

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 DA TENSÃO SUPERFICIAL E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UM COMPLEXO POLIMÉRICO PARA RESTAURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Emanuel Fausto das Chagas^{1*}, Adriano César de Medeiros Valentim², Rosangela Balaban Garcia²

^{1,2,3} Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Química, CP 1662,
59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mails: manufausto@yahoo.com.br¹, adrianocmv@yahoo.com.br², balaban@digi.com.br³

Resumo

A restauração de poços de petróleo consiste em um conjunto de técnicas utilizado para o aumento da produção, baseado na injeção de fluidos na formação visando remover danos na matriz rochosa. Essas intervenções têm o objetivo de manter ou melhorar a produtividade, corrigindo algumas restrições que causam a redução na produção. Os polímeros empregados na acidificação devem apresentar resistência à salinidade, temperatura, cisalhamento e, principalmente, ao meio ácido. Na escolha do polímero a ser empregado, é fundamental conhecer suas propriedades e associá-las às condições de uso. Neste trabalho é apresentado um estudo da utilização de um complexo polimérico ácido que possa remover os danos causados por incrustações e precipitações. A mistura é composta por um polímero natural, que possui características de um quelante, e um polímero sintético, que tem a capacidade de reduzir a tensão superficial como se fosse um tensoativo. Um dos problemas mais comuns em acidificação é o uso excessivo de aditivos, que pode onerar o processo e, também, causar danos à formação. O objetivo do trabalho se constitui em reduzir ou substituir alguns aditivos químicos do fluido por uma mistura polimérica, que mantenha a mesma eficiência dos aditivos substituídos e permita redução dos custos da operação.

Palavras-Chave: acidificação de poços de petróleo; quitosana e poliacrilamida hidrofobicamente modificada.

Abstract

The restoration of oil wells is the group of techniques used for increase the production, based on the injection of fluids in the formation to remove of the matrix rocky. Those interventions have the objective of to maintain or to improve the productivity, correcting restrictions that to reduce the production. The polymers employees in the acidification should present resistance the salinity, temperature, shear and mainly, the acid middle. In the choice of the polymer to be used, it is fundamental to know their properties and to associate to use conditions. In this work we will go to present a study to use a compound acid polymeric to remove the damages. The mixture is composed by natural polymer, which possesses characteristics quelant, synthetic polymer, which has capacity to reduce the superficial tension as if it went a surfactant. The most common problems in acidification the excessive of addictive, that can burden the process and to cause damages to the formation. The objective of the work is constituted in to reduce or to substitute some addictive chemists of the fluid for a mixture polymeric, which maintains the same efficiency of the addictive substituted and allow reduction of the costs of the operation.

Keywords: acidizing of oil well, chitosan and hydrophobically modified polyacrylamide.

1. Introdução

A busca constante de novas fontes de energia tem sido uma das grandes preocupações da humanidade nos tempos atuais. Neste cenário, a exploração de jazidas petrolíferas tem um papel de fundamental importância na matriz energética mundial. Num contexto onde os recursos revelam-se cada vez mais escassos, a economicidade de qualquer empreendimento industrial, seja relativo à exploração de recursos naturais ou não, passa a ser um fator decisivo para a sua viabilidade. Atualmente, os centros de pesquisa têm como um de seus principais objetivos o desenvolvimento e aplicação de técnicas capazes de aumentar a economicidade de um campo de petróleo, quer seja pela antecipação de produção, quer seja pelo aumento do fator de recuperação do campo. Dentre estas técnicas, destaca-se a estimulação de formações. Denomina-se estimulação de uma rocha-reservatório qualquer operação ou intervenção realizada em uma jazida portadora de hidrocarboneto, de forma a aumentar sua permeabilidade, facilitando o escoamento de fluido da rocha para o poço. Acidificação de matriz é uma técnica de estimulação na qual se injeta uma solução ácida na formação, a fim de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica ou o dano presente, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do poço (THOMAS, José Eduardo, 2001). Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nesta área com o objetivo de otimizar o processo, através da busca de novas formulações ácidas a base de polímeros, denominados “ácidos gelificados”. A quitosana é um biopolímero catiônico que tem merecido destaque em diversos setores da indústria química, como no tratamento de efluentes, atuando como floculante e resina quelante, na remoção de metais pesados; e na área farmacêutica e biomédica, já que se trata de um polímero biocompatível e biodegradável. A quitosana possui características estruturais que favorecem a formação de filmes e géis (DOMARD, A. et al 1997). Sendo este polímero bastante versátil, e com características e pré-requisitos que podem se adequar as operações de acidificação, ele foi selecionado para esse estudo. Uma nova classe de polímeros denominada “polímeros hidrossolúveis hidrofobicamente modificados” vem sendo bastante pesquisada e desenvolvida (CANDAUI, F. & SELB, J. 1999). Esses polímeros consistem de cadeias hidrossolúveis com uma pequena quantidade de grupos hidrofóbicos inseridos na cadeia polimérica (ARGILLIER, J. *et al*, 1996). São macromoléculas que apresentam um comportamento ímpar, com estabilidade à hidrólise, viscosidade elevada sob condições severas (alta temperatura e concentração de sais) e capacidade de reduzir a tensão superficial, se comportando como um tensoativo, o que justifica o interesse que eles despertam. A idéia do nosso trabalho se constitui em utilizar misturas desses polímeros de forma a obter complexos poliméricos que possuam propriedades otimizadas quanto à redução de tensão superficial e reologia, além de apresentarem estabilidade em meio ácido, para que possam ser utilizados no tratamento de formações carbonatas. O maior problema em operações de acidificação é a utilização de muitos aditivos, que encarecem e complicam o processo, podendo causar novos danos ao reservatório.

