

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

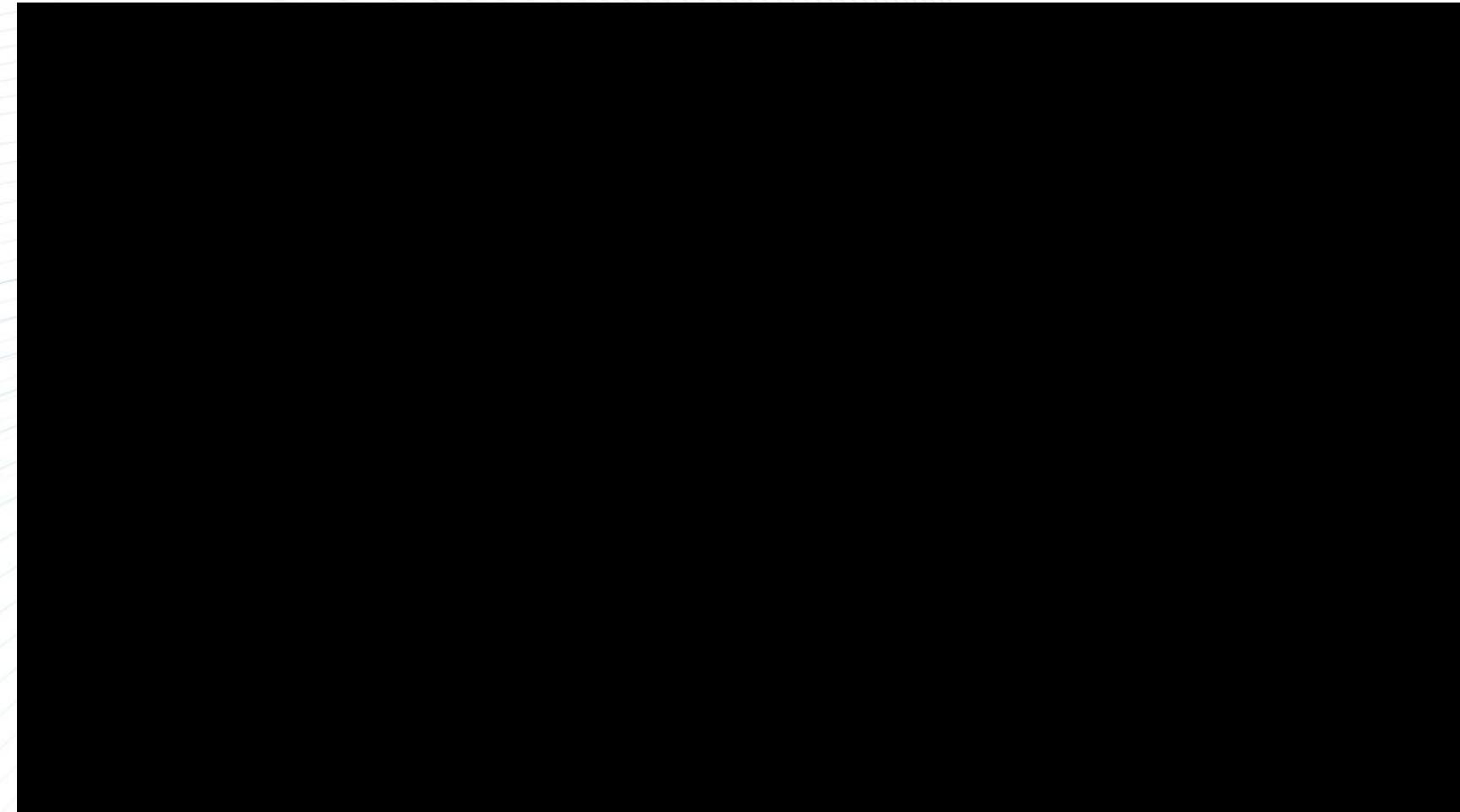
29 a 31 de Outubro de 2013



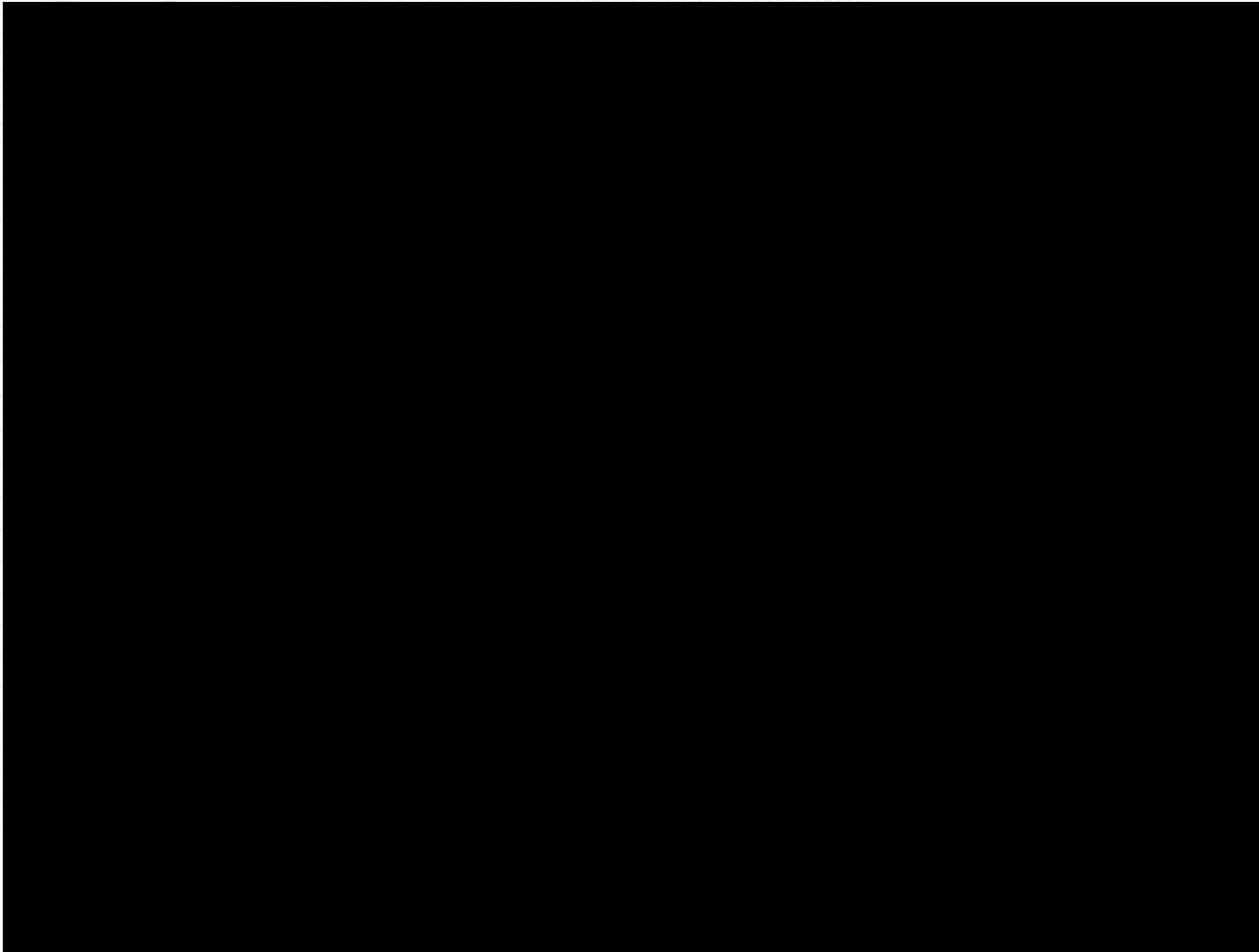
**Mestranda: Jeniffer Figueira
Doutorandas: Janaína Izabel e Tatiana Loureiro**



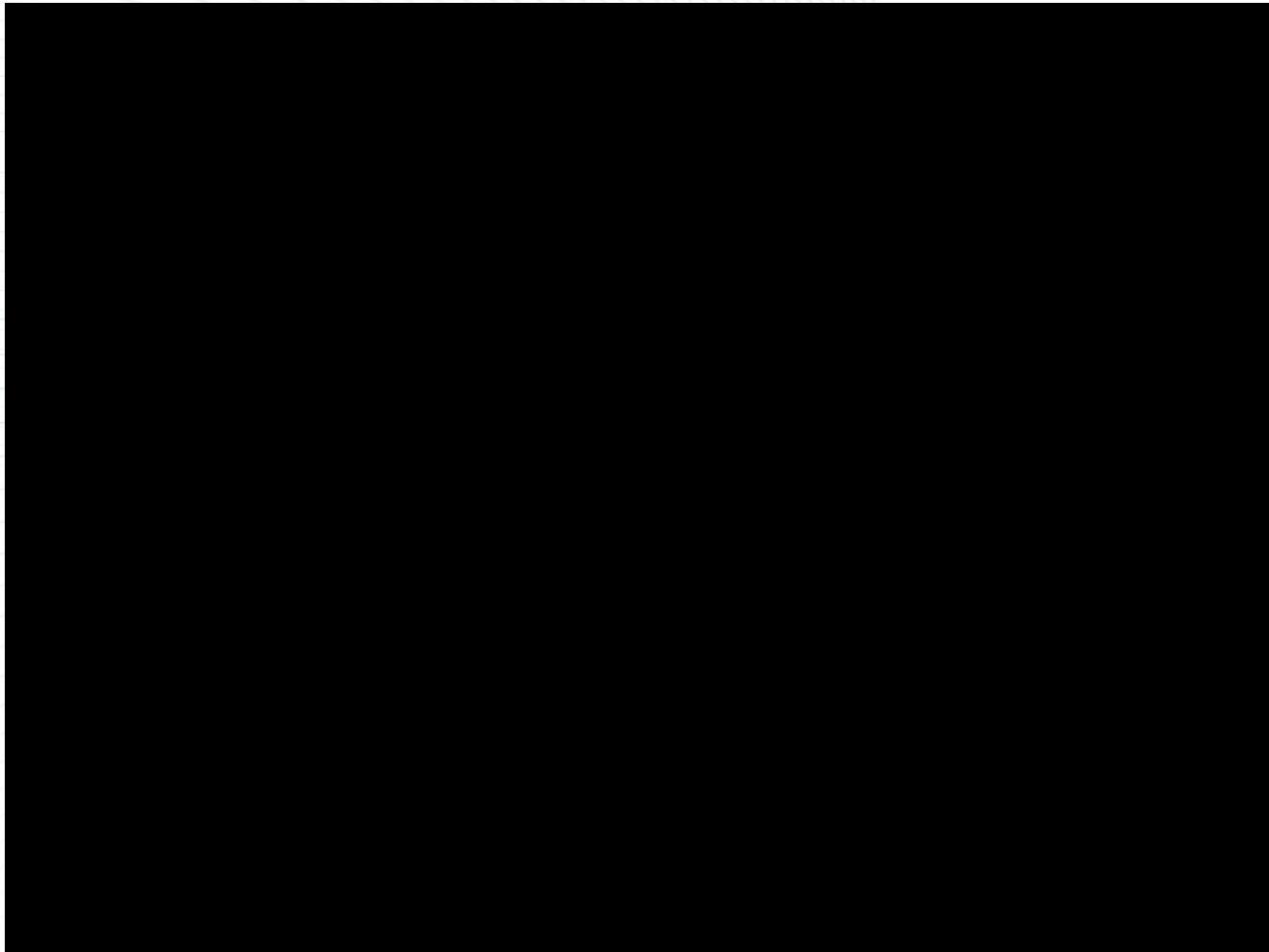
Petróleo - Como é formado?



