

DOI: 10.33947/1981-741X-v20n1-4674

RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO: POTENCIALIDADES DA INJEÇÃO DE POLIACRILAMIDAS**OIL RECOVERY: POTENTIALITIES OF POLYACRYLAMIDE INJECTION**

Jeferson Santos Santana¹, Rafael Machado Bonvino², Vinicius Santos Rodrigues³, Clauveston de Mendonça Gomes⁴,
Richarlison Nascimento Sarmento⁵, Elisangela Silvana Cardoso⁶

Submetido em: 20/03/2021**Aprovado em:** 11/11/2021**RESUMO .**

Atualmente o número de novas descobertas envolvendo reservatórios vêm caindo, tornando-se essencial a aplicação dos métodos de recuperação avançada de Petróleo (do inglês EOR – Enhanced Oil Recovery). A escolha da técnica de recuperação é importante devido às diversas características que os reservatórios podem possuir ao longo do tempo de produção, impactando em um melhor aproveitamento. Por este motivo este trabalho tem como objetivo, através de revisão bibliográfica, avaliar a eficiência da injeção de polímeros em EOR focando na adição da Poliacrilamida (PAM). A injeção dos polímeros em processos EOR podem ocasionar mudanças na viscosidade, permeabilidade, concentração e retenção dos fluidos melhorando a recuperação do mesmo. A aplicação de PAM possui de 5% a 30% de fator de recuperação, maximizando a produção de um reservatório, a qual, expande-se com a aplicação de reticuladores aumentando a viscosidade e diminuindo a taxa de permeabilidade para que menos água seja produzida no reservatório.

PALAVRAS-CHAVE: Petróleo. Recuperação. Polímeros.**ABSTRACT.**

Nowadays the number of new discoveries involving reservoirs has been dropping, making the application of enhanced oil recovery (EOR) essential. The choice of recovery technique is important due to the various characteristics that reservoirs may have over the production time, impacting on better utilization. For this reason, this work aims, through literature review, to evaluate the efficiency of polymer injection in EOR focusing on the addition of Polyacrylamide [PAM]. The injection of polymers in EOR processes can cause changes in viscosity, permeability, concentration and fluid retention improving its recovery. The application of PAM has 5% to 30% recovery factor, maximizing the production of a reservoir, which expands with the application of crosslinkers increasing the viscosity and decreasing the permeability rate so that less water is produced in the reservoir.

KEYWORDS: Oil. Recovery. Polymers.

¹ Bacharelado e Licenciatura em Química pelo Centro Universitário FIEO (2010). Mestrado em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Biologia-Química pela Universidade Federal de São Paulo (2012). Especialização em Engenharia de Produção (2014) e Farmacologia e Interações Medicamentosas (2015) pelo Centro Universitário Internacional. Cursando doutorado na área de Química (área: Química Orgânica) pela Universidade de São Paulo (USP).

² Graduação em Engenharia de Petróleo

³ Graduação em Engenharia de Petróleo

⁴ Graduação em Engenharia de Petróleo

⁵ Graduação em Engenharia de Petróleo

⁶ Mestrado em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisa Energético e Nuclear (2009)/Escola Politécnica-USP e Doutorado em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisa Energético e Nuclear (2019)/Escola Politécnica-USP .

INTRODUÇÃO

O processo de recuperação de petróleo nos últimos anos vem passando por uma etapa de evolução, a qual as tecnologias emergentes para processos de recuperação (também chamadas de EOR) estão começando a ser implementadas e praticadas pelo mercado (ALVARADO; MANRIQUE, 2010). Estas práticas tendem a elevar-se significativamente e rapidamente devido ao perfil dos reservatórios de hidrocarbonetos encontrados e suas localizações em ambientes mais inóspitos como em águas profundas offshore.

A prospecção e desenvolvimento das jazidas de petróleo exigem a caracterização detalhada das rochas reservatórios. A geometria do corpo rochoso e a distribuição espacial das variações de propriedades como porosidade, permeabilidade, espessura, saturação em óleo, dentre outras, devem necessariamente ser conhecidas tanto para orientar os estudos exploratórios quanto para auxiliar na definição da estratégia de desenvolvimento da exploração e no gerenciamento da produção. Várias estratégias de integração são expostas na literatura, principalmente através do uso de técnicas geoestatísticas e de inversão sísmo-estratigráfica, com forte condicionamento imposto pelo dado sísmico e com tratamento convencional do dado geofísico de poço (MUNDIM, 1999).

