



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

INFLUÊNCIA DA ORDEM DE INJEÇÃO DE SURFACTANTE E POLÍMERO SOBRE OS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO ROCHA-FLUIDO

Ana Catarina da Rocha Medeiros, Fábio Pereira Fagundes, Rosangela Balaban Garcia

Laboratório de Pesquisa em Petróleo - Departamento de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte –
Caixa Postal 1662, CEP: 59078-970 – Natal/RN, acrmedeiros@ig.com.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. Entretanto, 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. Dessa forma, a injeção combinada de um tensoativo e um polímero pode promover melhoria na injetividade e, desta forma, na eficiência global de recuperação. Neste trabalho, foi selecionada uma amostra de poliacrilamida comercial para ser utilizada de forma combinada com um tensoativo polimérico, lignossulfonato de sódio. Através de um sistema de deslocamento de fluidos em meios porosos, os testes se deram nas seguintes situações: (1) injeção apenas da amostra de poliacrilamida dissolvida em água; (2) injeção da solução de tensoativo (lignossulfonato de sódio) seguida da solução do polímero e (3) injeção da mistura do tensoativo com o polímero. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a injeção simultânea do surfactante com o polímero foi capaz de promover aumento significativo no fator de resistência residual, com relação as demais situações.

Palavras-chave: poliacrilamida; lignossulfonato de sódio; recuperação avançada de petróleo

Abstract – The injection of polymeric solutions in petroleum reservoirs is a supplemental method of petroleum recovery, that seeks to increase the sweep volumetric efficiency of the oil with the decrease of the injection water mobility. Nevertheless, in the contact between two non miscible fluids, superficial 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. In this work it was choose one sample of commercial polyacrylamide to be used associated to a polymeric surfactant, sodium lignosulfonate. Through a core flood system, the following tests were done: (1) injection of only polymer solution; (2) injection of surfactant solution (sodium lignosulfonate) followed by polymer solution and (3) injection of surfactant / polymer mixture. The results showed that the injection of surfactant / polymer mixture promoted a significant increase in the residual resistance factor, in relation to the other situations.

Keywords: polyacrylamide; sodium lignosulfonate; enhanced petroleum 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 (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. 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). Desta forma, a solução polimérica injetada no reservatório promove um deslocamento uniforme (do tipo pistão), em relação à fase óleo. 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 poliácridamidas 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 (Chauveteau e Lecourtier, 1988). 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 surfactantes adequados (Alban e Gabitto, 1990). Desta forma, através da injeção combinada de um tensoativo e um polímero, ocorrerá a melhoria da injetividade e da eficiência global de recuperação do petróleo (Hodaie e Bagci, 1993; Askvik et. al., 2001). 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.

Os lignosulfonatos são polímeros orgânicos complexos, derivados da lignina, e classificam-se, quanto às suas propriedades, como tensoativos aniônicos solúveis em água. A lignina é um polímero heterogêneo, formado por um complexo processo enzimático que produz vários componentes aromáticos e numerosos grupamentos funcionais contendo oxigênio (Askvik et. al., 1999 e Askvik et. al., 2001).

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos do estudo da injeção de uma poliácridamida de grau de hidrólise 24% associada a de um surfactante (lignosulfonato de sódio) em arenito consolidado.

2. Metodologia

Foram utilizadas, inicialmente, cinco amostras comerciais de poliácridamida, gentilmente cedidas pela SNF FLOERGER, como também um lignosulfonato de sódio, gentilmente doado pela MELBAR LTDA. Os solventes usados foram: água deionizada e água de formação sintética.

2.1. Caracterização das amostras

2.1.1. Análise térmica

Através de Termogravimetria, foi obtido o teor de umidade para as amostras comerciais de poliácridamida e do lignosulfonato de sódio. 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 250 °C, utilizando uma quantidade de amostra em torno de 10 mg e atmosfera de nitrogênio.

2.1.2. Análise espectrofotométrica na região do infravermelho

As amostras de poliácridamida foram analisadas, sob a forma de filme, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, usando um espectrofotômetro 16PC FT-IR da Perkin-Elmer. Os filmes foram preparados solubilizando-se cerca de 0,05g de cada poliácridamida em 10 mL de água destilada. Os sistemas foram mantidos sob agitação por 24 horas, em temperatura ambiente. Logo após, as soluções foram filtradas e, então, transferidas para placas de teflon. A obtenção do filme se deu pela evaporação da água em estufa OLIDEF CZ, a 45 °C, por aproximadamente 4 horas.

