

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do comportamento reológico de soluções de biopolímeros e polímero sintético visando aplicação como fluidos de EOR.

AUTORES:

Raissa T. R. Carvalho^a, Carolina D. Pedrosa^b, Anny Marry Teixeira Marque^b, Luiz C. M. Palermo^b e Claudia R. E. Mansur^{a,b}

INSTITUIÇÃO:

^aUniversidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM/COPPE

^bUniversidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas/IMA

Abstract

Different processes are employed to increase oil recovery, reducing residual oil saturation. In polymer flooding, a favorable mobility ratio is sought to reduce the formation of fingers, achieving greater sweeping efficiency and oil recovery. Synthetic polymers, such as partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), are the most commonly used for this purpose. Another interesting aspect of this treatment is the application of biopolymers, where Xanthan Gum stands as the one with the highest application rate. The objective of this work was to evaluate the rheological properties of a Galactomannan biopolymer extract, Cassia gum, obtained from *Cassia grandis* seeds and to compare these results with commercial standard polymer HPAM and biopolymer Xanthan gum. First, Cassia Gum extract was prepared from *Cassia grandis* seeds and HPAM and Xanthan Gum solutions were also prepared in injection water at the same concentration. The samples were submitted to mechanical and thermal degradation tests with subsequent rheological evaluation. In addition, their rheological behavior under different pH's (4, 6 and 8) and salinities (TDS = 30000 and 68000 ppm) were also evaluated. The rheological behavior of Xanthan gum and HPAM was influenced by changes in both pH and salinity, while temperature and time were of influence for all tested polymers.

Introdução

Diferentes processos são empregados visando o aumento da recuperação de petróleo, diminuindo a saturação do óleo residual. Na recuperação avançada à base de polímeros, busca-se atingir uma razão de mobilidade favorável a fim de reduzir a formação de caminhos preferenciais do fluido deslocante, alcançando assim, uma maior eficiência de varrido e recuperação de óleo (Bengar *et al.*, 2017). Como a mobilidade é inversamente proporcional à viscosidade, o polímero deve atuar como um agente viscosificante efetivo na fase aquosa. As principais características desses polímeros são: elevada massa molar, resistência à degradação mecânica sob cisalhamento e, claro, completa solubilidade na água salina. Além disso, eles devem ser não-tóxicos, de baixo custo e estáveis em altas salinidades e temperaturas (Raffa *et al.*, 2016).

Os dois tipos de polímeros utilizados são os sintéticos e os biopolímeros. O sintético mais utilizado é a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e seus derivados. Já o biopolímero, a goma Xantana é a mais empregada para essa aplicação (Sheng *et al.*, 2015). As poliacrilamidas possuem moléculas longas com pequenos diâmetros efetivos que as tornam muito sensíveis à degradação mecânica acarretando uma redução de viscosidade. Além disso, essas moléculas são sensíveis a soluções salinas onde, em águas com alta salinidade, as moléculas de polímero tendem a se compactar diminuindo sua capacidade viscosificante. Por outro lado, a goma Xantana é mais tolerante às condições mecânicas de cisalhamento e de salinidade, porém é mais suscetível à degradação biológica. Ambos os polímeros são instáveis em ambientes de altas temperaturas e sofrem oxidação pelo oxigênio dissolvido na água de injeção (Al-shalabi *et al.*, 2018). Os biopolímeros do tipo Galactomananas aparecem como uma alternativa para esta aplicação, visto que possuem a capacidade de formar soluções viscosas ou géis aquosos. O polissacarídeo utilizado nesse estudo é extraído a partir de sementes de *Cassia Grandis*, do tipo Galactomananas, formado por uma cadeia de (1→4) beta-D-manose ligada a unidades (1→6) alfa-D-galactose (Bourbon *et al.*, 2010). A proporção de galactose/manose geralmente varia de 1,1 a 5,0 e essa proporção influencia diretamente nas propriedades físicas deste biopolímero (Srivastava; Kapoor., 2005).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento reológico do extrato obtido a partir da extração de sementes de *Cassia Grandis* em soluções salinas que simulam a água de injeção e uma mistura de água de injeção e água de formação, sob diferentes temperaturas, representando as temperaturas de injeção (25°C) e de formação (60°C ou 80°C). Além disso, como no processo de EOR o fluido é submetido a altas taxas de cisalhamento durante a injeção, foram estudadas as degradações mecânicas causadas por esse cisalhamento nas moléculas. Além do extrato da Cassia, também foram avaliados os comportamentos reológicos da goma Xantana e da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), ambos comerciais.

