

INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS DE POLIACRILAMIDA

Tatyane Medeiros Gomes da Silva ¹

Diana Carla Brandão Maia ²

Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte ³

RESUMO

A implementação de técnicas de recuperação avançada de petróleo vem sendo utilizada em reservatórios de petróleo com a finalidade de acentuar a produção de óleo e redução da água produzida. A razão de mobilidade aumenta significativamente como resultado das interações entre as moléculas de polímero injetadas e a rocha reservatório. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) é um dos tipos de polímeros mais utilizados na recuperação avançada, entretanto diversos fatores influenciam o desempenho de varrido do polímero, tendo como destaque a salinidade. Os polímeros são susceptíveis a adsorverem em superfícies rochosas durante a injeção e a presença desse fenômeno pode reduzir a eficácia do deslocamento de óleo no reservatório. Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o comportamento reológico do polímero FLOPAAM 3330S, que possui massa molar de aproximadamente 8×10^6 daltons e grau de hidrólise entre 25-30%, em função da salinidade, no intervalo compreendido entre 1 e 3% em massa. Os resultados mostraram uma diminuição da viscosidade a medida que a concentração salina aumenta, certamente em função da modificação da conformação da cadeia polimérica. Neste sentido, espera-se que uma solução apresentada alta concentração salina favoreça o processo de adsorção durante a injeção do polímero no reservatório.

Palavras-chave: HPAM, Viscosidade, Salinidade, Adsorção.

INTRODUÇÃO

A grande dissipação da energia resultante das interações das macromoléculas permite que os polímeros promovam o aumento da viscosidade da solução quando comparado a outras estruturas de menor peso molecular. A depender da concentração utilizada, os polímeros são capazes de proporcionar um aumento valoroso na viscosidade do fluido [1].

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, tatyane_medeiros@hot.com ;

² Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, d_maia@outlook.com ;

³ Professor Orientador do Departamento de Engenharia do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, ljnduarte@hot.com ;

Fluidos newtonianos são aqueles que têm uma deformação contínua e linear à medida que a tensão de cisalhamento é aplicada, ou seja, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento [2]. Por outro lado, os fluidos não-newtonianos apresentam um comportamento distinto com dependência do valor instantâneo da tensão de cisalhamento para caracterização. Eles podem ser classificados como: dilatantes, pseudoplásticos, Binghamianos e Herschel-Bulklev. Geralmente, a caracterização dos polímeros baseia-se no comportamento pseudoplástico, sendo o modelo que rege o comportamento de uma solução polimérica [1].

Comumente, os estudos de uma solução são expressos por meio de um gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Desta forma, torna-se possível determinar a proporcionalidade entre estas variáveis que se aplica à solução testada e identificar o comportamento do fluido. Nas soluções poliméricas, percebe-se a presença de pequenos graus de elasticidade a baixas taxas de cisalhamento [1], o que dificulta a modelagem das soluções estudadas. Este comportamento recebe o nome de viscoelasticidade.

A poliacrilamida hidrolisada (HPAM) é muito utilizada em aplicações de recuperação avançada de petróleo, pois confere propriedades reológicas e físico-químicas adequadas às soluções poliméricas. Em função dessas características, a injeção de soluções poliméricas é um método amplamente utilizado para a recuperação avançada de reservatórios de petróleo. Os polímeros são adicionados a água que será injetada no poço a fim de elevar a viscosidade, tornando assim a razão de mobilidade mais vantajosa. Dentre os polímeros mais utilizados, vem se destacando a utilização do HPAM, apresentando resultados preliminares promissores. No entanto, o desempenho deste processo é influenciado por diversos fatores, tais como: polímero e suas propriedades, solvente, substrato, temperatura, pH, salinidade e às interações com o meio poroso, entre outros.

Diante destas condições, pretende-se que o desenvolvimento deste trabalho esclareça o comportamento da poliacrilamida parcialmente hidrolisada em função da salinidade com o intuito de selecionar as melhores condições para condução de testes de injetividade em meios porosos.

