

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA

# Polímeros Aplicados à Indústria de Petróleo

7ª Semana de Polímeros

Instituto de Macromoléculas: Excelência em Polímeros

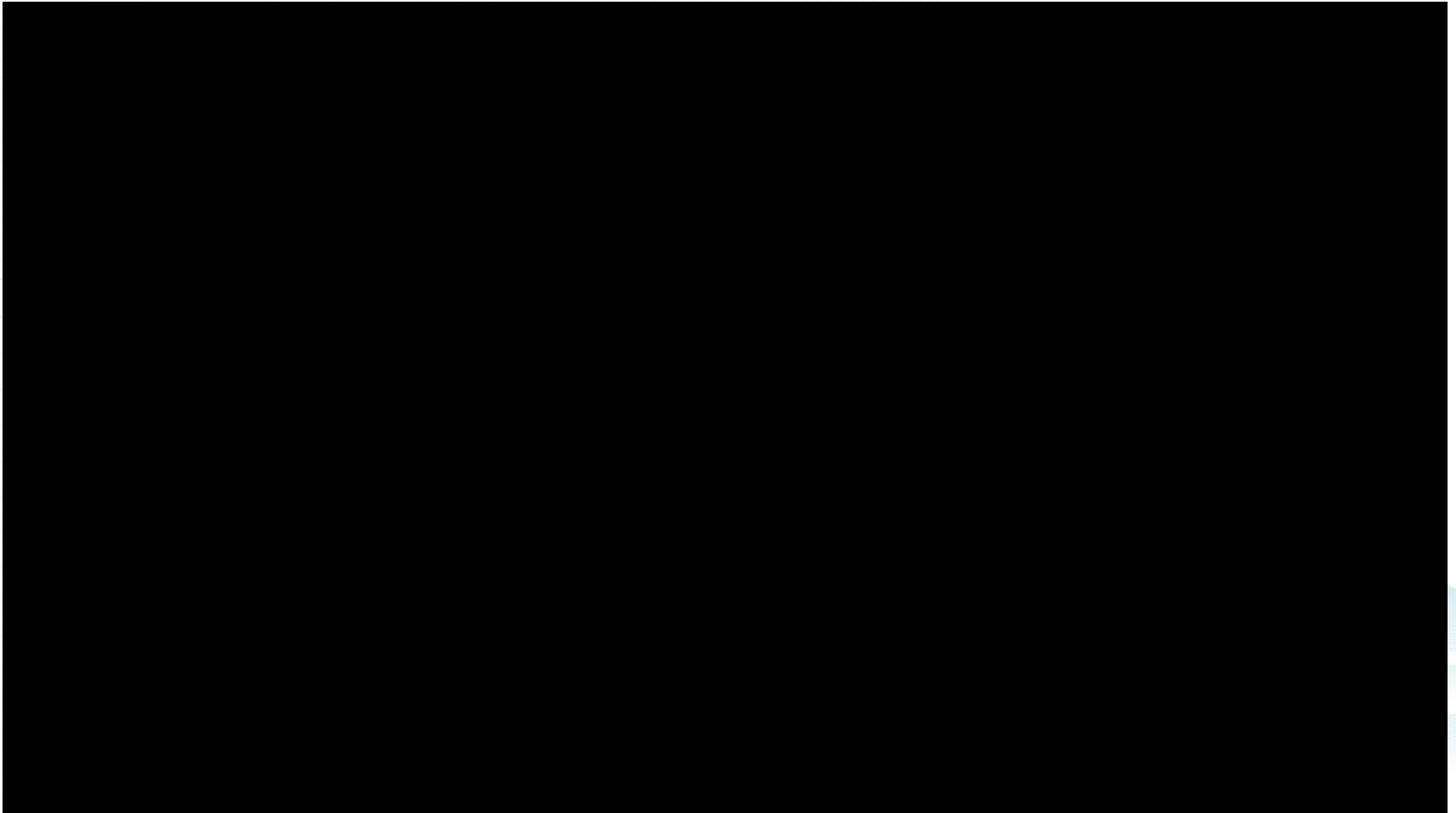
29 a 31 de Outubro de 2013



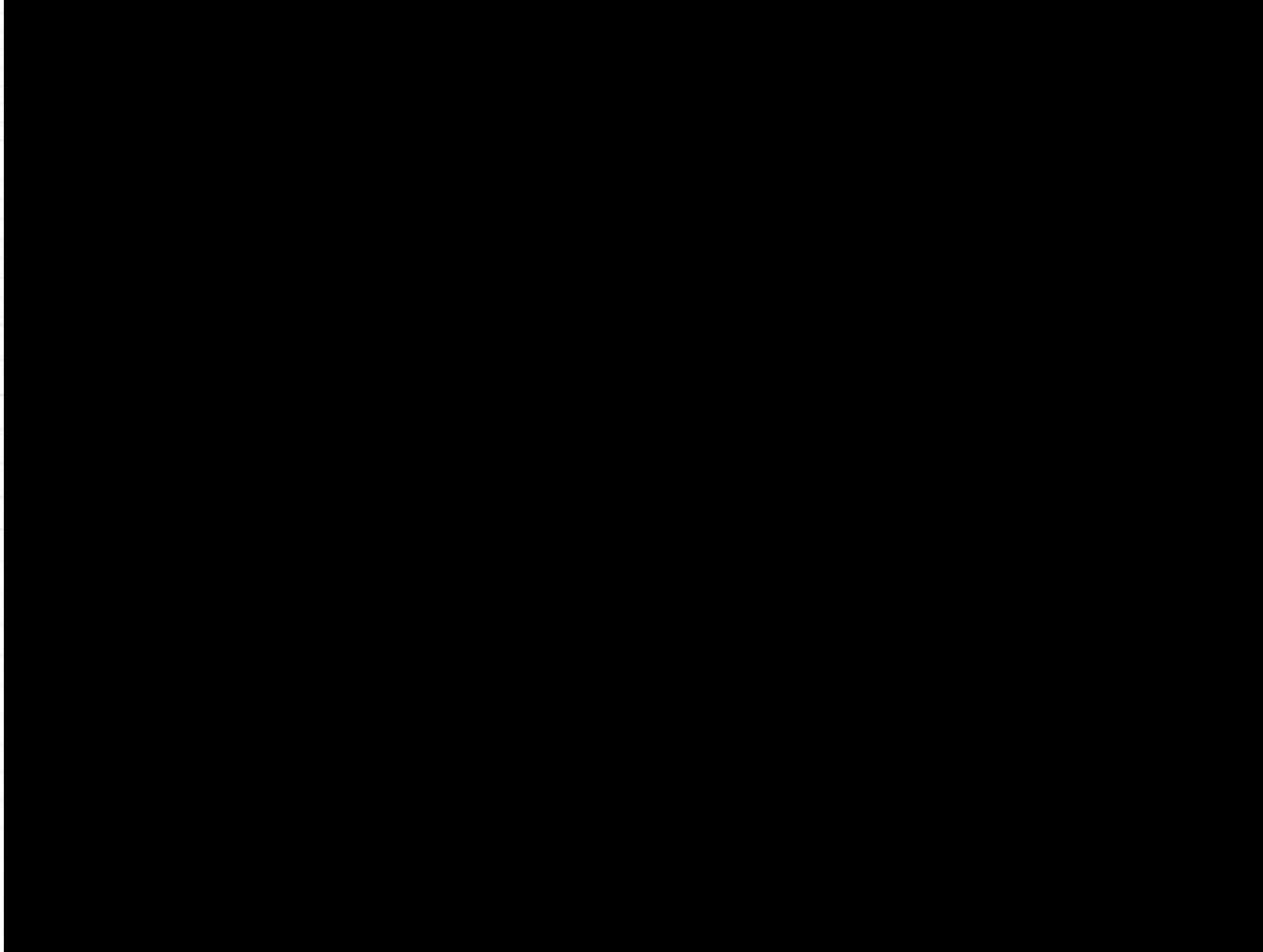
Mestranda: Jeniffer Figueira  
Doutorandas: Janaína Izabel e Tatiana Loureiro



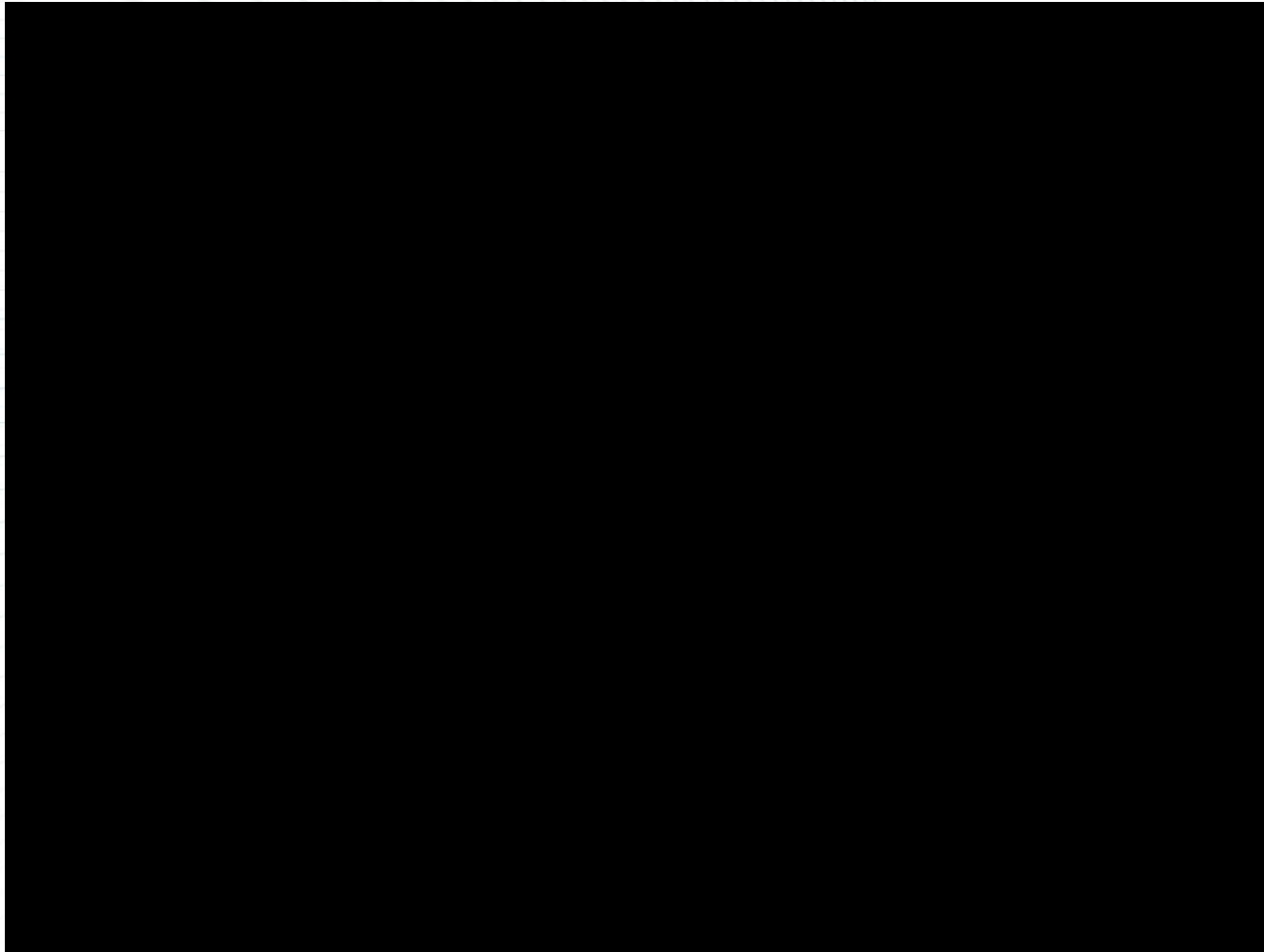
# Petróleo - Como é formado?