Metodologia

Polímeros comerciais

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada foi doada pela empresa SNF com nome comercial de Flopaam 3230S e de acordo com o fabricante possui peso molecular de $6-8 \times 10^6$ g/mol e grau de hidrólise de 30%. A goma Xantana foi adquirida na Sigma Aldrich com o peso molecular ponderal médio estimado em $4-5 \times 10^6$ g/mol (Luporini et al., 2011; Assis., 2013).

Obtenção do extrato de galactomanana obtido a partir de sementes de *Cassia Grandis*

As sementes de *Cassia Grandis* (aproximadamente 25 gramas) foram imersas em água destilada a 25°C por 18 horas e em seguida fervidas para inativação enzimática e mantidas em água por mais 18 h. Após esse período, as cascas foram removida manualmente e os endospermas foram triturados com uma solução aquosa de NaCl (1,5 M – 1:100 m/v). Em seguida, o sistema foi submetido à extração sob agitação mecânica (500 rpm), temperatura de 60°C em banho de óleo por 2 horas. Após, o sistema foi submetido a uma sequência de três peneiras (1; 0,3 e 0,088 mm) e foi centrifugado (4000 rpm, 10 min), o precipitado oriundo da centrifugação foi descartado e o sobrenadante nomeado como extrato.

Avaliação da salinidade

Com objetivo de estudar a influência da salinidade do meio no comportamento reológico dos polímeros comerciais (HPAM e goma Xantana) e do extrato obtido das sementes de *Cassia Grandis*, três águas com diferentes salinidades foram avaliadas. Para isto, soluções poliméricas com 2000 ppm foram preparadas em água deionizada; em água de injeção sintética com TDS= 33000 ppm, e outra com TDS= 68000 ppm, para simular uma mistura de água de injeção/formação (80/20). O extrato da semente de *Cassia Grandis* é bastante concentrado, e com isso foi diluído para uma concentração final de 2000 ppm de galactomanana presente no extrato. As curvas de fluxo, na faixa de taxa de cisalhamento de 0-400 s^{-1} , foram obtidas em reômetro Discovery DHR3 da TA Instruments, à temperatura ambiente em cone-placa de 40mm 2°.

Avaliação do pH

As soluções poliméricas foram preparadas em água sintética de injeção (TDS= 33000 ppm) e os seus respectivos pH's foram ajustados para (4, 6 e 8) com ácido acético (1 M) e/ou hidróxido de sódio (0,5 M). Após o ajuste do pH, os comportamentos reológicos das soluções foram avaliados como descrito anteriormente.

Avaliação da degradação mecânica

As amostras (2000 ppm em água de injeção) foram submetidas a alto cisalhamento de 14.500 rpm e 30.000 rpm (velocidade sem carga) utilizando o Turrax T10 (IKA), por 10 e 20 minutos, e em seguida foram realizadas análises reológicas nas mesmas condições usadas anteriormente.

Degradação com o tempo e temperatura

Para esses testes, as amostras poliméricas foram preparadas (2000 ppm em água de injeção) e seus comportamentos reológicos foram avaliados nos dias 1, 3, 7 e 14 após o preparo, nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C. No período entre as análises, as amostras permaneceram sob agitação magnética lenta e na mesma temperatura dos testes reológicos.