A recuperação de petróleo pode ser tradicionalmente dividida em três fases: recuperação primária, secundária e terciária (GREEN, 1998). A produção primária é o resultado do deslocamento de óleo impulsionado pela própria energia do reservatório, ou seja, o reservatório possui uma pressão elevada suficiente para “empurrar” o óleo dos poros para a superfície. A eficiência deste método está ligada ao mecanismo de produção do reservatório, dentre os principais métodos apresentam-se: gás em solução, capa de gás e influxo de água (ou ainda alguns mecanismos combinados entre eles). Segundo Bai (2015), quando a pressão do reservatório cai e a produção como consequência, diminui, há um segundo estágio implantado na produção chamado de recuperação secundária. Neste, um fluido, geralmente água, é injetado no reservatório para aumentar a pressão do reservatório e, logo, manter a vazão desejada. Todavia, este método ainda deixa uma quantidade considerável de óleo no meio poroso. Consequentemente, um terceiro estágio passa a ser aplicado sendo caracterizado como recuperação terciária. Esta recuperação utiliza métodos mais sofisticados e, naturalmente, mais caros para recuperar óleo. Atualmente a recuperação terciária passou a ser conhecida como recuperação avançada ou EOR.

Os reservatórios cujos mecanismos são pouco eficientes e que, por consequência, retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos a uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação, que, de maneira geral tentam interferir nas características do reservatório que favorecem a retenção exagerada de óleo (THOMAS, 2004).

Diversos métodos EOR vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de aumentar a eficiência da recuperação de óleo e a vida econômica dos campos maduros através de alternativas de baixo custo e resultados mais rápidos. Na maioria dos casos, após a produção, a quantidade de óleo retido deve-se: a baixa eficiência de varrido, as altas forças capilares na zona invadida e/ou devido a elevadas viscosidades (o termo Eficiência de Varrido trata-se de uma relação entre o volume poroso invadido pela água e o volume poroso total, logo, quanto maior for a %EV maior é a água varrida do reservatório pela água e maior será a produção do óleo). Dessa forma, os polímeros têm recebido uma atenção tecnológica nos últimos anos, como uma alternativa no processo de recuperação por métodos químicos. Para solucionar a eficiência de varrido, um dos métodos mais indicados é a injeção de polímeros para controlar a razão de mobilidade entre o óleo e o fluido injetado. Para eliminar as forças capilares e melhorar a eficiência de deslocamento, os métodos mais indicados são: os métodos miscíveis e injeção de surfactantes. E para melhorar tanto a eficiência de varrido como a eficiência de deslocamento, têm-se: injeção de solução micelar, injeção alternada de água e gás (WAG – Water alternating gas), os métodos térmicos e microbiológicos (BORGES, 2009).

Este estudo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica de caráter analítico a respeito da injeção polimérica em reservatórios de petróleo, focando-se na poliacrílamida. Inicialmente, a busca de artigos científicos que se adequassem aos critérios de inclusão SCIELO com os descritores “Recuperação de Petróleo”. Após a seleção dos artigos conforme os critérios de inclusão previamente definidos, foram seguidos, nessa ordem, os seguintes passos: leitura exploratória; leitura seletiva e escolha do material que se

adequam aos objetivos e tema deste estudo; leitura analítica e análise dos textos, finalizando com a realização de leitura interpretativa e redação. Os resultados do trabalho deverão contribuir com o meio acadêmico e com colaboradores da indústria de óleo e gás, além de, contribuir para definir novas técnicas para aplicações de EOR.

INJEÇÃO DE POLÍMEROS

Operações convencionais de injeção de água conseguem aumentar significativamente a recuperação de hidrocarbonetos. Contudo, razões de mobilidade desfavoráveis e heterogeneidades do reservatório podem resultar em uma baixa eficiência de varrido. Um método que objetiva melhorar a performance da injeção de água é a inclusão de aditivos na água injetada de modo a aumentar sua viscosidade e resultar em razões de mobilidade mais favoráveis. Conforme ilustrado na Figura 1, os polímeros fazem parte da classe de produtos químicos que quando adicionados à água, mesmo em baixas concentrações, aumentam a sua viscosidade e em muitos casos diminuem a permeabilidade efetiva à mesma (SANTIAGO, 2017).

Os polímeros injetados apresentam alta massa molar, fator este fundamental para o efeito de aumento da viscosidade às baixas concentrações, porém, essa alta massa molar dos polímeros acarreta alguns problemas, principalmente em reservatórios de baixa permeabilidade, como a degradação mecânica, quando sujeitos à altas taxas de cisalhamento e a baixa injetividade, a qual consiste na vazão necessária para um diferencial de pressão existente (COSTA, 2014).

