

### 3

## Revisão Bibliográfica

O objetivo das pesquisas relacionadas à injeção de soluções poliméricas é avaliar o comportamento do escoamento do mesmo em meios porosos para que se possa ter uma melhor estimativa de varredura do óleo que se encontra nos reservatórios. Muitas vezes, reservatórios previamente varridos por água apresentam um percentual economicamente atrativo de óleo remanescente e a sua recuperação é importante para tornar a produção de óleo deste campo mais rentável.

Com isso muitas pesquisas são direcionadas a estudar o comportamento não Newtoniano de soluções poliméricas, no qual a viscosidade da solução polimérica varia conforme a taxa de cisalhamento (*shear thickening / thinning*) e taxa de extensão (*extensional thickening / thinning*), no caso de fluidos viscoelásticos.

Para que este fenômeno seja melhor compreendido uma breve introdução dos métodos de recuperação de petróleo, particularmente mais relacionado à injeção de soluções poliméricas será abordado neste capítulo.

### 3.1.

#### Métodos de Recuperação de Petróleo

Antes da exploração de um campo petrolífero, os reservatório de hidrocarboneto se encontram em equilíbrio, contendo gás, óleo e água, separados por processos geológicos, geotérmicos e gravidade.

Gera-se um gradiente de pressão no interior do reservatório e com isso hidrocarbonetos começam a fluir em direção ao poço produtor. No decorrer da exploração, a produção de petróleo diminui pela redução do volume de óleo no mesmo, pela queda de pressão e também pela mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo, como a sua massa específica e viscosidade (Santos, 2009). Além disso, efeitos capilares podem imobilizar grandes volumes de óleo.

Durante o processo descrito anteriormente, o fator de recuperação (volume de óleo recuperado / volume de óleo inicial no reservatório) é baixo, em torno de 30% dos hidrocarbonetos presentes são produzidos até que um novo equilíbrio seja alcançado. Este processo é conhecido como produção primária, o qual ocorre por depleção natural.

Entretanto, a queda de pressão pode ser modificada pelo uso de processos de recuperação, que têm por objetivo restituir a energia do reservatório. Segundo Thomas (2001), os processos cujas tecnologias são bem conhecidas e que têm alto grau de confiança na aplicação, como é o caso da injeção de água e da injeção de gás imiscível, são chamados de métodos convencionais de recuperação ou métodos de recuperação secundária. Estes têm a finalidade de restituir ou mesmo aumentar a pressão, e também de deslocar hidrocarbonetos através do fluido injetado. Com esse processo pode-se produzir mais 20% do petróleo. Estes métodos não são muito eficientes para razões de viscosidades (fluido deslocante/fluido deslocado) muito baixas, pois ao injetar um fluido com viscosidade muito inferior ao do óleo a ser produzido, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso levando à formação de *fingers*, percorrendo caminhos preferenciais e o fluido de injeção escoará diretamente para o poço produtor, como ilustrado na Figura 3-1, deixando assim uma grande fração de óleo retida no interior do reservatório e conseqüentemente uma baixa taxa de recuperação (Moghadasi et al., 2004, Vossoughi, 1999, Thomas, 2001).

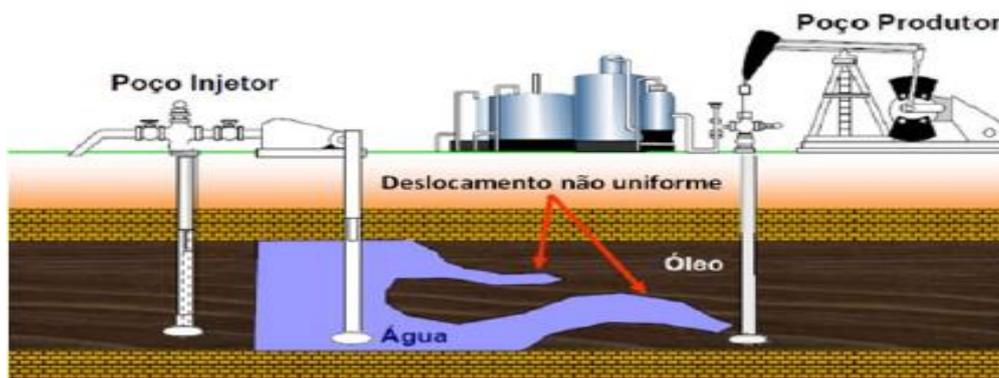


Figura 3-1 - Deslocamento não uniforme - Formação de *fingers* (Don W. Green, G.P.W., 1998).