Resultados e Discussão

Influência da salinidade

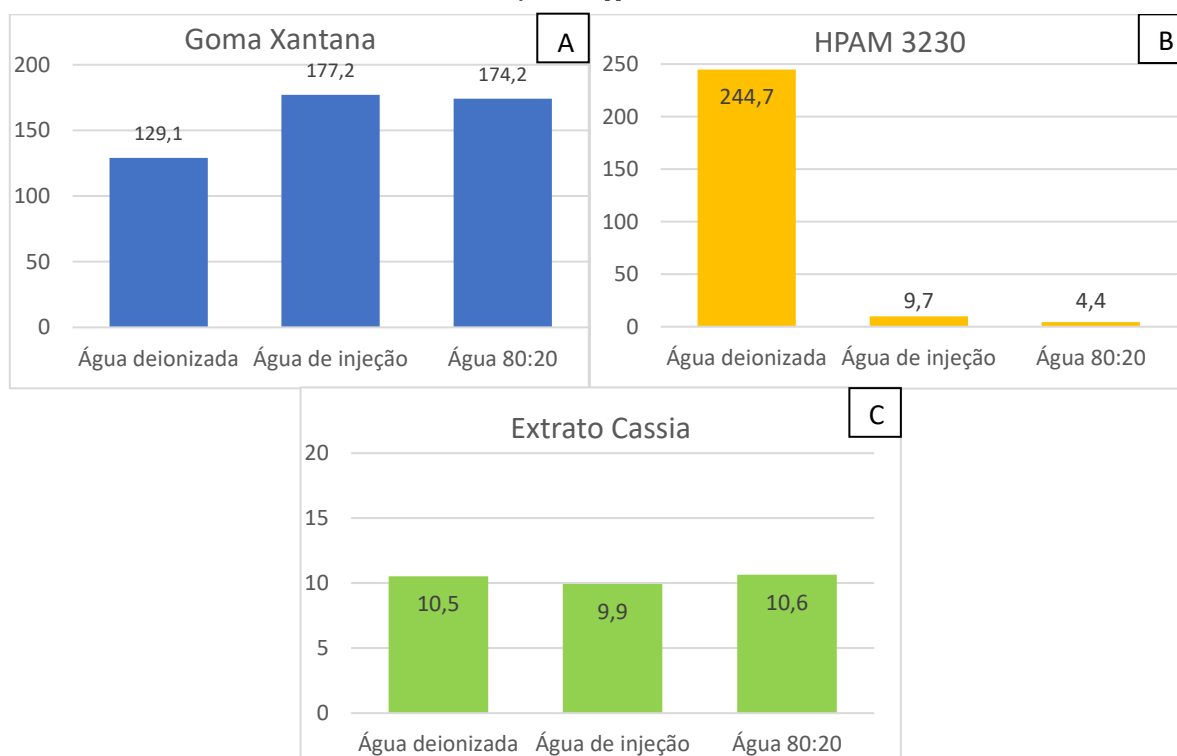
Ao analisar a Figura 1, verifica-se que o polímero sintético HPAM foi o que mais sofreu influência da salinidade. Este comportamento pode ser justificado pelo fato das cadeias poliméricas da HPAM possuírem cargas negativas e essas cargas interagem com os íons dissociados dos sais, causando um fechamento das cadeias com redução do volume hidrodinâmico da molécula em solução. Quando a HPAM é dissolvida na água deionizada, os grupos COO- da cadeia polimérica repelem-se, causando

uma conformação prolongada e estendida. Essa conformação gera um volume hidrodinâmico elevado e por isso que a maior viscosidade foi identificada em água deionizada (Figura 1.b). No entanto, quando os sais são adicionados à solução, as cargas negativas dessas cadeias laterais são neutralizadas pelos cátions do sal, resultando em um encolhimento molecular e, consequentemente, diminuição da viscosidade dos sistemas (Sheng, 2011; Lopes *et al.*, 2014).

A goma Xantana (Figura 1.a) também sofreu influência da salinidade, porém foi menos afetada do que a HPAM, pois com este biopolímero a mudança da viscosidade ocorre devido à transição da conformação da molécula. Em água deionizada a goma Xantana apresenta conformação desordenada e estendida devido à repulsão eletrostática das cargas negativas dos grupos acetil. À medida que a concentração de sal aumenta, esses íons dissociados causam um colapso da cadeia principal alterando a conformação desta molécula para forma helicoidal e, essa mudança, altera também a viscosidade da solução observada na água de injeção. Uma vez que a molécula adquire conformação ordenada, ela se torna pouco sensível ao aumento da concentração de sal, conforme observa-se na Figura 1.a, na salmoura com TDS= 68000 ppm (VEGA *et al.*, 2015; HIGIRO *et al.*, 2007; JANG *et al.*, 2015).