METODOLOGIA

1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA

1.1 Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento dos experimentos realizados nesta pesquisa estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Materiais utilizados durante o procedimento experimental

Material	Marca
Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada FLOPAAM 3330S	SNF FLOERGER
Cloreto de Sódio – 99%	MERCK
Água Deionizada	-

1.2 Preparo da salmoura

As soluções de cloreto de sódio (Salmoura) foram preparadas através da mistura mecânica entre a água deionizada e o cloreto de sódio, variando a concentração de sal em 1%, 2% e 3%, razão massa/massa.

1.3 Preparo da solução polimérica

Inicialmente, foi calculado a massa de polímero para a preparação da solução polimérica de concentração 2000 ppm através das equações abaixo.

$$W_{pr} = \frac{W_s \cdot C_s \cdot 10^{-4}}{A_{pr}} \quad (1)$$

$$W_{bs} = W_s - W_{pr} \quad (2)$$

Onde: W_{pr} é a massa do polímero necessária para preparar a solução (g); W_s é a massa da solução que será preparada (g); C_s é a concentração de polímero na solução (ppm); A_{pr} é a

atividade do produto polimérico, percentual em peso (geralmente 100%); e W_{bs} é a massa de salmoura usada para preparar a solução de estocagem (g).

As soluções poliméricas foram preparadas em um agitador magnético de modo que a parte inferior do vórtice de salmoura se estendesse em 75% da solução. O polímero seco foi espalhado uniformemente abaixo do ombro do vórtice dentro de 30 segundos. Assim que todo o polímero foi adicionado, ajustou-se o agitador a uma velocidade baixa (60-80 rpm). Uma baixa velocidade foi aplicada para evitar a degradação mecânica da solução de polímero. A agitação prosseguiu em baixa velocidade durante 2,5 horas e foi deixada em repouso por 12 horas.

1.4 Diluição da solução polimérica

A solução de 2000 ppm foi diluída para 1000 ppm adicionando a quantidade apropriada de salmoura calculada através da equação abaixo.

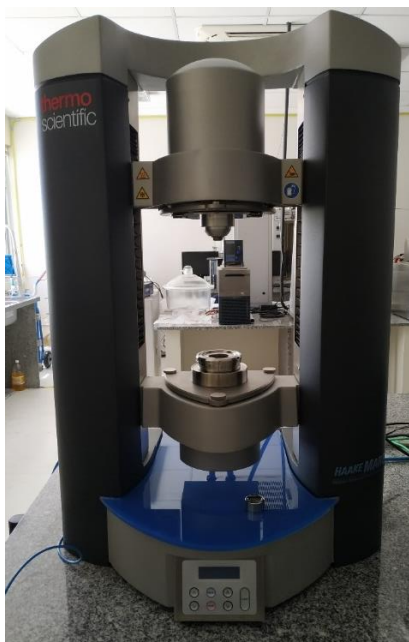
$$W_s = \frac{W_d \cdot C_d}{C_s} \quad (3)$$

Onde: W_d é a massa da solução diluída que será preparada (g), W_s é a massa da solução mais concentrada (g), C_s é a concentração de polímero na solução mais concentrada (ppm) e C_d é concentração de polímero na solução diluída (ppm). Por fim, a solução foi misturada delicadamente por 10 minutos usando um agitador magnético.

2. ANÁLISE REOLÓGICA

As análises de comportamento reológico das soluções poliméricas foram realizadas através do reômetro HAAKE Mars 60 (Figura 1). As medidas foram executadas com o auxílio de rotores de geometria coaxial que permitem a medição da tensão e viscosidade de fluidos de baixa viscosidade.

Figura 1. Reômetro utilizado para as análises de comportamento reológico.