Petróleo - Do que é constituído?



Petróleo – Perfuração?



Fluidos de Perfuração

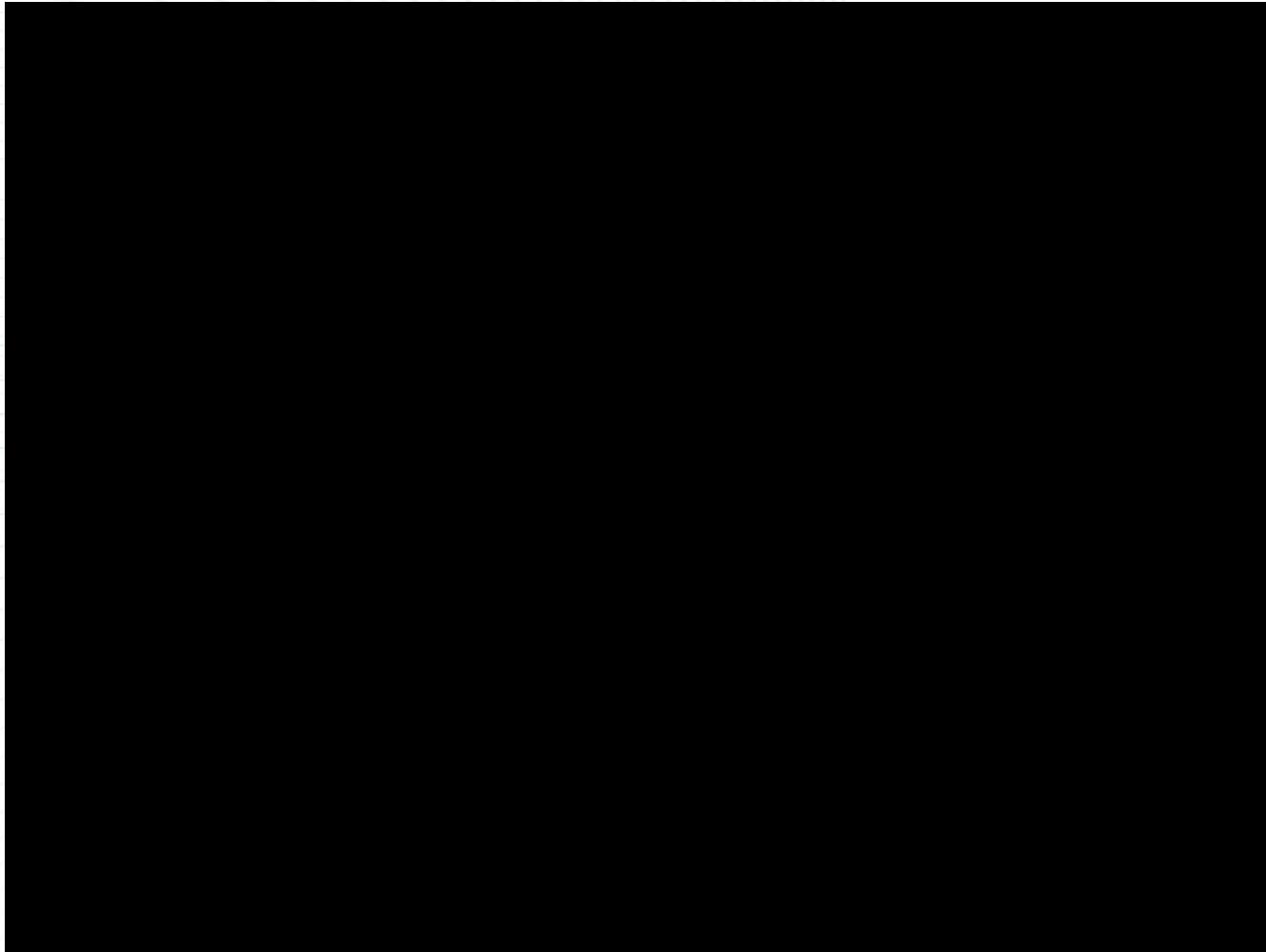
Funções:

- ✓ 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:

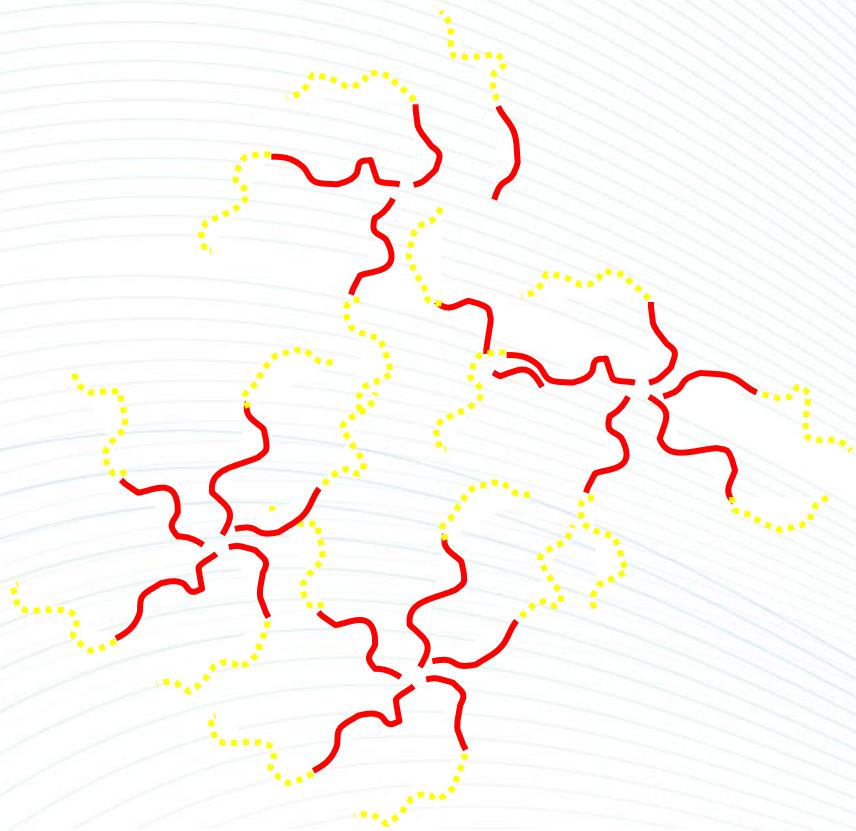
- ✓ Carrear os cascalhos formados
- ✓ Ser estável quimicamente
- ✓ Manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso
- ✓ Aceitar qualquer tipo de tratamento químico e físico
- ✓ Apresentar baixo grau de corrosão
- ✓ Apresentar custo compatível com a operação

Tipo de fluido

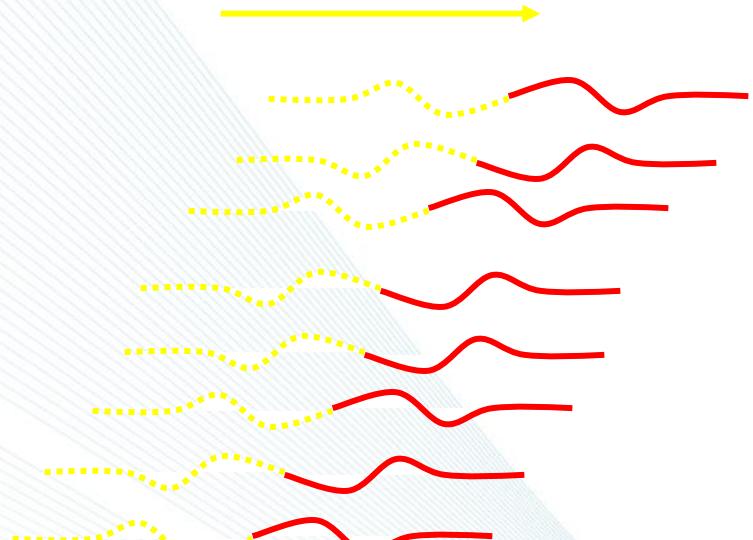


Polímeros espessantes:

- ✓ 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 caráter aniónico, produzido pela carboximetilação da celulose.