# Petróleo - Do que é constituído?



# Petróleo – Perfuração?





# Fluidos de Perfuração

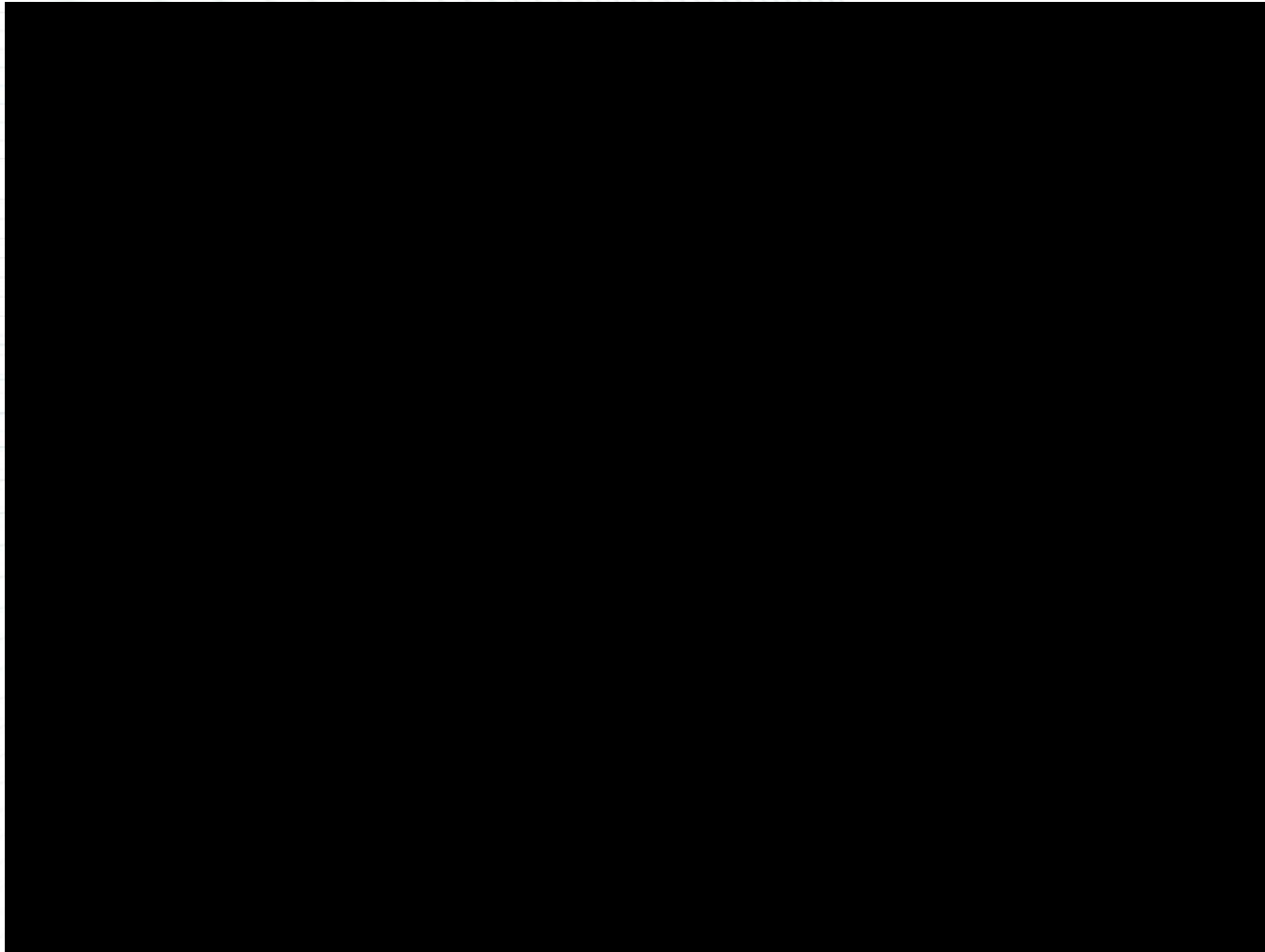
## Funções:

- ✓ Carrear cascalhos formados
- ✓ Lubrificar e resfriar a broca e a coluna
- ✓ Estabilizar as paredes do poço
- ✓ Controlar a penetração do filtrado
- ✓ Equilibrar as pressões exercidas pelas formações

## Características:

- ✓ Carrear os cascalhos formados
- ✓ Ser estável quimicamente
- ✓ Manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso
- ✓ Aceitar qualquer tipo de tratamento químico e físico
- ✓ Apresentar baixo grau de corrosão
- ✓ Apresentar custo compatível com a operação

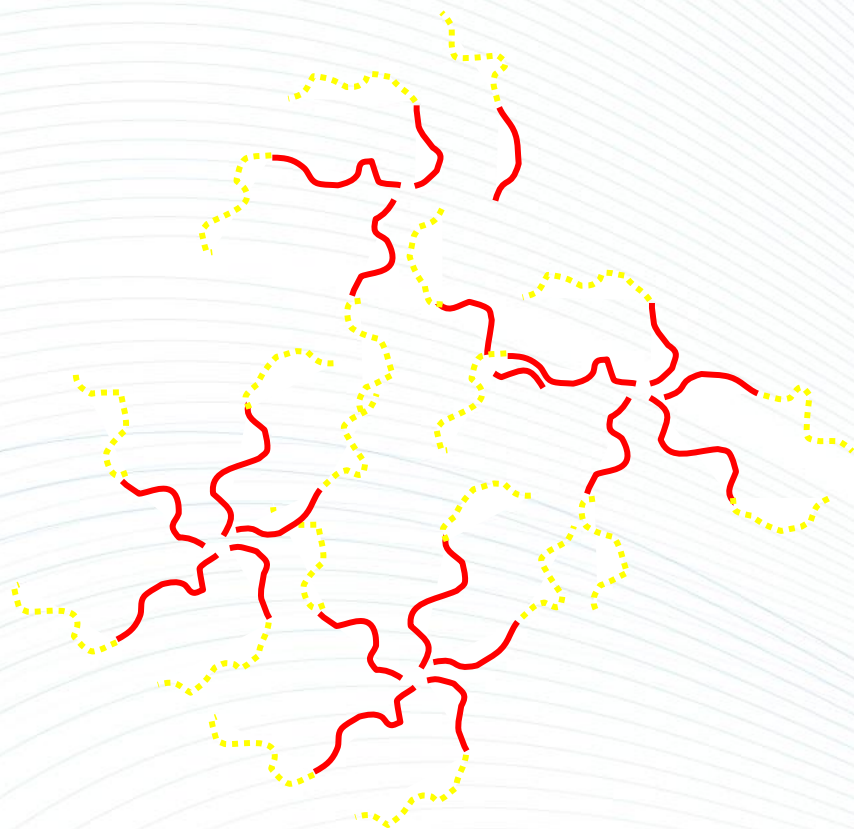
# Tipo de fluido



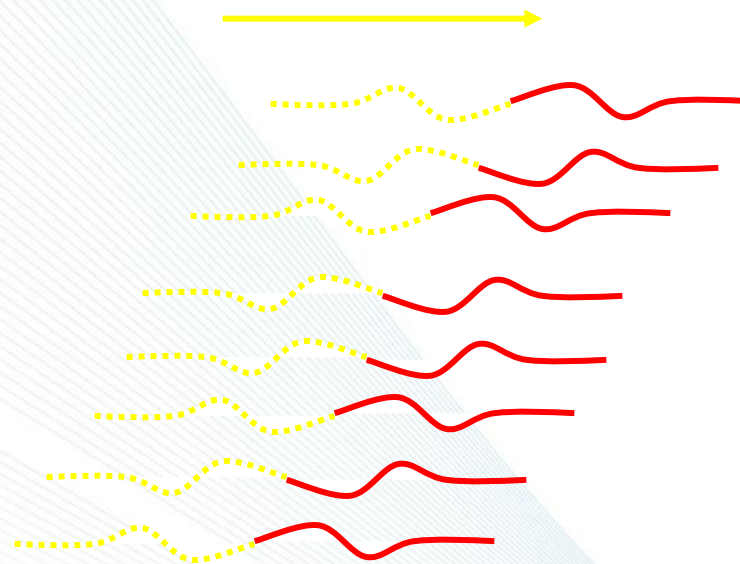
## Polímeros espessantes:

- ✓ Poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (PHPA)
- ✓ Copolímero acetato de vinila-co-anidrido maleico (VAMA)
- ✓ Goma xantana (XG)
- ✓ Goma guar
- ✓ Amido pré-gelatinizado – polissacarídeo neutro, constituído por dois tipos de açúcares: amilose e amilopectina.
- ✓ Carboximetilcelulose (CMC) – polímero natural modificado, de carácter aniônico, produzido pela carboximetilação da celulose.