Para aumentar o volume de óleo produzido, métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) ou de recuperação terciária são utilizados. Estes métodos são classificados como métodos térmicos, miscíveis e químicos. Os métodos térmicos têm como objetivo a redução da viscosidade do óleo através

do aumento da temperatura do mesmo, facilitando o escoamento no meio poroso. Pode-se citar como métodos térmicos a injeção de vapor cíclica ou contínua, injeção de água aquecida e combustão in situ.

Os métodos miscíveis têm como principal objetivo a redução da tensão interfacial entre o fluido deslocante e o deslocado. Essa redução diminui o tamanho dos gânglios presos por capilaridade, reduzindo a saturação residual. Os métodos mais conhecidos são a injeção de GLP – Gás Liquefeito de Petróleo, injeção de gás enriquecido, injeção de gás pobre, injeção de N<sub>2</sub> e injeção de CO<sub>2</sub>.

Já nos métodos químicos, produtos químicos são misturados ao fluido deslocante. Como exemplo tem-se a injeção de soluções poliméricas, injeção de soluções micelar, injeção de Alkali-Surfactante-Polímero – ASP e injeção de espumas. A injeção de soluções poliméricas é utilizada para alterar as propriedades do escoamento da água, através da redução da razão de mobilidade óleo-água, aumentando a eficiência de varredura (Chuquer et al., 2012, Bortoloti e Romero, 2013).

Os dois polímeros comerciais normalmente utilizados em reservatórios de petróleo são as poliacrilamidas hidrolisadas (HPAM) e gomas xantanas. HPAM é um polieletrólito solúvel em água, com cargas negativas sobre as cadeias de polímero. Goma xantana é um polissacarídeo, que se caracteriza por ter uma elevada tolerância à salinidade, PH, e à temperatura.

A molécula da HPAM apresenta uma estrutura de cadeia flexível, conhecida frequentemente por espiral randômica. Não existe essencialmente uma estrutura secundária na poliacrilamida que permita o grau de rigidez, observado na estrutura helicoidal da goma xantana. Ambos polieletrólitos, a goma xantana e a poliacrilamida vão interagir fortemente com os íons em solução. Entretanto, como a cadeia da poliacrilamida é flexível, ela responderá com maior intensidade à força iônica do solvente aquoso. Suas propriedades em solução são muito mais sensíveis à salinidade, altas temperaturas e dureza das águas residentes do que as propriedades da solução de goma xantana (Teixeira, 2005).

Atualmente, essas técnicas de recuperação avançada de óleo são consideradas muito caras para uso comercial em grande escala. Porém vários estudos têm sido realizados e os fundamentos matemáticos estão sendo cuidadosamente investigados. Em geral, pode-se considerar que os termos primário, secundário e terciário são ambíguos. Pois as técnicas de recuperação avançada podem ser aplicadas durante a produção primária e os métodos

secundários de produção podem ser executados até mesmo a partir do primeiro dia de produção.

### 3.1.1. Injeção de Polímero

No início dos anos 1960, a injeção de polímero foi sugerida como método de recuperação avançada de óleo, com a funcionalidade principal de aumentar a viscosidade do fluido deslocante, o qual na maioria dos casos é água (Sandiford, 1964). Este trabalho pioneiro conduzido por Sandiford foi então seguido por inúmeras pesquisas, com a finalidade de reconhecer os benefícios de se utilizar fluidos não newtonianos e particularmente fluidos viscoelásticos como fluidos deslocantes nos métodos de recuperação de petróleo (Szabo, 1975; Dominguez, 1977; Gleasure, 1990).

#### 3.1.1.1. Comportamento Mecânico de Soluções Poliméricas

Teoricamente, o comportamento reológico das soluções poliméricas como uma função da taxa de cisalhamento em meios porosos podem ser divididos em três tipos: newtonianos, *shear thinning* e *shear thickening*.