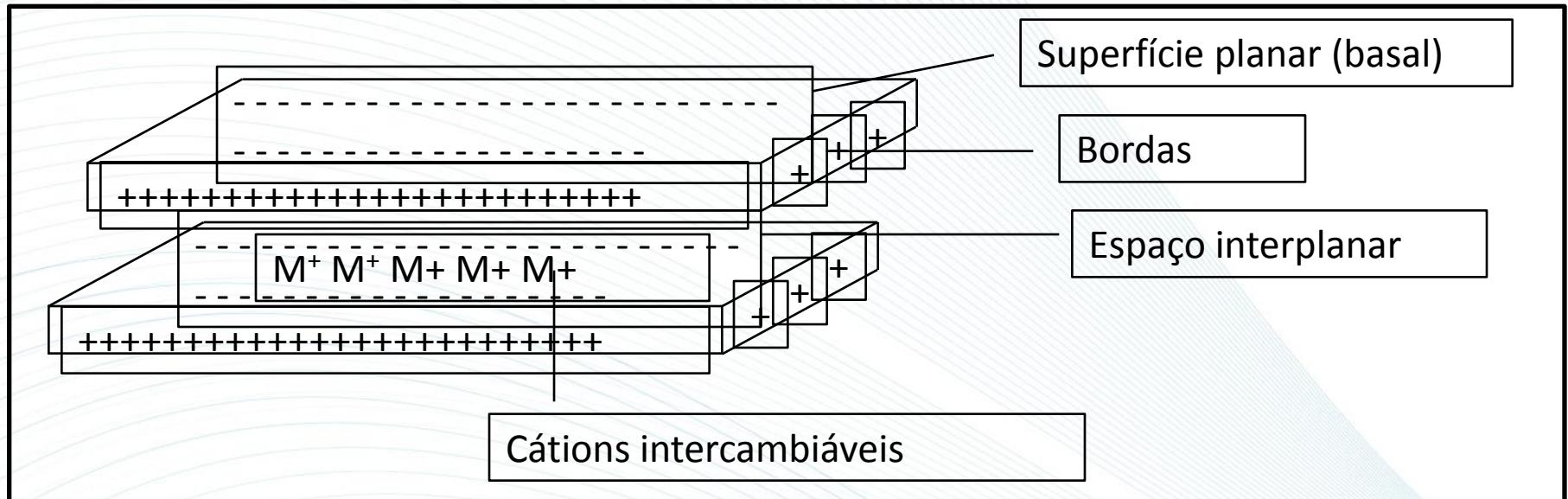


Baixo Cisalhamento



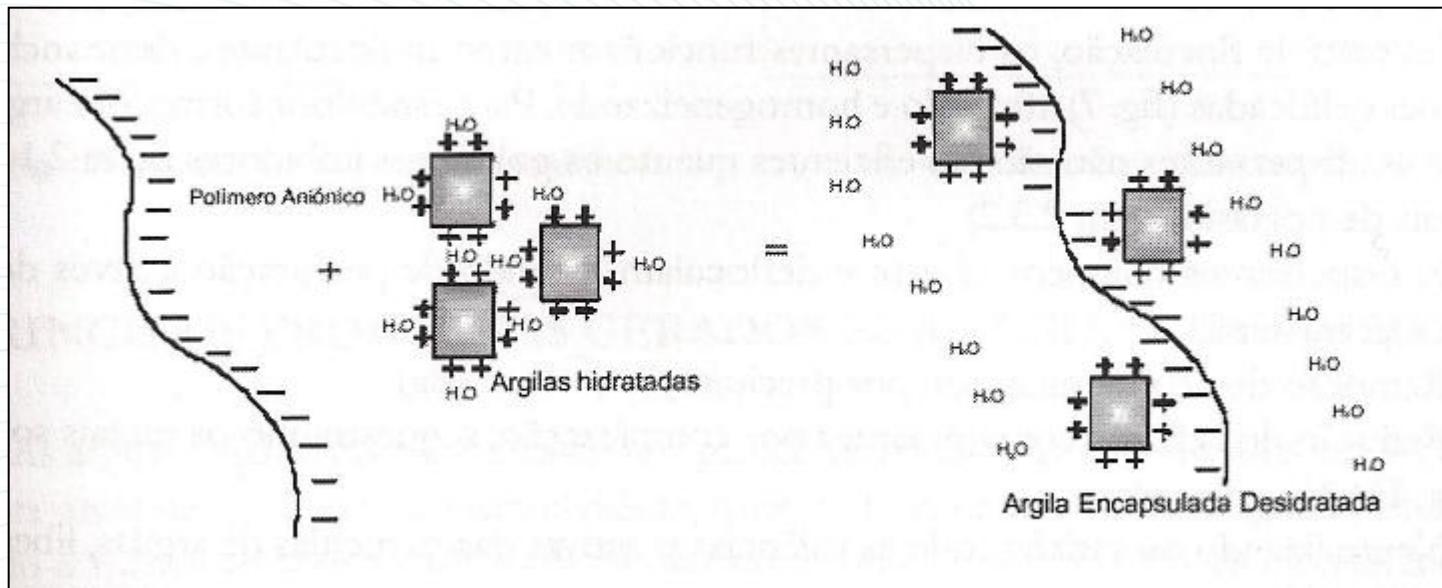
Alto Cisalhamento

Argilas



- ✓ Esmectitas
- ✓ 1 g de argila pode ocupar 750m²
- ✓ PHPA

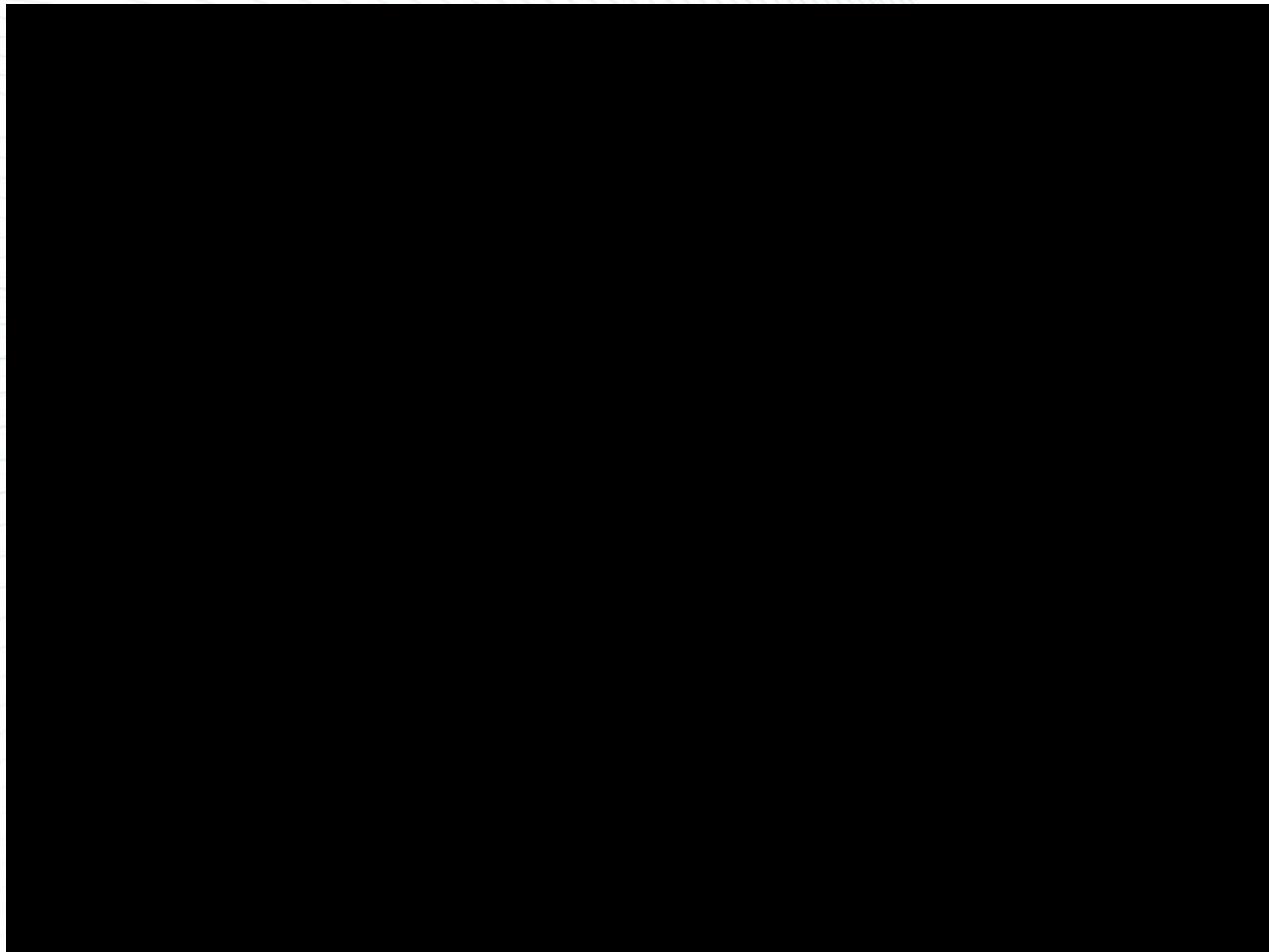
Argilas



Forma de atuação da PHPA

Eugenio Pereira

Cimentação



POLÍMEROS APLICADOS À INDSÚTRIA DE PETRÓLEO – 7^a Semana de Polímeros
Janaina Izabel– Doutoranda



Produção

POLÍMEROS APLICADOS À INDSÚTRIA DE PETRÓLEO – 7^a Semana de Polímeros
Janaina Izabel– Doutoranda



Fraturamento Hidráulico

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



FRATURAMENTO HIDRÁULICO

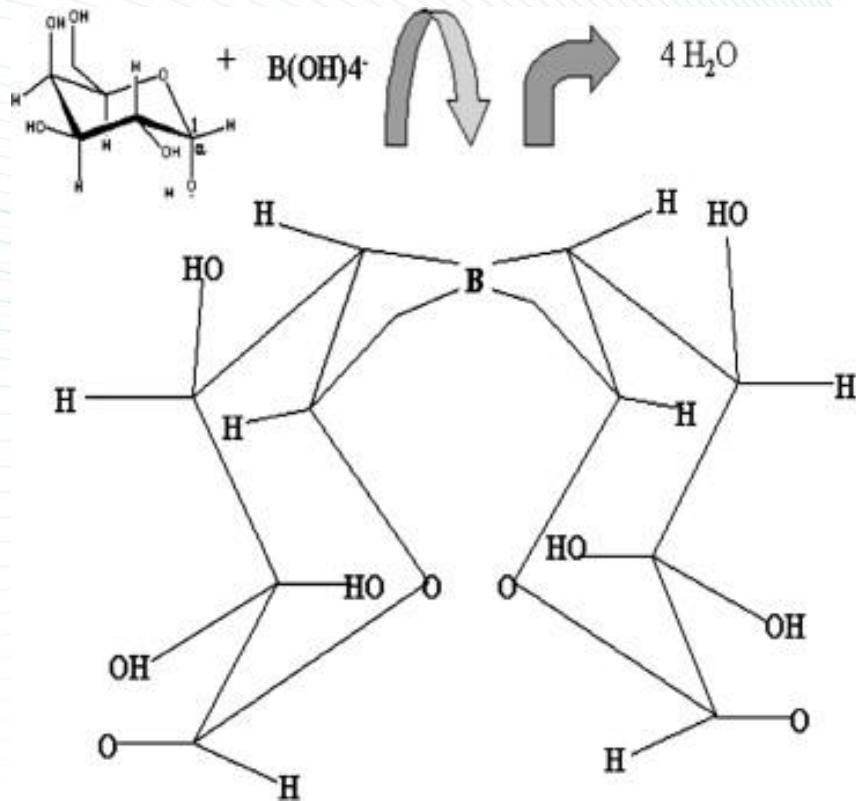
- ✓ Não altera a permeabilidade da rocha.
- ✓ Faz aumentar o índice de produtividade dos poços.
- ✓ Modifica o modelo do fluxo do reservatório para o poço
- ✓ Quando há dano à formação, a fratura ultrapassa a zona com permeabilidade restringida, próxima ao poço.
- ✓ Existe ainda a possibilidade de a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

