



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

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE POLÍMEROS EM SOLUÇÃO E EM EMULSÃO PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Adriano César de M. Valentim¹, Emanuel Fausto das Chagas², Rosangela Balaban Garcia³

^{1, 2, 3} Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Pesquisa em Petróleo –
Departamento de Química – CP 1662 – CEP: 59078-970, adrianocmv@yahoo.com.br,
manufausto@yahoo.com.br, balaban@digicom.br

Resumo – A injeção de soluções poliméricas em reservatórios petrolíferos é um método suplementar de recuperação de petróleo, que visa aumentar a eficiência volumétrica de varrido do óleo com a diminuição da mobilidade da água de injeção. Ao ocorrer o contato entre dois fluidos imiscíveis estabelece-se uma interface submetida a tensões interfaciais, e estas tensões também influenciam nas relações rocha - fluido, dependendo da natureza de ambos. A injeção combinada de um tensoativo e um polímero pode promover melhoria na injetividade e na eficiência global de recuperação. O objetivo deste trabalho é estudar as interações entre poliacrilamidas com diferentes graus de hidrólise e o dodecil sulfato de sódio (SDS), um tensoativo aniônico. Soluções e emulsões a base de poliacrilamidas com grau de hidrólise 0, 24 e 32% e SDS, em água destilada e NaCl 700ppm, foram analisadas quanto ao comportamento reológico através de um Reômetro Haake RS-150, à temperatura de 55°C. Os resultados obtidos mostraram uma redução de viscosidade para as soluções poliméricas tanto em presença de sal quanto tensoativo. A viscosidade das emulsões variou de acordo com a razão óleo/solução polimérica.

Palavras-Chave: poliacrilamida; dodecil sulfato de sódio; emulsão; reologia; recuperação aumentada de petróleo.

Abstract – The injection of polymeric solutions in petroleum reservoirs is a supplemental method of petroleum recovery, that seeks to increase the volumetric efficiency of swept of the oil with the decrease of the mobility of the injection water. In the contact between two non miscible fluids, interfacial tensions are established, that can influence the relations between the rock and the fluids, depending on the nature of both. Therefore, the combined injection of a surfactant and a polymer can promote improvements in the injectivity and in the global recovery efficiency. The purpose of this work is to study the interactions between PAAm, with different hydrolysis degree, and SDS, an anionic surfactant. Solutions and emulsions of polyacrylamides base with hydrolyses degree 0, 24 and 32% and SDS, in distilled water and 700ppm NaCl solution, they were analyzed as for the rheological behavior using a RS150 Haake RheoStress rheometer, at 55°. A viscosity reduction was observed at polymeric solutions as much in presence of salt, as in presence of the surfactant. The viscosity of emulsions varied of accord with the reason oil/ polymeric solution.

Keywords: polyacrylamide; sodium doceeryl sulphate; emulsion; rheology; enhanced oil recovery.

1. Introdução

Dentre as várias dificuldades que afetam a produção do petróleo a partir dos reservatórios, uma em especial tem a ver com a imiscibilidade e a diferença de viscosidade entre os fluidos presentes na jazida. Quando a água e o óleo escoam ao mesmo tempo através de um meio poroso, a água tende a se deslocar a uma velocidade maior que o óleo, no seu curso em direção aos poços produtores. Com isso, ocorrerá a chegada prematura e crescente da água nestes poços, afetando a recuperação final do petróleo (SORBIE, 1991; TAYLOR, 1998).

Para reservatórios em que o petróleo não é do tipo “pesado” e possui mobilidade, a recuperação do óleo por injeção de água contendo polímeros hidrossolúveis de elevada massa molar tem sido considerada um dos métodos suplementares mais promissores. Mesmo em pequenas concentrações, os polímeros fazem com que a viscosidade da água (fluido deslocante) seja aumentada e aproxime-se da viscosidade do óleo (fluido deslocado). Dessa forma, a solução polimérica injetada no reservatório promove um deslocamento uniforme (do tipo pistão), em relação à fase óleo. O resultado é uma varredura mais eficiente do óleo presente no reservatório e um retardamento da invasão de água nos poços produtores, maximizando a eficiência de recuperação (SORBIE, 1991; TAYLOR, 1998).

As poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas constituem a classe de polímeros sintéticos que tem sido extensivamente utilizada na recuperação do petróleo, por diversas razões, dentre as quais podemos citar: seu baixo custo, as suas propriedades físicas e químicas e sua baixa toxicidade relativa. Entretanto, em alguns casos, se faz necessária a adição de outros compostos. Ao ocorrer o contato entre dois fluidos imiscíveis, estabelece-se uma interface submetida a tensões interfaciais, e estas tensões de natureza físico-química também influenciam nas relações entre a rocha e os fluidos, dependendo da natureza de ambos. Assim, devido às forças capilares geradas, grandes quantidades de petróleo são deixadas no reservatório. As forças capilares resistem às forças viscosas externamente aplicadas, fazendo com que a água injetada não consiga deslocar o petróleo. O mecanismo predominante para recuperar este petróleo se constitui, então, na redução da tensão interfacial, através da adição de tensoativos adequados. Dessa forma, através da injeção combinada de um tensoativo e um polímero, poderá ocorrer a melhoria da injetividade e da eficiência global de recuperação do petróleo. Sabe-se, contudo, que a escolha desses sistemas deve ser fundamentada em um estudo completo, tanto das propriedades dos fluidos utilizados, quanto das características do reservatório selecionado.

As propriedades reológicas caracterizam as relações entre tensão e deformação a que são submetidos os materiais no estado sólido, líquido ou em solução, fornecendo informações valiosas sobre estruturas e transições estruturais de polímeros de diferentes massas molares e sistemas poliméricos de diversas composições (SCHRAMM, 1994; SORBIE, 1991).

Os polímeros resistem à deformação devido à presença de interações entre as cadeias poliméricas (intermoleculares) e a mudanças de conformação das macromoléculas. Com o aumento na taxa de tensão e deformação, a estrutura do polímero é quase que completamente destruída. Essa destruição causa uma rápida diminuição no valor da viscosidade do fluido (SORBIE, 1991).

A compreensão do comportamento reológico de soluções concentradas de tensoativos e emulsões também é um fator importante do ponto de vista da aplicação (SCHRAMM, 1994). Soluções concentradas de tensoativos (solução micelar, “colchão ou banco” de tensoativo) são empregadas como fluidos de injeção para melhorar a recuperação do petróleo. Como o “banco” de tensoativo é injetado no interior do reservatório de óleo, ocorre a mistura do tensoativo com o óleo do reservatório e a água, produzindo frequentemente emulsões. A estabilidade das emulsões e, conseqüentemente, suas propriedades reológicas são influenciadas fortemente pela concentração do tensoativo.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares do efeito da adição de tensoativos aniônicos (SDS) sobre a reologia de soluções e emulsões de poliacrilamidas aniônicas e neutras, com o objetivo de reunir informações que possam auxiliar na previsão das interações fluido-rocha em processos suplementares de recuperação aumentada de petróleo.

2. Experimental

2.1. Materiais

As amostras de poliacrilamida utilizadas nesse trabalho foram gentilmente cedidas pela SNF FLOERGER (França). Os dados referentes aos graus de hidrólise, caráter iônico e massa molar viscosimétrica média das poliacrilamidas são apresentados na Tabela 1. O tensoativo utilizado foi o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), fornecido pela Cromato Produtos Químicos LTDA. O cloreto de sódio utilizado (NaCl P.A.), foi fornecido pela VETEC. As emulsões foram preparadas utilizando óleo vegetal (de soja).

Tabela 1. Grau de hidrólise, caráter iônico e massa molar viscosimétrica média das poliacrilamidas estudadas.

Amostra	Grau de Hidrólise	Caráter	M _v
934PG2	32	Aniônico	8,4x10 ⁶
2435-S	24	Aniônico	7,3x10 ⁶
920VHM	0	Neutro	5,0x10 ⁶

2.2 Obtenção das Soluções e Emulsões

Soluções aquosas dos polímeros com e sem tensoativo foram preparadas em água destilada e em solução NaCl 700ppm. Foram preparados oito tipos de emulsão para as poliacrilamidas, nas razões volumétricas solução polimérica/óleo 50:50 a 85:15, que foram enumeradas de 1 a 8 (Tabela 2). Todas as emulsões seguiram o seguinte procedimento: primeiramente, as soluções de polímero foram colocadas em contato com a fase óleo durante 30 minutos, sob agitação de 800 rpm, em agitador mecânico, e logo após, mantidas em repouso por mais 30 minutos. Em seguida, foi adicionado o tensoativo SDS, na concentração de 5000 ppm, e o sistema foi mantido sob agitação por um período de 1 hora. As emulsões foram submetidas a aquecimento durante 16 horas, à 55°C, em um forno FANN Roller Oven Modelo - 704 ES, com rolagem. Após esse período, as amostras foram submetidas a estudo reológico.