Essas alterações não são observadas no extrato obtido da semente de *Cassia Grandis* (Figura 1.c), pois esse biopolímero possui estrutura não-iônica, por isso o seu volume hidrodinâmico não sofre mudanças e sua viscosidade não é influenciada pelo aumento da força iônica da solução.

Figura 1. Influência do aumento da salinidade nas viscosidades das soluções de: a) Goma Xantana, b) HPAM e c) extrato de semente de *Cassia Grandis*. Concentração: 2000 ppm, taxa de cisalhamento de $7,36\text{s}^{-1}$



Influência do pH

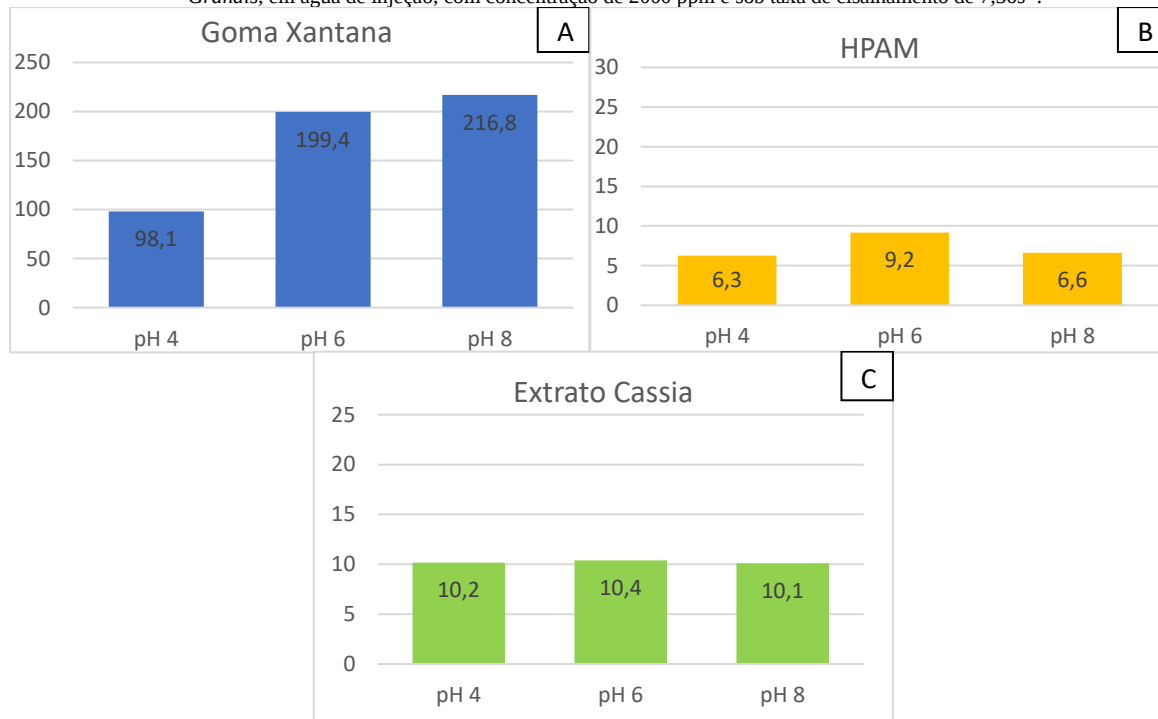
Como ilustrado na Figura 2.a, houve um aumento nos valores de viscosidade com o aumento do pH para as soluções de goma Xantana. Isso ocorreu, pois em meio ácido os grupos carboxílicos estão protonados o que favorece a diminuição da repulsão eletrostática da cadeia polimérica e, como consequência, ocasiona uma redução do volume hidrodinâmico e por fim redução da viscosidade. Já o aumento de pH de 4 para 6 favorece a desprotonação dos grupamentos carboxílicos gerando carboxilatos, os quais se repelem e favorecem o aumento da viscosidade. Já em pH=8, meio básico, a desprotonação é acentuada, aumentando ainda mais a viscosidade das soluções da goma Xantana devido ao aumento das cargas negativas livres que causam maiores volumes hidrodinâmicos (BRUNCHI *et al.*, 2016).