A Figura 3-2 mostra a classificação reológica dos fluidos em função de como a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento.

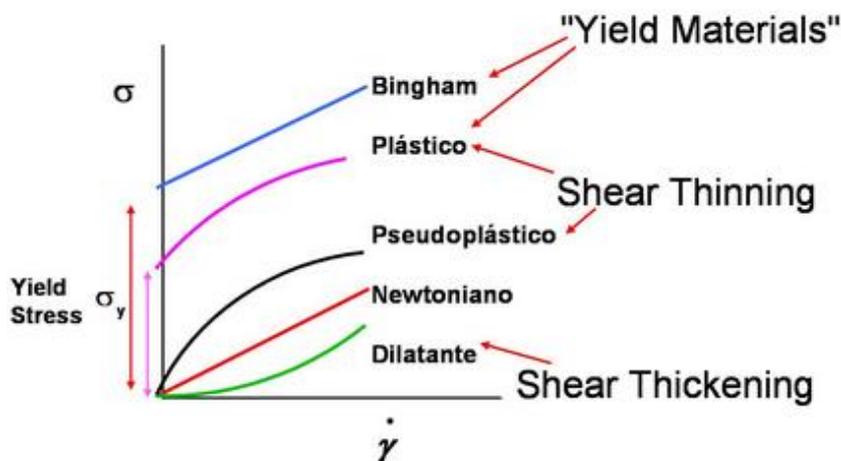
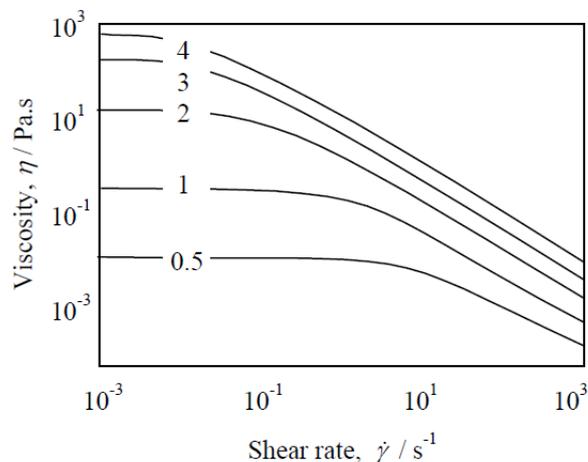
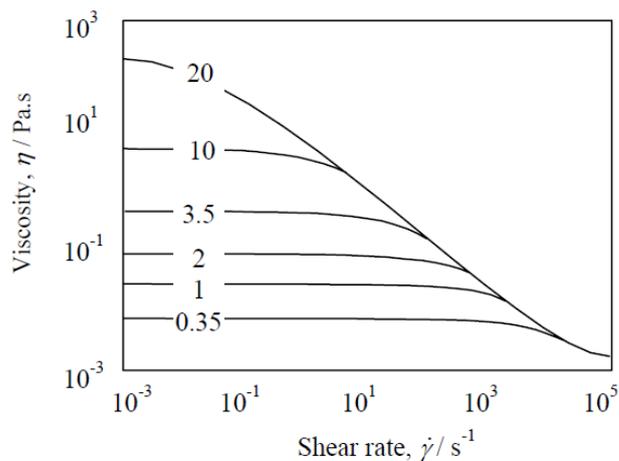


Figura 3-2 – Classificação reológica dos fluidos em função da taxa de cisalhamento (Alcântara, USP).

A viscosidade de soluções poliméricas, assim como dependente da taxa de cisalhamento e temperatura, também é dependente da distribuição de peso molecular e da concentração, como pode-se observar na Figura 3-3 e Figura 3-4.