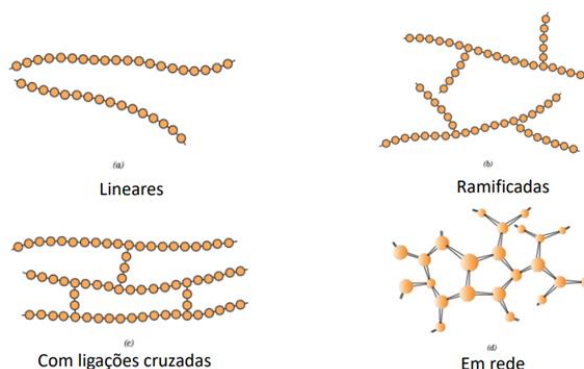
REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico serão discutidos as principais temáticas que darão suporte a discussão dos resultados obtidos, utilizando autores que subdisiam as abordagens pertinentes para o aprofundamento do tema. Sendo assim, será composto por 3 tópicos: i) Polímeros; ii) Poli(acrilamida); e iii) Adsorção de polímeros em superfície.

i. Polímeros

Define-se como polímero toda macromolécula que é constituída da repetição de uma pequena unidade química denominada mero (Figura 2). Os polímeros são obtidos através da reação entre monômeros, onde existem dois tipos principais de métodos de polimerização usados para converter pequenas moléculas (monômeros) em polímeros. Estes métodos foram originalmente referidos como polimerização por adição e condensação [4].

Figura 2. Tipos de estruturas dos polímeros.



Dois ou mais monómeros diferentes são frequentemente utilizados numa polimerização de reação em cadeia para originar um polímero contendo as unidades de repetição correspondentes. Tal processo é denominado como copolimerização [4], e o produto resultante é chamado de copolímero.

ii. Poliacrilamida

A Poliacrilamida (PAM) é um polímero no qual sua menor unidade de repetição é a acrilamida ($-\text{CH}_2-\text{CONH}_2-$). A Poliacrilamida possui massa molar em torno de 10^7 g.mol^{-1} e pode ser caracterizado como um polímero neutro, ou seja, não há íons compondo sua cadeia. A neutralidade da PAM torna o polímero mais suscetível a interações intermoleculares com os componentes das paredes do poro e, conseqüentemente, isso ocasiona em uma retenção via adsorção maior do polímero na rocha. Para reduzir essa interação polímero-rocha, é realizada a hidrólise do polímero onde alguns grupos amidas são substituídos por grupos carboxila, fazendo com que a cadeia polimérica adquira íons [5]. Esses íons tornam a cadeia mais aberta, devido as repulsões eletrostáticas; também interagem menos com a superfície da rocha (no caso de arenitos e folhelhos). A poliacrilamida hidrolisada (HPAM) pode ser obtida empregando-se reagentes como o Hidróxido de Sódio ou de Potássio, onde é obtido normalmente um grau de hidrólise na faixa de 15 a 35 %.

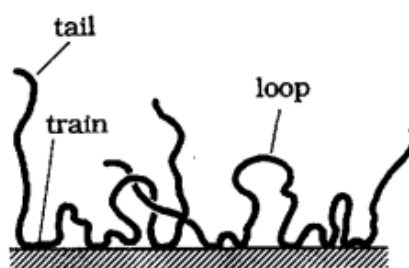
A HPAM possui a forma de polímero de cadeia linear sendo constituída de meros de acrilamida e acrilamida hidrolisadas, ou seja, grupos carboxila também compõe a cadeia

polimérica, conferindo ao polímero uma característica aniônica. A sua estrutura pode ser classificada como de cadeia flexível, ou como uma bobina aleatória [3].

iii. Adsorção de polímeros em superfícies

Para o entendimento da adsorção de polímeros, apresenta-se as partes que compõe o polímero durante o processo de adsorção (Figura 3). Os trains são os segmentos diretamente ligados entre macromolécula e a superfície, atuando como âncoras para toda a macromolécula na superfície sólida. Entre os trains, tem-se os loops que se estendem em direção à solução, afastando-a da superfície sólida. As caudas são as partes que encontradas em ambas as extremidades da molécula de polímero adsorvido [6].

Figura 3. Representação das partes que compõem um polímero durante a adsorção [8].