Em relação a HPAM (Figura 2.b), os menores valores de viscosidades foram observados em pH=4 e pH=8. A redução em pH=4 segue o mesmo mecanismo descrito para Xantana, devido aos grupos

carboxílicos estarem protonados. Em pH=6, os grupos carboxílicos estão mais desprotonados e as moléculas do polímero atingem um maior volume hidrodinâmico devido às repulsões eletrostáticas, resultando na maior viscosidade observada (Gu et al., 2015; Choi., 2008). Já em pH=8, ambiente alcalino, os grupamentos acrilamidas sofrem hidrólise na presença de hidróxido de sódio gerando carboxilatos. Este aumento de grupos carboxilatos conferem à molécula maior disponibilidade de sítios negativos e acredita-se que essa alteração torna a molécula mais suscetível às interações com os cátions divalentes, que acarretam numa contração da cadeia e redução do volume hidrodinâmico e, consequentemente, diminuição da viscosidade (Jung et al., 2013; Cao et al., 2010).

Já a viscosidade das soluções do extrato da semente de *Cassia Grandis* não sofreu alteração por ser uma galactomanana não-iônica.

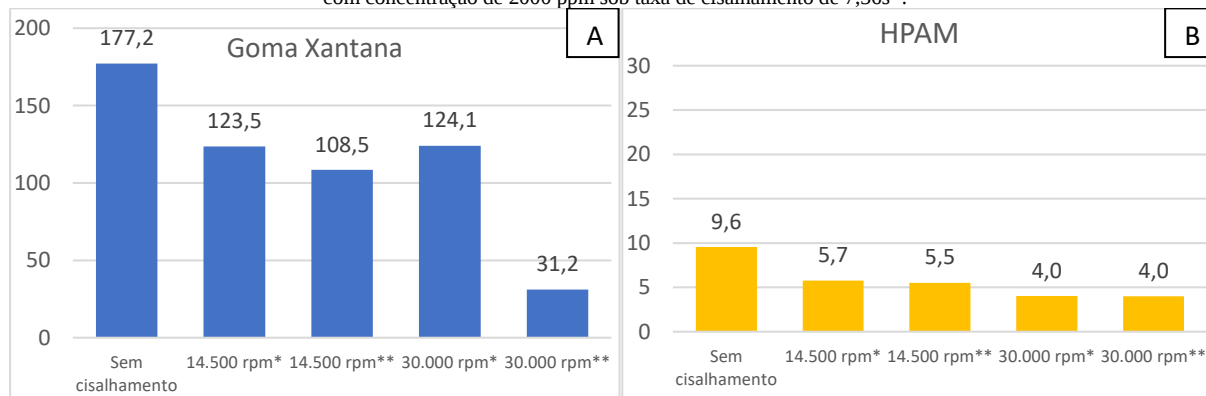
Figura 2. Influência do aumento do pH nos valores de viscosidade das soluções de Goma Xanta, HPAM e extrato de semente de *Cassia Grandis*, em água de injeção, com concentração de 2000 ppm e sob taxa de cisalhamento de $7,36s^{-1}$.

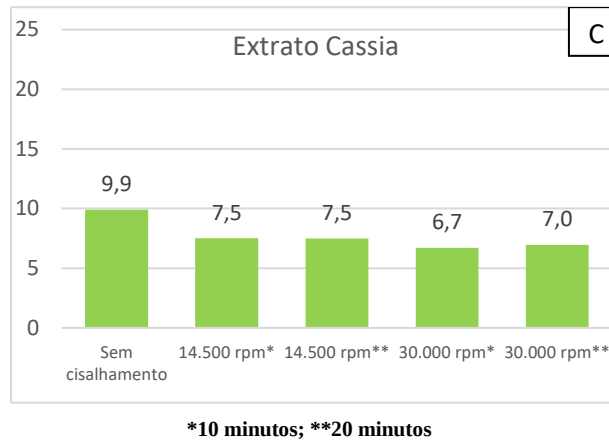


Influência do cisalhamento

É possível observar na Figura 3 que tanto os biopolímeros, Goma Xantana e o extrato da Galactomanana Cassia, quanto a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) sofreram influência dos cisalhamentos aplicados e quanto maior foi o tempo de cisalhamento, maior foi a perda de viscosidade das soluções. Comparando-se os 3 polímeros, a Goma Xantana foi a que se mostrou mais sensível aos cisalhamentos aplicados, chegando a uma redução de viscosidade maior que 80% do valor inicial, quando submetida ao cisalhamento de 30.000 rpm por 20 minutos.