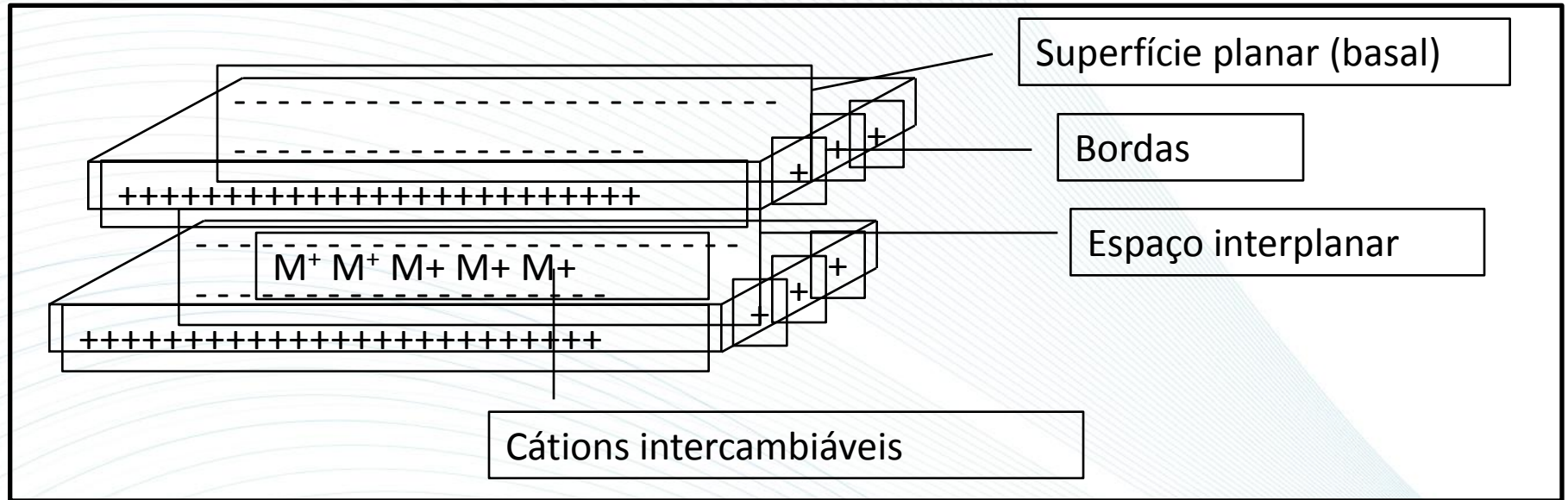
**Baixo Cisalhamento**



**Alto Cisalhamento**

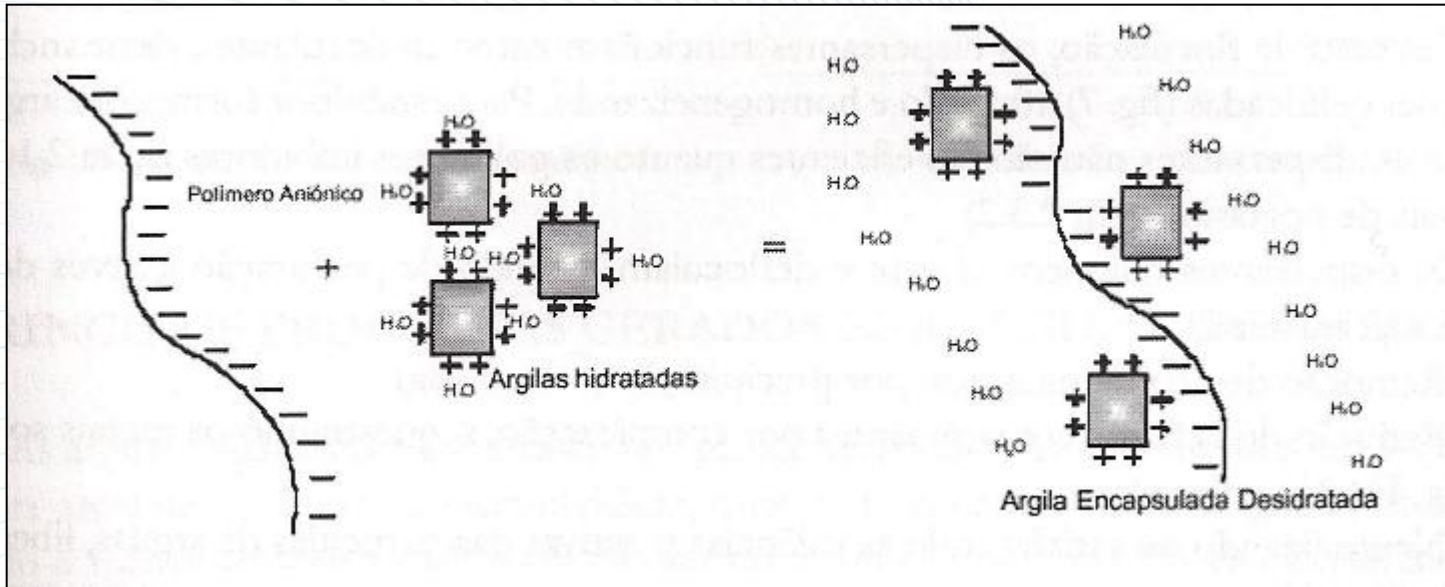


# Argilas



- ✓ Esmectitas
- ✓ 1 g de argila pode ocupar 750m<sup>2</sup>
- ✓ PHPA

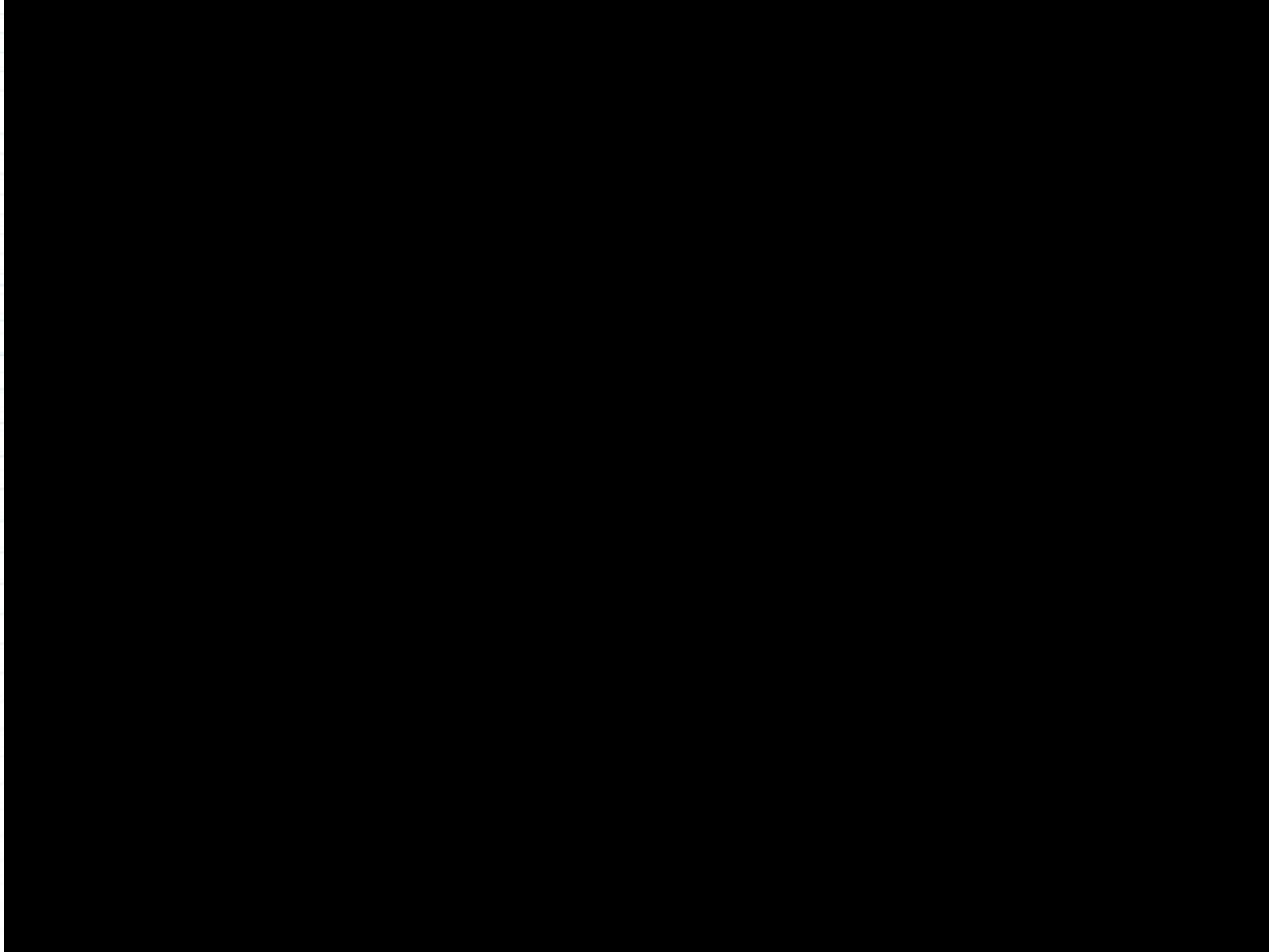
# Argilas



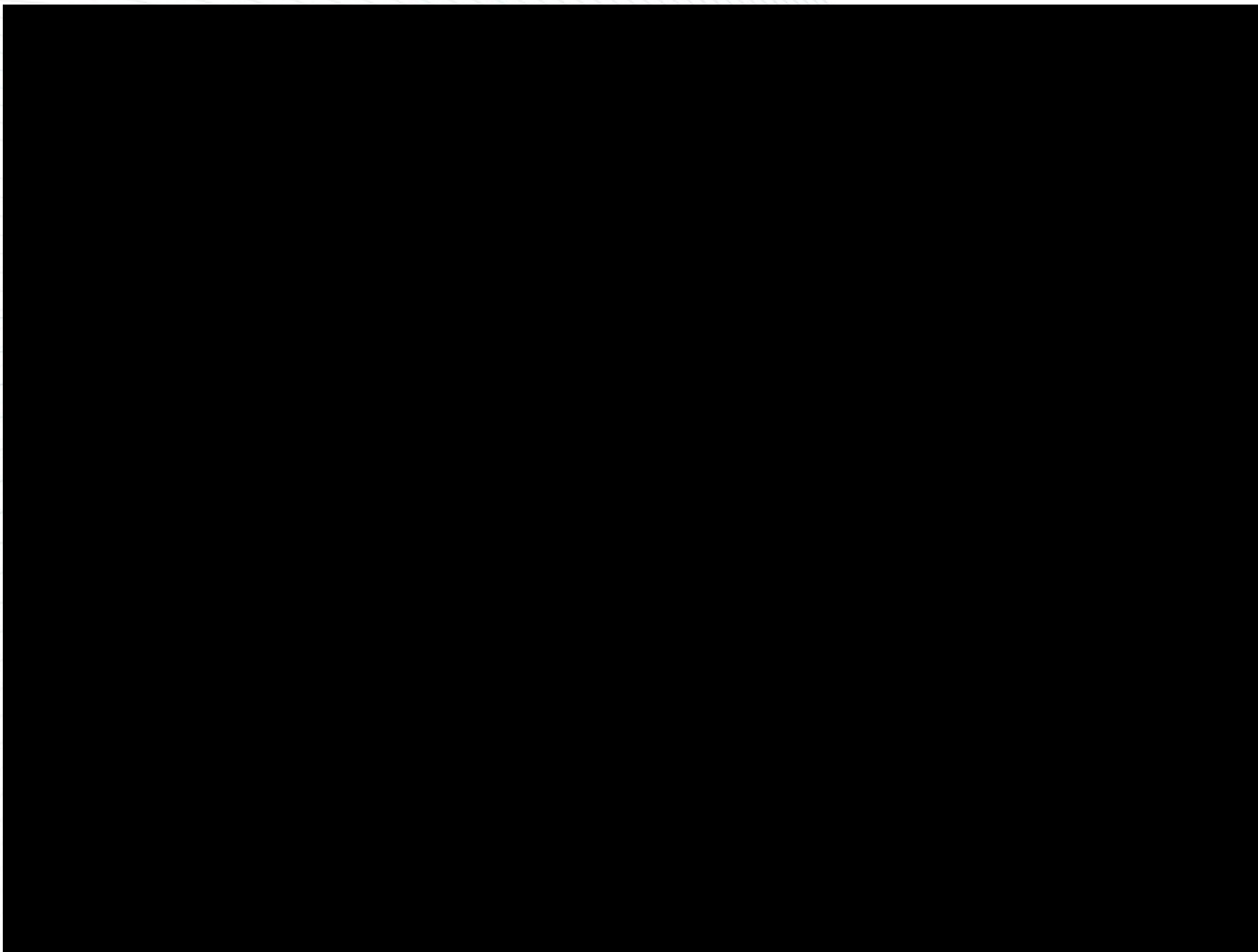
Forma de atuação da PHPA

Eugenio Pereira

# Cimentação



# Produção





# Fraturamento Hidráulico

# FRATURAMENTO HIDRÁULICO

- ✓ Não altera a permeabilidade da rocha.
- ✓ Faz aumentar o índice de produtividade dos poços.
- ✓ Modifica o modelo do fluxo do reservatório para o poço
- ✓ Quando há dano à formação, a fratura ultrapassa a zona com permeabilidade restringida, próxima ao poço.
- ✓ Existe ainda a possibilidade de a fratura atingir uma área do reservatório.
- ✓ Uma fratura induzida hidraulicamente também poderá interconectar fissuras naturais em quantidade suficiente para aumentar a produção.

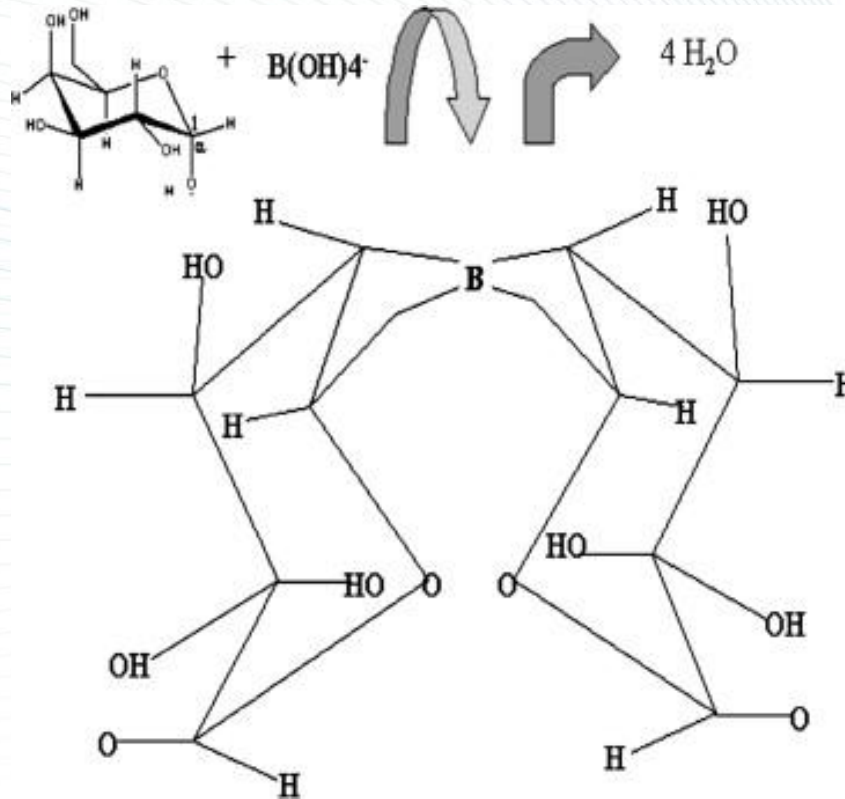
# FRATURAMENTO HIDRÁULICO

- ✓ Polímeros naturais (ou modificados), solúveis em água, e reticuláveis.
- ✓ Solução polimérica.
- ✓ Principais polímeros empregados - goma guar e seus derivados, principalmente a hidroxipropilguar (HPG).
- ✓ A injeção do fluido de fraturamento é terminada quando a quantidade desejada de fluido foi bombeada para a rocha.
- ✓ Quebradores - substâncias oxidantes



# FRATURAMENTO HIDRÁULICO

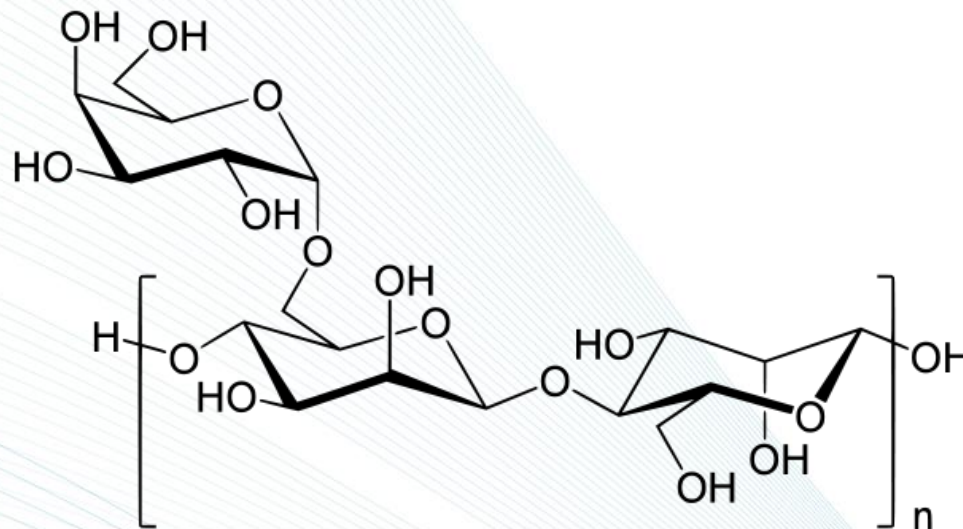
- ✓ Goma guar + ácido bórico



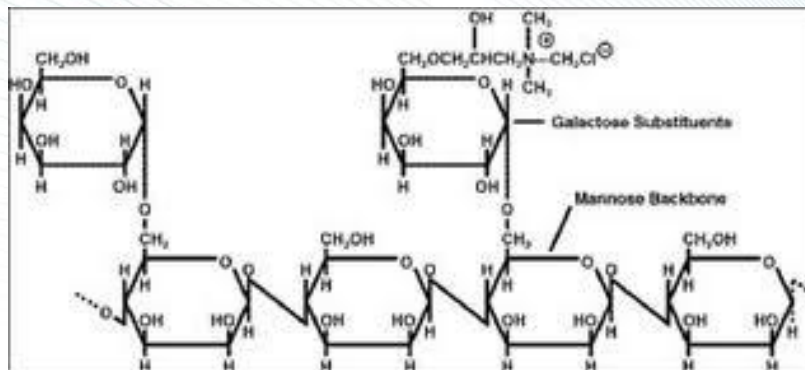


# Polímeros

✓ Goma guar



✓ HPG



# Recuperação Avançada de Petróleo

POLÍMEROS APLICADOS À INDÚSTRIA DE PETRÓLEO – 7ª Semana de Polímeros  
Jeniffer Nascimento Figueira – Mestranda