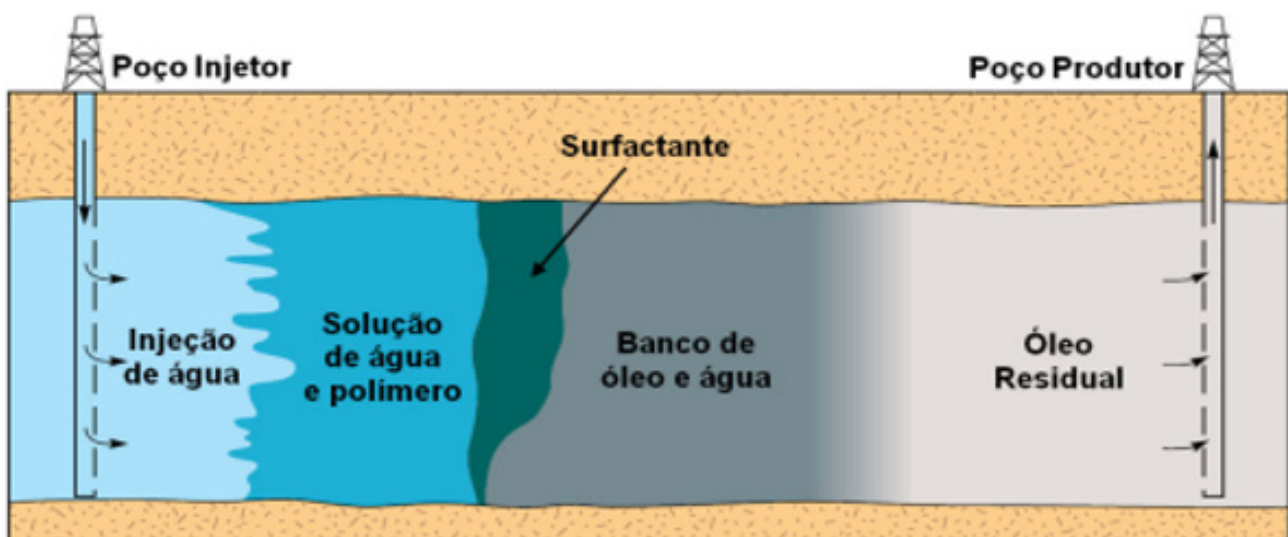


Figura 1 – Exemplificação do comportamento do reservatório.

Fonte: SZLENDAK (2012).

Quando se usa injeção de polímeros como método de recuperação, pode haver interações entre as moléculas de polímero transportadas e o meio poroso. Estas interações fazem com que o polímero seja retido pelo meio poroso e conduzam à formação de um banco de fluido de injeção total ou parcialmente livre do polímero, que terá uma viscosidade inferior à da solução polimérica injetada levando a uma redução na eficiência da injeção de polímeros. Essa retenção de polímero no meio poroso, possivelmente, pode ocasionar uma redução da permeabilidade da rocha, contribuindo para a recuperação de óleo. Por outro lado, a retenção do polímero pode reduzir a produção de óleo, apesar da contribuição com a redução da permeabilidade (SORBIE, 1991).

Usualmente, no início do processo é realizada a injeção de salmoura de baixa salinidade para que o polímero possa resistir ao óleo e às condições do reservatório, em sequência realiza-se a injeção da solução polimérica e uma injeção de água fresca ou água misturada com baixa concentração do polímero injetado, servindo como um tampão da solução polimérica e diminuindo a probabilidade de contaminação do fluido injetado além de direcionar a solução para o reservatório (PANCHAROEN, 2009).

Para que um reservatório tenha uma maior eficiência na aplicação do método de injeção de polímero, ele precisa apresentar algumas propriedades específicas. As propriedades mais comuns para determinar se o reservatório é um bom candidato para a aplicação deste método estão listadas na Tabela 1:

CLASSE	Permeabilidade (md)	Temperatura (°C)	Salinidade (ppm)	Dureza (ppm)
I	≥500	≤70	≤10000	≤200
II	≥500	70-80	10000-30000	200-400
III	≥100	80-95	30000-100000	≥400

Conforme Alexis et al., (2016), os reservatórios são estudados e divididos em classes, ou seja, para cada reservatório analisa-se e classifica-os de acordo com suas propriedades para o sucesso da aplicação de determinado método ou polímero. Quando se divide a classificação dos reservatórios considera-se alguns fatores como a permeabilidade, a temperatura, a salinidade e a dureza, pois são variáveis fundamentais na escolha do polímero (e ligantes) à serem utilizados. Por exemplo, no caso da permeabilidade dependendo do polímero escolhido ele pode não desviar o fluxo dentro da camada de areia, assim tendo um resultado ineficiente, já a temperatura e a salinidade também possuem certo destaque, pois as mesmas podem ser responsáveis pela degradação do polímero impedindo que ele realize sua função de maneira apropriada além de alterar a concentração de polímero, paralelamente a dureza é outro fator que acaba sendo determinante, pois pode acabar possuindo concentração de minerais dissolvidos ocasionando determinadas alterações nas características em certa parte do reservatório.