2.1.3. Ressonância magnética nuclear

O grau de hidrólise das poliácridamidas foi determinado por RMN ¹³C, a temperatura ambiente, em espectrofotômetro INOVA-300 da Varian. As soluções foram preparadas à concentração de, aproximadamente, 40% em

H₂O/D₂O. A determinação do grau de hidrólise foi feita através da razão entre o número de grupos carboxilato ($\delta = 185,5$ ppm) e a soma desses grupos e dos grupos amida ($\delta = 182,5$ ppm).

2.1.4. Viscosidade intrínseca

As medidas foram realizadas em um viscosímetro AVS-360, da SCHOTT, acoplado a um módulo diluidor automático TITRONIC T110, em capilar de vidro ($\phi = 0,53$ mm) termostatizado em $30 \pm 0,01$ °C, e as soluções foram seqüencialmente diluídas no próprio capilar, através da adição programada de volumes previamente determinados do solvente adequado. Os valores de tempo de escoamento, empregados para as determinações da viscosidade intrínseca ($[\eta]$), corresponderam a médias de ao menos 5 determinações independentes, que não apresentaram variação maior que 0,09%. Todas as soluções e solventes (solução aquosa de NaCl 0,5 mol/L) utilizados neste estudo foram previamente filtrados através de membranas Millipore de tamanho de poro 0,45 μ m.

2.1.5. Determinação da concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (CMC) do lignosulfonato de sódio, em água de formação sintética, foi determinada por condutividade a 25°C, através de um condutivímetro modelo MC 226, da METTLER e, também, em viscosímetro de diluição automática, modelo AVS-360, da SCHOTT, a 25 e 55 °C.

2.1.6. Preparação das soluções

As soluções poliméricas foram preparadas a 200; 500; 700 e 1000 ppm, em água de formação sintética, e mantidas sob agitação constante por, aproximadamente, 24 horas, à temperatura ambiente. A solução do lignosulfonato de sódio foi preparada a 5000 ppm, em água de formação sintética. Essa concentração encontra-se acima da CMC do surfactante. A mistura poli(acrilamida)-lignosulfonato de sódio foi obtida a partir da solubilização de 5000ppm do lignosulfonato de sódio em solução da poli(acrilamida) à concentração de 800 ppm. O teor de umidade das amostras foi levado em consideração no preparo de todas as soluções.

2.1.7. Propriedades reológicas

O comportamento reológico das soluções foi avaliado através de um reômetro RheoStress RS150 da Haake, acoplado a um banho termostatizado, DC150-HAAKE, à temperatura de 55 °C. Foi utilizado um sensor do tipo cilindros coaxiais DG41, no intervalo de cisalhamento 0,1 – 100 s⁻¹.

2.1.8. 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). 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 e fator de resistência residual. (Zaitoun e Kohler, 1989).

Das cinco amostras de poli(acrilamida) selecionadas para estudo, apenas uma foi submetida aos testes de deslocamento no meio poroso (PA1), em três situações distintas: (1) apenas a amostra de poli(acrilamida) dissolvida em água; (2) injeção da solução de tensoativo (lignosulfonato de sódio) seguida da solução do polímero e (3) injeção da mistura do tensoativo com o polímero.

3. Resultados e discussão

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 e 3200 cm⁻¹ - deformações axiais de N-H; 1660 cm⁻¹ - deformação axial de C=O de amidas; 1600-1590 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 dos polímeros.

Tabela 1 – Grau de hidrólise e viscosidade intrínseca das poli(acrilamidas).

Amostra	Grau de Hidrólise (Densidade de Carga)	$[\eta] \times 10^{-3}$ (mL/g)
PA 1	24%	1,16
PA 2	32%	2,07
PA 3	14%	1,01
PA 4	4%	1,02
PA 5	0%	1,43

Em função da importância do comportamento reológico do polímero na recuperação do petróleo, realizou-se a medida de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para cada amostra. Foi evidenciada uma diminuição da viscosidade em função da redução do grau de hidrólise dos polímeros, como mostra a Figura 1. 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.