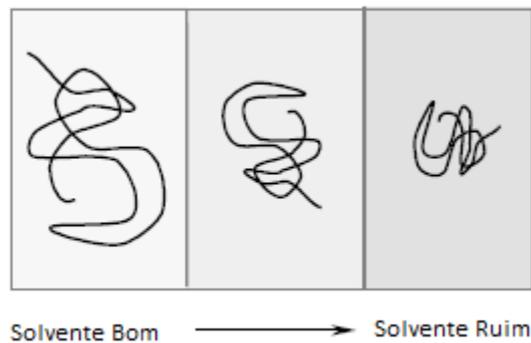


**Figura 3-3 – A curva de fluxo de poliestireno em tolueno,  $\mu_w = 20M$ , para diferentes concentrações de polímero (Barnes, 2000).**



**Figura 3-4 – A curva de fluxo para 3% de poliestireno em tolueno, para diferentes pesos moleculares (Barnes, 2000).**

As propriedades dos solventes também são importantes uma vez que a qualidade do solvente pode variar para líquidos orgânicos, tendo o efeito mostrado na Figura 3-5, devido ao efeito da viscosidade (Barnes, 2000).



**Figura 3-5 – O efeito da qualidade do solvente em dimensões de bobina de polímero (Barnes, 2000).**

Quando dissolvidos em soluções aquosas, os polímeros que possuem grupos funcionais ficam ionizados gerando cargas distribuídas ao longo das cadeias poliméricas. Nesse caso, a presença e quantidade de electrólitos (sais) dissolvidos no solvente aquoso irá afetar o formato global da cadeia. Na ausência de electrólitos, os sítios ionizados na cadeia polimérica se repelem uns aos outros promovendo o esticamento da mesma. No entanto, quando a solução aquosa possui electrólitos, as cargas são neutralizadas e a repulsão iônica entre as cadeias é suprimida, o que resulta na cadeia tendendo a diminuir no sentido da sua configuração natural. Esta mudança faz com que a viscosidade diminua (Barnes, 2000).

Durante a injeção de polímeros em meios porosos as moléculas de polímero fluem através de uma série de poros e gargantas, sofrendo alongamento e contração das cadeias poliméricas. O efeito de *shear thickening* (espessamento por cisalhamento) ocorre devido ao estiramento das cadeias poliméricas ao passarem pelas gargantas de poro, onde a velocidade do escoamento é tão alta que as moléculas de polímero não possuem tempo suficiente para relaxação, não conseguindo se alongar e se contrair a tempo de se adequarem à velocidade do escoamento.

Apesar de ser um efeito elástico relacionado com a componente elongacional do escoamento, esse fenômeno recebe o nome errado na literatura de espessamento por cisalhamento, pois as cadeias poliméricas causam uma alta viscosidade aparente, chamada então de espessamento de cisalhamento. Este efeito de espessamento de cisalhamento é considerado como um dos mecanismos possíveis para o aprimoramento da eficiência de deslocamento microscópica durante uma injeção por polímero. Além disso, a alta viscosidade aparente também é benéfica para a melhoria da eficiência de varredura em uma escala macro (Seright et al., 2010).

Embora, o comportamento de espessamento por extensão seja um importante regime para o escoamento de polímero em uma injeção de soluções poliméricas, ainda é um desafio descrevê-lo com precisão. Medidas de viscosidade extensionais não são simples e o escoamento que ocorre no espaço poroso possui deformação cisalhante e extensional simultaneamente (Hirasaki, 1974; Masuda et al., 1992; Chen et al., 1998).

O número adimensional de Deborah ( $D_e$ ) é utilizado para descrever a razão entre os efeitos elásticos e os viscosos, através da razão de um tempo característico de relaxação de um material para um tempo característico do processo de deformação relevante (Afsharpoor, Balhoff, 2012). Para o escoamento através da garganta de poros, o número de Deborah pode ser definido como:

$$D_e = \frac{Q\lambda_r}{\pi R_t^3} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

Onde  $Q$  é a vazão volumétrica,  $\lambda_r$  é o tempo de relaxação da molécula do polímero e  $R_t$  é o raio da garganta do poro.

Recentemente foram desenvolvidas previsões mais confiáveis e precisas do regime de espessamento extensional em termos da viscosidade aparente, queda de pressão, velocidade de fluxo e da dependência taxa de extensão.

