

CARACTERIZAÇÃO DE POLIACRILAMIDAS COMERCIAIS VISANDO SUA APLICAÇÃO NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Ailson Rosa Soares e Silva Segundo (UFRN), Walter Cristaldo da Silva (UFRN), Adriano César de Medeiros Valentim (Petrobras), Ana Catarina da Rocha Medeiros (UFRN)¹, Rosangela Balaban Garcia (UFRN)

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Caixa Postal 1662, 59078-970, Natal-RN, Brasil, catarina1307@yahoo.com.br

Na maioria dos campos em produção, já foram aplicados métodos suplementares objetivando o aumento da produção de petróleo, tais como injeção de água. A água injetada, por possuir viscosidade geralmente menor que a do óleo, tende a chegar antes e em grandes quantidades no poço produtor, resultando em uma baixa produção de petróleo. Nos últimos anos, tem-se tentado conter esta produção de água através da injeção contínua de polímeros hidrofílicos. Esses polímeros são utilizados neste processo com o intuito de gerar um aumento de viscosidade da água de formação, diminuindo, dessa forma, a sua mobilidade. As poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas constituem a classe de polímeros sintéticos que tem sido largamente 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. Uma das exigências essenciais na recuperação avançada de petróleo é que o fluido injetado seja estável nas condições às quais ele é submetido. Dessa forma, uma solução de polímero deveria exibir alta estabilidade mecânica, química e biológica. Para este trabalho, foram selecionadas cinco amostras de poliacrilamidas comerciais, que foram caracterizadas através do grau de hidrólise (determinado por RMN 13C), viscosimetria (determinada em viscosímetro capilar Ubbelohde de diluição automática da Schott) e do comportamento reológico (através de um reômetro ReoStress RS150 da Haake). Foram realizados testes de deslocamento dos fluidos em arenito consolidado com as amostras que apresentaram maiores valores de grau de hidrólise, para avaliar a variação da permeabilidade do meio rochoso à água após a passagem do polímero.

Poliacrilamida, recuperação avançada, deslocamento em meios porosos

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os hidrocarbonetos são a fonte de energia mais importante e indispensável para as necessidades e o desenvolvimento dos países. A exploração e a produção dos hidrocarbonetos não só exige investimentos consideráveis, bem como metodologias muito avançadas para se poder trabalhar em condições cada vez mais complexas e em regiões de acesso muito difícil (THOMAS, 2001). Os reservatórios, cujos mecanismos são pouco eficientes e que por consequência retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exudação da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional. Da quantidade de petróleo existente nos reservatórios, apenas uma pequena fração consegue, na prática, ser retirada. Isso faz com o que a maior parte do óleo encontrado permaneça no interior da jazida. O desenvolvimento de novas técnicas que possibilitem extrair mais deste óleo residual permite aumentar a rentabilidade dos campos petrolíferos e estender sua vida útil. Entre as técnicas avançadas de recuperação de petróleo, encontram-se a injeção de água, de soluções aquosas de polímeros hidrossolúveis, de vapor e CO₂.

2. REVISÃO DA LITERATURA

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 (geralmente mais viscoso) escoam ao mesmo tempo através de um meio poroso (reservatório), a água tende a se deslocar em 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 (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2002).

Com base nessas observações, várias propostas têm sido apresentadas com o intuito de atenuar os danos sobre a recuperação. Esses métodos são chamados de recuperação suplementar. Eles consistem na injeção de materiais que geralmente não estão presentes no reservatório e modificam as características do meio poroso. Para reservatórios em que o petróleo não é do tipo “pesado” e possui mobilidade, uma proposta foi a utilização do método convencional de recuperação por injeção de água, porém, aditivada com polímeros hidrossolúveis de elevada massa molar. Mesmo em pequenas concentrações, estes produtos 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 promoverá um deslocamento uniforme (do tipo pistão), em relação à

fase óleo (BABADAGLI, T, 2005). O resultado é o retardamento da invasão de água nos poços produtores e, portanto, uma maximização da eficiência de recuperação (ZAITOUN et. al., 1991; REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2002).

Desde 1960, as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas constituem a classe de polímeros sintéticos que tem sido extensivamente utilizada na recuperação do petróleo. A Poliacrilamida é um polímero sintético obtido através da polimerização de acrilamida, é versátil em água, sendo solúvel em várias concentrações, temperaturas e valores de pH, como também apresenta baixo custo e uma baixa toxicidade relativa (CHAUVETEAU E LECOURTIER, 1988).