De acordo com Zabihi (2017), os polímeros acabam tendo melhor eficiência em reservatórios de classe I, quando comparados com os de classe II e III, isso se deve pelo fato do menor nível de salinidade, pois se os polímeros forem dissolvidos em água salgada o impacto que eles teriam na viscosidade vai ser muito baixo, perdendo muito de sua eficiência, por isso existem diversos estudos para aumentar a resistência dos polímeros e aumentar sua aplicabilidade dentro do mercado.

PROPRIEDADES IMPORTANTES NOS POLÍMEROS

Conforme Abdala (2002), o comportamento das moléculas poliméricas nas soluções aquosas depende da quantidade de concentração de polímero. Quando fala sobre concentração de polímero pode-se dividir esta categoria em três regimes diferentes: o regime diluído, semidiluído e o concentrado. Nos regimes diluídos espera-se que as cadeias poliméricas se movam separadamente na solução, porque a concentração é baixa dificultando a interação entre as moléculas, já no caso da semidiluída e da concentrada acabamos tendo uma interação maior entre as moléculas poliméricas da solução.

De acordo com Blagodatskikh (2004), a viscosidade do polímero está totalmente relacionada com o tamanho das moléculas do polímero em solução. Uma das grandezas fundamentais e mais relacionadas ao tamanho molecular do polímero em solução é a viscosidade intrínseca $[\eta]$, onde é utilizada para estimar o peso médio molecular do polímero. Segundo Zabihi (2017), a viscosidade dos fluidos newtonianos é constante e não uma função da taxa de cisalhamento. Já as soluções poliméricas geralmente são classificadas como fluidos não newtonianos, ou seja, sua viscosidade não é constante e varia de acordo com a taxa de cisalhamento. Dessa forma, as principais características dos polímeros, em solução aquosa, estão relacionadas à obtenção de soluções de viscosidades altas à baixas concentrações poliméricas, com boas propriedades reológicas e maior estabilidade em meio salino (LIMA, 2010).

A maioria dos polímeros a base de poliacrilamida aplicados nas atividades de produção de petróleo são parcialmente hidrolisados, ou seja, apresentam grupos de carboxilatos incorporados a cadeia principal polimérica. A presença de unidades carregadas melhora a solubilidade do polímero em água e aumenta o

volume hidrodinâmico da cadeia polimérica, devido as repulsões eletrostáticas entre os grupos iônicos e, conseqüentemente, favorece o aumento da viscosidade da solução (ZHU et al., 2007).

Já a retenção de polímero é originada de interações entre o meio poroso e as moléculas de polímero, fazendo com que o polímero seja retido ou adsorvido pela rocha. Isso não significa apenas perda de polímero, mas também significa alteração das propriedades da rocha. A retenção é definida como a causa da perda de permeabilidade após a injeção do polímero. As moléculas de polímero podem ser absorvidas na superfície do poro, retidas mecanicamente por canais estreitos ou aprisionadas hidrodinamicamente em zonas estagnadas.

De acordo com Hirasaki e Pope (1974), a retenção de polímero nas interfaces sólidas nas paredes do reservatório ou dos poros no pacote de areia pode causar uma resistência adicional ao fluxo e uma diminuição na concentração do polímero que reduz a viscosidade da solução de polímero. A retenção tem um efeito substancial sobre o transporte e o desempenho da solução polimérica, pois, a alta retenção polimérica pode atrasar drasticamente o movimento e a recuperação do óleo durante a injeção (HAJIRI, 2018).

A retenção do polímero depende de fatores como: tipo do polímero, peso molecular, composição da rocha, salinidade, taxa de vazão e temperatura (LAKE, 1989). As principais formas de retenção de polímeros no meio poroso são: adsorção, aprisionamento mecânico e retenção hidrodinâmica. A adsorção é um processo de interação rocha-fluido no qual a molécula polimérica é removida da solução e adere-se às paredes dos canais formados pelos poros. O aprisionamento mecânico está relacionado ao alojamento/aglomeração do polímero nos canais formados pelos poros de menor diâmetro. Quanto maior for o raio hidrodinâmico do emaranhado polimérico e mais estreito forem os canais, maior será o aprisionamento. A retenção hidrodinâmica é o mecanismo que está relacionado a uma força hidrodinâmica que atua nas moléculas de polímero durante o escoamento no meio poroso, fazendo com que algumas moléculas fiquem aprisionadas (SILVEIRA, 2017).

POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA

O uso de polímeros solúveis em água na EOR promove uma chance de extração adicional de óleo (recuperação) de 5% a 30% do total de óleo do reservatório maduro perfurado, assim se tornando uma tecnologia que transforma certos poços que antes eram inviáveis, em poços que possam gerar interesse econômico (DATA, et al., 2018).

