

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

REOLOGIA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS COM POTENCIAL DE USO EM CAMPOS MADUROS DA BACIA DO RECÔNCAVO BAIANO

Teixeira, R. A.¹, Rocha, P. S. M. V²

¹ Laboratório de Petróleo e Gás Natural (LAPEG) – Centro de Estudos em Petróleo e Gás Natural (CEPGN) – Universidade Salvador (UNIFACS), Av. Cardeal da Silva, 132, Federação, Salvador-BA, CEP 40220-141, romulo.teixeira@unifacs.br

² psrocha@petrobras.com.br

Resumo – Polímeros solúveis em água são empregados em recuperação avançada de petróleo como agentes viscosificantes de soluções aquosas em projetos de recuperação avançada de petróleo. O objetivo é a redução da mobilidade do fluido deslocante do óleo no reservatório. A correta aplicação da injeção de polímeros pode aumentar as atuais reservas do Recôncavo Baiano em até 50%.

Ao longo das últimas décadas, a indústria do petróleo vem empregando dois tipos de polímeros: polímeros sintéticos, principalmente a HPAM (poliacrilamida parcialmente hidrolisada) e biopolímeros, como a goma xantana. Estes polímeros têm normalmente suas propriedades reológicas comprometidas por condições encontradas em jazidas de petróleo tais como: altas temperaturas, salinidades e dureza das águas residentes, bactérias, etc. Desta forma, o conhecimento da reologia de cada polímero, particularizada para as condições do reservatório onde ele será empregado, é fundamental na escolha e dimensionamento dos projetos de recuperação avançada.

Este artigo descreve a reologia de quatro soluções poliméricas simples e de algumas misturas destas para as condições que englobam a maioria dos campos da Bacia do Recôncavo: a HPAM, a goma xantana, o HPG – hidroxipropilguar e um amido modificado. As principais variáveis utilizadas nos estudos foram: viscosidade, concentração de polímero, salinidade das soluções, temperatura e tempo de envelhecimento.

Palavras-Chave: recuperação avançada; biopolímeros; reologia; campos maduros

Abstract – Water-soluble polymers are employed in Enhanced Oil Recovery (EOR) as viscosifying agents of aqueous solutions employed on oil recovery projects. The objective is to reduce the fluid displacement mobility. The correct application of polymer flood process can increase the actual Recôncavo Baiano oil reserves in about 50%. Since the last decades, petroleum industry has employed two types of polymers on the EOR projects: synthetics, mainly HPAM (partially hydrolised polyacrylamide), and biopolymers like xanthan gum. These polymers have their rheological properties compromised by the conditions found in oil deposits like, high temperatures, high salinities, hardness of interstitial resident water, bacteria, etc. Therefore, the knowledge of the rheology of the polymers, related for the reservoir conditions, is essential for the choice and dimensioning of the types, volumes and concentration of the polymers used in EOR projects.

This paper describes rheology of four simple polymer solutions, and some blends of these solutions, adequated for the conditions that comprises the majority of the Recôncavo basin oil fields: HPAM, xanthan gum, HPG – hydroxypropil-guar, and modified starch, been these last two regional native alternatives. Main variables used in the studies were: viscosity, polymer concentration, solution salinity, temperature and aging test time.

Keywords: enhanced recovery, biopolymers, rheology, mature oil fields

1. Introdução

Para manter a capacidade de produção de petróleo em uma bacia sedimentar madura como a do Recôncavo Baiano é necessário utilizar técnicas avançadas de recuperação de óleo. Entre as técnicas especiais mais promissoras destaca-se a aplicação de polímeros. A correta aplicação dos polímeros pode aumentar as atuais reservas da bacia do Recôncavo em até cerca de 50%. Adicionalmente, com a injeção de polímeros, ocorre a redução da produção de água, tendo como consequência a redução de custos de separação e descarte de água produzindo efeitos econômicos positivos. Números da literatura indicam que a injeção de polímeros em reservatórios com características propícias traz um incremento médio de reservas entre 5 e 13% do volume original de óleo in-situ.