Vários polímeros com alta massa molar estão sendo utilizados na indústria de petróleo como agentes viscosificante em projetos de injeção de água. O maior incentivo para a aplicação desse método especial é o aumento da recuperação do óleo em reservatórios com alta razão de mobilidade água-óleo, reservatórios heterogêneos ou com uma combinação dessas duas características. A correta aplicação dos polímeros pode aumentar, por exemplo, as atuais reservas da Bacia do Recôncavo em cerca de 50% (CORREIA, 2004).

O conhecimento da mineralogia da rocha e sua permeabilidade, da temperatura e da salinidade da água de formação são parâmetros obrigatórios para a utilização eficaz da injeção de polímero, tanto em sistema seletivo para controle da produção de água quanto para o aumento da eficiência de varrido do reservatório (MELO, 2002). Ultimamente, os polímeros de maior utilização na indústria do petróleo para o controle da razão de mobilidade entre a água injetada e o óleo, são o biopolímero goma xantana e as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (MEDEIROS, 2005).

3. METODOLOGIA

Foram utilizadas cinco amostras comerciais de poliacrilamida, gentilmente cedidas pela SNF FLOERGER. Os solventes usados foram: água destilada e água de formação sintética.

3.1 Caracterização da água de formação

A água de formação utilizada na injeção de soluções poliméricas em alguns campos de produção de petróleo da região nordeste foi coletada e analisada por absorção atômica, através de um espectrofotômetro de absorção atômica SpectrAA 110 da Varian. A partir desses resultados, foi constituída uma solução salina para simular o efeito da água de formação nos estudos dos fluidos em laboratório.

3.2 Preparação das soluções

As soluções poliméricas foram preparadas a 350 ppm em solução aquosa de NaCl a 700 ppm, e mantidas sob agitação constante por, aproximadamente, 24 horas, à temperatura ambiente.

3.3 Análise térmica

Através de Termogravimetria, foi obtido o teor de umidade para as amostras comerciais das poliacrilamidas. Nestas análises, foi empregada uma termobalança TGA-7 da Perkin-Elmer, a uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, no intervalo de 30 a 200 °C.

3.4 Análise espectrofotométrica na região do infravermelho

As amostras de poliacrilamida foram analisadas, sob a forma de filme, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, usando um espectrofotômetro 16PC FT-IR da Perkin-Elmer.

3.5 RMN ¹³C

O grau de hidrólise das poliacrilamidas foi determinado por RMN ¹³C, à temperatura ambiente em espectrofotômetro INOVA- 300 da Varian. Utilizou-se o polímero na concentração de aproximadamente 40 % em H₂O/D₂O.

3.6 Viscosidade Intrínseca e Massa Molar Viscosimétrica Média

A viscosidade intrínseca da poliacrilamida foi determinada em viscosímetro capilar Ubbelohde de diluição automática da Schott, termostatizado em 25 °C. Foi utilizada uma solução mãe de concentração 0,3 g/L, em solução de NaCl 30 g/L. Utilizando-se a relação de Mark-Houwink, onde **a** e **K** são constantes que dependem do solvente e da temperatura para um dado polímero, se obtém os valores da massa molar viscosimétrica média das amostras de poliacrilamidas (SCHOFF e KAMARCHIK JR, 1997).

3.7 Reologia

O comportamento reológico foi avaliado através de um reômetro ReoStress RS150, acoplado a um banho termostatizado a temperatura de 55° C, utilizando um sensor do tipo cilindros coaxiais DG41, com taxas de cisalhamento no intervalo de 0,1 a 100 s⁻¹.

3.8 Determinação dos parâmetros de interação rocha-fluido

Foi utilizado um sistema constituído, basicamente, por uma bomba de deslocamento positivo, uma estufa contendo a amostra, transdutores de pressão e um coletor, todos arranjados em série (HODAIE E BAGCI, 1993), como mostra a Figura 1. Os testes consistiram na injeção em arenitos consolidados do afloramento Botucatu, previamente caracterizados quanto à permeabilidade e porosidade, de alguns fluidos selecionados. A variação de pressão medida através dos transdutores permitiu o cálculo dos parâmetros de interação rocha/fluido, tais como: fator de resistência ($\Delta.P_{\text{Sol. polimérica}}/\Delta.P_{\text{Sol. salina antes da sol. polimérica}}$) e fator de resistência residual ($\Delta.P_{\text{Sol. salina após sol. polimérica}}/\Delta.P_{\text{solina antes sol. polimérica}}$). (ZAITOUN E KOHLER, 1989).