Primeiramente Garroguh e Gharbi (2006) propuseram um modelo viscoelástico empírico análoga à lei de Darcy para estudar o comportamento do escoamento do HPAM e da goma xantana em meios porosos. Este modelo representa a elasticidade do polímero, viscosidade e estrutura de meio porosos, porosidade e permeabilidade. Eles puderam comprovar que o número de Deborah, o qual é um número adimensional utilizado para descrever a elasticidade de soluções poliméricas em meios porosos, pode não ser um parâmetro adequado para caracterizar um fluxo viscoelástico em meios porosos. Em vez disso, um número adimensional denominado número viscoelástico ( $N_v$ ) pareceu ser mais adequado porque distingue claramente o fluxo viscoso do fluxo viscoelástico, através da relação entre o módulo de elasticidade e o módulo viscoso ( $G'/G''$ ). Este modelo pode prever a relação entre a queda de pressão e a velocidade de fluxo no regime de espessamento por cisalhamento.

Já Delshad et al. (2008) estabeleceu um outro modelo para soluções poliméricas de HPAM. Uma diferença notável deste modelo quando comparado com modelos anteriores é que a viscosidade relacionada ao extensional não

umenta indefinidamente com o número de Deborah, alcançando um patamar, o que parece ser mais razoável.

Delshad et al. (2008) também tentou combinar equações para o regime de *shear thinning* e as regiões de *extensional thickening* para obter assim, um modelo viscoelástico aplicável a tipo de deformação, o modelo descreve ambos os comportamentos reológicos. Kim et al. (2010) utilizou este modelo viscoelástico para desenvolver uma base de dados para soluções poliméricas de HPAM para uma vasta gama de concentração de polímero, salinidade, dureza e temperatura, tornando-o mais prático para quantificar a viscosidade aparente da solução de polímero em condições de reservatório. Recentemente, melhorias relacionadas aos parâmetros deste modelo foram apresentadas por Sharma et al. (2011).

Uma equação constitutiva foi primeiro desenvolvida por Zhang et al. (2010) para representar o comportamento viscoelástico de soluções de polímeros HPAM em meios porosos. Esta equação indica que o aumento da viscosidade devido à elasticidade é proporcional ao tempo de relaxamento, ao diâmetro das partículas, a porosidade, e é inversamente proporcional à velocidade de Darcy e a raiz quadrada da sinuosidade. Esta equação comprova que os valores calculados e experimentais estão de acordo, o que valida a sua aplicabilidade para quantificar o comportamento de espessamento por cisalhamento em meios porosos.

Cheng e Cao (2010) concluíram que a queda de pressão poderia ser construída ao se combinar individualmente a queda viscosa e a queda elástica, com isso permite-se estabelecer um modelo constitutivo de fluido viscoelástico em meios porosos que consideraram as características do escoamento de polímeros e as características dos meios porosos. Este novo modelo foi testado e comparado com os dados obtidos experimentalmente a partir de injeções do meio, e caracterizado com precisão o comportamento reológico da solução polimérica em meios porosos incluindo o comportamento de *shear thinning* e os regimes de espessamento por cisalhamento.

Um modelo reológico comparável, porém, mais simples que abrangeu tanto a viscosidade de regiões de *shear thinning* quanto as regiões de espessamento por extensão (*extensional thickening*) foi apresentado por Stavland et al. (2010) e Norris (2011). Inesperadamente, este modelo mostrou que a viscosidade aparente diminuiu além do regime de espessamento por cisalhamento através do aumento da taxa de cisalhamento durante os testes de injeção de soluções poliméricas. Este fenômeno pode ser interpretado pela

degradação mecânica da estrutura molecular do polímero causada por ruptura da cadeia. Deste modo, foi proposto um modelo reológico o qual leva em consideração um termo de degradação que pode ser eficazmente utilizado para prever a mudança de viscosidade em meios porosos.

Um fluido viscoelástico é considerado um fluido não newtoniano, pois é capaz de apresentar características de líquido viscoso e de sólido elástico num mesmo material. O fluido viscoelástico possui uma memória, o que permite que ele retorne parcialmente para a sua forma inicial após uma deformação.

Devido ao comportamento elástico de algumas soluções poliméricas, a distribuição da velocidade nos poros e a queda de pressão podem ser bastante diferente da distribuição no caso de fluidos newtonianos e pode levar à redução de saturação residual de óleo nas áreas varridas pela fase aquosa.