# Recuperação avançada de petróleo

- Produção:
  - ✓ Preenchimento do espaço poroso
  - ✓ Descompressão
  - ✓ Deslocamento de um fluido por outro fluido
- Recuperação primária
- Recuperação secundária



# Recuperação avançada de petróleo

- ✓ Recuperação secundária – baixas eficiências de deslocamento e de varrido
- ✓ Recuperação avançada
  - Eficiência de varrido: polímero aumenta a viscosidade
  - Eficiência de deslocamento: tensoativo diminui as tensões interfaciais



# Recuperação avançada de petróleo

- Características dos polímeros usados:
  - ✓ Solubilidade em água
  - ✓ Aumentar a viscosidade da água
  - ✓ Estável à degradação
  - ✓ Baixa adsorção na rocha

# Polímeros

✓ PHPA

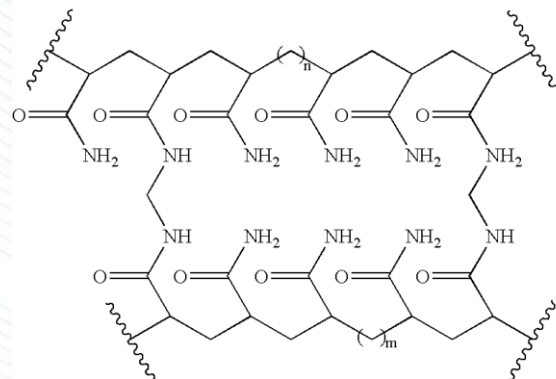
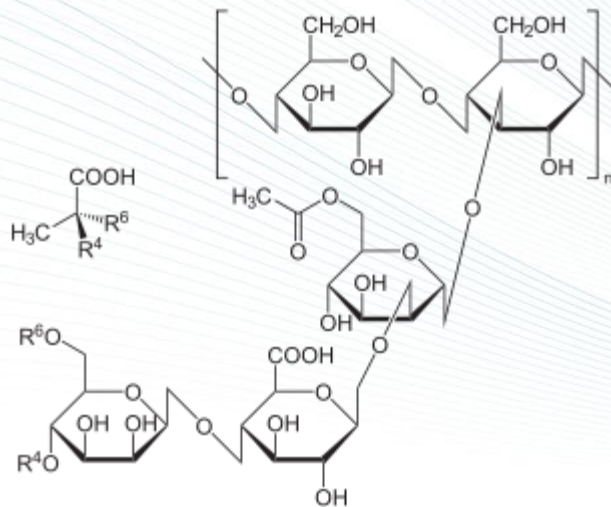


FIG. 1

✓ Goma xantana



# Divergência de Fluidos



# Divergência de fluidos

- ✓ Injeção de um fluido na rocha reservatório
- ✓ Fluido injetado - migração para as zonas de maior permeabilidade do poço
- ✓ Técnica de divergência -> indução da divergência do fluido de estimulação para as zonas de baixa permeabilidade
- ✓ Obstrução temporária das zonas de alta permeabilidade



# Divergência de fluidos

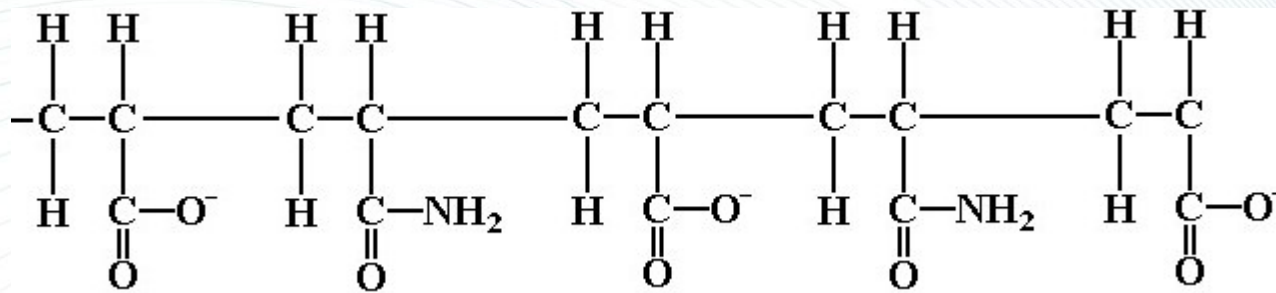
- ✓ Injeção de uma solução de polímero
- ✓ Apresentar elevada viscosidade ao alcançar a zona desejada
- ✓ Elevação da viscosidade -> obtenção de um gel -> espontaneamente ou por indução química.
- ✓ Indução de gel por formação de ligações cruzadas (quando necessário um tempo de vida longo na formação)

# Divergência de fluidos

- Vantagem da utilização de um polímero + agente reticulante:
  - ✓ Processo de gelificação do polímero é retardado,
  - ✓ A solução contendo polímero tem a oportunidade de percolar através da formação rochosa durante um tempo maior,
  - ✓ Alcança maiores distâncias
  - ✓ Atinge parcelas da rocha que não receberiam tratamento

# Polímeros

- ✓ Poliacrilamida com graus variados de hidrólise e massa molar.
- ✓ Polímero de baixo custo e podem ser reticulados com agentes metálicos e orgânicos.



Estrutura da poliacrilamida. Fonte: [waterquality.montana.edu](http://waterquality.montana.edu)

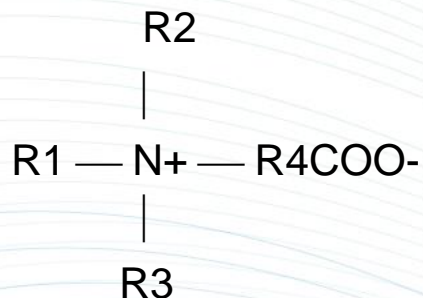


# Polímeros

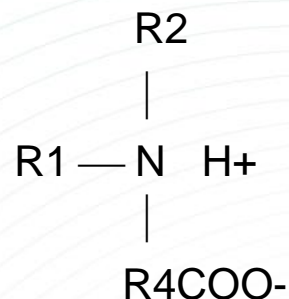
- Reticulação química
  - ✓ Hexametilenotetramina (HMTA) + poliacrilamida
  - ✓ Fenol-formaldeído + poliacrilamida
- Utilização de tensoativos como agentes divergentes:
  - ✓ Em presença de sais inorgânicos – aumentam a sua viscosidade
  - ✓ O aumento de viscosidade é causado pela formação de micelas semelhantes à serpentinas



# Divergência de fluidos



✓ Tensoativo iônico misto



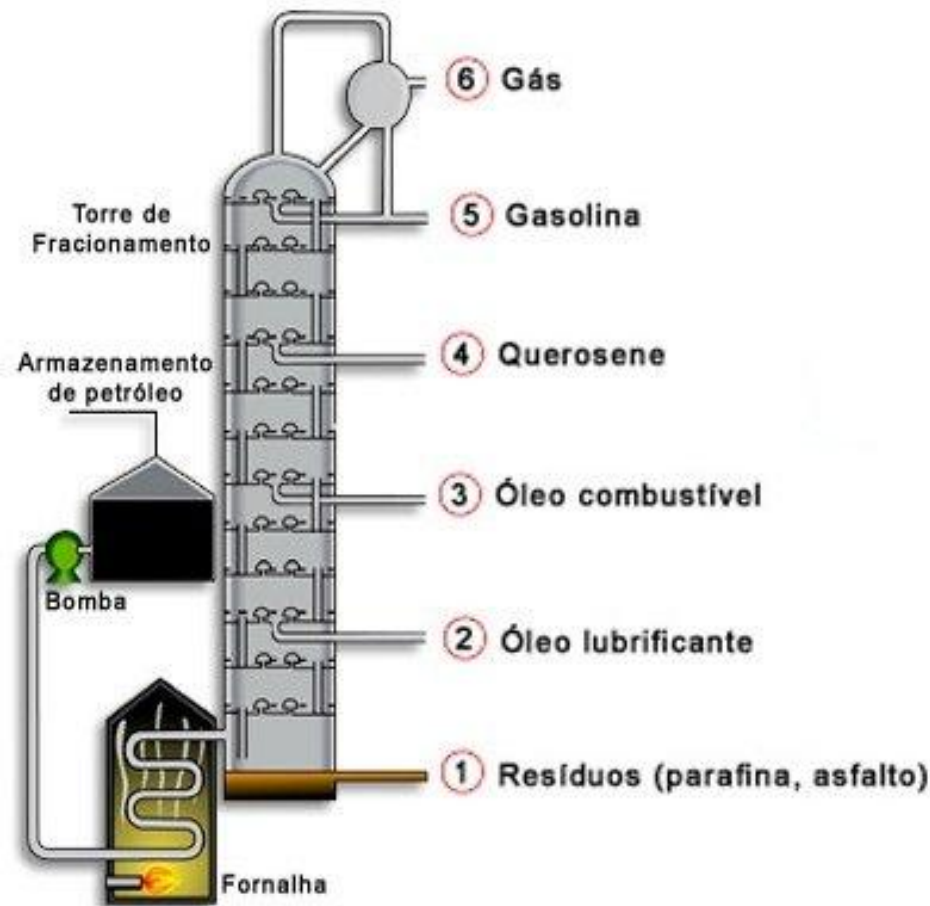
✓ Tensoativo anfótero

# Petróleo

**POLÍMEROS APLICADOS À INDÚSTRIA DE PETRÓLEO – 7ª Semana de Polímeros**  
Jeniffer Nascimento Figueira – Mestranda



# PETRÓLEO



Destilação do petróleo. Fonte: [sobiologia.com.br](http://sobiologia.com.br)