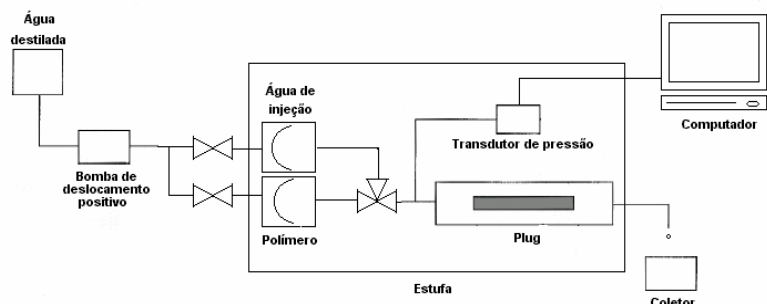


Figura 1. Representação esquemática do sistema de deslocamento de fluidos através do meio poroso.

4. RESULTADOS

Através da análise por espectroscopia na região do infravermelho, obteve-se conhecimento dos grupos funcionais presentes nos polímeros, confirmando a estrutura do copolímero de acrilamida/acrilato de sódio (bandas a 3347 cm^{-1} - deformações axiais de N-H; 1660 cm^{-1} - deformação axial de C=O de amidas; $1600\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ e 1407 cm^{-1} - deformações axiais de C=O de carboxilato), e que as estruturas dos polímeros se diferenciam apenas pelo grau de hidrólise. Este foi obtido por RMN¹³C, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1, juntamente com a viscosidade intrínseca e a massa molar viscosimétrica média dos polímeros.

Tabela 1. Grau de hidrólise e viscosidade intrínseca das poliacrilamidas.

Amostra	Grau de Hidrólise (Densidade de Carga)	$[\eta] \times 10^{-3}$ (mL/g)	M_v
PA1	24%	1,16	$5,8 \times 10^6$
PA2	32%	2,07	$1,2 \times 10^7$
PA3	14%	1,01	$4,8 \times 10^6$
PA4	4%	1,02	$4,9 \times 10^6$
PA5	0%	1,43	$7,6 \times 10^6$

$a = 0,77$ e $K = 0,00719$ (KLEIN e CONRAD, 1980)

Em função da importância do comportamento reológico dos fluidos na recuperação do petróleo, realizou-se a medida de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções de polímero. Foi evidenciada uma diminuição da viscosidade em função da redução do grau de hidrólise dos polímeros, como mostra a Figura 2. Este comportamento já seria esperado, visto que o grau de hidrólise representa a densidade de carga na molécula, ou seja, quanto maior o grau de hidrólise, maior o teor de grupos iônicos, mais rígida será a molécula e, dessa forma, mais viscosa a solução. O comportamento pseudoplástico das soluções poliméricas é explicado em função da orientação das macromoléculas no sentido do fluxo, diminuindo o volume hidrodinâmico do polímero no meio e, assim, a viscosidade.