Polímeros, por possuírem peso molecular elevado, estão sendo utilizados na indústria do petróleo como agentes viscosificantes em projetos de injeção de água. O maior incentivo para a aplicação deste método é o aumento da recuperação de óleo em reservatórios com alta razão de mobilidade água-óleo.

Neste artigo vamos apresentar resultados de reologia das soluções aquosas dos polímeros: poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), goma xantana (GX), amido de mandioca modificado (AMM) e hidroxipropilgumar (HPG), e de soluções compostas de misturas destes polímeros. A idéia principal de avaliar biopolímeros e suas misturas, e misturas de biopolímeros com a HPAM (polímero sintético) é que a HPAM possui duas grandes desvantagens em relação aos biopolímeros: hipersensibilidade à salinidade e o fato de não ser biodegradável, o que causa efeitos ambientais consideráveis.

Estes resultados foram obtidos levando-se em conta as condições ambientes dos reservatórios de petróleo, que normalmente são agressivas à solução polimérica injetada. Os parâmetros de reservatórios contemplados neste estudo foram: temperatura, salinidade, ausência de luz e oxigênio e taxa de cisalhamento, além das variáveis das soluções como, concentração de polímero, proporção de polímeros (para o caso de misturas), tensão de cisalhamento e viscosidade da solução polimérica.

Dentro deste panorama apresentado, este trabalho tem os seguintes objetivos: a) proposição de misturas poliméricas a fim de se observar possível sinergia entre os polímeros. b) determinação da viscosidade das soluções destes polímeros, bem como de misturas binárias considerando propriedades de reservatório. c) realização de testes de estabilidade térmica em condições de reservatório.

2. Caracterização dos Polímeros

2.1. A goma xantana

As soluções de goma xantana são altamente pseudoplásticas; isto significa que, quando a tensão de cisalhamento é aumentada, a viscosidade é progressivamente reduzida. Cessada a tensão, a viscosidade inicial é recuperada quase que instantaneamente. Este comportamento resulta da habilidade das moléculas de xantana, em solução, formar agregados através de pontes de hidrogênio e do emaranhamento entre as próprias moléculas. Esta rede altamente emaranhada faz com que as moléculas rígidas produzam alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, e em termos práticos, colabora para as excelentes propriedades das soluções de goma xantana. Segundo Oviatt (1993), esses agregados são progressivamente desfeitos sob a influência da aplicação de tensão, gerando dessa forma as características pseudoplásticas do fluxo das soluções de goma xantana.

2.2. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada

A molécula da HPAM apresenta uma estrutura de cadeia flexível, conhecida frequentemente por espiral randômica. Não existe essencialmente uma estrutura secundária na poliacrilamida que permita certo grau de rigidez, da maneira que a estrutura helicoidal age na xantana. Como a xantana, a poliacrilamida é um polieletrólito, e como tal irá interagir fortemente com os íons em solução. Entretanto, como a cadeia da poliacrilamida é flexível, ela responderá com maior intensidade à força iônica do solvente aquoso. Suas propriedades em solução são muito mais sensíveis à salinidade e dureza do que as propriedades da solução de goma xantana.

2.3. O hidroxipropilgumar

O HPG é obtido da propoxilação da goma guar, um polissacarídeo que apresenta um peso molecular de cerca de 220.000g/gmol. Este produto apresenta uma estabilidade térmica maior do que a goma guar pura, gerando soluções mais viscosas, tendo um peso molecular estimado em 2 milhões g/gmol. Conforme o estudo de Ribeiro (1984), tanto a goma guar quanto o HPG não são iônicos, e portanto suas soluções são resistentes aos sais. Entretanto, cátions polivalentes como cálcio, alumínio e cromo, insolubilizam a goma, sob determinados valores de pH, mas este problema de estabilidade química pode ser facilmente contornado com aditivos do tipo ácido cítrico, tartárico e ortofosfórico.