Tabela 2: Razão volumétrica solução polimérica/ óleo das emulsões

Emulsão	1	2	3	4	5	6	7	8
(% Volume) Solução polimérica	50	55	60	65	70	75	80	85
(% Volume) Óleo	50	45	40	35	30	25	20	15

2.3. Caracterização Reológica

O comportamento reológico das soluções e emulsões de polímeros em água destilada e NaCl 700 ppm foi avaliado através de um reômetro RheoStress RS150 da HAAKE, acoplado a um banho termostático DC 50 da HAAKE.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1a mostra a influência do sal (NaCl 700ppm) sobre a viscosidade das soluções dos polímeros estudados. Poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas, aniônicas, apresentam viscosidades que dependem fortemente da salinidade da solução. Esta característica exerce forte influência no seu comportamento reológico. Alta viscosidade é observada em soluções que possuem baixa concentração de sal. Em soluções de alta salinidade, sua viscosidade diminui significativamente. A adição de sal em solução aquosa aumenta a concentração de íons. Dessa forma, diminui a repulsão eletrostática entre as macromoléculas, resultando em uma queda na viscosidade, devido à redução do volume hidrodinâmico do polímero. Para poliacrilamidas não iônicas, a viscosidade das soluções quase independe da salinidade do meio (CANDAU, 2004).

Observa-se, também, que quanto maior o grau de hidrólise dos polímeros, maior a queda de viscosidade em soluções salinas, devido ao fato de ocorrer um maior efeito de blindagem das cargas.

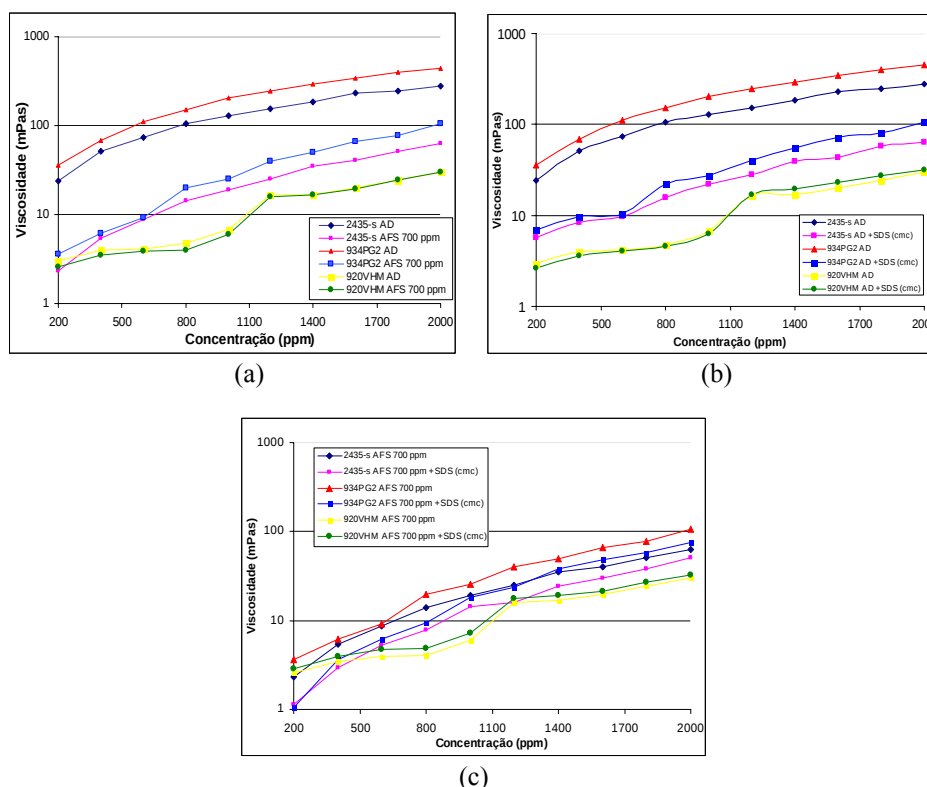


Figura 1. Variação da viscosidade com o aumento da concentração das poliacrilamidas: (a) em água destilada e NaCl 700ppm, (b) em água destilada e SDS 2800ppm* e (c) em NaCl 700ppm e NaCl 700ppm contendo SDS 2600ppm**, à 55°C. (* e ** - c.m.c. do SDS em água destilada e em solução NaCl 700ppm, respectivamente)

As Figuras 1b e 1c mostram o efeito do tensoativo sobre a viscosidade das soluções poliméricas em água destilada e em presença de sal. Foi observado que, para os polímeros aniônicos, a presença do tensoativo no meio aquoso promoveu uma diminuição da viscosidade. Já para o polímero não iônico, foi observado um pequeno aumento da viscosidade.