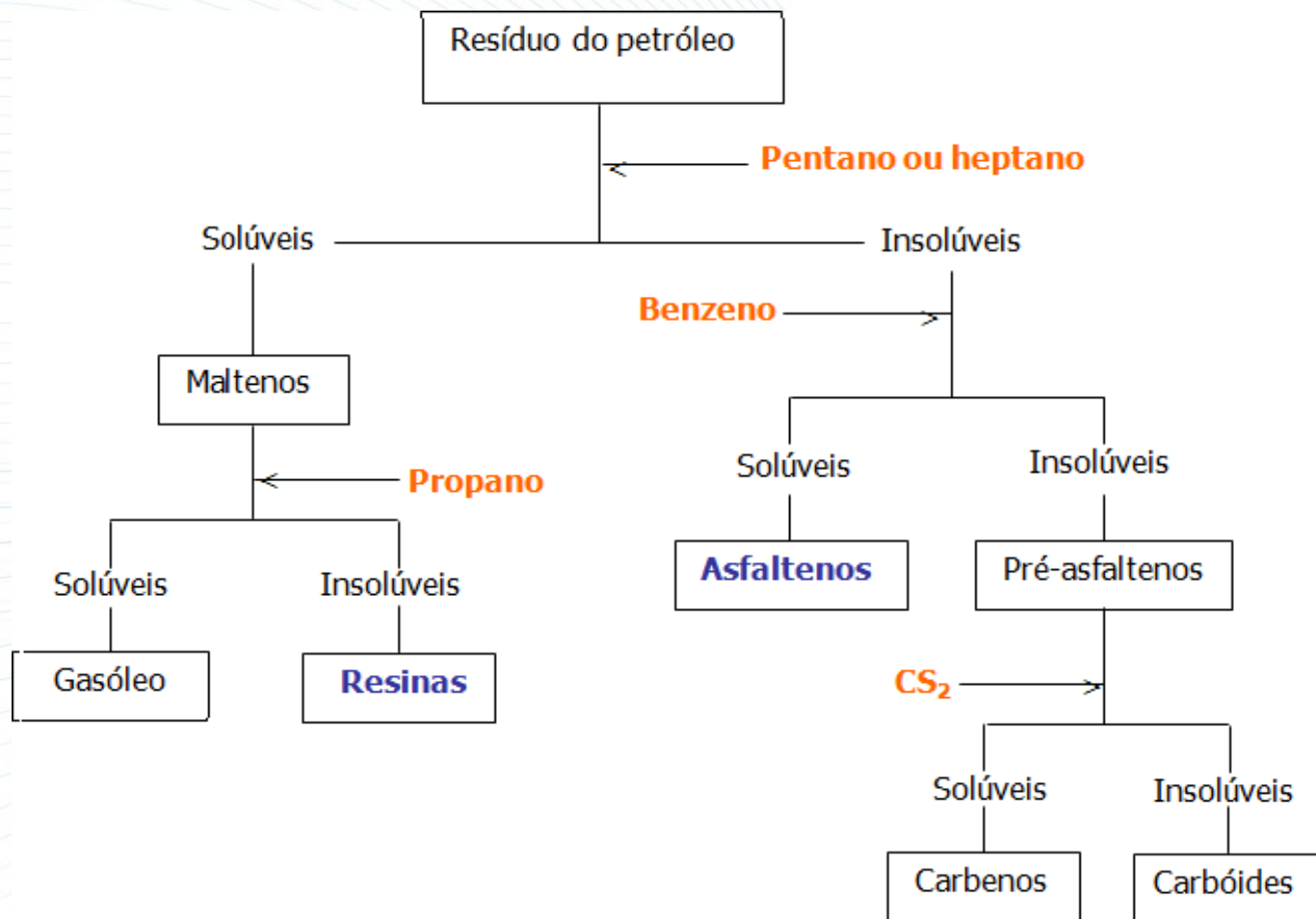
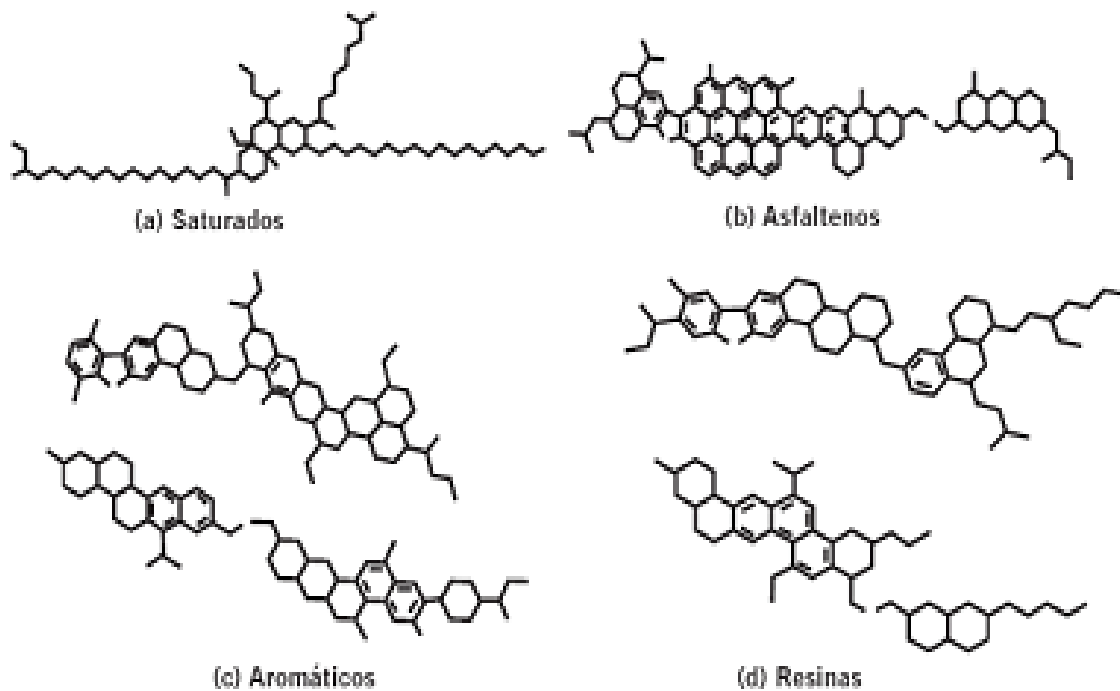


Figura 8– Representação simplificada das frações do petróleo. Fonte: MANSUR, 2012



# SARA



Representação esquemática dos componentes dos asfaltos . Fonte: [PIZZORNO, 2010](#).

# ASFALTENOS E RESINAS

- ✓ Asfaltenos e resinas possuem estruturas básicas semelhantes, mas existem diferenças importantes

## **Asfaltenos**

- ❖ Não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal
- ❖ São sólidos escuros
- ❖ Não são voláteis

## **Resinas**

- ❖ Facilmente solúveis
- ❖ São líquidos pesados ou sólidos pastosos
- ❖ São tão voláteis quanto um HC do mesmo tamanho

# ASFALTENOS

## Características:

- ✓ Fração problemática do petróleo
- ✓ Definido de acordo com a solubilidade
- ✓ Hidrocarbonetos poliaromáticos de massa molar relativamente alta
- ✓ Grupos funcionais hidrofílicos e estrutura hidrocarbônica hidrofóbica



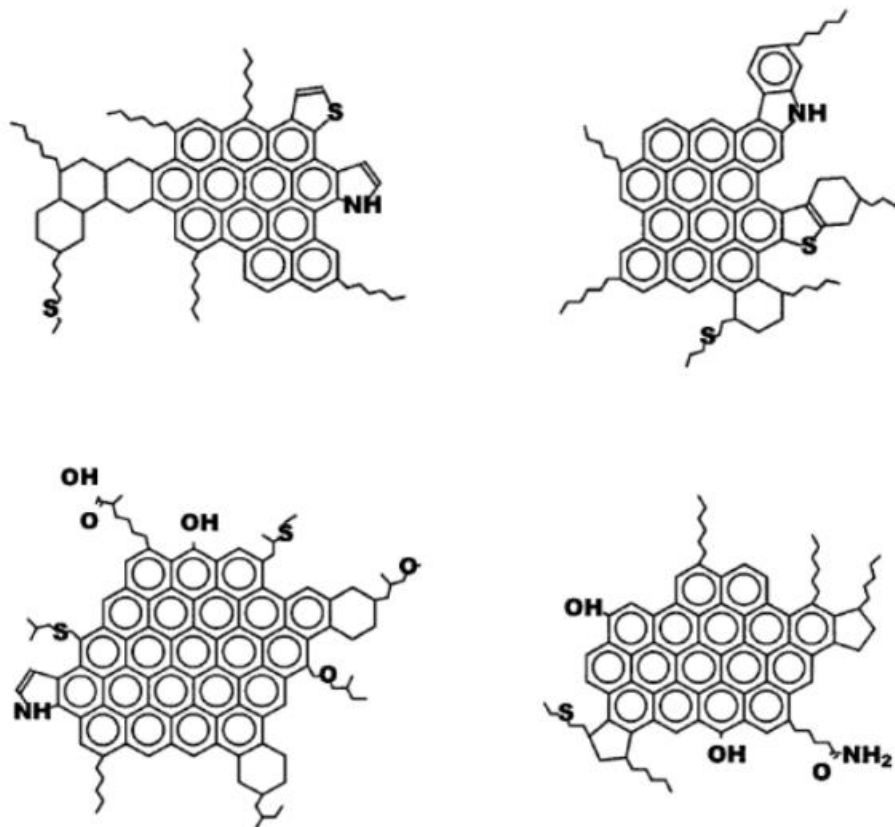
# ASFALTENOS

## Problemáticas:

- ✓ Adsorção na interface água/óleo
- ✓ Estabilização das emulsões em óleo e água
- ✓ Auto-associação em solventes orgânicos
- ✓ Problemas com a deposição dos agregados de asfaltenos



# ASFALTENOS



Estruturas hipotéticas dos asfaltenos Fonte: PIZZORNO, 2010

# ASFALTENOS



Deposição dos asfaltenos

Fonte: <http://www.renardchem.com/asphaltene.html>

# PREVENÇÃO E CONTROLE DA DEPOSIÇÃO

Resolução do problema exige:

- análise do teor de orgânicos pesados
- modelos que descrevam comportamento dos asfaltenos

Prever uma possível deposição minimiza os riscos nas tomadas de decisão

Deposição pode ser controlada ou eliminada:

- Modificação das técnicas de produção

- **Tratamentos químicos**



# MECANISMO DE AÇÃO DOS ESTABILIZANTES

Mecanismo ainda não é bem conhecido

O aditivo deve ser anfifílico

Parte polar



adsorção à molécula de asfalto

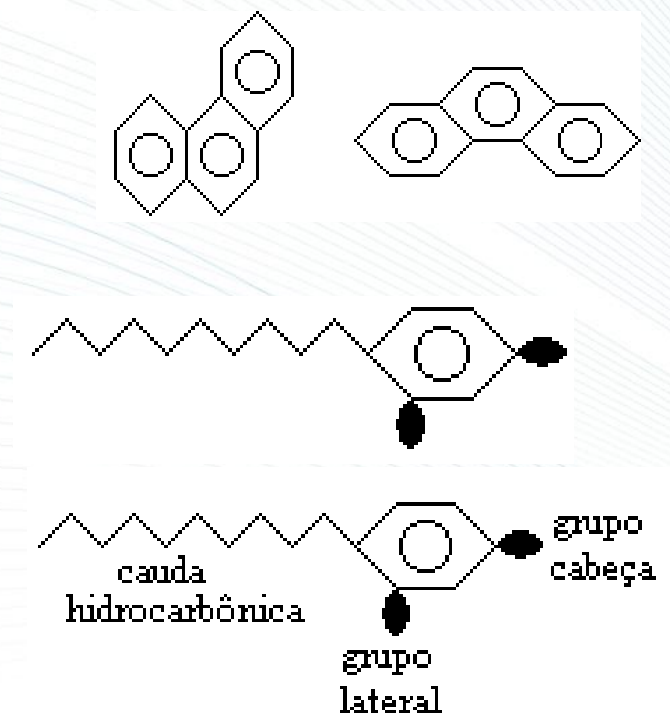
Parte hidrocarbônica



promove a estabilização estérica

# TRATAMENTOS QUÍMICOS

- Utilização de substâncias químicas quando mudanças nos processos não dão bons resultados



# PARAFINAS



# PARAFINAS

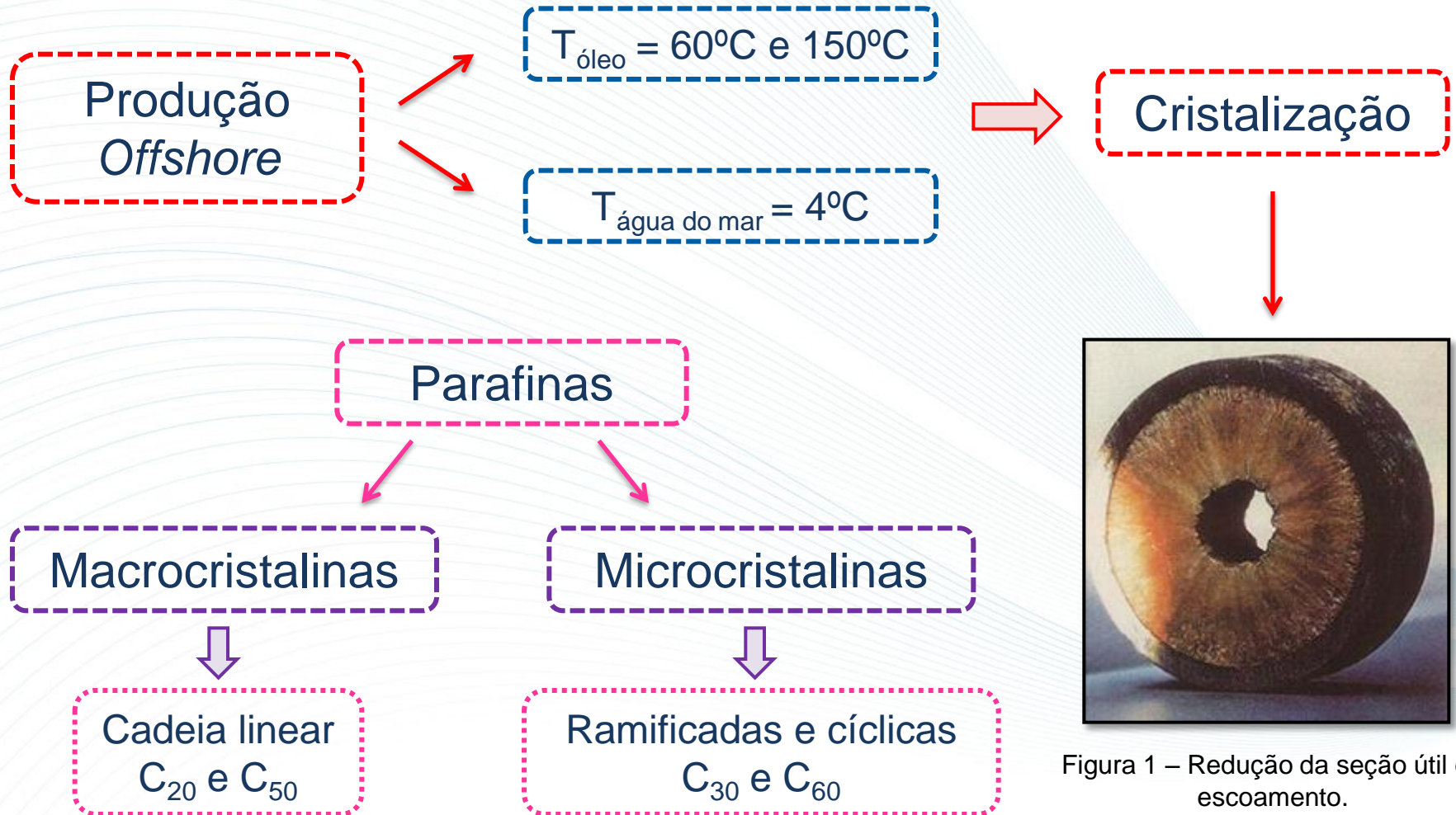


Figura 1 – Redução da seção útil de escoamento.