2.4. O amido modificado

O amido de mandioca apresenta diversas aplicações em alimentos, e apesar de ainda não ter seu uso estudado em engenharia de petróleo, foi uma alternativa escolhida por ser uma solução regional, ou seja, apresenta grande disponibilidade no estado da Bahia. Existe uma expectativa, assim como para a goma guar, que o amido de mandioca apresente boa interação com a goma xantana ou com a HPAM.

3. Metodologia

Inicialmente, foi pesquisado na literatura dados físico-químicos e características de vários biopolímeros com uso potencial de uso em recuperação de petróleo, a fim de substituir o polímero sintético HPAM bastante usado atualmente no Recôncavo Baiano.

Após este levantamento, foram selecionados para um estudo mais detalhado e apresentação neste trabalho, os seguintes polímeros: HPAM, goma xantana, HPG e amido modificado.

Uma abordagem inédita proposta, que foi concebida de forma empírica, é o estudo de soluções compostas desses polímeros, a fim de se observar possível sinergia entre eles. A idéia desta sinergia, em última instância é que venha representar menor custo no uso de polímeros para a recuperação avançada de petróleo.

Os ensaios de reologia das soluções poliméricas foram divididos em três partes: os ensaios com soluções simples, com soluções compostas e os ensaios de estabilidade térmica.

As soluções simples e compostas das amostras de polímeros foram preparadas usando água destilada e deionizada tendo como base a norma “API Recommended Practice 63”, sendo que a salinidade da solução foi dada exclusivamente pela adição de cloreto de sódio.

Os ensaios reológicos consistiram na preparação e análise das propriedades reológicas de soluções poliméricas (simples e compostas) que foram realizados em um reômetro *Brookfield* modelo LV DV-III+ com os acessórios ULA – *Ultra Low Adapter* e SSA – *Small Sample Adapter*, acoplado a um banho termostático *Brookfield* modelo TC-501, e utilizando o *software Rheocalc 32*. As variáveis físico-químicas contempladas nesse estudo foram: taxa de cisalhamento (2, 3, 4, 5, 6, 7.5, 10, 15, 30, 50, 100, 150s⁻¹), salinidade (0, 500, 1.100, 33.000, 66.000, 110.000ppm), temperatura (25, 50, 65, 80°C) e concentração (0, 300, 450, 600, 900, 1.200ppm).

Os testes de estabilidade térmica consistiram na preparação de amostras, que passaram períodos de 5, 30, 60 e 90 dias dentro de tubos hermeticamente fechados colocados em estufas a 25, 50, 65 e 80°C para simular as condições de reservatório (ausência de luz e oxigênio, temperatura, salinidade); no final do período, as amostras foram retiradas e suas propriedades reológicas medidas para observar ou não sua manutenção.

4. Resultados e Discussões

Observa-se na Figura 1 que a viscosidade aumenta com a concentração de polímero. Nas condições de salinidade zero (solução em água destilada e deionizada) e na temperatura de 25°C, condições dos experimentos dessa Figura, a HPAM apresenta os melhores valores de viscosidade, sendo, então a melhor alternativa nas condições de “água doce”.

