFTEN, C. W.; TANG, Y. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 121, p. 69-77, 2015.
- [15]- RODRIGUES, M. & IEMMA, A. Experimental Design and Process Optimization. CRC Press, p. 336, 2014.