Figura 3. Influência do cisalhamento nas viscosidades (cP) das soluções de Goma Xantana, HPAM e extrato da Cassia em água de injeção com concentração de 2000 ppm sob taxa de cisalhamento de $7,36s^{-1}$.





Influência do tempo e temperatura

É possível observar na Figura 4 que houve redução dos valores de viscosidade de todas as soluções dos polímeros estudados, durante o período de teste.

Os testes, em temperatura mais elevadas, 60 e 80°C (Figuras 5 e 6, respectivamente), mostraram a aceleração da perda de viscosidade para todas as soluções dos polímeros estudados. Já na temperatura de 80°C, a goma Xantana degradou no dia 3 (Figura 6.a) e as demais soluções de polímero sofreram redução mais acentuada de viscosidade.

Figura 4. Influência do tempo nas viscosidades das soluções de Goma Xantana, HPAM e extrato da Cassia em água de injeção com concentração de 2000 ppm, sob taxa de cisalhamento de $7,36s^{-1}$ e temperatura de 25°C.

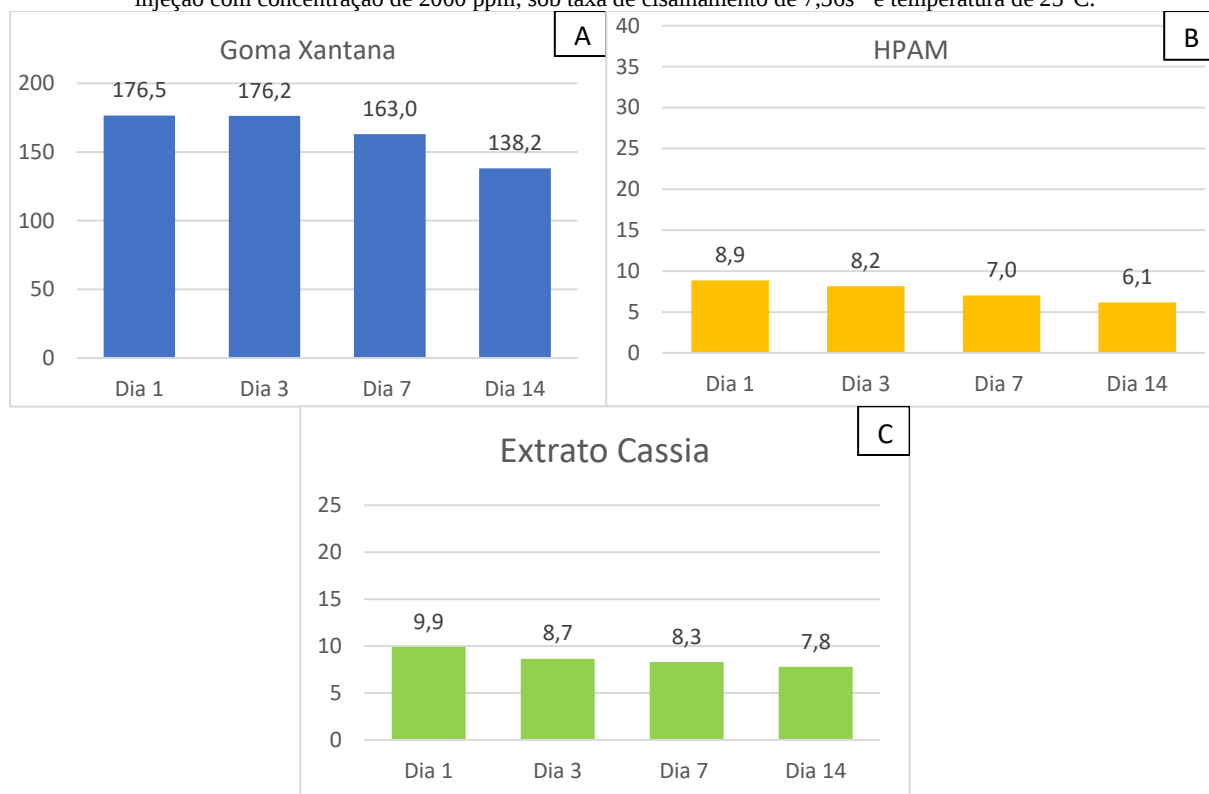


Figura 5. Influência do tempo nas viscosidades das soluções de Goma Xantana, HPAM e extrato da Cassia em água de injeção com concentração de 2000 ppm, sob taxa de cisalhamento de $7,36s^{-1}$ e temperatura de $60^{\circ}C$.