Fonte: VENKATESAN *et al.* (2005).

# PARAFINAS

Estágios de cristalização:

TIAC

Nucleação

Crescimento do cristal

Aglomeração

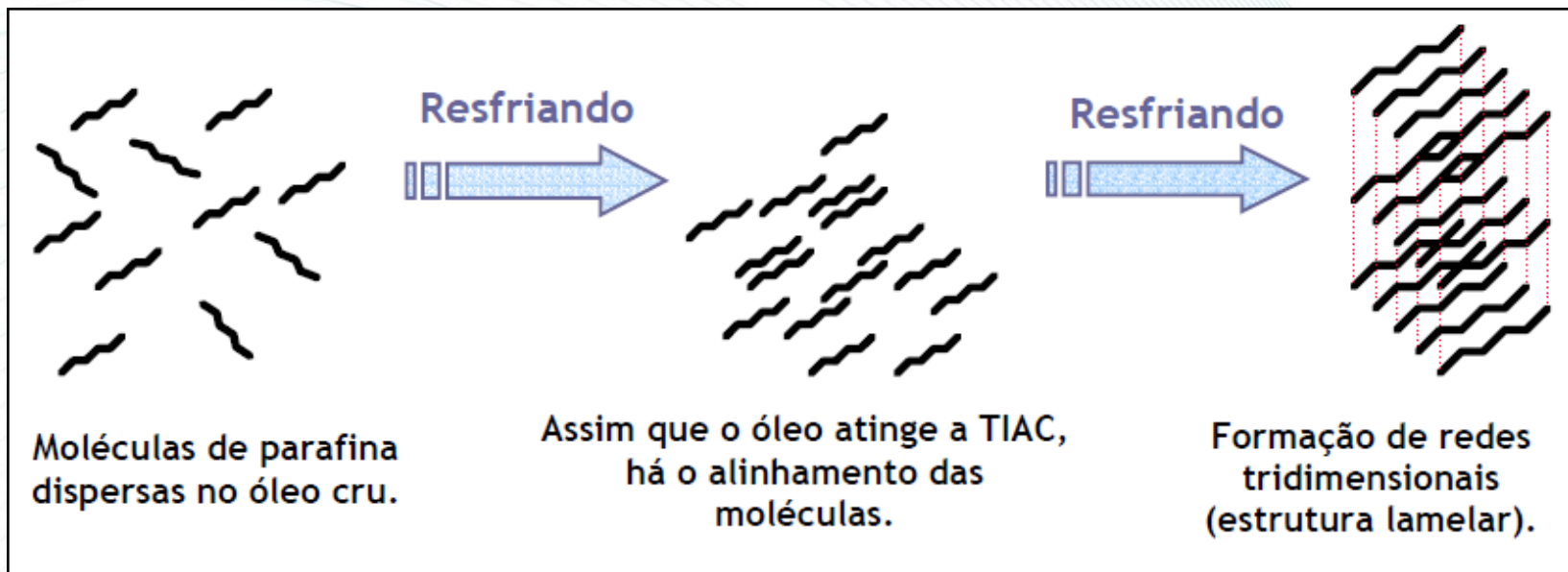


Figura 2 – Esquema do processo de cristalização. Fonte: SARACENO (2007).

# PARAFINAS

TIAC

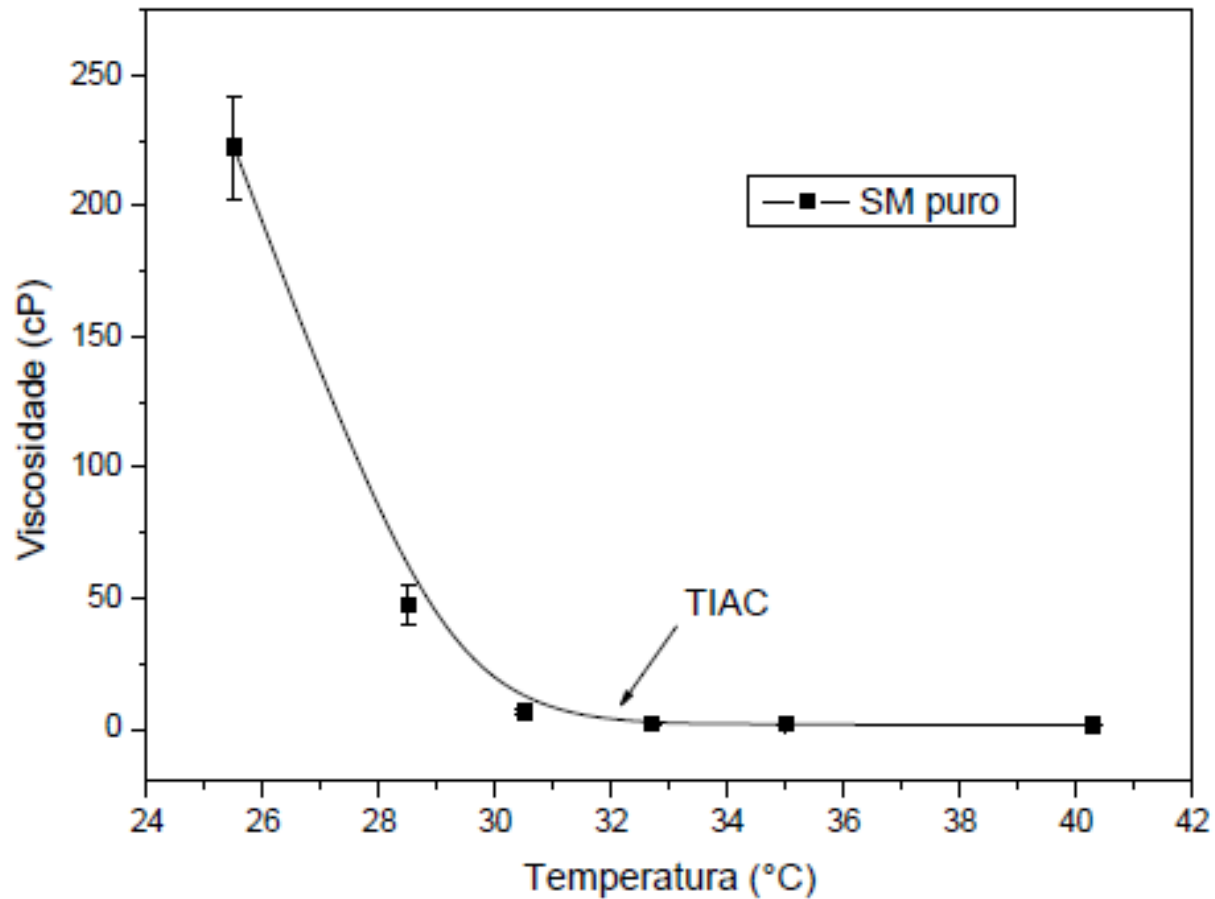


Figura 3 – Determinação da TIAC. Fonte: OLIVEIRA (2006).



# PARAFINAS

Tratamentos:

Removedores mecânicos



PIG

Aquecimento da seção de escoamento



SGN

Inibidores Químicos



Dispersantes



Solventes aromáticos



Modificadores de cristais

# PARAFINAS

## Inibidores Químicos

- ✓ Copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA)
  - Modificados quimicamente (radicais alquílicos)
- ✓ Copolímeros de etileno-butadieno (PEB)
- ✓ Polímero em forma de pente
  - Polímeros e copolímeros de acrilatos e metacrilatos com radicais alquílicos longos

# PARAFINAS

Polímero em forma de pente

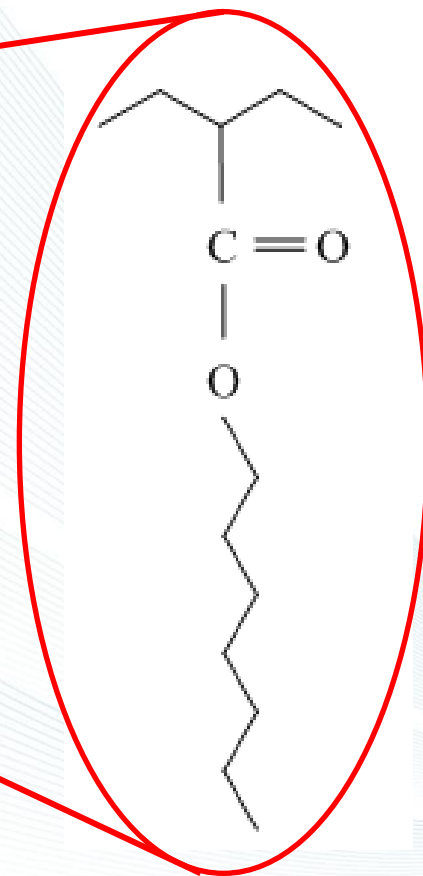
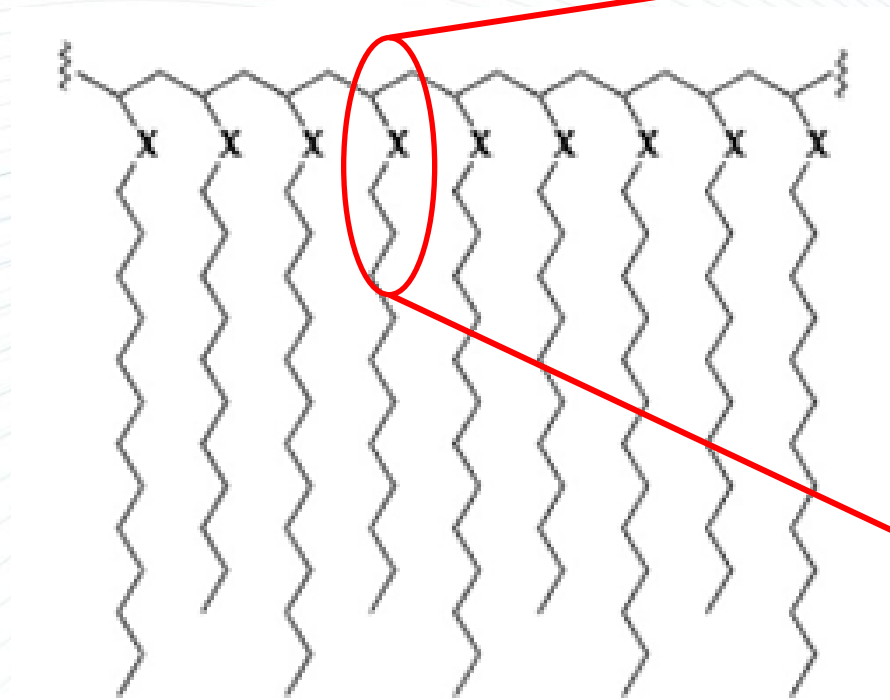


Figura 4 – Estrutura de um polímero em forma de pente.

Fonte: AIYEJINA *et al.*, (2010).

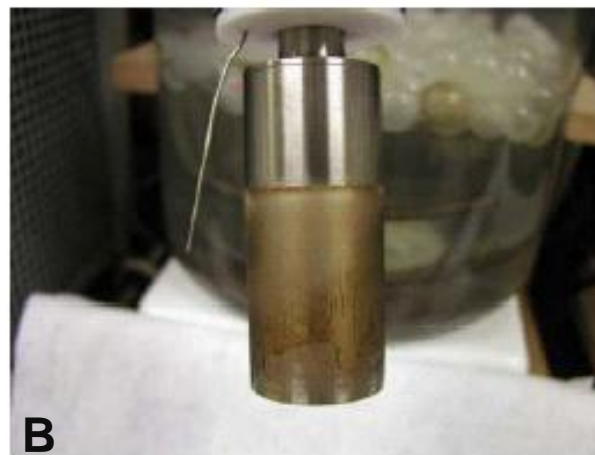


# PARAFINAS

Dedo Frio



**Depósito Parafínico não tratado**



**59% Inibição**



**79% Inibição**



**99% Inibição**

Figura 5 – Teste de simulação estática de deposição orgânica. Fonte: MANSUR (2011).

# EMULSÕES

# EMULSÕES

O que é emulsão?