2. Experimental

2.1. Análise reológica

Soluções de quitosana (Polymar, Brasil) a 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 g/L foram preparadas a partir da solubilização do polímero em ácido acético 10%. O sistema foi mantido sob agitação constante por, aproximadamente, 24 horas, à temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi utilizado para a poliácridamida (SNF Floeger, França) hidrofobicamente modificada.

As misturas quitosana/HPAM, nas mesmas concentrações das soluções dos polímeros puros, foram preparadas a partir das soluções previamente preparadas de HPAM e quitosana, a uma mesma concentração e volume, perfazendo ao final, após a mistura, a mesma concentração. As misturas foram mantidas sob agitação constante por 1 hora, à temperatura ambiente. Todos os fluidos foram analisados com um sensor do tipo cilindros coaxiais DG 41, no intervalo de cisalhamento de $0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$ à 55, 70 e 80 °C, através de um reômetro RheoStress RS150 da HAAKE, acoplado a um banho termostático DC 50 da HAAKE.

2.2 Tensão superficial

Foram realizadas medidas de tensão superficial através de um Tensiômetro RADIANT - THERMO CAHN Serie 300, acoplado a um banho termostático C25P – THERMO HAAKE, utilizando o método do anel, para as soluções de quitosana, HPAM e as misturas quitosana-HPAM 1:1, a 55 e 80 °C em água e ácido acético 10%.

3. Resultados e discussão

3.1. Análise Reológica

A Figura 1 mostra a variação da viscosidade relativa da quitosana em função da concentração, a uma taxa de cisalhamento de $7s^{-1}$, em ácido acético 10% e a diferentes temperaturas (55, 70 e 80 °C). Pode-se observar que, nesta concentração de ácido, a temperatura praticamente não influencia a viscosidade da quitosana. Indicando solubilidade total do polímero mesmo a 55°C e estabilidade térmica.

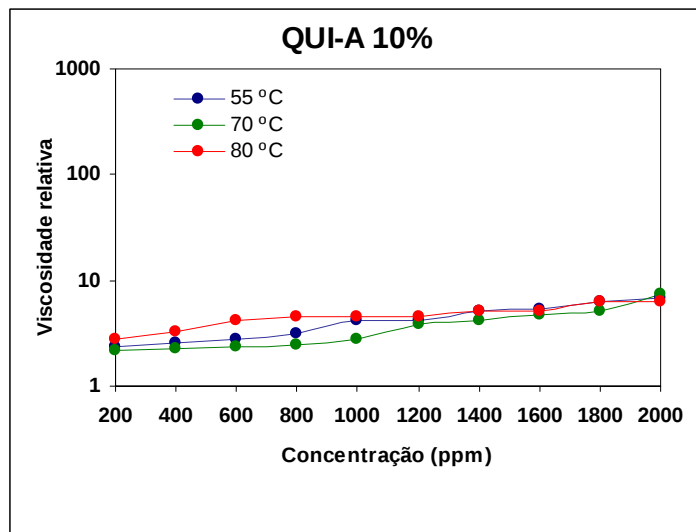


Figura 1: Viscosidade relativa em função da concentração de quitosana a uma taxa de cisalhamento de $7s^{-1}$, em diferentes temperaturas, em ácido acético 10%.