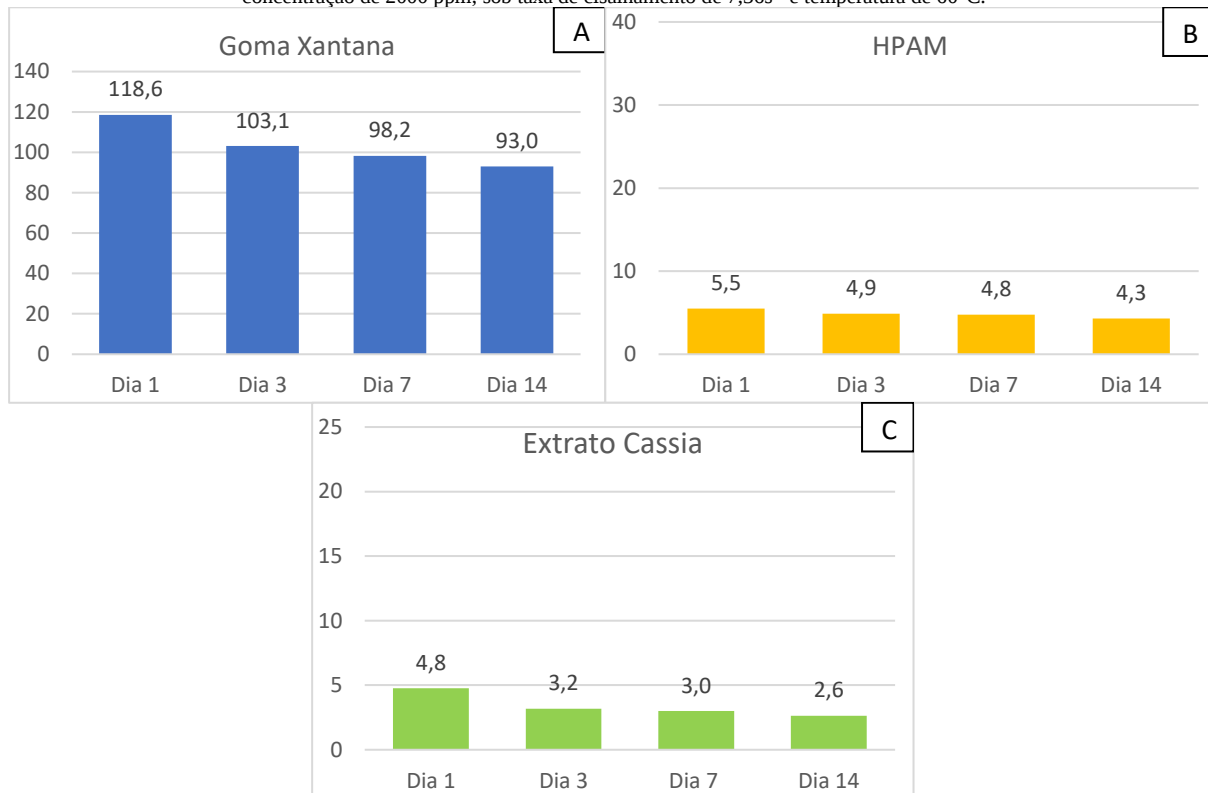


Figura 6. Influência do tempo e temperatura nas viscosidades das soluções de Goma Xantana, HPAM e extrato da Cassia em água de injeção com concentração de 2000 ppm, sob taxa de cisalhamento de $7,36s^{-1}$ e temperatura de $80^{\circ}C$.



Conclusões

A goma Xantana foi o polímero apresentou maior viscosidade em água salina de injeção (177,2 cP) na taxa de cisalhamento estudada ($7,36s^{-1}$), que simula o escoamento no interior do reservatório.