Diversos polímeros podem ser solúveis em água, para isso é somente necessário que estes possuam grupos funcionais hidrofílicos a exemplo da poliácridamida, ácido poliácridílico e poliácridato de sódio, cujas unidades de repetição são mostradas na Figura 2. A polaridade é uma assimetria de carga eletrônica, que é gerada quando elementos mais eletronegativos como oxigênio e nitrogênio atraem mais fortemente os elétrons criando polos negativos e positivos no grupo funcional. A polaridade pode aumentar ainda mais se o compartilhamento for entre elementos com alta diferença de eletronegatividade, como oxigênio e sódio, neste caso o sódio perde completamente o elétron da última camada deixando de ser compartilhado (SANTOS, 2015).

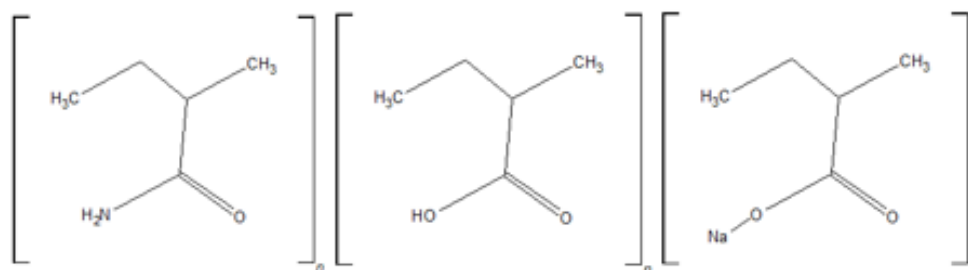


Figura 2 – Grupo funcional hidrofílico [a] poliácridamida, [b] ácido poliácridílico e [c] poliácridato de sódio.

Fonte: Adaptado de SANTOS (2015).

Uma problemática na utilização de alguns polímeros é a perda de viscosidade da solução com o aumento da salinidade e/ou da dureza do meio aquoso. De acordo com Thomas et al., (2013), um dos maiores

problemas do método de injeção de polímero é a queda considerável que ocorre no peso molecular da solução, na concentração de polímero e na ionização (a qual pode gerar cargas distribuídas ao longo da cadeia polimérica podendo interagir com possíveis eletrólitos) o que tem por consequência uma queda natural da viscosidade da solução, fator este que prejudica a eficácia do método e a recuperação associada a ele. Ao fenômeno que causa essa queda brusca da viscosidade dá-se o nome de degradação. Ainda segundo Thomas et al., (2013), existem alguns tipos principais de degradação que costumam ocorrer no ambiente de injeção de polímero no reservatório, como representado pela Tabela 02.

Tabela 2 – Principais tipos de Degradação. Fonte: THOMAS, et al., (2013).

Degradação Química	Degradação Mecânica	Degradação Térmica
Formação de radicais livres;	Ocorrem em tubos, chokes, válvulas e bombas presentes no sistema de injeção;	Depende do tipo de polímero e do gradiente de temperatura do reservatório;
Redução de massa molar e viscosidade do sistema;	Degradação depende diretamente da massa molar do polímero;	Depende da presença de sais no fluido;
Formação de Radicais causadas pela presença de produtos químicos e impurezas na água, em conjunto com oxigênio;	Está totalmente ligada com a taxa de cisalhamento cujo fluido estará sujeito;	Pode ocorrer a deposição dos polímeros;

Atualmente existem diversos tipos de polímeros que são utilizados pela indústria como: a alquilacrilamidas, isopropilacrilamidas, hidrófobos de fluorcarbono, pirrolidonavinil, entre muitos outros. O primeiro polímero utilizado como agente espessante para soluções aquosas foi a poli(acrilamida) (PAM), o qual a sua capacidade de espessamento se destaca principalmente pelo seu alto peso molecular que pode atingir milhões de gramas por mol (DATA, et al., 2018).

A acrilamida é um composto químico (Figura 3a) bastante reativa. Tal reatividade ocorre devido à deficiência de elétrons da ligação dupla, mas o processo de polimerização para formar poli(acrilamida) conforme Figura 3b, remove a ligação dupla e, conseqüentemente, a poli(acrilamida) é relativamente inerte quimicamente em condições normais. Diferentemente da acrilamida, poli(acrilamidas) não são propensas à adição nucleofílica ao longo da cadeia principal, uma vez que só possuem ligações simples entre os átomos de carbono (SANTOS, 2008).



Figura 3 – Estrutura química da acrilamida[a] e estrutura química da poli(acrilamida) [b] e do HPAM.

Fonte: KAMONCHANOK et al., (2013).