É possível que as interações entre os polímeros iônicos e o tensoativo tenham promovido uma diminuição da solubilidade no meio, devido às interações entre as partes hidrofílicas do polímero e as do tensoativo. No caso do polímero neutro, as interações podem ter ocorrido entre as partes hidrofóbicas, proporcionando, assim, um aumento da viscosidade devido à maior área de grupos hidrofílicos (ZHANG et al, 1993). A Figura 2 apresenta um esquema com as possíveis interações entre os polímeros e o tensoativo.

As poliacrilamidas aniônicas possuem comportamento típico de fluido não-newtoniano, ou seja, sua viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, mas a redução de viscosidade em solução também é observada devido à adição de íons e aumento da temperatura. As amostras de polímero aqui estudadas, com e sem tensoativo, apresentaram comportamento pseudoplástico.

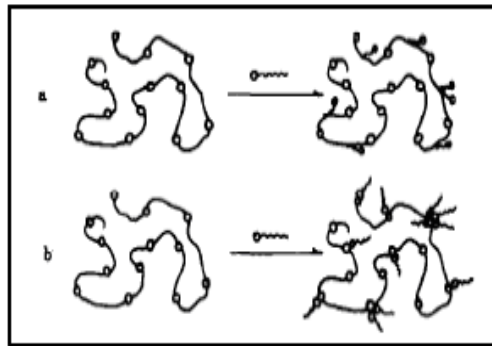


Figura 2: Representação esquemática da interação da poliacrilamida com o tensoativo em soluções aquosas: O, grupo polar hidrofílico no tensoativo ou polímero; cadeia hidrofóbica; tensoativo (ZHANG et al, 1993).