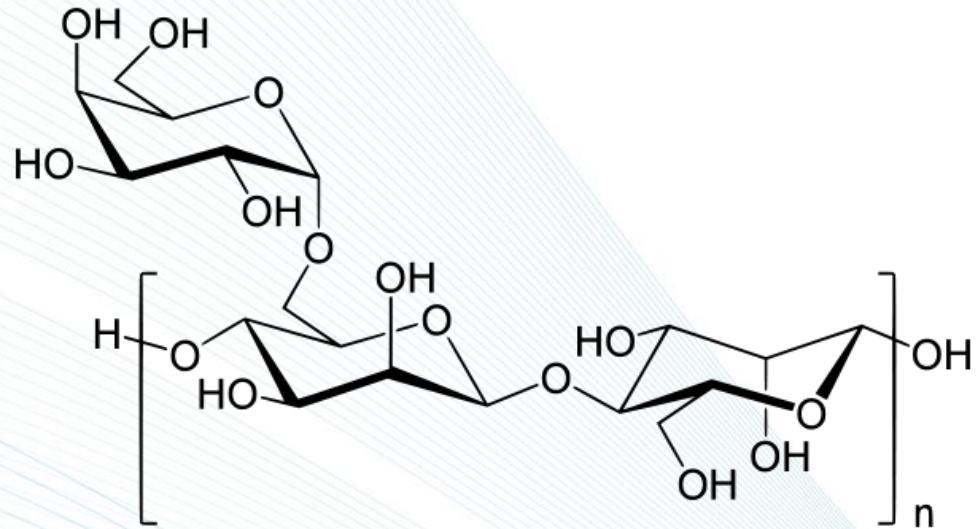
FRATURAMENTO HIDRÁULICO

✓ Goma guar + ácido bórico

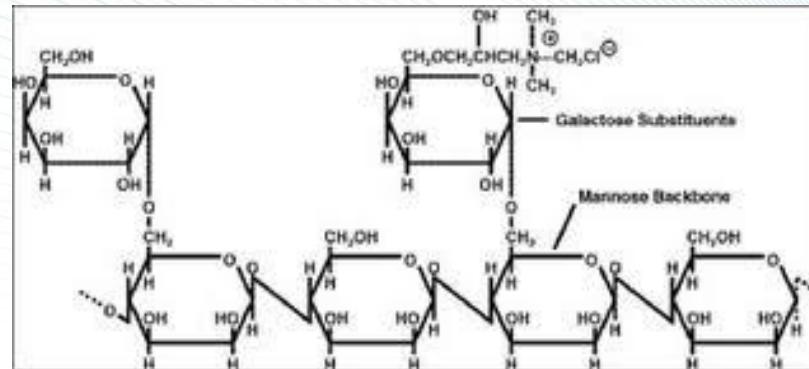


Polímeros

✓ Goma guar



✓ HPG



Recuperação Avançada de Petróleo

POLÍMEROS APLICADOS À INDSÚTRIA DE PETRÓLEO – 7^a 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

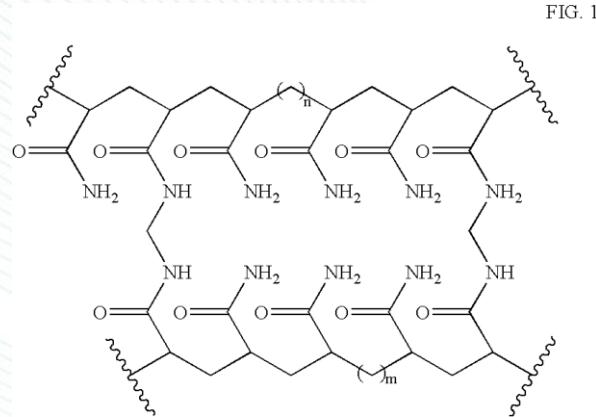
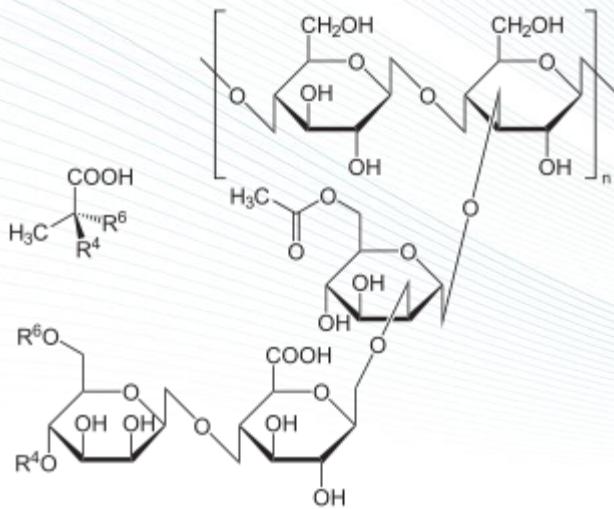


FIG. 1

✓ Goma xantana



Divergência de Fluidos

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



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

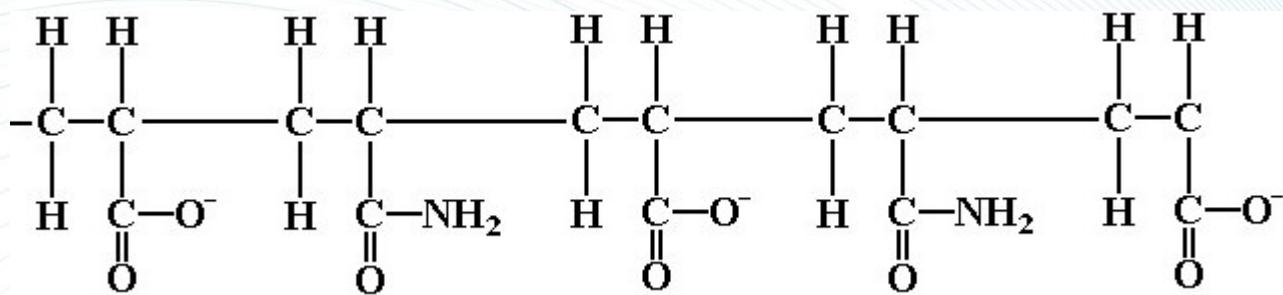
- ✓ Injeção de uma solução de polímero
- ✓ Apresentar elevada viscosidade ao alcançar a zona desejada
- ✓ Elevação da viscosidade -> obtenção de um gel -> espontaneamente ou por indução química.
- ✓ Indução de gel por formação de ligações cruzadas (quando necessário um tempo de vida longo na formação)

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.