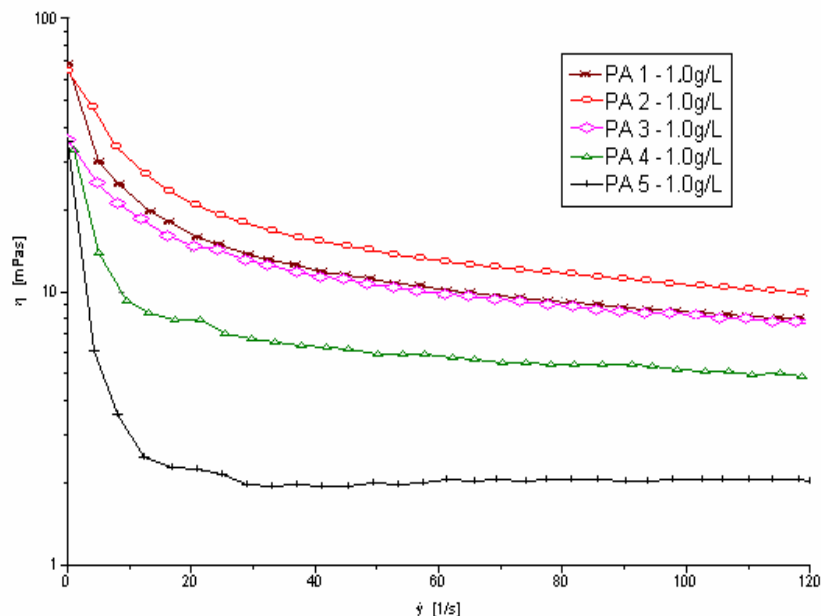


Figura 2. Comportamento reológico das soluções das poliacrilamidas.

De posse dos dados anteriores, foram selecionadas duas amostras de poliacrilamida (PA1 e PA2), que apresentaram maiores valores de grau de hidrólise, para o estudo do deslocamento de fluidos em meios porosos. Essa seleção se baseou no fato que, quanto maior o grau de hidrólise, maior o volume hidrodinâmico do polímero em meio aquoso (como observado na Figura 2), devido à repulsão entre os grupos iônicos da cadeia polimérica. Entretanto, deve-se ressaltar que polímeros com alta densidade de carga são mais sensíveis à presença de sais contidos na água de formação, podendo formar precipitados que levariam ao entupimento dos poros da rocha.

A amostra PA1 foi preparada utilizando 350 ppm do polímero em solução aquosa NaCl 700 ppm. A Figura 3 apresenta a variação de pressão em função do volume poroso quando foi injetado um banco de solução salina, seguido da injeção de um banco de solução do polímero, e, depois, injeção de um novo banco de solução salina. A amostra do arenito utilizada, com diâmetro de 3,7 cm e comprimento de 9 cm, foi caracterizada quanto à porosidade (20%) e quanto à permeabilidade ao ar (570 mD).

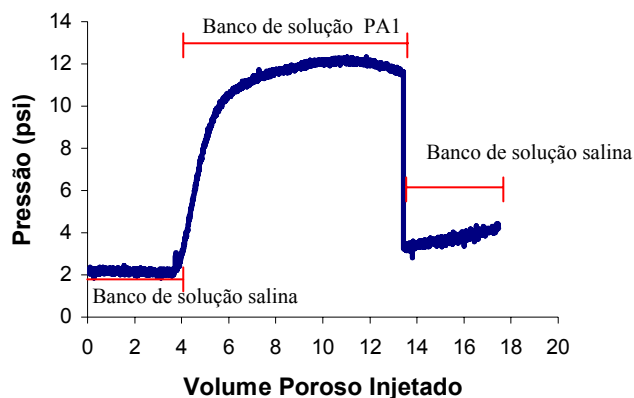


Figura 3. Variação da pressão em função do volume poroso injetado da solução da poliacrilamida PA1 à concentração de 350 ppm em solução NaCl 700 ppm.

A amostra PA2 foi preparada utilizando 600 ppm do polímero em solução aquosa NaCl 700 ppm, uma solução mais viscosa que a anterior, para que fosse observado seu comportamento frente à possibilidade de

entupimento dos poros da rocha (diminuição da permeabilidade), dado o seu valor de 32% de grau de hidrólise. A Figura 4 apresenta a variação de pressão em função do volume poroso quando foi injetado um banco de solução salina, seguido da injeção de um banco de solução do polímero, e, depois, injeção de um novo banco de solução salina. A amostra do arenito utilizada, com diâmetro de 3,7 cm e comprimento de 9,8 cm, foi caracterizada quanto à porosidade (22%) e quanto à permeabilidade ao ar (640 mD).

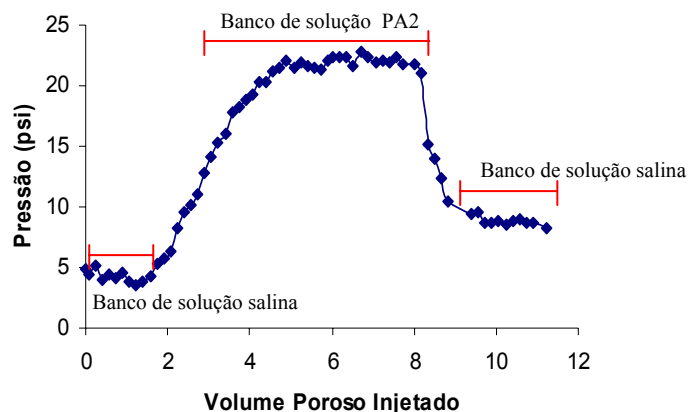


Figura 4. Variação da pressão em função do volume poroso injetado da solução da poliacrilamida PA2 à concentração de 600 ppm em solução NaCl 700 ppm.