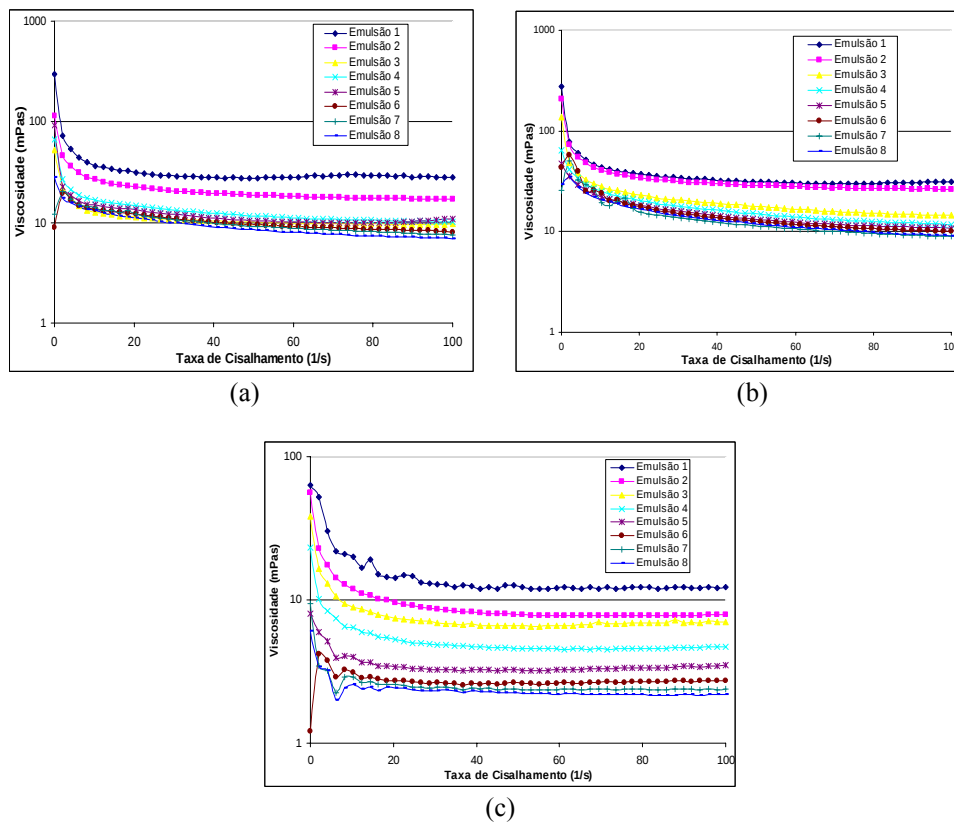


Figura 3: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para as emulsões dos polímeros: (a) 2435-s (800ppm), (b) 934 PG2 (800ppm) e (c) 920 VHM (1000ppm), em NaCl 700ppm, à 55°C.

Dentre os principais fatores que influenciam a viscosidade das emulsões destacam-se: a viscosidade da fase externa, a fração volumétrica da fase interna e a distribuição e o diâmetro médio das gotas da fase interna. A viscosidade de uma emulsão aumenta com a diminuição do diâmetro das gotas presentes na fase interna e diminui com a diminuição do componente da fase interna. A viscosidade de uma emulsão apresenta uma relação de proporcionalidade com a viscosidade da sua fase externa. Deve-se destacar que a reologia de uma emulsão está associada não só ao conteúdo de fase interna, mas, também, à distribuição e ao diâmetro médio das gotas presentes na fase interna (BECKER, 1966 e 1983).

A Figura 3 mostra a viscosidade das emulsões de polímeros. Foi observado que as emulsões dos polímeros 2435-s e 934 PG2 apresentaram maiores viscosidades, quando comparadas com as emulsões do polímero 920 VHM. Esse resultado está de acordo com a teoria de BECKER (1966 e 1983), já que os polímeros 2435-s e 934 PG2 apresentam maior grau de hidrólise, e com isso, maior viscosidade. De acordo com Becker, a viscosidade da emulsão é proporcional à fração volumétrica da fase interna da emulsão, ou seja, quanto menor for a fração da fase dispersa menor a viscosidade da emulsão. Isso foi observado para as amostras aqui estudadas, tendo o óleo como a fase dispersa do meio.