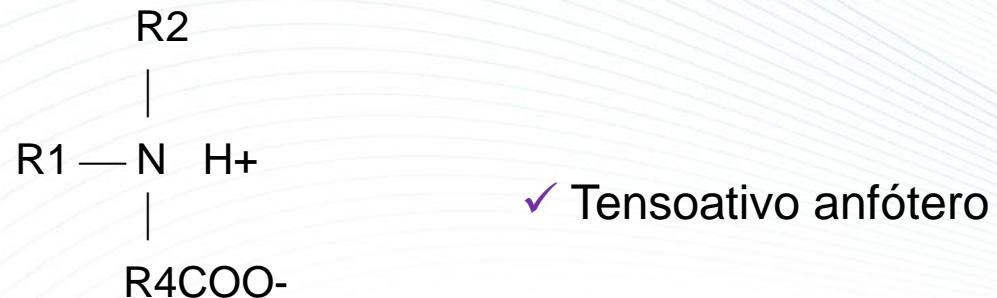


Estrutura da poliacrilamida. Fonte: waterquality.montana.edu

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

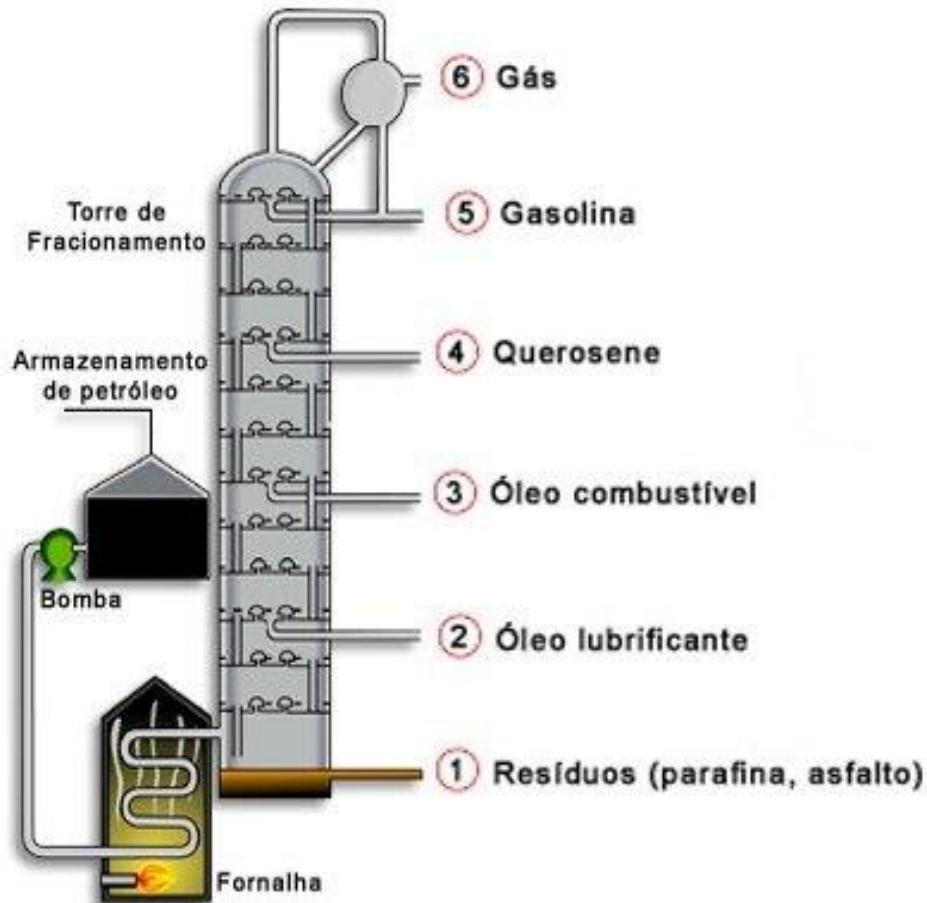


Petróleo

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



PETRÓLEO



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

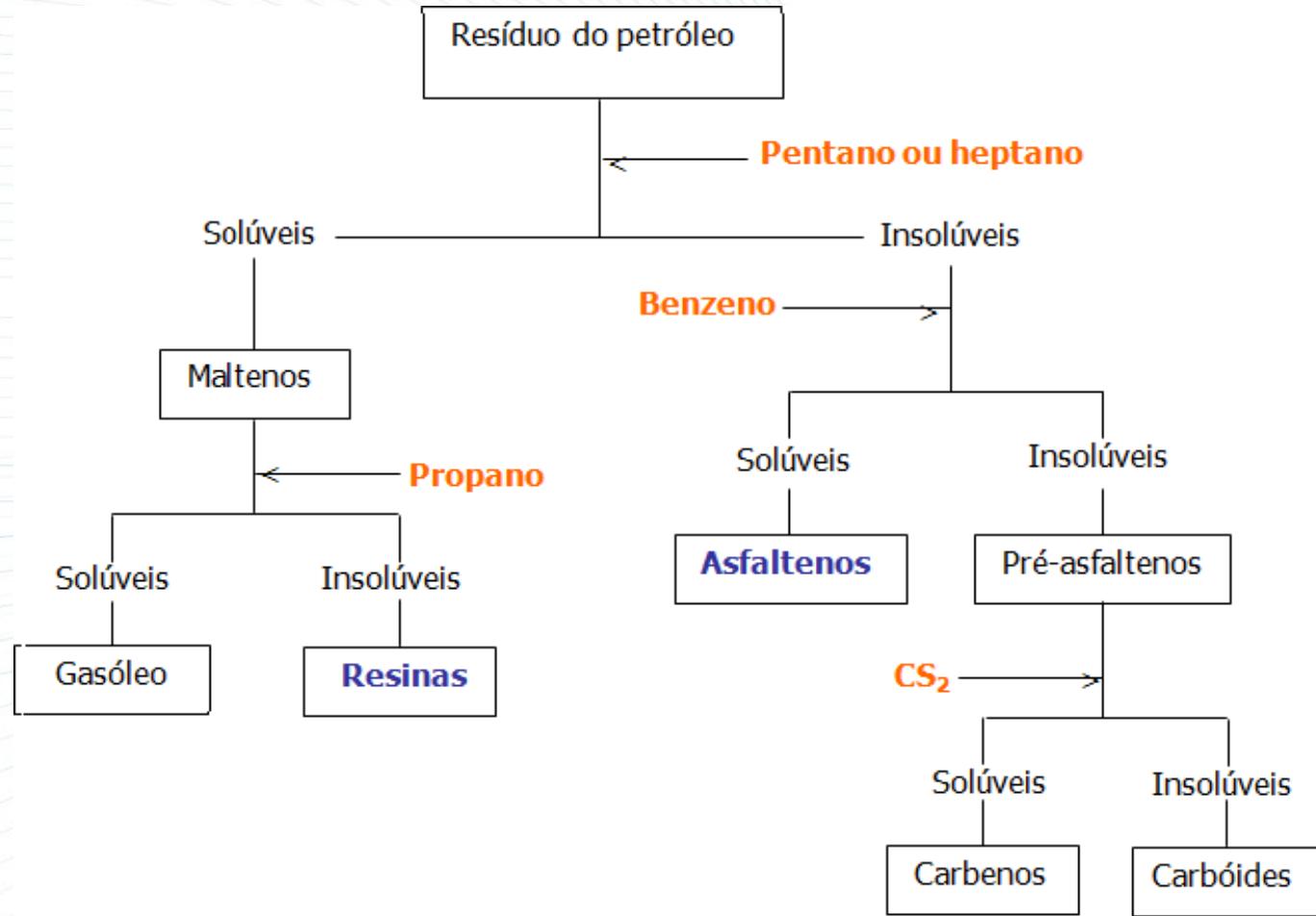
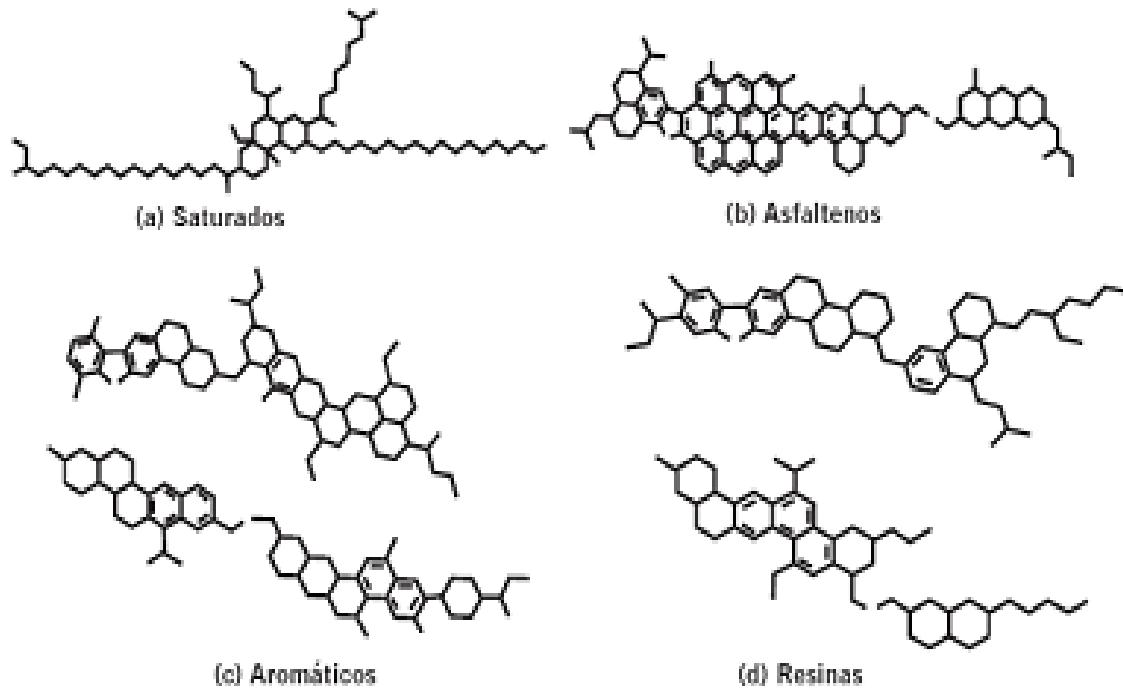


Figura 8– Representação simplificada das frações do petróleo. Fonte: MANSUR, 2012

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:

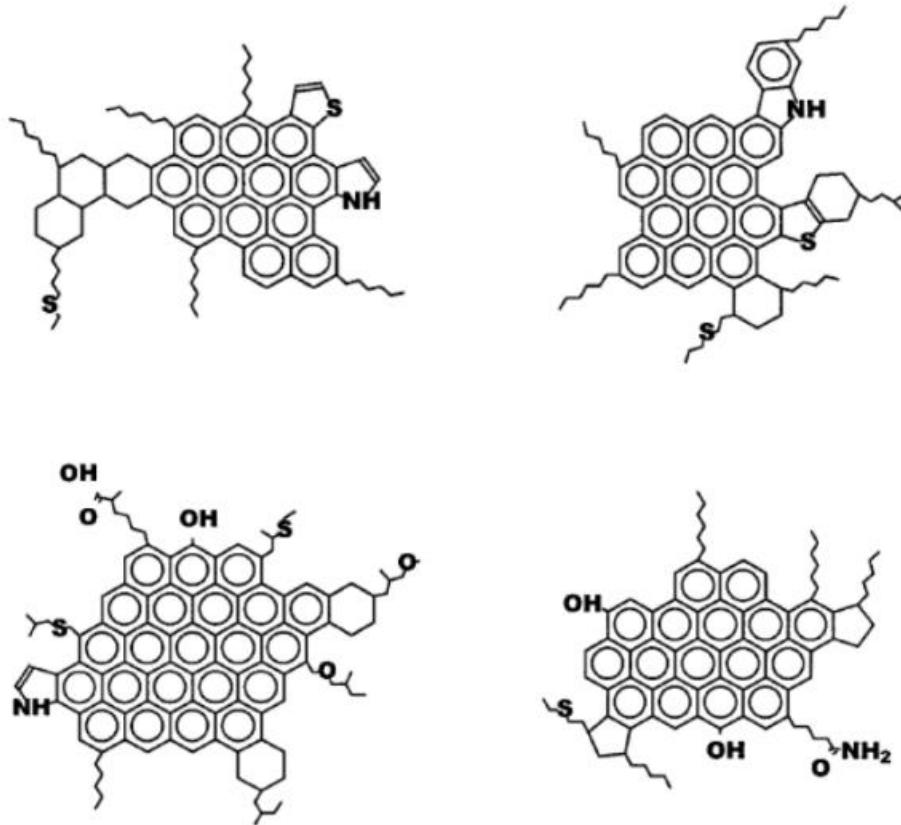
- ✓ Fração problemática do petróleo
- ✓ Definido de acordo com a solubilidade
- ✓ Hidrocarbonetos poliaromáticos de massa molar relativamente alta
- ✓ Grupos funcionais hidrofílicos e estrutura hidrocarbonada hidrofóbica