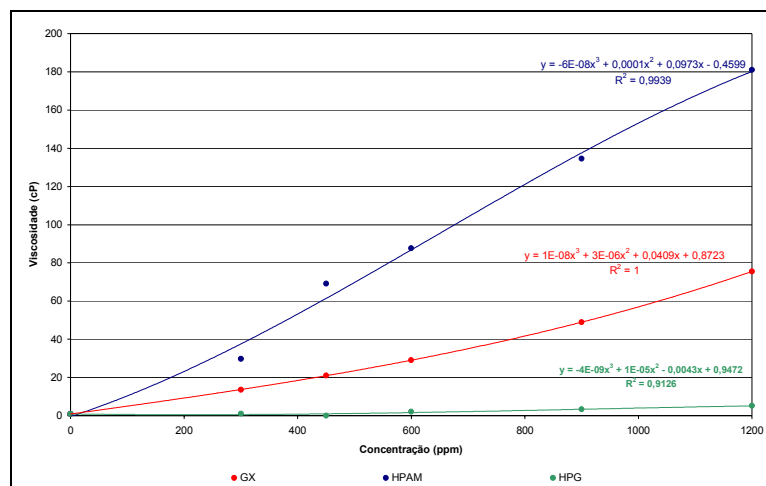


Figura 1. Comportamento viscosidade versus concentração para os polímeros HPAM, Goma Xantana e HPG, nas condições de salinidade zero e temperatura 25°C, taxa de cisalhamento 7,5s⁻¹.

Para cada curva na Figura 2, pode-se generalizar que a xantana não tem sua viscosidade diminuída pelo aumento de salinidade, e, pelo contrário, sua viscosidade chega até a aumentar, a partir de 33.000ppm de cloreto de sódio. Esse aumento de viscosidade da xantana para altas salinidades foi também observado por Smith e Pace (1982), Milas et al. (1985) e Kang e Petit (1993). Entretanto, a viscosidade das soluções de goma xantana diminui consideravelmente com o aumento da temperatura.

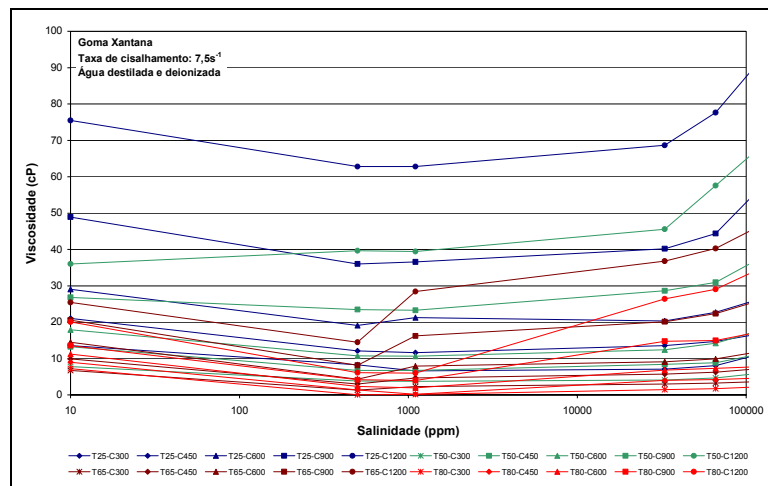


Figura 2. Comportamento de viscosidade versus salinidade da goma xantana. Legenda: exemplo: “25-450” significa 25°C e 450ppm de goma xantana.

A mesma análise realizada para o polímero sintético HPAM é apresentada na Figura 3, onde se observa que a salinidade afeta drasticamente a viscosidade deste polímero, caindo, por exemplo, de um valor de 120cP na ausência de sal para valores abaixo de 10cP em salinidades acima de 30.000ppm. Entretanto, a HPAM não apresenta uma queda nos valores de viscosidade tão acentuada com a temperatura, quanto a que ocorre com a goma xantana.