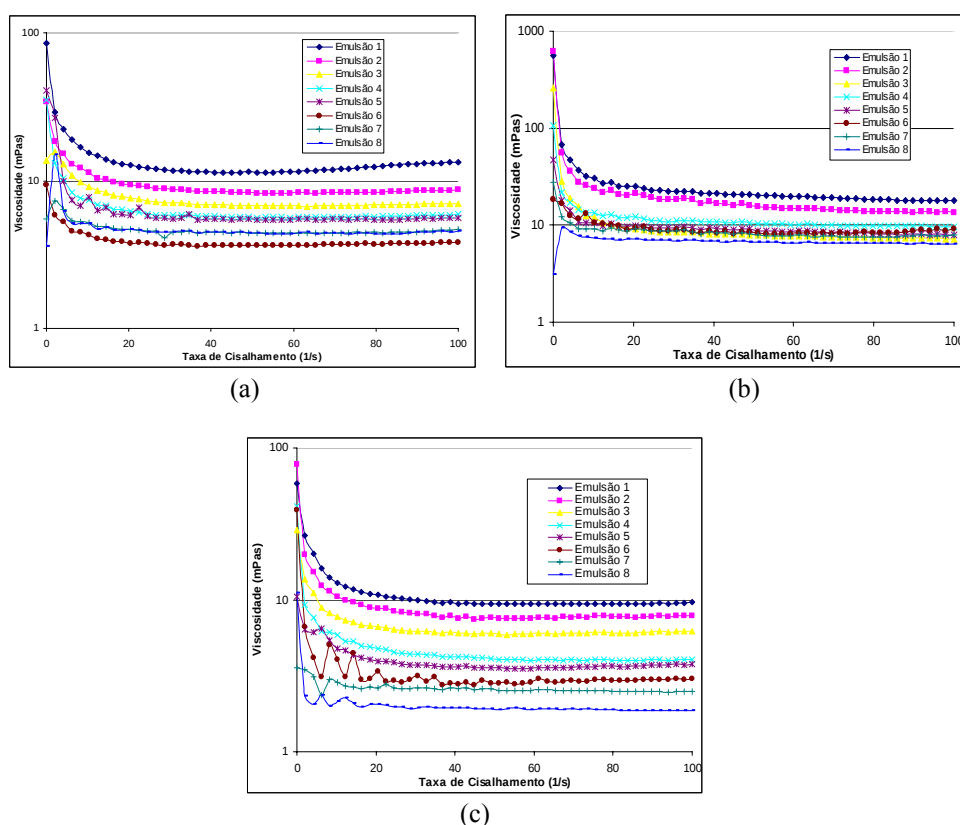


Figura 4: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para as emulsões dos polímeros após aquecimento por 16 horas à 55°C: (a) 2435-s (800ppm), (b) 934 PG2 (800ppm) e (c) 920 VHM (1000ppm), em solução NaCl 700ppm.

A perda de viscosidade das soluções de polímero e emulsões pode ocorrer devido a fatores como: adição de íons, aumento da temperatura e outras condições do meio (GHANNAM, 1998; CANDAU, 1991; BECKER, 1966 e 1983). A Figura 4 mostra o comportamento reológico das emulsões depois de submetidas ao teste de estabilidade. Notou-se que a viscosidade das emulsões diminuiu. Essa diminuição pode ser devido à degradação da cadeia do polímero ou perda de estabilidade do sistema, ocasionando diminuição da viscosidade do meio.

4. Conclusões

Sobre o efeito do sal e do tensoativo nas propriedades reológicas dos polímeros, foi observado, para as amostras de polímero aniônico, uma diminuição da viscosidade. Para a amostra de polímero não iônico, o sal presente na solução não causou nenhum efeito considerável na viscosidade, mas já na presença do tensoativo, foi observado um pequeno aumento da viscosidade, quando comparado com o meio sem tensoativo. A viscosidade das emulsões está diretamente ligada à viscosidade da fase contínua. Quanto menor a razão óleo/solução polimérica, maior a viscosidade das emulsões.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP/ MCT) pelo apoio financeiro e à UFRN pelas condições necessárias para a realização deste trabalho.

8. Referências

- ADANSON, A. J., "Physical Chemistry of Surfaces", Interscienc, 3ª ed., New York, John Wiley & Sons, **1976**.
- BECKER, P., "Emulsions: Theory and Praticce", Renhold, New York, **1966**.
- BECKER, P., " Encyclopedia of Emulsion Technology", v. 01: basic theory, v. 02: applications of emulsions, M. Dekker, New York, **1983**.
- BIGGS, S., SELB, J. and CANDAU, F., "Copolymers of acrylamide/N-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions", **1991**.
- CAPUTO, M. R., SELB, J., CANDAU, F., "Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides", 45, 31-240, **2004**.
- CHEN, L. J, et al., "Critical micelle concentration of mixex surfactant SDS/NP (EO)40 and its role in emulsion polymerization", 122, 161-168, **1997**.
- GHANNAM, M. T. e ESMAIL, M. N., "Journal of Applied Polymer Science", 69, **1998**.
- KELLEY, D., McCLEMENTS, D. J., "Influence of sodium dodecyl sulfate on the thermal stability of bovine serum albuminb stabilized oil-in-water emulsions", 17, 87-93, **2003**.
- MIYAGISHI, S., OKADA, K., ASAKAWA, T., " Salt effect on critical micelle concentrations of noionic surfactants, N-acyl-methylglucamides (MEGA-n)", 238, 91-95, **2001**.
- ROSEN, M. J., "Surfactants and Interfacial", John Wiley & Sons, New York, **1978**.
- SCHRAMM, G., A Practical Approach to Rheology and Rheometry – HAAKE, Gebhard Schramm, Germany, **1994**.
- SORBIE, K. S., "Polymer-Improved Oil Recovery", Blackie and Son Ltd, 126 – 127, **1991**.
- SUTHEIN, G. M., "Introduction of Emulsion", John Wiley & Sons, New York, **1946**.
- TADROS, Th. F., "colloids and Surfaces", Physicochemical and Engineering Aspects, 91, 39-55, **1994**.
- TAYLOR, K. C., "Petroleum Recovery INS", SPE – 29008 (100), **1998**.
- WASON, D. J. e MACKLEY, M. R., "colloids and Surfaces", Physicochemical and Engineering Aspects, 196, 121-234, **2002**.
- ZHANG, J. Y., et al., "Interactions between poly(acrylamide) and surfactants of different headgroup charge", 88, 33-39, **1994**.