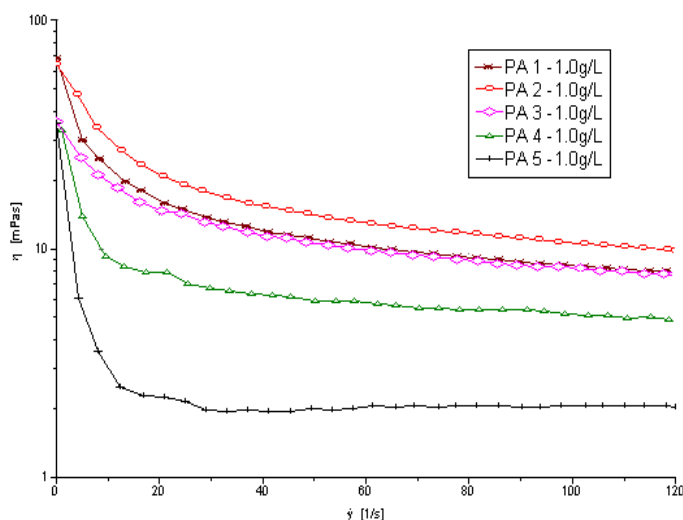


Figura 1 - Comportamento reológico das soluções das poliacrilamidas.

De posse dos dados anteriores, selecionou-se a poliacrilamida PA1, que apresentou grau de hidrólise 24%, para o estudo de injeção com o lignosulfonato de sódio. 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 1), devido à repulsão entre os grupos iônicos da cadeia polimérica. Entretanto, 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. Por esse motivo, a poliacrilamida de maior grau de hidrólise e viscosidade (PA2) não foi utilizada.

A Figura 2 mostra o comportamento reológico da solução aquosa do polímero puro (PA1), do tensoativo puro (lignosulfonato de sódio-LS) e da mistura poliacrilamida – lignosulfonato de sódio (MIST). Pode-se observar uma diminuição na viscosidade da mistura, com relação ao polímero puro. Este fato pode ser de grande importância na injetividade da solução polimérica.

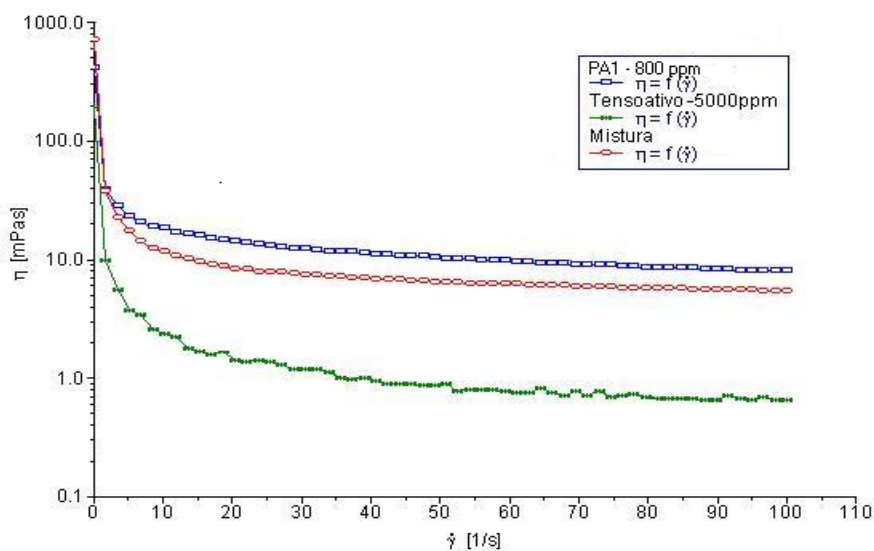


Figura 2 – Comportamento reológico das soluções aquosas da poliacrilamida PA1; do tensoativo lignosulfonato de sódio (LS) e da mistura poliacrilamida – lignosulfonato de sódio (PA1-LS).

As Figuras 3 a 5 apresentam os resultados de pressão em função do volume poroso injetado no arenito, em três situações distintas: Figura 3 – injeção de solução de PA1, seguida de injeção de água; Figura 4 – injeção de solução do surfactante LS, seguida de injeção da solução de PA1 e, depois, injeção de água e Figura 5 – injeção da mistura de PA1 com o surfactante LS, seguida de injeção de água.

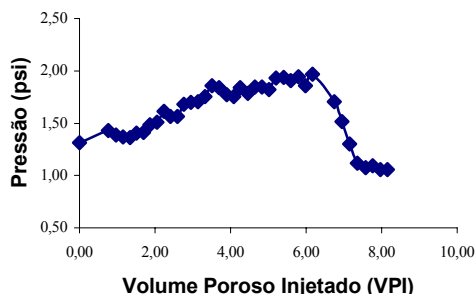


Figura 3 – Injeção da solução de PA1 e água.