Já na Figura 2, pode-se observar que ao aumentarmos a temperatura, a viscosidade nitidamente aumenta também. Isso pode ser explicado pela polaridade do meio, que diminui a qualidade do solvente para o polímero hidrofobicamente modificado. Assim, para minimizar o seu contato com o solvente, as macromoléculas de HPMA passam a interagir entre si formando sistemas micelares, através da interação entre os grupos hidrofóbicos ao longo da cadeia polimérica, fazendo com que a molécula aumente o seu volume hidrodinâmico molecular (veja Figura 5) e, conseqüentemente, a viscosidade da solução. Esse fenômeno pode ser atribuído ao processo de associação/dissociação reversível, que depende de vários fatores, entre eles, a temperatura e interação entre polímero e solvente (DESBRIRES et al.,1995; e VOLPERT et al.,1998).

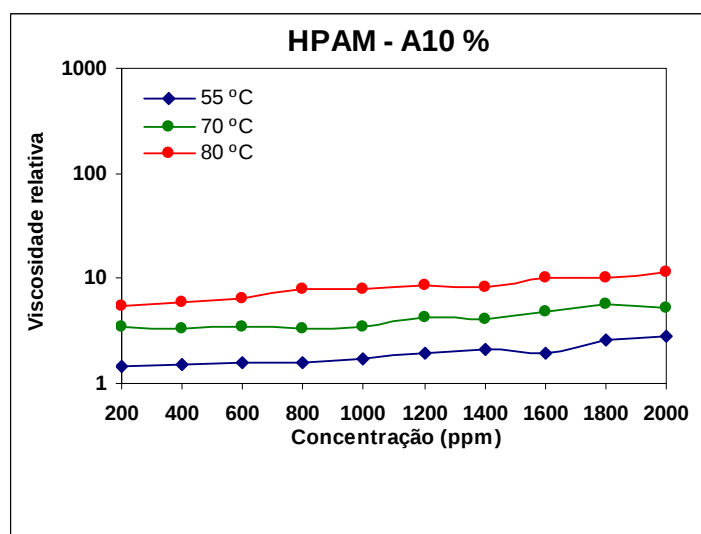


Figura 2: Viscosidade relativa em função da concentração de HPAM a uma taxa de cisalhamento de $7s^{-1}$, em diferentes temperaturas, em ácido acético 10%.

Pode-se observar na Figura 3 um leve aumento na viscosidade das misturas QUI-HPAM pela combinação das duas estruturas poliméricas diferentes. A literatura relata este tipo de sinergia entre polieletrólitos constituída a partir de interações eletrostáticas de poliions de cargas opostas em solução aquosa (ARMSTRONG e STRAUSS, 1969). No caso de polímeros não carregados, as misturas são termodinamicamente incompatíveis, e quando há uma grande concentração de polímeros em tal mistura ocorrerá a separação, chamada de segregativa (THURESSON et al., 1996). No nosso sistema, apenas um polímero possui cargas, que é a quitosana, mas a mistura apresentou alta solubilidade e estabilidade no meio, indicando, assim, ótima interação entre a quitosana e a poliacrilamida hidrofobicamente modificada. Provavelmente, esse comportamento ocorre devido ao caráter hidrofóbico da quitosana, facilitando a interação com os grupos hidrofóbicos da poliacrilamida, formando uma espécie de rede transitória. Há autores que relatam a capacidade da quitosana de formar emulsões sem a presença de nenhum tensoativo. Isso indica que a quitosana pode interagir tanto com grupos hidrofílicos quanto com os hidrofóbicos (RODRIGUEZ et al., 2002).