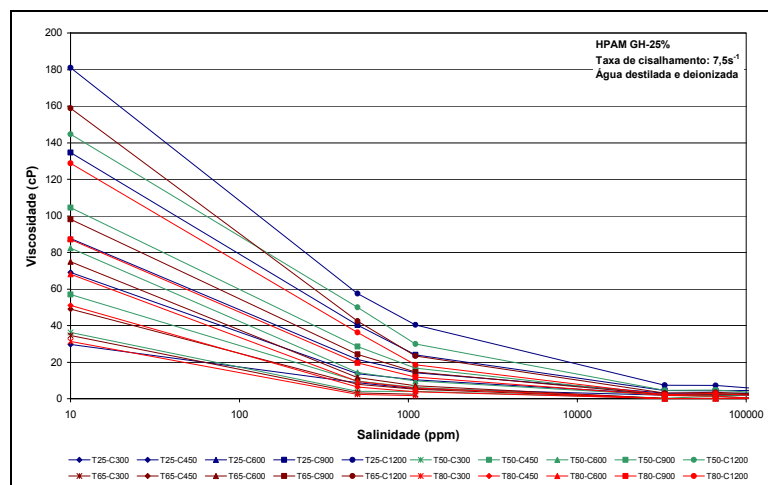


Figura 3. Comportamento de viscosidade versus salinidade da HPAM. Legenda: exemplo: “25-450” significa 25°C e 450ppm de HPAM.

Na Figura 4 observa-se que os valores de viscosidade apresentados pelas soluções aquosas de HPG são muito baixos, se comparados com as viscosidades apresentadas tanto pelas soluções de goma xantana quanto pelas soluções de HPAM. De uma maneira geral, observa-se que a solução de HPG não apresenta diminuição de viscosidade de solução com o aumento de concentração salina. Com a elevação da temperatura, ocorre uma diminuição da viscosidade.

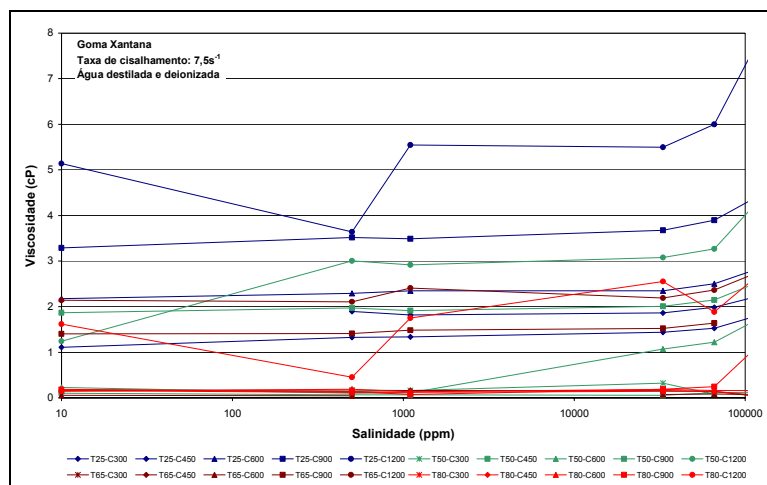


Figura 4. Comportamento de viscosidade versus salinidade da goma HPG. Legenda: exemplo: “25-450” significa 25°C e 450ppm de goma HPG.

A Tabela 1 apresenta tabulados os valores básicos de viscosidade para os quatro polímeros avaliados neste trabalho e das misturas entre eles. Mantendo uma concentração fixa de 1.200ppm de polímero, foram escolhidos os seguintes valores: para a salinidade, zero e 110.000ppm de NaCl; para a temperatura, 25°C, 65°C e 80°C, e somente a proporção de 50%-50% entre os polímeros em uma mistura. Para efeitos comparativos, foram também inseridos os valores de viscosidade apresentados pelas soluções de goma xantana e de HPAM em uma concentração de 600 ppm.

Entre os polímeros puros, a goma xantana é o que apresenta melhores resultados de viscosidade frente à salinidade, mesmo em elevadas temperaturas. Entretanto, como seu preço é elevado, torna-se interessante avaliar suas misturas com outros polímeros: a) sua mistura com a HPAM, a 65°C, em 110.000ppm de NaCl, apresenta a viscosidade de 17,8cP, frente a 11,64cP da xantana a 600ppm, o que mostra uma sinergia entre a goma xantana e a HPAM, nessas condições de salinidade e temperatura bastante agressivas; b) a mistura xantana-HPG, nessas mesmas condições, apresentou um valor de viscosidade bastante razoável (15,65cP), frente aos baixíssimos valores apresentados pela HPG quando sozinha em solução.