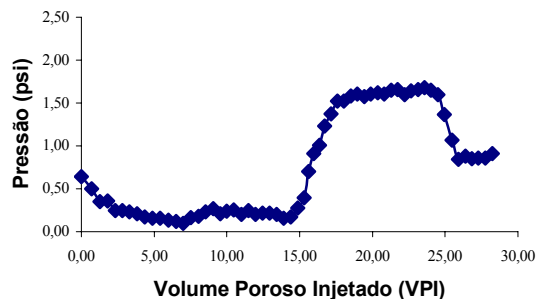


Figura 4 – Injeção da solução de LS seguida de PA1 e água.

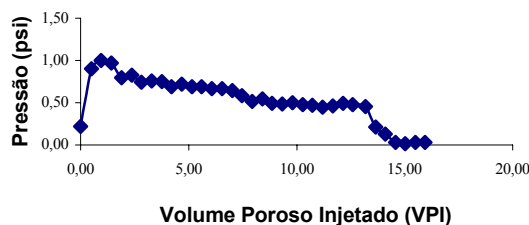


Figura 5 – Injeção da mistura de PA1-LS e água.

Através dos resultados apresentados nas Figuras 3-5, foi possível calcular os fatores de resistência e de resistência residual, mostrados na Tabela 2. Pode-se observar que a diferença entre os fatores de resistência para os fluidos injetados foi relativamente pequena, tendo sido o maior valor apresentado para o caso da injeção do surfactante seguida do polímero (LS-PA1). Isso pode significar que essa seqüência de injeção contribuiu de forma mais efetiva para a diminuição da mobilidade da água, devido ao aumento de viscosidade da fase aquosa (Melo et al., 2002). Também com respeito a esse modo de injeção, foi observado o maior valor no fator de resistência residual, demonstrando, dessa forma, que houve uma redução na permeabilidade, causada, provavelmente, pela retenção de uma certa quantidade de polímero no meio poroso. Esse resultado pode ter ocorrido devido à diminuição da tensão interfacial, favorecendo de forma significativa a interação entre o polímero e a superfície do meio poroso, assim como a redução das forças capilares, que pode promover um aumento na eficiência global de recuperação do petróleo.

Tabela 2 – Viscosidade aparente, fator de resistência e fator de resistência residual para os fluidos injetados.

Fluido injetado	Viscosidade (cP)		Fator de resistência (M_a/M_p) ¹	Fator de resistência residual (M_{aa}/M_{ad}) ²
	Polímero (800 ppm)	Tensoativo (5000 ppm)		
PA 1	19,96	-	1,50	0,82
LS-PA1	19,96	3,41	2,45	1,34
MISTURA LS/PA1		14,02	2,04	0,14

¹ M_a = mobilidade da água = permeabilidade da rocha à água/viscosidade da água

M_p = mobilidade da solução do polímero = permeabilidade da rocha à solução do polímero /viscosidade da solução

² M_{aa} = mobilidade da água antes da injeção do polímero

M_{ad} = mobilidade da água depois da injeção do polímero

4. Agradecimentos

Os autores agradecem a A.C.M. Valentin, A.M.S. Maia, C.P. Marcelino e R.R.L. Vidal, pela grande contribuição durante a execução deste trabalho; à SNF FLOERGER e MELBAR LTDA, pelas amostras cedidas e à FINEP/CT-PETRO, PETROBRAS e ao PRH- ANP/ MCT pelo apoio financeiro.

5. Referências

- REVISTA PETRO & QUÍMICA. PRAVAP coordena tecnologias que viabilizam recuperação em reservatórios. Disponível em <http://www.dep.fem.unicamp.br>. Acesso em 10/09/2002.
- 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).
- ALBAN, N., GABITTO, J. Surfactant-polymer interaction in enhanced oil recovery. Disponível em <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/99/99hbcu/gabitto.pdf>. Acesso em 14/08/2002.
- ASKVIK, K. M., HETLESETH, S., SJÖBLOM, J., STENIUS, P. Properties of the lignosulfonate-surfactant complex phase. *Colloids and Surfaces*, n. 182, p. 175-189, 2001
- 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).
- ASKVIK, K. M., GUNDERSEN, S. A., SJÖBLOM, J., STENIUS, P., MERTA, J. Complexation between lignosulfonatos and cationic surfactants and its influence on emulsion and foam stability. *Colloids and Surfaces*, n. 159, p. 89-101, 1999.
- 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).
- 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).