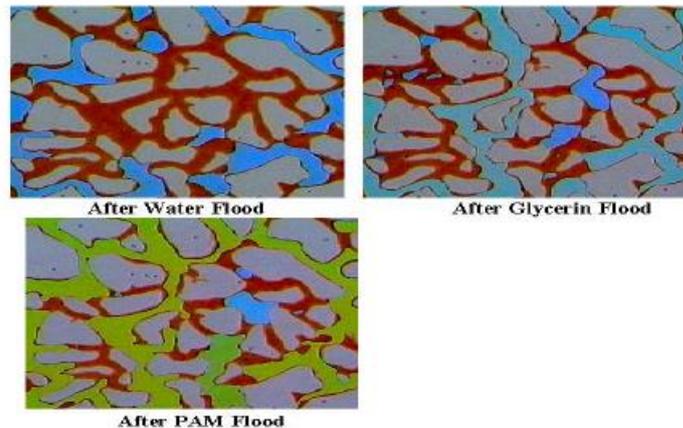
Estudos comprovaram que o aumento do fator de recuperação na escala microscópica está relacionado às propriedades elásticas do polímero. A seleção de polímeros com propriedades elásticas requeridas para um projeto de injeção é importante pois a diferença no aumento da recuperação pode variar em 6% do OOIP (óleo original *insitu*) (Wei, 2013).

Injeções de soluções poliméricas de HPAM com núcleos de permeabilidade diferentes, porém com a mesma concentração, foram realizadas com diferentes velocidades e diferentes pesos moleculares. Podendo-se observar que o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento e com o aumento do peso molecular. Com isso, para se obter fatores de recuperação mais elevados torna-se necessário possuir um maior peso molecular e vazões mais elevadas de injeções. Logo, o fator de recuperação é proporcional ao aumento na viscosidade e da elasticidade do fluido injetado (Demin, Jieheng, 2000).

Na mesma linha de pesquisa, Wang et al. (2001) comprovaram em seus estudos que núcleos de baixa permeabilidade obtiveram uma recuperação mais elevada. Isto pode ser explicado pelo fato de que com a mesma velocidade, núcleos de permeabilidade mais baixas têm taxas de cisalhamento mais elevadas. Pelo modelo Blake-Kozeny, a velocidade de cisalhamento em núcleos é inversamente proporcional à raiz quadrada do produto da permeabilidade e porosidade. Com isso, o polímero possui características de elasticidade elevadas.

Demin e Jiecheng (2000) realizaram experimentos onde foram realizadas primeiramente injeções de água, seguidas por injeções de glicerina e por último injeções do polímero HPAM em um mesmo núcleo. Sendo cada etapa levada até

100% do corte de água e a viscosidade do polímero e da glicerina foram consideradas iguais, cerca de 30 cp. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3-6, onde as fotografias foram tiradas de partes características do núcleo.



**Figura 3-6 - Óleo residual após injeção de água, glicerina e Polímero HPAM (Demin, Jieheng, 2000).**

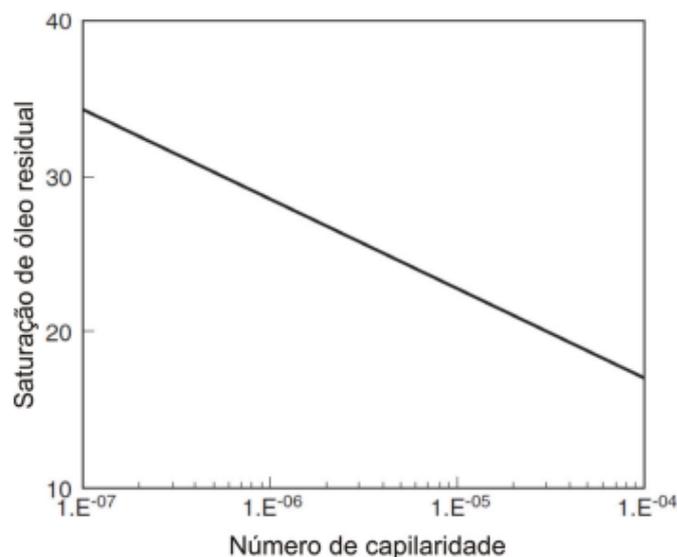
Observa-se que após as injeções de glicerina não obteve-se uma redução considerável de óleo residual quando comparado com a injeção puramente de água. Já as injeções poliméricas comprovaram uma quantidade relativamente grande de óleo residual recuperado. Pode-se afirmar que a redução na saturação de óleo residual é causada principalmente pela elasticidade do fluido HPAM, uma vez que a viscosidade e a tensão interfacial do polímero HPAM e da glicerina são muito próximas.