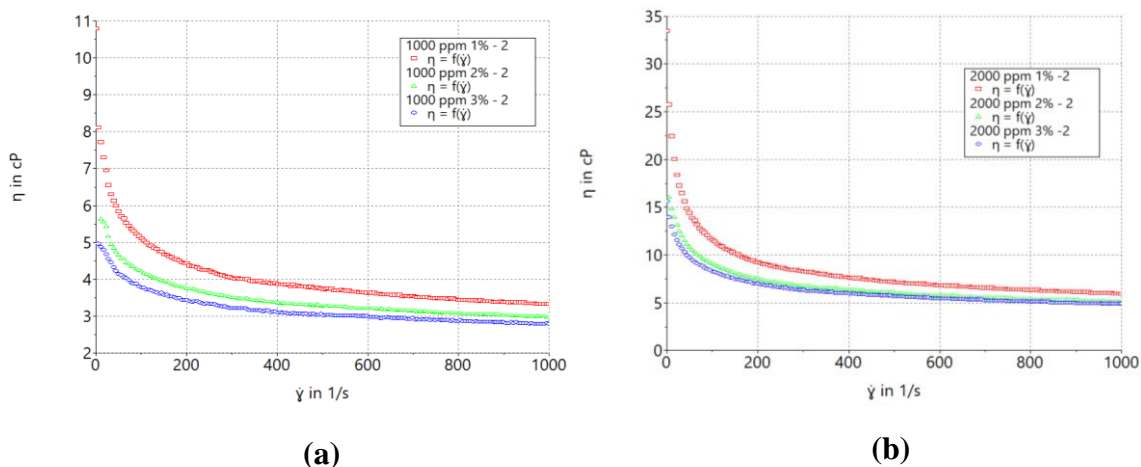


Para polímeros de elevado peso molecular, a soma das energias de adesão é grande o suficiente para tornar o desprendimento das moléculas adsorventes muito lento e, assim, o processo de dessorção é dificultado. Logo, a adsorção pode ser considerada praticamente irreversível [6]. Isso não significa que a molécula de polímero seja impedida de mover sobre a superfície, pois a difusão superficial através de um rolamento da bobina (conformação da macromolécula) de polímero sobre a superfície pode ocorrer facilmente sem qualquer necessidade de dessorção total da macromolécula [7]. Entretanto, diversos fatores podem afetar a conformação do polímero na solução, como a salinidade, temperatura, grau de hidrólise e pH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes reológicos foram realizados com a poliacrilamida parcialmente hidrolisada nas concentrações de 1000 e 2000 ppm, variando a salinidade entre 1%, 2% e 3%. A Figura 4 mostra a influência da salinidade em cada concentração.

Figura 4. Influência da salinidade para as soluções com concentração de 1000 e 2000 ppm de poliacrilamida.