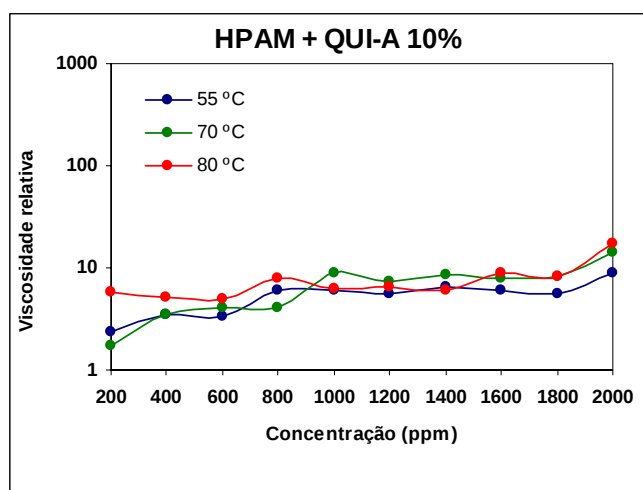


Figura 3: Viscosidade relativa em função da concentração da mistura Quitosana/Poliacrilamida Hidrofobicamente Modificada, a uma taxa de cisalhamento de $7s^{-1}$, em diferentes temperaturas, em ácido acético 10%.

A Figura 4 mostra nitidamente a contribuição de cada polímero para a mistura. Como a quitosana possui maior resistência mecânica, podemos observar que a altas taxas de cisalhamento a viscosidade da mistura acompanha a viscosidade da quitosana e, a baixas taxas de cisalhamento (Tabela 1), a viscosidade da mistura acompanha a do polímero hidrofóbico, devido às interações intermoleculares hidrofóbicas na forma micelar.

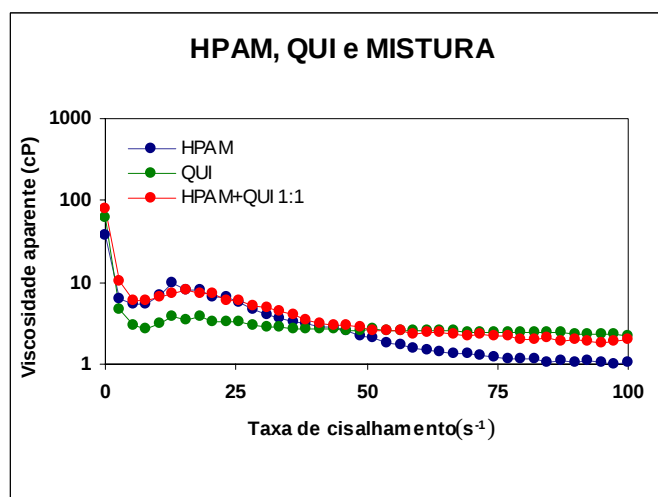


Figura 4: Viscosidade aparente em função taxa de cisalhamento para a quitosana, poliacrilamida hidrofobicamente modificada e a mistura QUI-HPAM em ácido acético 10%, a 80 °C.

Tabela 1. Viscosidade aparente, a 80 °C, em ácido acético 10%, a $7s^{-1}$.

Amostra	Viscosidade (cP)
Quitosana	4,6
HPAM	7,8
QUI-HPAM	10

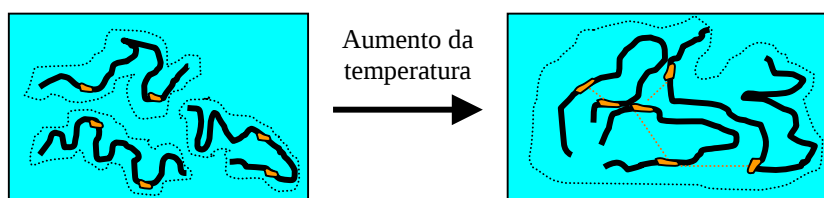


Figura 5: Representação esquemática do efeito da temperatura sobre as interações hidrofóbicas intermoleculares. As linhas pontilhadas representam as interações e o volume hidrodinâmico.