Dehghanpour e Kuru (2010) investigaram o efeito viscoelástico na queda de pressão através de um meio poroso. Eles observaram que os fluidos com maior elasticidade exibiram significativamente maiores quedas de pressão durante o escoamento através de meios porosos.

Uma tendência semelhante foi obtida por Urbissinova et al. (2010), os quais também avaliaram a contribuição da elasticidade do polímero em métodos de recuperação avançados. Da mesma forma, eles observaram que a solução polimérica que possuía maior elasticidade, possuía também maior resistência ao escoamento no meio poroso. O que ocasionou uma melhor eficiência de varredura e uma maior taxa de recuperação de óleo na macroescala. (Veerabhadrapa 2012). Este mecanismo pode melhorar também a eficiência de deslocamento microscópica ao se deslocar óleo residual imóvel devido às forças capilares e às propriedades da rocha (Wang et al., 2000).

Wang et al. (2000) estudou esta questão extensivamente através da avaliação da eficiência de injeções poliméricas em deslocar o óleo residual após injeções de água em diferentes condições de escoamento. Primeiramente considerou o óleo residual localizados em cavidades sem saída, em seguida óleo residual sobre a rocha, posteriormente óleo residual em gargantas de poros presos por forças capilares e finalmente escoamento de óleo residual em micro-escala composto por porções heterogêneas do meio poroso. Em todos os casos, Wang et al. (2000) observou que o óleo residual foi reduzido consideravelmente após as injeções de polímero.

Thomas (2007), notou que o aumento do número de capilaridade resulta na diminuição da saturação de óleo residual para o método de recuperação avançada através da injeção de soluções poliméricas. Como pode ser observado na Figura 3-7. Além disso, como o número de capilaridade aumenta em escala logarítmica, para que se tenha uma redução de cerca de 50% de saturação de óleo, é preciso que haja um aumento de três ordens de grandeza do número de capilaridade.



**Figura 3-7 - Efeito do aumento do número de capilaridades na redução da saturação de óleo residual (Thomas, 2007).**

Por outro lado, Zhou et al. (2010) observou o aumento da eficiência de deslocamento em injeções de polímeros e argumentou que a essência desse fenômeno estava relacionada com o aumento da razão de mobilidade entre o óleo e a água, causado pelas injeções poliméricas, e que conseqüentemente desviavam o escoamento do fluido injetado, que leva a uma redistribuição da

saturação do óleo. A combinação dos efeitos do desvio do caminho da água e da viscoelasticidade do polímero mobiliza e desloca o óleo residual.

Já Cheng et al. (2010) analisou a distribuição de óleo residual no campo de petróleo de Daqing, localizado na República da China, após a injeção de polímero, onde observou-se que a espessura do volume do reservatório que estava em contato com o polímero aumentou em 21,4% e que a saturação do óleo foi reduzida para 11,9%, em comparação com a injeção de água.

### 3.1.1.2. Efeito Pulling

Dentro do campo dos estudos do comportamento viscoelástico, muitas pesquisas foram voltadas a estudar um efeito conhecido como "pulling effect". Wang et al. (2007, 2011) em seus estudos relacionados ao escoamento de soluções poliméricas, comprovou que se um fluido com propriedades elásticas escoar através de extremidades sem saída, tensões nominais são geradas entre o fluido e o óleo, onde no caso de soluções poliméricas são tensões de cisalhamento resultantes das cadeias moleculares longas. Neste caso, o polímero impõe uma força maior nas gotículas de óleo e as puxa para fora dos canais. A quantidade de óleo residual puxado para fora destes canais sem saída é proporcional à elasticidade do fluido deslocante. Este comportamento pode ser observado na Figura 3-8.