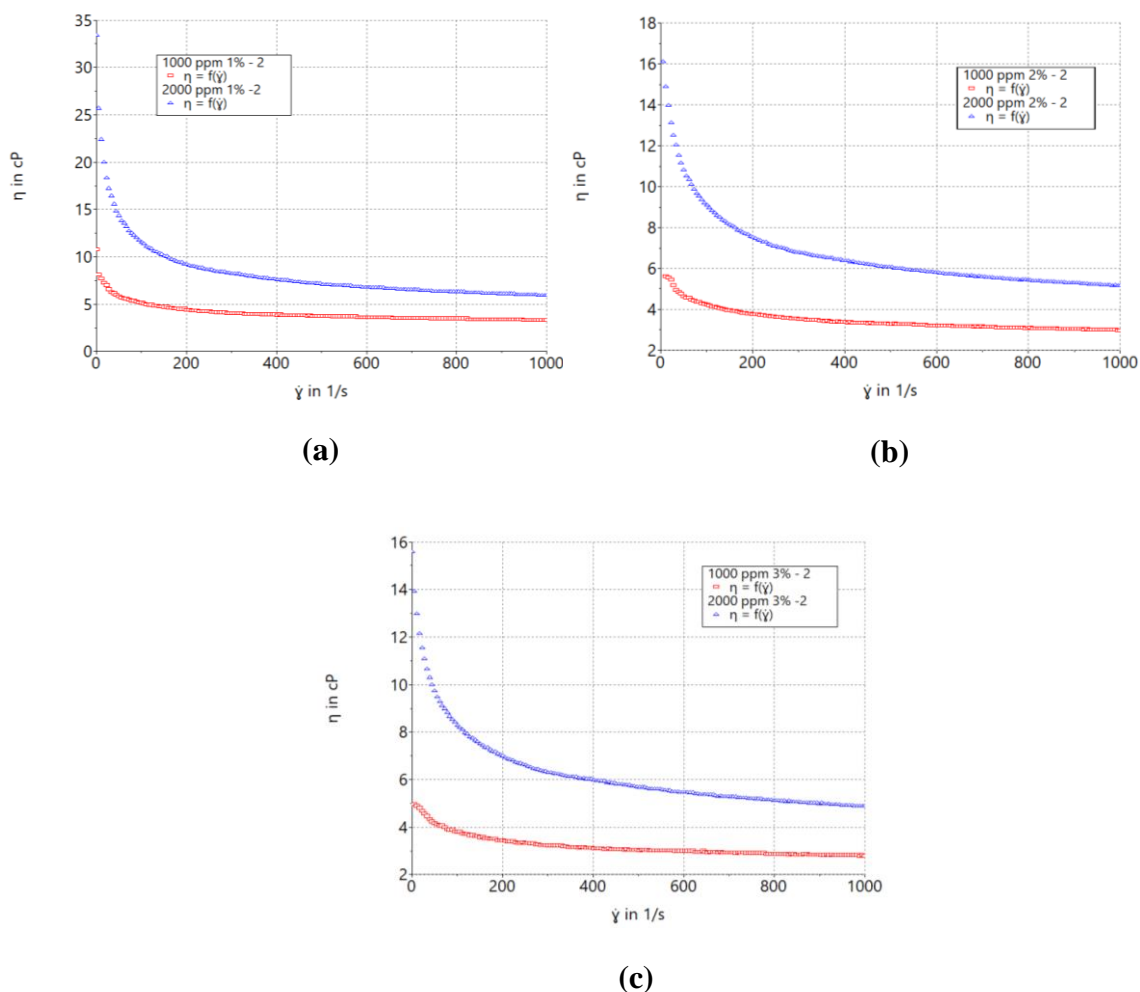


É possível observar na Figura 4 que a viscosidade é fortemente influenciada pela presença dos sais monovalentes no meio aquoso. Segundo AKBARI e colaboradores (2017), os polieletrólitos flexíveis, como a HPAM, expandem-se em um solvente de baixa força iônica (baixas concentrações salinas) como resultado da repulsão mútua das cargas ao longo da cadeia e se contraem em altas concentrações salinas. Em soluções salinas, a cadeia polimérica assume uma conformação de bobinas, a fim de reduzir a energia livre da superfície. O tamanho da bobina do polieletrólito é uma função da repulsão da camada polimérica e da configuração do polímero, de tal forma que a energia repulsiva é equilibrada pela perda de energia devido à mudança na configuração do polímero para um estado de energia mais baixa (maior enrolamento)[9].

O incremento da concentração de sal geralmente aumenta o nível de adsorção do polímero. Isto pode ser explicado pelo fato de que moléculas poliméricas mais compactas requerem menor área superficial do que as moléculas normais para serem adsorvidas na superfície da rocha. Neste caso, o consumo de área disponível para adsorção é minimizado, intensificando o processo de adsorção seja intensificado [10].

A Figura 4 também mostra que a diferença de viscosidade entre as soluções salinas de 2% e 3% foi relativamente baixa. Isso pode estar associado ao fato de que a presença de uma concentração ainda maior de íons monovalentes na solução não afetaria tanto a cadeia polimérica, visto que os íons presentes na cadeia aniônica do polímero já estão estabilizados. A Figura 5 mostra o efeito da concentração para cada salinidade.

Figura 5. Influência da concentração nas soluções de 1%, 2% e 3% de salinidade.



No regime semi-diluído, como no caso das concentrações de 1000 e 2000 ppm, as macromoléculas começam a interagir e ocorrem interações intermoleculares. Com o aumento adicional da concentração os enredamentos intermoleculares dominam a interação, resultando na formação de uma estrutura de rede e consequentemente elevando a viscosidade (Ferry, 1948). Um modelo de lei de potência foi aplicado nos dados de reologia obtidos e podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados calculados de K, n e R² para concentrações de 1000 e 2000 ppm de poliacrilamida em função da salinidade.