5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados gerais obtidos, em escala de laboratório, pode-se concluir que o aumento de viscosidade da fase aquosa pela adição dos polímeros selecionados, nas condições utilizadas, pode vir a contribuir de maneira efetiva na recuperação de petróleo. Como também que o grau de hidrólise apresentado pela amostra PA2, de 32%, não proporcionou significativa variação da permeabilidade do meio rochoso à água após a passagem do polímero, ou seja, problemas de entupimento dos poros da rocha, nesse estudo, mesmo sendo utilizada uma solução com viscosidade superior à PA1.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à SNF FLOERGER pelas amostras cedidas e à FINEP/CT-PETRO, PETROBRAS e ao PRH- ANP/ MCT pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- THOMAS, J. E. (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, p. 55-119, 2001.
- REVISTA PETRO & QUÍMICA. PRAVAP coordena tecnologias que viabilizam recuperação em reservatórios. Disponível em <http://www.dep.fem.unicamp.br>. Acesso em 10/09/2002.
- BABADAGLI, T. Mature field development: A review. **Society of Petroleum Engineers**, SPE 93884, p. 1-20, 2005.
- ZAITOUN, A., KOHLER, N., GUERRINI, Y., Improved polyacrylamide treatments for water control in producing wells. **Journal of Petroleum Technology**, p. 862-867 (1991).
- CHAUVETEAU, G. AND LECOURTIER, J. Propagation of polymer slug through adsorbent porous media. In: **Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery**, G. A. Stahl and D. N. Schulz, Plenum Press, p. 53 (1988).
- CORREIA, James S. S. (Org.). **Estudos regulatórios para revitalização de campos maduros**. UNIFACS e UFRN, 2004.
- MELO, M. A., SILVA, I. P. G., GODOY, G. M. R., SANMARTIM, A. N. Polymer injection projects in Brazil: dimensioning, field application and evaluation. **Society of Petroleum Engineers**, SPE 75194, p. 1-11, (2002).
- MEDEIROS, A. C. R. **Avaliação de sistemas poliméricos em processos de recuperação do petróleo**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

SCHOFF, C. K.; KAMARCHIK JR., P., Rheological Measurements. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**, vol. 21, 4^a ed., New York: John Wiley & Sons, p. 347-437 (1997).
HODAIE, H., BAGCI, A.S. Polymer-augmented waterflooding in a reservoir with a bottomwater zone. **Society of Petroleum Engineers**, SPE 25633, p. 1-10, (1993).
ZAITOUN, A., KOHLER, N. Modification of water/oil and water/gas relative permeabilities after polymer treatment of oil or gas wells. **In situ**, v. 13, n. (1&2), p. 55-77, (1989).

CHARACTERIZATION OF COMMERCIAL POLYACRYLAMIDES FOR APPLICATION IN ENHANCED OIL RECOVERY

Alternative methods, such as water flooding, have been applied aiming to the increase of petroleum production. In general, the injected water viscosity is lower than that of oil. Therefore, the water arrives before and at greater amounts in the producing wells, promoting the decrease in the oil production. In the last years, hydrophilic polymers flooding have extensively been used to control the water production. These polymers are used in this process when it is desired to increase the water injection viscosity, decreasing its mobility. They have been used in the petroleum recovery due to several reasons, such as their low cost, their physical and chemical properties and their low toxicity. In enhanced oil recovery processes, the injected fluid must be stable at reservoir conditions. For this reason, the polymer solution should present high mechanical, chemical and biological stabilities. For this work, five samples of commercial polyacrylamides were selected and characterized by the hydrolysis degree (determined by ¹³C NMR), viscosimetry (using a Schott Capilar Ubbelohde Viscometer with automatic dilution), and the rheological behavior (ReoStress RS150 from Haake). Core flooding experiments were carried out to determine the resistance factor and residual resistance factor.

Polymers -1, enhanced oil recovery -2

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.