3.2. Tensão superficial

Na Figura 6, pode-se observar a redução no valor de tensão superficial pela adição de quitosana, HPAM e a mistura em água. A 55 °C, as soluções tiveram suas tensões reduzidas significativamente. As forças coesivas entre as moléculas no interior de um líquido são compartilhadas com os átomos vizinhos. Aquelas da superfície não têm átomos vizinhos acima delas, e exibem uma força atrativa mais forte sobre suas vizinhas na superfície. Este aumento das forças atrativas intermoleculares na superfície é chamada tensão superficial. Com a elevação da temperatura para 80 °C, percebe-se uma redução ainda maior nos valores de tensão superficial para as soluções contendo a HPAM e a mistura QUI-HPAM. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de sistemas semelhantes a micelas na superfície do líquido, devido a interações intermoleculares hidrofóbicas, provocadas pelo aumento da temperatura. O resultado mais expressivo é o valor de tensão superficial para a mistura, que mostrou uma boa redução, o que melhoraria bastante o deslocamento do fluido no meio poroso. Para se ter uma idéia, para o tensoativo aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) atingir um valor de tensão superficial no valor de 36 mN/m, é necessário 2800 ppm em água destilada, enquanto que a mistura quitosana/HPAM necessitou de apenas 800 ppm, 400 ppm de cada polímero, para alcançar uma tensão superficial de 38 e 35 mN/m a 55 e 80 °C, respectivamente.

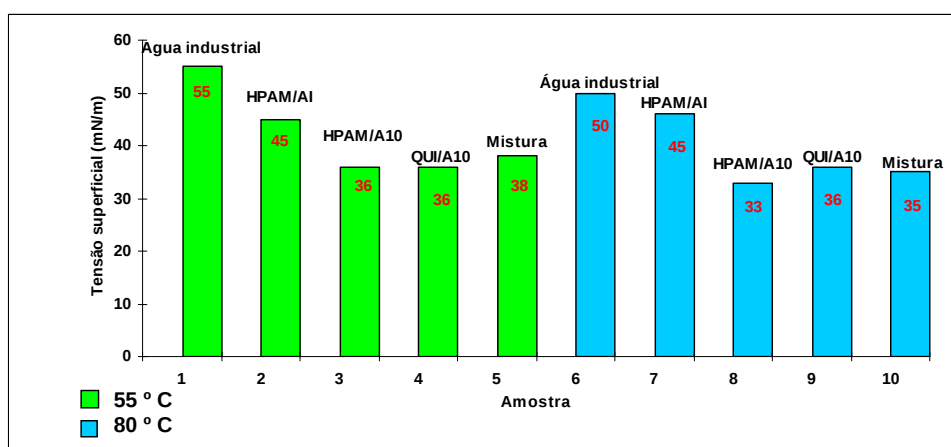


Figura 6: Medidas de tensão superficial dos solventes e soluções estudadas.

4. Conclusões

- ✓ O comportamento reológico das soluções de quitosana e misturas QUI-HPAM não foi influenciado pela elevação da temperatura. Entretanto, as soluções de HPAM sofreram aumento significativo de viscosidade com a temperatura, que foi atribuído às interações hidrofóbicas.
- ✓ As análises de tensão superficial mostraram que a quitosana, HPAM e as misturas QUI-HPAM possuem propriedades tensoativas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH – ANP/MCT pelo suporte financeiro e à SNF Floerger pela amostra de poliacrilamida fornecida.

6. Referências

ARGILLIER. J. F.; AUDIBERT. A.; LECOURTIER. J.; MOAN. M. e ROSSEAU. L. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides, **Colloids and Surface**, 113, p. 247-257, 1996.

ARMSTRONG R. W.; STRAUSS U. P. Polyelectrolytes In : MARK H. F.; GAYLORD N. G.; BIKALES N. M. **Encyclopedia of Polymers Science**, New York: interscience Publishers, 1969, v .10, p.781.

CANDAU, F. & SELB, J. Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization, **advances in colloid and interface science**, 79, p. 149-172, 1999.

DESBRIRES, J.; MARTINEZ, C. e RINAUDO, M. Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.19, 1995, p. 21-28.

DOMARD, A.; ROBERTS, G. A. F.; VARUM. K. M. Advances in Chitin Science, *in*: International Conference on Chitin Chitosan, 7, 1997, France. **Anais...** France: Jacques André Publisher 1997 Vol. 2, p. 437.

RODRIGUEZ M. S.; ALBERTENGO L. A. e AGULLÓ E. Emulsification Capacity of Chitosan, **Carbohydrate Polymers**, v.48, p. 271-276, 2002.

THOMAS, JOSÉ EDUARDO. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, p. 163-168, 2001.

THURESSON, K; NILSSON, S; e LINDMAN, B., *Langmuir*,12, 530, (1996).

VOLPERT, E.; SELB J. e CANDAU, F.; Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide, **Polymer**, v.39, 1998, 1025-1033.