Este último resultado revela uma incrível sinergia entre a goma xantana e a HPAM, já verificada na literatura, porém em concentrações elevadas para aplicações na indústria de alimentos (Kovacs, 1973; Dea et al., 1986; Kang e Pettit, 1993; Maier et al., 1993; Casas e García-Ochoa, 1999).

O amido modificado mostrou baixo desempenho em solução simples ou mesmo em mistura com outros polímeros em solução.

Tabela 1. Valores de viscosidade de soluções de polímeros puros (HPAM, GX, HPG e AMM) e de misturas entre eles.

SOLUÇÃO	Viscosidade C = 1200ppm Tx. Cisalhamento = 7,5s ⁻¹					
	T25 S0	T25 S110K	T65 S0	T65 S110K	T80 S0	T80 S110K
HPAM	181,1	5,69	158,9	2,68	128,8	1,75
GX	75,49	89,74	25,43	45,58	20,05	33,85
HPG	5,14	7,59	2,14	2,41	2,58	1,62
AMM	0,11	0,66	0,06	-	-	-
HPAM-GX_50	133,6	36,49	81,29	17,80	41,96	12,81
GX-HPG_50	35,61	34,73	13,01	15,65	10,17	10,47
GX-AMM_50	19,96	26,51	9,27	11,44	8,63	8,20
HPAM-HPG_50	110,33	4,71	72,85	2,20	11,64	1,78
HPAM-AMM_50	75,49	3,54	22,69	1,32	20,25	0,99
GX-600ppm	29,05	25,82	14,48	11,64	11,25	7,74
HPAM-600ppm	87,62	3,14	74,96	0,41	68,18	0,19

É importante enfatizar que, na Tabela 1, as misturas foram realizadas tomando como polímeros base a HPAM e a goma xantana. As faixas azuis, tanto a horizontal, quanto a vertical, denotam os valores mais importantes da análise de viscosidade. Os valores em vermelho foram obtidos por extrapolação, visto que estão abaixo da sensibilidade do aparelho para esta taxa de cisalhamento, e os valores marcados como (-) não foram calculados nem mesmo por extrapolação.

A Figura 5 a seguir mostra a variação de viscosidade das soluções dos polímeros com o tempo e temperatura. Percebe-se que em alta salinidade (110.000ppm de NaCl) e média temperatura (50°C), uma redução drástica da viscosidade da HPAM, e uma redução progressiva, mas atenuada de viscosidade da goma xantana. A mistura HPAM-GX apresentou comportamento similar ao da xantana, mas com valores menores, o que indica uma prevalência das propriedades superiores da xantana em sua mistura com a HPAM.

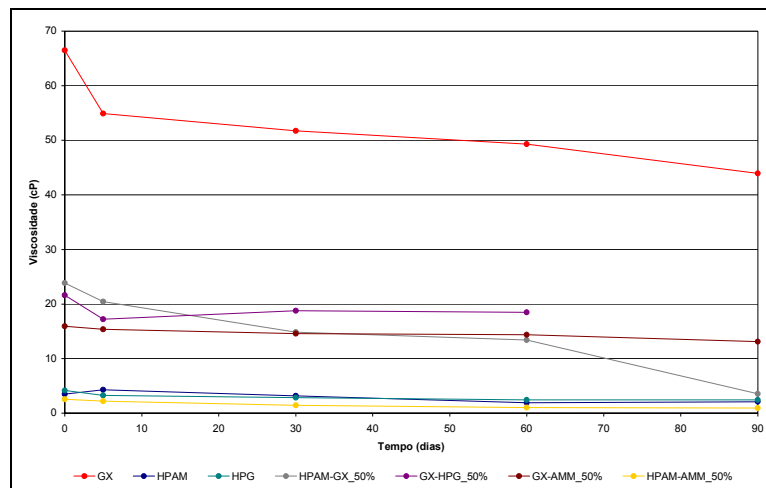


Figura 5. Avaliação da estabilidade térmica de vários polímeros e de suas misturas, em até 90 dias, nas condições de salinidade de 110.000ppm e temperatura ambiente de 50°C, taxa de cisalhamento 7,5s⁻¹.