Água associada ao  
petróleo



PROBLEMAS

Água  
emulsionada



Alto teor salino



Corrosão



Aumento da viscosidade do petróleo

**Aumento dos  
custos**



# EMULSÕES

Tipos de emulsão:

Emulsões Múltiplas

A/O

O/A

A/O/A

O/A/O

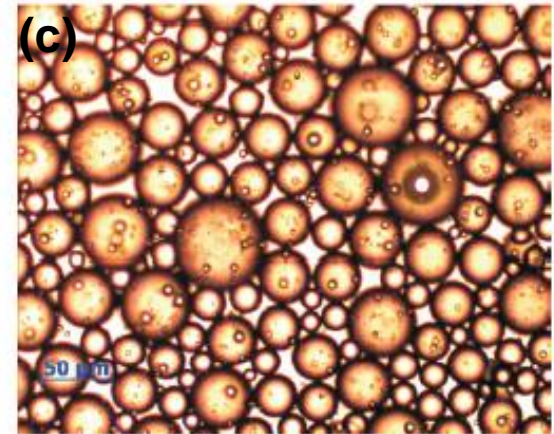
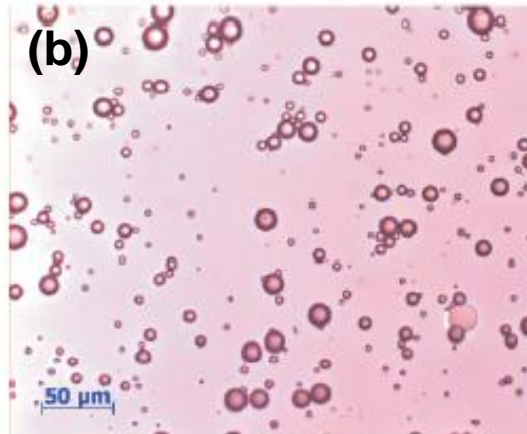
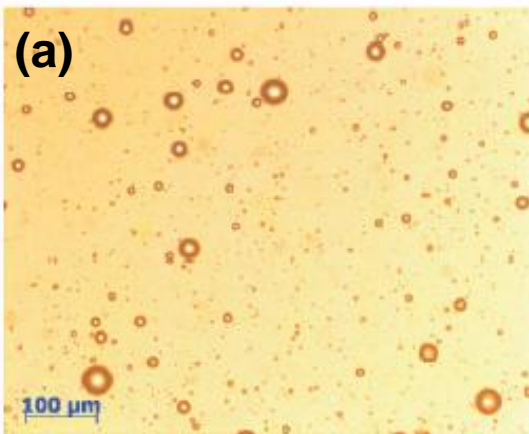
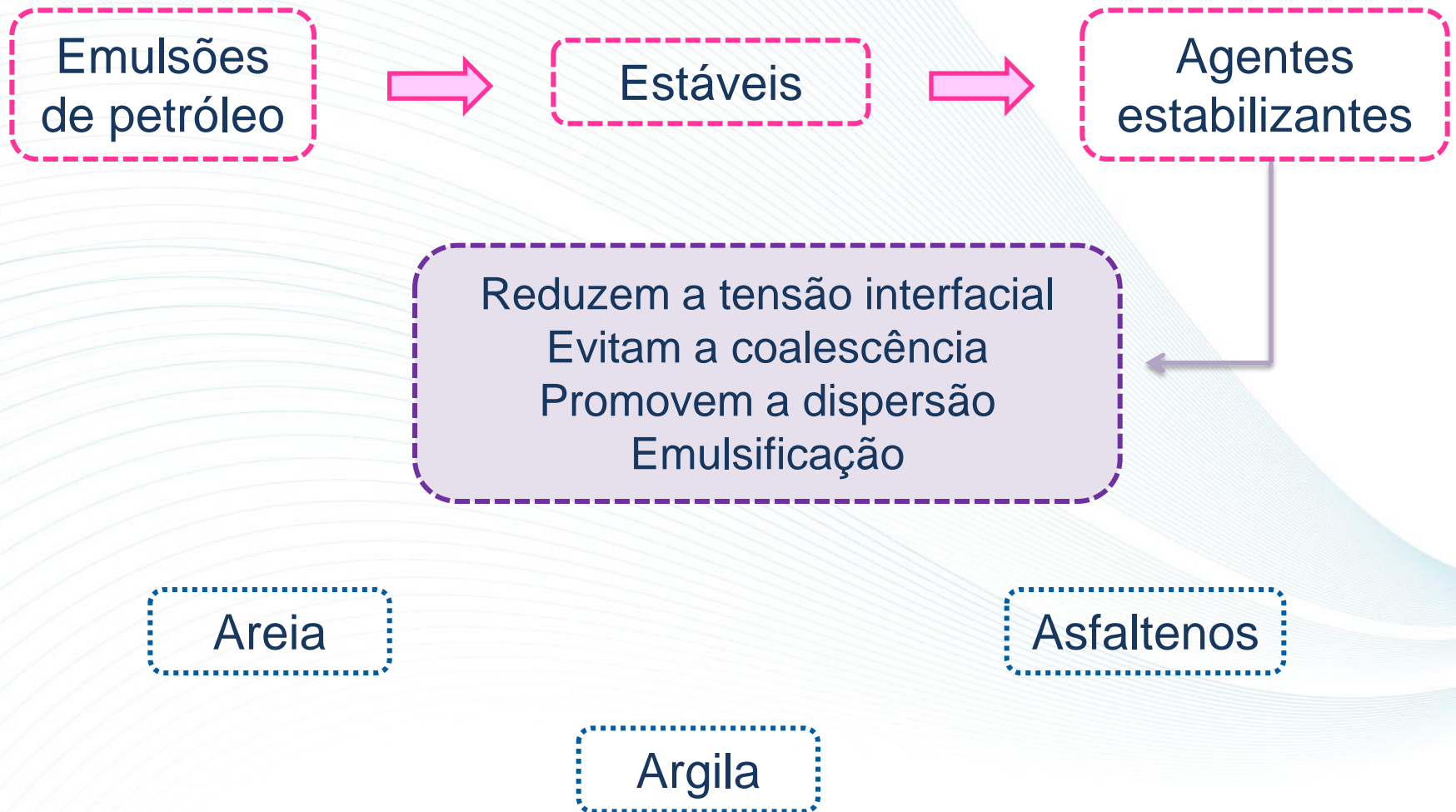


Figura 6 – Tipos de emulsão: (a) A/O (b) O/A (c) A/O/A. Fonte: MIRANDA (2010).

# ESTABILIDADE DE EMULSÕES





# ESTABILIDADE DE EMULSÕES

Surfactante

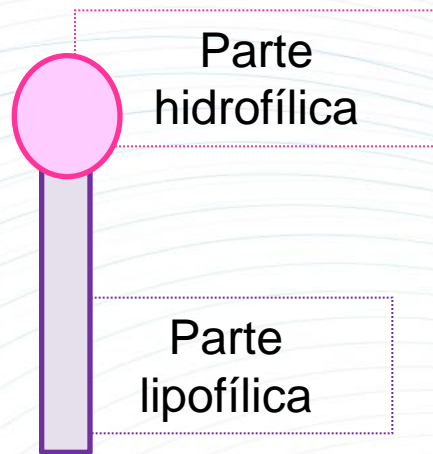


Figura 7 – Esquema de um surfactante.

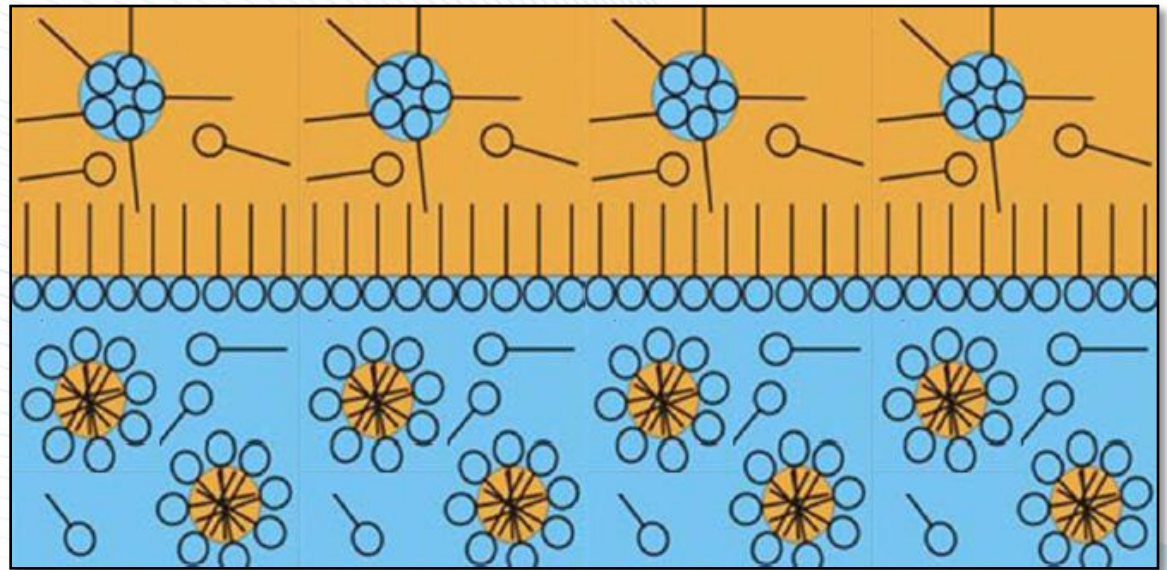


Figura 8 – Orientação do surfactante. Fonte: MIRANDA (2010).



# MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

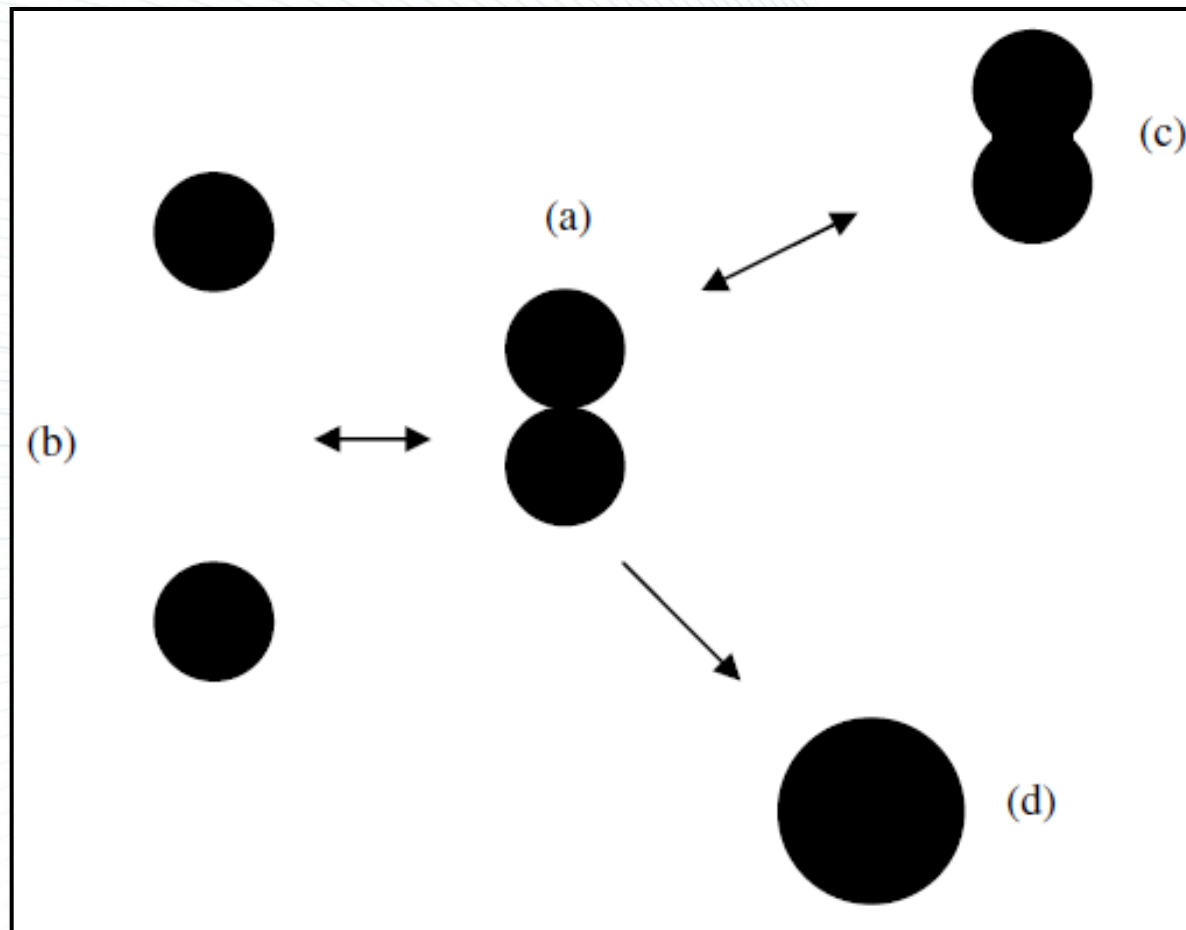


Figura 9 – Esquema de estabilização de emulsão. Fonte: FRANCO (1988).

# DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES A/O

## Processos de Desestabilização:

- ✓ Aumento do tempo de sedimentação
- ✓ Aquecimento
- ✓ Agentes emulsificantes
- ✓ Tratamento eletrostático
- ✓ Centrifugação
- ✓ Filtração

# DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES A/O

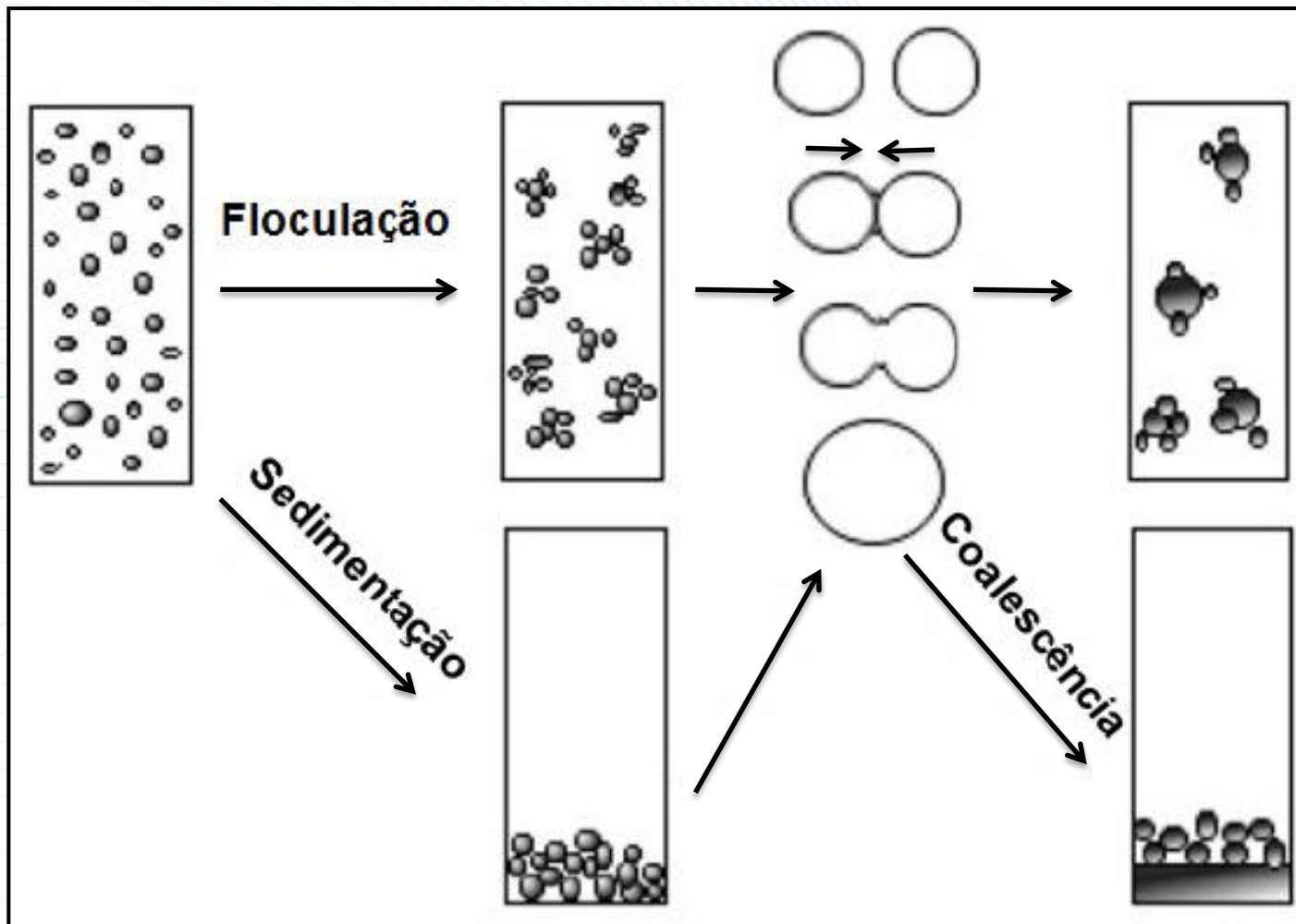


Figura 10 – Etapas do processo de desestabilização de uma emulsão. Fonte: AUFLEM (2002).



# DESEMULSIFICAÇÃO

O que é desemulsificação?

Agentes desemulsificantes



Polímeros não iônicos ou com grupos ionizáveis

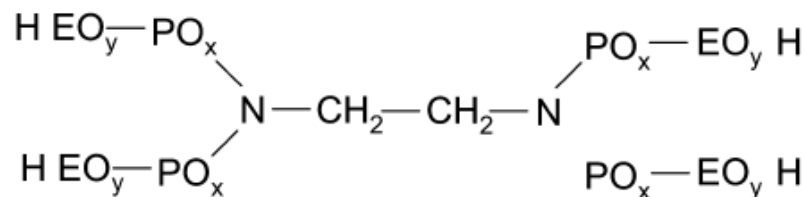
Desestabilização

Separação de fases

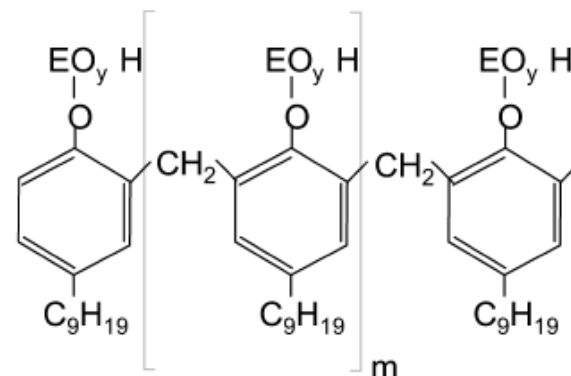
Parte hidrofóbica: grupos alquilas, alquilfenóis ou oxipropilenos

Parte hidrofílica: grupamentos de oxietilenos, hidroxilas, carboxilas ou aminas

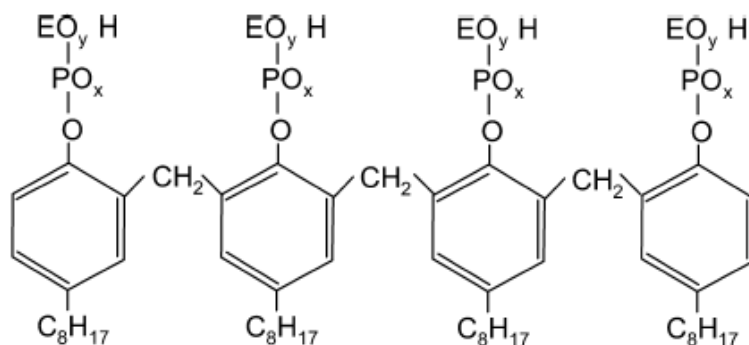
# AGENTES DESEMULSIFICANTES



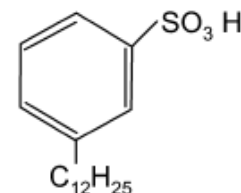
**Poliamida polifuncional com  
grupo regular de EO + PO**



**Nonilfenol com grupo EO + PO**



**Octilfenol com grupo EO + PO**



**Ácido dodecilbenzeno sulfônico**

Figura 11 – Estrutura de alguns agentes desemulsificantes. Fonte: KOKAL (2005).

# AVALIAÇÃO DE DESEMULSIFICANTES

## *Bottle Test*



Figura 12 – Teste de garrafa para separação de emulsão.

Fonte: MANSUR (2011).



# LMCP – LABORATÓRIO DE MACROMOLÉCULAS E COLOIDES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

POLÍMEROS APLICADOS À INDÚSTRIA DE PETRÓLEO – 7ª Semana de Polímeros  
Tatiana Simões Loureiro – Doutoranda



**Colaboradores atuais do LMCP:**Tabela 1 – Capacitação de Recursos Humanos:  
Quadro Temporário

Quadro Temporário	
Alunos Doutorado	24
Alunos Mestrado	11
Estagiários	19

**Total: 73**Tabela 2 – Capacitação de Recursos Humanos: Quadro  
Permanente

Quadro Permanente	
Professores Doutores	4
Pesquisadores Doutores	2
Pesquisadores Mestres	1
Técnicos em Química	9
Auxiliar Administrativo	2
Auxiliar de Laboratório	1

# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Desenvolvimento e Caracterização de Polímeros:

- ✓ Controle de produção de  $H_2S$
- ✓ Inibição de incrustação inorgânica
- ✓ Estabilização de asfaltenos
- ✓ Floculação de asfaltenos
- ✓ Inibição de deposição de parafinas
- ✓ Tratamento de água
- ✓ Redução de arraste
- ✓ Controle de filtrado
- ✓ Liberação controlada de aditivos
- ✓ Redução do ponto de congelamento de fluidos parafínicos



# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Desenvolvimento de Produtos e Processos:

- ✓ Nanoemulsões para tratamento de sistemas sólidos contaminados com petróleo
- ✓ Formulação de aphrons
- ✓ Nanocompósitos poliméricos para tratamento de água
- ✓ Obtenção de solvente-modelo para diluição de petróleo sem afetar o comportamento de fases dos asfaltenos
- ✓ Processo semi-industrial de tratamento de água oleosa

# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Desenvolvimento de Metodologias:

- ✓ Quantificação de teor de óleo em água
- ✓ Quantificação de BTEX e HPA's em água
- ✓ Quantificação de  $H_2S$  em água
- ✓ Determinação de onset de precipitação de asfaltenos
- ✓ Deslocamento de fluidos em meio poroso
- ✓ Separação de frações pesadas do petróleo

# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Estudo de Mecanismos:

- ✓ Ação de aditivos inibidores de deposição de parafinas
- ✓ Ação de aditivos redutores de arraste de fluidos aquosos
- ✓ Ação de asfaltenos sobre a emulsificação/desemulsificação de petróleo
- ✓ Ação de tensoativos desemulsificantes
- ✓ Ação de hidrótopos
- ✓ Comportamento de fases de asfaltenos de petróleo



# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Ensaio de Avaliação de Desempenho:

- ✓ Desemulsificação de petróleo
- ✓ Controle de filtrado
- ✓ Fluidos divergentes
- ✓ Prevenção e quebra de espumas
- ✓ Floculação de água
- ✓ Inibição de  $H_2S$
- ✓ Adsorção de contaminantes em coluna de leito fixo

# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Ensaio:

- ✓ Determinação de TIAC de petróleo (DSC, mDSC e reologia)
- ✓ Determinação de ponto de fluidez
- ✓ Quantificação de depósito orgânico (dedo frio)
- ✓ Determinação de precipitação de asfaltenos (microscopia óptica, UV, NIR)
- ✓ Reologia de petróleo, emulsões e dispersões (HPHT)
- ✓ Quantificação de teor de água em emulsões
- ✓ Determinação de densidade API
- ✓ Adsorção de polímeros em metais



# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Ensaio:

- ✓ Determinação de ponto de névoa
- ✓ Determinação de tensão superficial/interfacial
- ✓ Determinação de concentração micelar crítica de tensoativos (tensão, fluorimetria e ressonância)
- ✓ Determinação de tamanho de partículas em sistemas transparentes e opacos (escala nano e micro)
- ✓ Determinação de interação tensoativos/hidrótopo (viscosimetria, fluorimetria e ressonância)
- ✓ Determinação de interação entre aditivos poliméricos (ressonância)
- ✓ Quantificação do teor de carbono orgânico (TOC)



# CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

## Ensaio:

- ✓ Quantificação de teor de óleo em água (ultravioleta, fluorimetria e infravermelho)
- ✓ Quantificação de BTEX e HPA's em água (fluorimetria, cromatografia líquida e gasosa)
- ✓ Quantificação de  $H_2S$  em água (iodometria e cromatografia gasosa)
- ✓ Determinação de massa molar de polímeros e asfaltenos (reologia)
- ✓ Avaliação da compatibilidade de aditivos químicos
- ✓ Determinação de ângulo de contato e molhabilidade
- ✓ Avaliação de interação entre frações do petróleo

Qualidade Pesquisas e  
Serviços



**SGI**



- ✓ Gestão de Qualidade
- ✓ Gestão de Saúde e Segurança no Trabalho
- ✓ Gestão de Meio Ambiente

Certificação



ISO 9001:2008

Implementação



ISO IEC 17025:2005

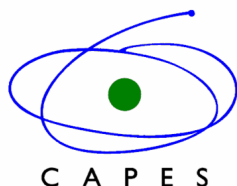


## Referência dos vídeos

- ✓ [http://www.youtube.com/watch?v=Q\\_BzRiLZTA0](http://www.youtube.com/watch?v=Q_BzRiLZTA0)
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=XbiIFREZ65k>
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=VQ-x5LOsE6Y>
- ✓ [http://www.youtube.com/watch?v=2a7\\_a07WyyA](http://www.youtube.com/watch?v=2a7_a07WyyA)
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=QXRvDWgTQsw>
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=IRhz5HIWROI>
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=mlmrBEfhK0A>



## Agradecimentos:



# OBRIGADA !

Janaína Izabel da S. de Aguiar – [aguiar.jis@ima.ufrj.br](mailto:aguiar.jis@ima.ufrj.br)

Jeniffer Figueira – [jeni\\_nf@yahoo.com.br](mailto:jeni_nf@yahoo.com.br)

Tatiana Simões Loureiro - [tatianaloureiro@ima.ufrj.br](mailto:tatianaloureiro@ima.ufrj.br)

***Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo – LMCP***

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Av. Horácio Macedo, 2030 . Centro de Tecnologia . Bloco J . Cidade Universitária . CEP 21941-598  
Caixa Postal 68.525 . Rio de Janeiro, RJ . Brasil . Fax: 55 0XX21 2270-1317 . [www.ima.ufrj.br](http://www.ima.ufrj.br)