A poli(acrilamida) que é utilizada atualmente para estudos e em operações EOR é a Poli(acrilamida) hidrolisada (HPAM – Hydrolyzed Polyacrylamide) conforme Figura 3. O HPAM é um polímero de cadeia linear

que possui o grupo amida [CONH₂] como monômero e o grupo carboxílico [-COOH] em sua estrutura que possui alto peso molecular (ZABIHI, 2017). A injeção do gel de poli(acrilamida), de acordo com Bai (2015), pode ser definido como a técnica que incentiva o movimento do óleo e gás restante que não foi varrido do reservatório pela elevação natural do poço. Por ser o pioneiro na aplicação EOR o PAM/HPAM acabou se tornando o polímero referência para esta aplicação.

O HPAM pode ser obtido através da hidrólise parcial do PAM ou pela copolimerização do ácido acrílico com a PAM. Para otimização da solução de polímero é recomendado que o polímero possua um grau de hidrólise de 25 – 35%, pois se o grau de hidrólise for muito baixo, o polímero não será solúvel em água, e, se o grau for alto suas propriedades serão muito sensíveis à salinidade da água. (DATA, et al., 2018). Devido o HPAM possuir cargas eletrostáticas ao longo de seu esqueleto químico, ele acaba sendo responsável pelo alongamento proeminente das cadeias poliméricas [através de sua repulsão elétrica] quando em contato com a água, resultando em um aumento da viscosidade deste fluido.

Dentre os pontos positivos atribuídos ao uso da HPAM destacam-se: baixo custo, excelente ação viscosificante e maior resistência às bactérias comparadas aos biopolímeros. Por outro lado, sem a presença de reticuladores poliméricos não podem ser utilizados em água com alta salinidade (>30000 ppm) e especialmente em temperaturas elevadas (>80°C) além de sofrer cisalhamento durante o processo de injeção devido ao seu alto peso molecular (SOCHI, 2010).

Para se alcançar a condição de conformidade preferida e automaticamente produzir mais petróleo e gás, é preciso neutralizar a produção de água dos reservatórios, visto que isto se torna um problema à medida que o reservatório vai se tornando um poço maduro. A heterogeneidade do reservatório é um dos principais fatores que acarretam a produção excessiva de água e baixa produção de óleo. Para solucionar o problema de aquíferos ou invasão de fluidos (do inglês *fingers*). foram desenvolvidas diversas técnicas, porém a mais rentável e utilizada atualmente é a aplicação de gel de polímero. O gel de polímero pode ser aplicado tanto como um bloqueador de permeabilidade que é aplicado para o controle de fluxo de água próximo a áreas produtoras, quanto como modificadores de permeabilidade relativa [RPM – Relative permeability modifiers] que são aplicados para reduzir a permeabilidade do fluxo de água a uma extensão maior do que a do petróleo e gás (BAI, 2015).

RETICULAÇÃO

A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido ligações cruzadas (crosslinkings), ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida. A Poli(acrilamida) no seu estado puro é eletricamente neutra, além de possuir um esqueleto químico carbono-carbono suspenso em grupos de amida. Quando expostos a uma pequena quantidade de soluções alcalinas ou vulneráveis a elevadas temperaturas, o grupo de amidas suspensos no esqueleto tendem a se converter em grupos de carboxilatos. O PAM utilizado em sistemas de gel in-situ são parcialmente hidrolisadas para carregar uma carga negativa assim podendo formar uma ligação iônica com cátions multivalentes (NEEDHAM, et al., 1974).

De acordo com American Petrol Institute (1984), os reticuladores metálicos mais eficientes são o Al [III], Cr [III], Fe [III] e Zn [IV], estes íons multivalentes podem ser encontrados em sua forma de íons inorgânicos simples ou em complexos químicos solúveis. Quando estes íons são adicionados a solução de HPAM os íons metálicos reagem com o grupo de carboxilatos dando início ao processo de gelificação quando aplicado no reservatório.

Os reticuladores metálicos devem ser controlados através da variação e contração de determinado reticulador, solução a ser injetado, pH, nível de hidrólise do polímero a ser utilizado ou até mesmo substâncias que realizem o processo de gelificação apenas quando a mistura estiver sob condições do reservatório para que haja mais controle do processo (BAI, 2015). O fator que teve maior influência no desempenho foi a morfologia das esferas de polímero. Melhores resultados foram obtidos com estruturas mais reticuladas com poros menores. Em termos de estrutura química, os melhores resultados [84,8% de eficiência] foram

obtidos com resinas de divinilbenzeno previamente inchadas em etanol. A preparação de colunas com dois ou mais tipos de resinas, com diferentes características hidrofílicas, aumentou a eficiência do sistema [89%], confirmando que diferentes composições de resinas na coluna retêm diferentes substâncias na água produzida (CARDOSO, et al., 2009).