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 asfalteno

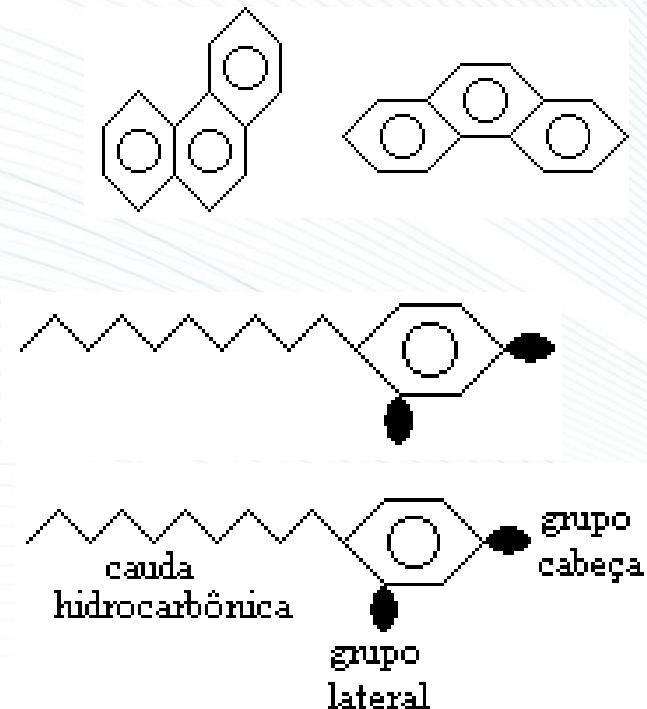
Parte hidrocarboníca



promove a estabilização estérica

TRATAMENTOS QUÍMICOS

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



PARAFINAS

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



PARAFINAS

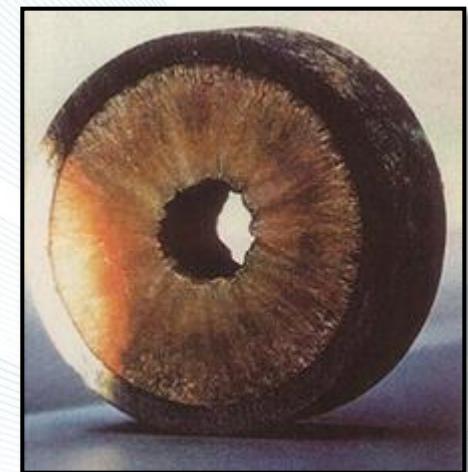


Figura 1 – Redução da seção útil de escoamento.

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

PARAFINAS

Estágios de cristalização:



TIAC

Nucleação



Crescimento do cristal



Aglomeração

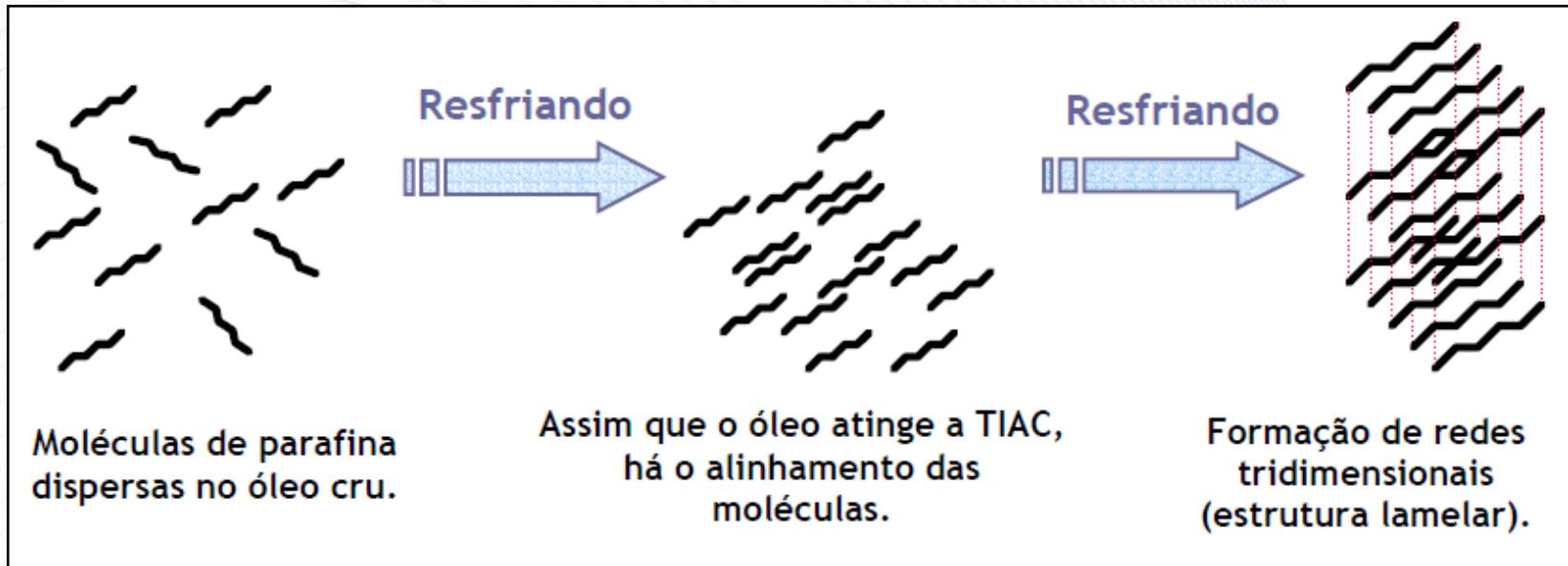


Figura 2 – Esquema do processo de cristalização. [Fonte: SARACENO \(2007\).](#)

PARAFINAS

TIAC

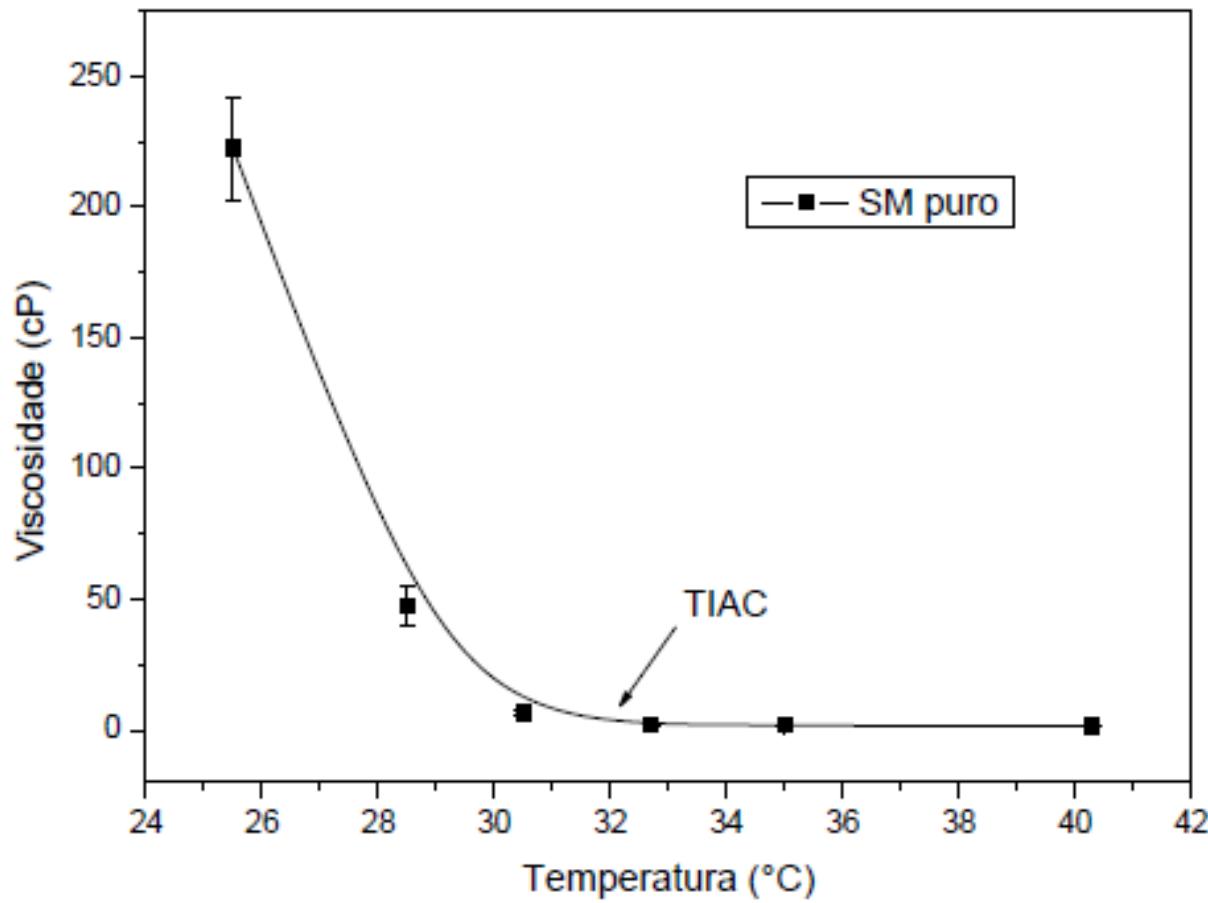
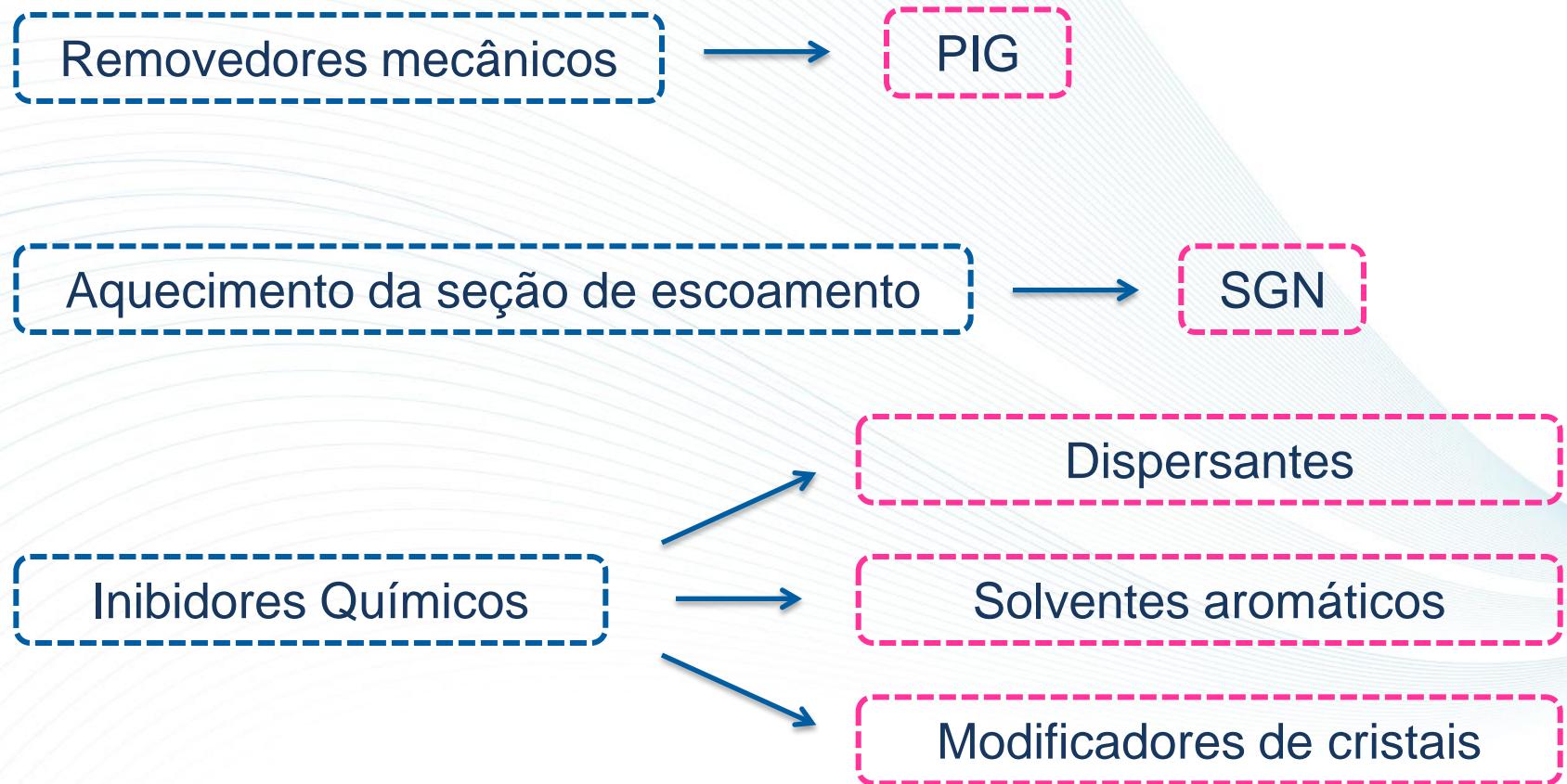