5. Considerações Finais

Na busca de um polímero que, agregado à goma xantana, produza uma solução de alta viscosidade, mesmo em temperaturas e salinidades relativamente elevadas, observa-se que o HPG e a HPAM revelam-se como boas alternativas. Além disso, observa-se também com o HPG e a HPAM, uma diminuição do custo da solução polimérica empregada em recuperação avançada de petróleo. Nesse sentido, a goma xantana apresenta por ora preços proibitivos para esse mercado, apesar de ser o melhor polímero nessa aplicação.

Em relação ao fator salinidade, observamos que o HPG e a goma xantana não sofrem diminuição de viscosidade, ocorrendo, entretanto o contrário com a HPAM. Com a elevação da temperatura, a xantana apresenta uma perda de viscosidade maior do que a HPAM, o mesmo acontecendo com o HPG.

De todos os polímeros, o amido modificado foi o que apresentou os valores mais baixos de viscosidade, de maneira que ele nem apareceu nos gráficos deste trabalho. Pode-se observar esse baixo rendimento através da Figura 5. Além do mais, ao ser misturado com a goma xantana, ele chegou a prejudicar o desempenho desta.

Atualmente, a goma xantana e a HPAM são matérias primas importadas, tendo, portanto seus valores oscilando com o câmbio. O HPG e o amido de mandioca são produtos nacionais, e de produção viável na região do Nordeste brasileiro. Destas quatro alternativas, somente a goma xantana possui um valor comercial bastante elevado. Em termos de propriedades, a goma xantana mantém excelentes valores de viscosidade, apresentando boa resistência à salinidade e à degradação térmica, mesmo com baixas concentrações de polímero. A HPAM apresenta os melhores valores de viscosidade em água doce, tendo, entretanto diminuída drasticamente essa propriedade com a presença de sal na solução.

6. Referências

- API 63 – Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations, API Recommended Practice 63 (RP 63), American Petroleum Institute, Washington, DC.
- Casas, J.A.; García-Ochoa, F.; Viscosity of solutions of xanthan/locust bean gum mixtures. *J. Sci Food Agric* ; 79: 25-31,1999.
- Dea, I.C.M.; CLARK, A.H.;MC Cleary, B.V.; Effect of galactose substitution patterns on the between xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agric Biol Chem* ; 12:2995-3000, 1986.
- Kang K.S.; Pettit D.J.; Xanthan, gellan, wellan, and rhaman. In: Whistler R. L.; BeMiller J.N., editors. *Industrial Gums*. New York: Academic Press, pp. 341-98, 1993.
- Kovacs, P.; Useful incompatibility of xanthan gum with galactomannans. *Food Technol.* ; 27: 26-30, 1973.
- Maier, M. Anderson, M. Karl, C.; Marguson, K. Guar, locust bean, tara, and fenugreek gums. In: Whistler R.L., BeMiller, J.N., editors, *Industrial Gums*. New York: Academic Press, 1993. pp.205-13.
- Milas, M.; Rinaldo M., Tinland B.; The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions; *Polymer Bulletin* 1985; 14:157-64.
- Oviatt, H.W.; Brant, D.A. Thermal treatment of semi-dilute xanthan solutions yield weak gels with properties resembling hyaluronic acid; *Int. J. of Biol. Macromol.*,1993, 15, 3-10.
- Ribeiro, A. M.; Khalil, C.N.; Lobato, C.S.D.D.; de Menezes, S.M.C.; Vilar, W.D.; Desenvolvimento de Fluidos de Fraturamento, *Boletim Técnico Petrobrás*, Rio de Janeiro, 27 (2), p. 109-115, abr/jun, 1984.
- Smith J.H.; Pace J.W.; Recovery of Microbial Polysaccharides; *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 1982; 32:119-29.