Os estudos mostram que o polímero viscoelástico (HPAM) empurra o fluido para frente e puxa os fluidos localizados ao lado e atrás, enquanto que os fluidos não elásticos, como é o caso da água e da glicerina, empurraram o fluido para frente, mas não são capazes de puxar óleo para fora da extremidade sem saída.

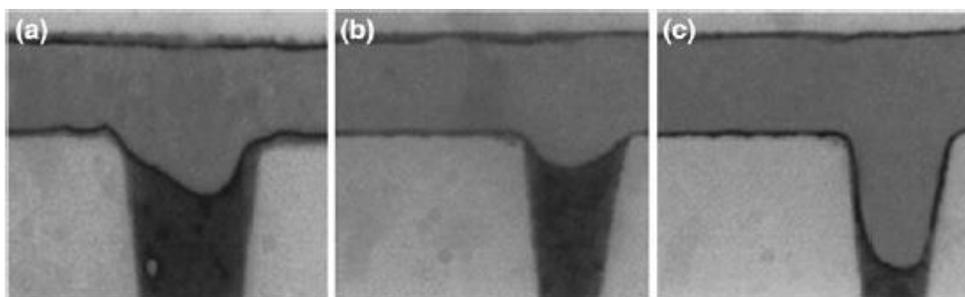
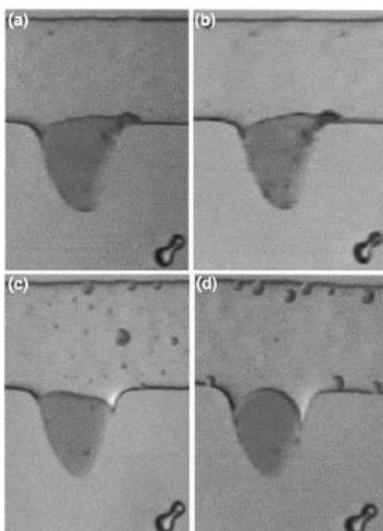


Figura 3-8 - Óleo residual em canais sem saída após: a) Injeção de água, b) Injeção de glicerina e c) Injeção de polímero HPAM (Wang, 2001).

Da mesma forma, Luo et al. (2006) também comparou o efeito da elasticidade do polímero com relação a melhora da eficiência de deslocamento do óleo na escala microscópica. Seus experimentos foram realizados em um micromodelo de vidro com canais sem saída, no qual o fluido responsável pelo deslocamento possuía diferentes propriedades viscoelásticas. Foram realizados teste para deslocar o óleo residual mediante a injeção de soluções poliméricas com diferentes propriedades elásticas no micromodelo, variando a razão entre o módulo de elasticidade e o módulo viscoso ( $G'/G''$ ). Sendo o módulo elástico a medida da elasticidade do material, representado a habilidade do material de armazenar energia. Enquanto que o módulo viscoso representa a habilidade do material de dissipar energia.

Os resultados dos experimentos podem ser observados na Figura 3-9. Onde o óleo residual após injeção de água é apresentado na Fig. 3-9a e a saturação de óleo residual após uma injeção de água seguida por uma injeção de polímero é representada na Fig. 3-9b, 3-9c e 3-9d. Pode-se observar que um aumento na elasticidade do fluido injetado diminui a saturação do óleo retido nos poros com extremidade sem saída.

O efeito *pulling* do óleo residual também foi observado em canais com ambas as extremidades abertas ao fluxo, onde o óleo residual se torna imóvel principalmente por causa das forças capilares. Neste caso existe pelo menos uma probabilidade de 50% de chance de se reduzir as forças capilares mediante o efeito *pulling* (Wang et al., 2000).



**Figura 3-9 - Distribuição de óleo após injeção de água e soluções poliméricas com diferentes propriedades viscoelásticas: a)  $G'/G''=0$ , b)  $G'/G''=0.92$ , c)  $G'/G''=1.75$  e d)  $G'/G''=2.72$  (Luo et al., 2006).**