Salinidade	1%		2%		3%	
	1000	2000	1000	2000	1000	2000
Concentração (ppm)	1000	2000	1000	2000	1000	2000
K (cP.s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	11,07	40,00	7,8	26,15	6,61	22,69
n	0,82	0,72	0,86	0,76	0,87	0,78
R ²	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000

Os resultados apresentados mostram que o modelo de lei de potência se ajustou adequadamente nas reologias encontradas, confirmados a característica pseudoplástica da poliacrilamida parcialmente hidrolisada. Os valores de índice de comportamento (n) mostram um aumento a medida que a concentração salina aumenta nas soluções, confirmando que o acréscimo de sal na solução polimérica aproxima o comportamento da solução para o de um fluido newtoniano.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos durante a realização do trabalho mostraram satisfatoriamente o comportamento pseudoplástico da poliacrilamida parcialmente hidrolisada e a influencia da salinidade em sua viscosidade, bem como é descrito na literatura. Foi possível comprovar que uma elevada concentração de sal na solução promove uma diminuição da viscosidade, fazendo com que o a solução polimérica tenha a tendência de ter um comportamento de fluido newtoneano. Os resultados encontrados darão suporte para os futuros estudos sobre adsorção de polímeros e aplicação em injeção em meios porosos.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à petrobras (processos n° 2017/0501-0 e 2017/00249-0).

REFERÊNCIAS

- [1] SORBIE, K. S. Polymer Improved Oil Recovery, CRC Press, Inc. USA and Canada. 1991.
- [2] TEIXEIRA, R.A., Reologia e Teste de Deslocamento de Soluções Poliméricas com Potencial de Uso em Recuperação Avançada de Petróleo. Universidade Salvador, 18 de março de 2005. Dissertação Mestrado.

- [3] GRATTONI, C.a. et al. Polymers as relative permeability modifiers: adsorption and the dynamic formation of thick polyacrylamide layers. *JournalOfPetroleum Science AndEngineering*, [s.l.], v. 45, n. 3-4, p.233-245, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2004.07.002>.
- [4] HARRIS, Frank W.. Introduction to polymer chemistry. **Journal Of Chemical Education**, [s.l.], v. 58, n. 11, p.837-844, nov. 1981. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ed058p837>.
- [5] KEDIR, Abduljelil Sultan et al. Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery: Influence of pH on Aluminum-Cross-linked Partially Hydrolyzed Polyacrylamide-Investigation by Rheologyand NMR. *Energy &Fuels*, [s.l.], v. 28, n. 4, p.2343-2351, abr. 2014. American ChemicalSociety (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef402376q>.
- [6] AL-HASHMI, A. R. et al. Adsorptionof High-Molecular-Weight EOR Polymeron Glass Surfaces Using AFM and QCM-D. **Energy &Fuels**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.2437-2444, 24 abr. 2013. American ChemicalSociety (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef302143a>.
- [7] HOLLANDER, Agnes F.; SOMASUNDARAN, P.; GRYTE, Carl C.. Adsorptioncharacteristicsofpolyacrylamideandsulfonate-containingpolyacrylamidecopolymeronsodiumkaolinite. **JournalOfAppliedPolymer Science**, [s.l.], v. 26, n. 7, p.2123-2138, jul. 1981. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1981.070260701>.
- [8] DIJT, Jacob Cornells. **KINETICS OF POLYMER ADSORPTION, DESORPTION AND EXCHANGE**. S.l: ThesisWageningen, 1993. 168 p.
- [9] ALI, M; MAHMUD, H Ben. The effects of Concentration and Salinity on Polymer Adsorption Isothermat Sandstone Rock Surface. *IopConference Series: Materials Science and Engineering*, [s.l.], v. 78, p.012038-012045, 2 abr. 2015. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/78/1/012038>
- [10] ALI, M; MAHMUD, H Ben. The effects of Concentration and Salinity on Polymer Adsorption Isothermat Sandstone Rock Surface. *IopConference Series: Materials Science and Engineering*, [s.l.], v. 78, p.012038-012045, 2 abr. 2015. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/78/1/012038>