Paralelamente, os géis de polímeros orgânicos são mais utilizados para aplicação em ambientes mais agressivos, com altas temperaturas, alta salinidade e alto pH. Os reticuladores orgânicos mais utilizados com o HPAM no mercado são os compostos fenólicos [fenol e resorcinol], formaldeído, hidroquinona, hexametileno tetramina, tereftalaldeído, ácido tereftálico, ácido glutárico, di-hidroxinaftaleno, ácido gálico (BAI, 2015). Os reticuladores orgânicos acabam sendo mais instáveis devido a sua aplicação, por isso podemos ter reticuladores primários e secundários para que o gel possa atingir a característica necessária para aplicação no poço. Os reticuladores primários são geralmente compostos químicos que formariam o gel apenas pela reação deles mesmo com o polímero, entretanto o gel formado seria muito instável e sem controle. Os reticuladores secundários não propriamente iniciariam o processo de gelificação em contato direto com o polímero, porém eles agem como estabilizantes para a reação final do reticulador primário (HUTCHINS, et al., 1996; SERIGHT, 2007).

Em 1997/1998 foi criado o sistema de gel in-situ onde utilizava copolímero de acrilamida / acrilato de t-butila [PA_tBA] reticulado com polietilenoimina [PEI]. Além disso, foi descoberto que o gel possuía grande eficiência em propagação e alta estabilidade térmica, ou seja, o gel era perfeito para aplicação em reservatórios que precisavam cortar algum fluxo de água indesejado que estivesse em contato com sua área de produção. O mais interessante é que ele consegue se propagar oito vezes mais que o sistema metálico baseado em utilização do Cr[III] quando comparado sob mesma condição, isso se deve pela reação de reticulação, onde um ataque nucleofílico por um nitrogênio da amina da PEI no carbonila e do acrilato de t-butila, pois ao contrário dos reticuladores metálicos, o PEI não sofre hidrólise se tornando assim mais eficiente (MORGAN; BARHAM, 1997).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos anos a aplicação de polímeros para a recuperação avançada de petróleo tem despertado um grande interesse na indústria de petróleo. Atualmente os métodos de injeção de poliacrilamidas apresentam alguns desafios, dentre eles destacamos três pontos. O primeiro ponto é sobre a estabilidade térmica sob condições do reservatório, salinidade da água de formação e a presença de dióxido de carbono ou sulfeto de hidrogênio. O segundo ponto é a qualidade do gel formado, pois um fator que influencia diretamente o processo de gelificação e da qualidade final do gel é a alteração da propriedade do polímero pelo cisalhamento durante o bombeamento do fluido além de ter que considerar que a formação do gel deverá se passar em condições dinâmicas, ou seja, em constante movimento porque embora o polímero seja injetado corretamente os fluidos do reservatório estarão sempre em movimento devido a sua produção, assim podendo impactar na propriedade final do gel. O terceiro ponto é a escolha do reticulador a ser aplicado, pois em determinada situação o reticulador pode acabar se tornando instável sendo assim necessário o controle de outros parâmetros como nível de hidrólise do polímero, solução a ser injetada além de poder ser necessário a aplicação de um reticulador secundário. Falando sobre as principais características do fluido de injeção, conclui-se que a concentração para injeção de polímeros quando se fala de regime [diluído, semidiluído e concentrado] acabam sofrendo algumas variações de acordo com as propriedades particulares de cada reservatório. O controle da viscosidade é de fundamental importância, pois auxilia na prevenção da degradação mecânica que está ligado ao tamanho molecular do polímero em solução. Além disso, a retenção de polímero pode auxiliar ou reduzir a produção de óleo, por ser absorvida no meio poroso alterando as características da rocha além de ser dependente do tipo de polímero, peso molecular, composição da rocha, salinidade, taxa de vazão e temperatura (fator principal e restritivo para poços que apresentam valores acima de 80 °C), pois a alta retenção polimérica pode acarretar no atraso de produção e velocidade do fluido deslocado.

Pode-se concluir que, apesar de um alto interesse tecnológico e financeiro, a injeção de polímeros ainda precisa ser analisada e testada em diversos reservatórios (utilizando-se como ferramenta adicional e prévia

sua aplicação em softwares simuladores), para analisar os impactos que estes ambientes sofrerão com a aplicação em larga escala.

REFERÊNCIAS

ABDALA, A. **Solution rheology and microstructure of associative polymers**. 2002. 219 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Faculty of North Carolina State University, Raleigh, 2002.

ADASANI, A. A.; BAI, B. Analysis of EOR Projects and Updated Screening Criteria. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 79, p. 10-24, 2011.

ALEXIS, D.; VARADARAJAN, D.; KIM, D. H.; WINSLOW, G.; MALIK, T. **Evaluation of Innovative Associative Polymers for Low Concentration Polymer Flooding**. [S. l.]: Society of Petroleum Engineers, 2016.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. **Enhanced oil recovery: field planning and development strategies Burlington**. USA: Elsevier, 2010.

API: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Facts About Oil**. Washington DC: API, 1984

API: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery**. Washington DC: API, 1990. RP63.