Os polímeros que apresentam carga, a Goma Xantana e a poliacrilamida (HPAM) sofreram influência da salinidade e do pH do meio. Pois, essas mudanças alteram a concentração de íons na solução,

provocando diferentes interações com as cargas presentes na cadeia nestas moléculas. Esse comportamento não foi observado no biopolímero não iônico, que foi a galactomanana presente no extrato obtido a partir das sementes de *Cassia Grandis*.

A goma Xantana foi a macromolécula que mais sofreu degradação por cisalhamento, apresentando uma redução superior a 80% na viscosidade da solução polimérica em água de injeção quando submetida a uma taxa de cisalhamento de 30000 rpm por 20 minutos. Também foi o biopolímero que na temperatura de 80°C degradou antes do terceiro dia de análise.

Foi possível concluir com o teste de degradação nas três temperaturas (25°C, 60°C e 80°C) que quanto maior a temperatura, maior é a redução de viscosidade dos sistemas, assim como com o tempo. Porém, em alguns testes essa mudança de viscosidade com o tempo pode ser desconsiderada devido à proximidade dos valores encontrados

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro recebido pelas fundações CAPES, ANP e Shell.

Referências Bibliográficas

- (1) A. Bengar, et al., Optimized polymer flooding projects via combination of experimental design and reservoir simulation, *Petroleum* 3 (4) (2017) 461–469
- (2) P. Raffa, et al., Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review, *J. Petroleum Science and Engineering* 78 (2) (2011) 431–437
- (3) J.J. Sheng, et al., Status of Polymer-Flooding Technology (2015)
- (4) W. E. Al-shalabi, Numerical Modeling of Biopolymer Flooding in High-Temperature High-Salinity Carbonate Cores (2018)
- (5) I.A. Bourbon, et al., Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: comparison with guar gum and locust bean gum, *Food Hydrocolloids* 24 (2-3) (2010) 184-192
- (6) M. Srivastava, et al., Seed galactomannans: An overview, *Chemistry and Biodiversity*. 2(3) (2005) 295–317
- (7) S. Luporini, et al., Caracterização Reológica da Goma Xantana: Influência de íons metálicos univalente e trivalente e temperatura em experimentos dinâmicos, *Polímeros* 21(3)(2011)188-194
- (8) D.D.J. Assis, Influência da aeração e agitação nas propriedades de gomas Xantana produzidas por *Xanthomonas campestris mangiferaeindicae* 2103 com glicerina residual do biodiesel: otimização e cinética do bioprocesso, UFB, Programa de pós-graduação em engenharia química (2013) 1–171
- (9) J.J. Sheng, Status of Polymer-Flooding Technology, *J. Canadian Petroleum Technology*. (2015)
- (10) L.F. Lopes, et al., Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR Applications, *International J. Engineering and Technology*. 14 (03) (2014) 35–41
- (11) E. Vega, et al., Influence of the Ionic Strength in the Intrinsic Viscosity of Xanthan Gum. An Experimental Review, *J. Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*. 3 (1) (2015) 12–18
- (12) J. Higiro, et al., Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution: Effect of salt, *Food Research International*. 40 (4) (2007) 435–447
- (13) Y.H. Jang, et al., Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution, *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 21(2015)741–745
- (14) E.C. Brunchi, et al., Some properties of xanthan gum in aqueous solutions: effect of temperature and pH, *J. of Polymer Research*. 23 (7) (2016)
- (15) X. Gu, et al., Effect of pH on Gelling Performance and stability of HPAM/Cr³⁺ Weak Gel, *IFEESM*. (2015) 401–404
- (16) S. Choi, pH Sensitive polymers for novel conformance control and polymer flooding applications (2008) 272
- (17) C.J. Jung, et al., Rheology and polymer flooding characteristics of partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced heavy oil recovery. *J. Applied Polymer Science*. 127 (6) (2013) 4833–4839
- (18) J. Cao, et al., Effect of pH on gelation behavior of hydrolyzed polyacrylamide and o-carboxymethyl chitosan mixed system, *J. Macromolecular Science*. 47 (6) (2010) 595–601