BAI, B. A. Comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Petroleum Exploration and Development**, v. 42, n. 4, 2015.

BARILLAS, J. L. M.; MEDEIROS, H. O.; DUTRA, T. V.; MATA, W. Influência dos parâmetros de reservatório no processo de injeção de solução micelar na recuperação avançada do petróleo. **4DPETRO**, Campinas, 2007.

BLAGODATSKIKH, I. V. New approach to the molecular characterization of hydrophobically modified polyacrylamide. **Polymer**, v. 45, 2004.

BORGES, S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) coproduto da produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

CARDOSO, J. J. F.; SPINELLI, L.; MONTEIRO, V.; LOMBA, R.; LUCAS, E. F. Influência do tipo de polímero e tensoativo sobre as características de fluidos aófrons: avaliação do controle de filtrado. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10º, **Anais...** Foz do Iguaçu, 2009.

COSTA, S. E. D. **Recuperação avançada do petróleo em meio poroso através de soluções poliméricas**. Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

DATA, M. J.; MILANESIO, J. M.; MARTINI, R.; STRUMIA, M. Synthesis techniques for polymers applied to enhanced oil recovery. **Medcrave**, v. 2, n. 1, 2018.

GREEN, D. **Enhanced oil recovery**. Texas: Colorado School of mines, 1998. v. 6.

HAJIRI, S. An overview on polymer retention in porous media. **Energies**, 2018.

HIRASAKI, G.; POPE, G. A. Analysis of Factors Influencing Mobility and Adsorption in the Flow of Polymer

Solution Through Porous Media. **Society of Petroleum**, 1974.

HUTCHINS, R. D.; DOVAN, H. T.; SANDIFORD, B. B. Field Applications of High Temperature Organic Gels for Water Control. **Society of Petroleum Journal**, 1996.

KAMONCHANOK, T.; PORKAEW, J.; PUNYAMOONWONGSA, P.; MOLLOY, R.; TIGHE, B. J. Kinetic studies of the photopolymerisation of acrylamide in aqueous solution: effects of bromoform as a chain transfer agent. **Chiang Mai Journal Scientific**, v. 41, n. 5, 2013.

LAKE, L. W. **Enhanced Oil Recovery**. New Jersey-EUA: Prentice Hall, 1989.

LIMA, B. V. **Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo**. Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2010.

MORGAN, R. L.; HILL, M. J.; BARHAM, P. J. Minimum branch content for detection of liquid-liquid phase separation, using indirect techniques, in blends of polyethylene with ethylene-octene and ethylene-butene copolymers. **Polymer**, v. 38, 1997.

MUNDIM, E. C. **Avaliação da Krigagem fatorial na filtragem de atributos sísmicos: um filtro geoestatístico aplicado à caracterização de reservatórios**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

NEEDHAM, R. B.; THRELKELD, C. B.; GALL, J. W. Control of water mobility using polymers and multivalent cations. **Society of Petroleum Engineers**, 1974.

PANCHAROEN, M. **Physical properties of associative polymer solutions**. 2009. 60f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Engenharia e recursos energéticos. Universidade de Stanford, Stanford, 2009.

SANTIAGO, S. **Injeção de polímero em poços produtores**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Petróleo) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

SANTOS, L. **Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados**. 2008. 136f. Tese (Doutorado em Ciências área de concentração: físico – química) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SANTOS, R. **Polímeros superabsorventes: processos de produção, aplicações e mercado**. 2015. 218f. Dissertação (Mestrado em Engenharia industrial) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015

SERIGHT, R. S. **Aperture-tolerant, chemical-based methods to reduce channeling**. Washington D C: OSTI, 2007.

SILVEIRA, B. M. O. **Projeto de fluido e testes de deslocamento para avaliação da recuperação de óleo pesado por injeção de polímero**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

SOCHI, T. Non-Newtonian flow in porous media. **Polymer**, v. 51, 2010.

SORBIE, K. S. **Polymer-improved oil recovery**. Berlim: Springer Netherlands, 1991.

SZLENDAK, S. M. **Laboratory Investigation of low-tension-gas (LTG) flooding for tertiary oil recovery in tight formations**. Thesis (Master of Science in Engineering) - University of Texas, 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

THOMAS, A.; GAILLARD, N.; FAVERO, C. **Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery**. In: IFP Energies nouvelles DOI: 10.2516/ogst2012065, 2013.

ZABIHI, H. **Synthesis of hydrophobically modified polyacrylamide and investigation of its behaviour in porous media**. 2017. 158f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - School of Engineering London South Bank University, 2017.

ZHU, H.; ZHANG, C.; TANG, Y.; WANG, J.; REN, B.; YIN, Y. Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles. **Carbon**, v. 45, n. 1, p. 226–228, 2007.