Figura 3 – Determinação da TIAC. [Fonte: OLIVEIRA \(2006\).](#)

PARAFINAS

Tratamentos:



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

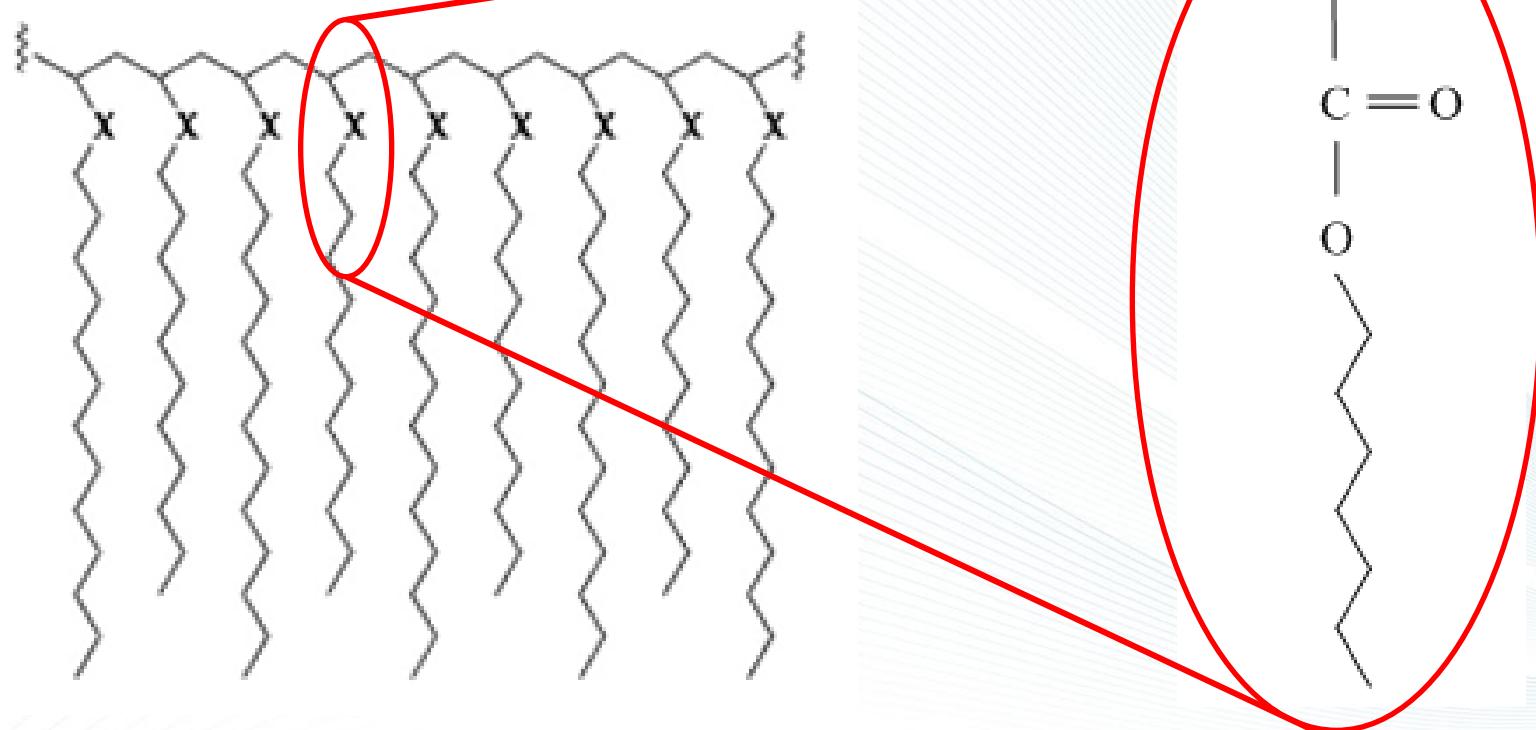


Figura 4 – Estrutura de um polímero em forma de pente.

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

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



EMULSÕES

O que é emulsão?

Água associada ao petróleo



PROBLEMAS

Água emulsionada



Alto teor salino



Corrosão



Aumento da viscosidade do petróleo



EMULSÕES

Tipos de emulsão:

A/O

O/A

Emulsões Múltiplas

A/O/A

O/A/O

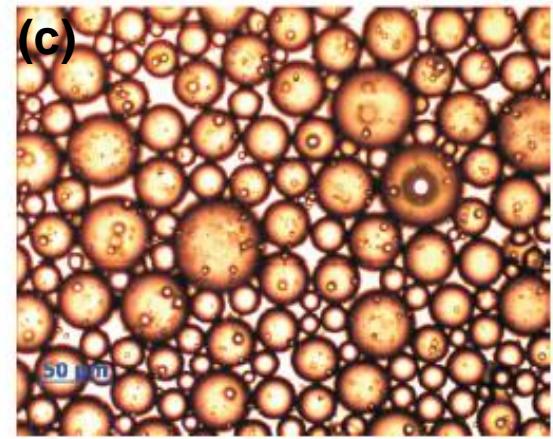
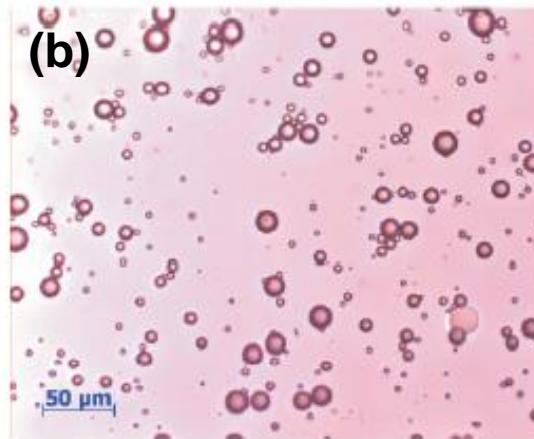
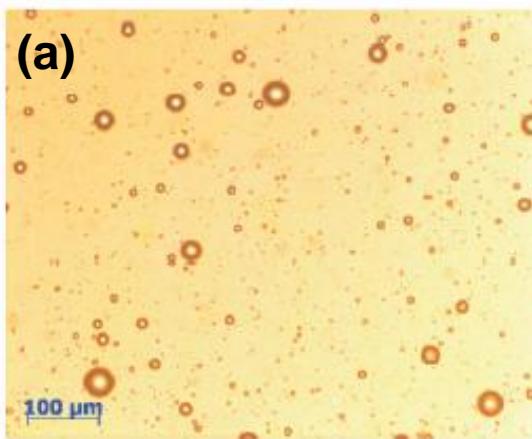
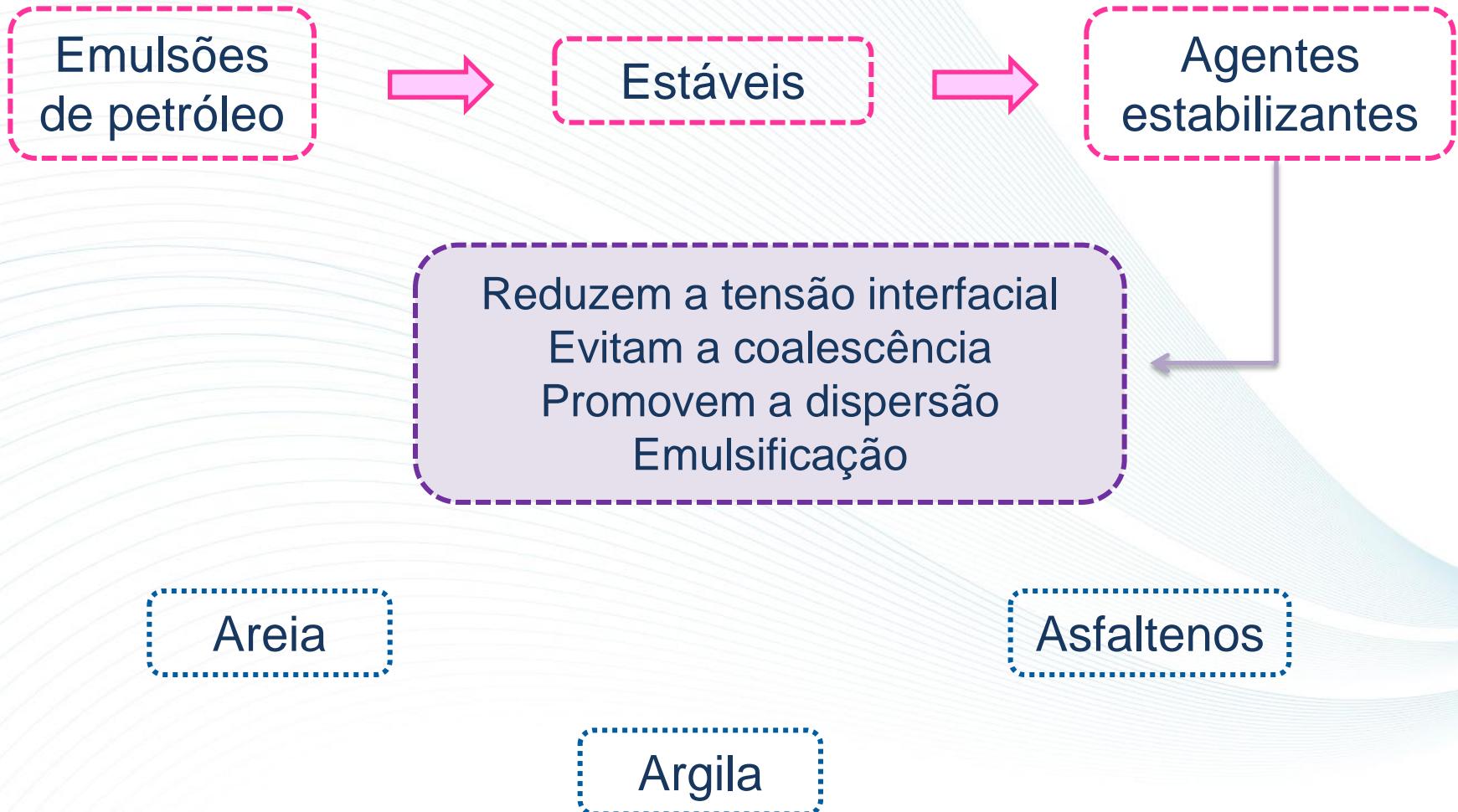


Figura 6 – Tipos de emulsão: (a) A/O (b) O/A (c) A/O/A. *Fonte: MIRANDA (2010).*

ESTABILIDADE DE EMULSÕES



ESTABILIDADE DE EMULSÕES

Surfactante

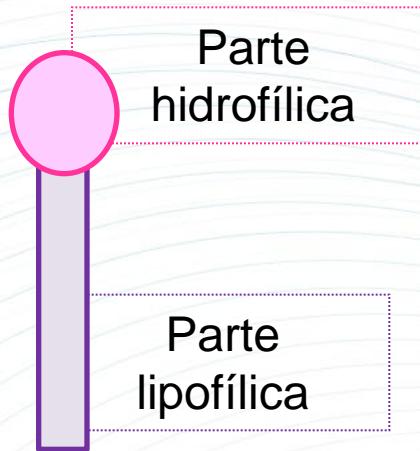


Figura 7 – Esquema de um surfactante.

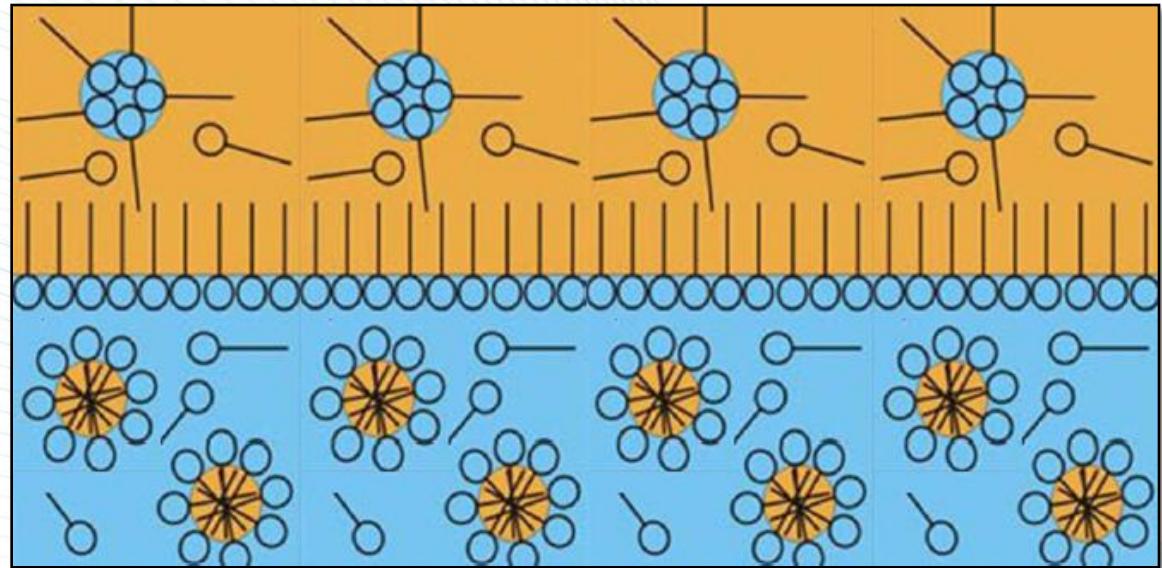


Figura 8 – Orientação do surfactante. Fonte: MIRANDA (2010).

MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

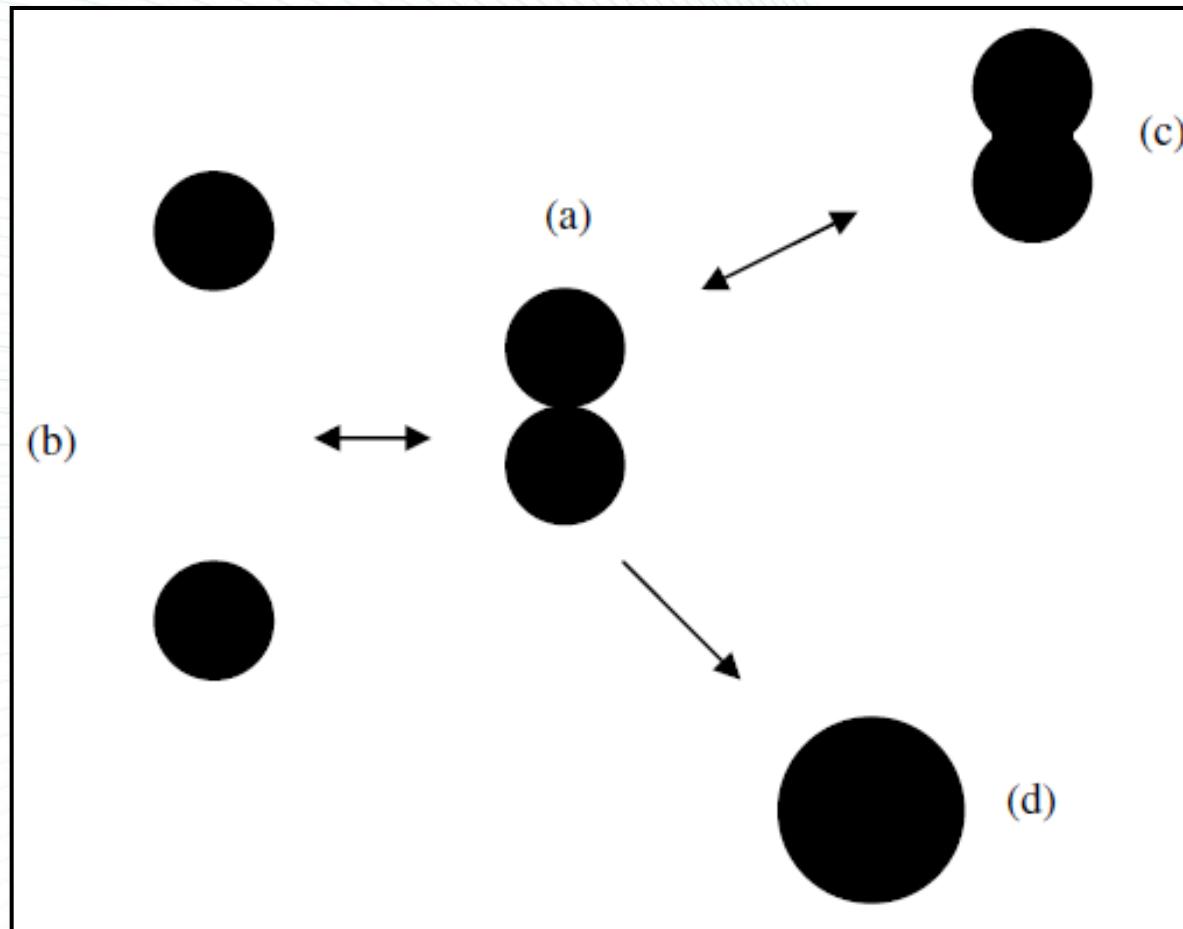


Figura 9 – Esquema de estabilização de emulsão. [Fonte: FRANCO \(1988\).](#)

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

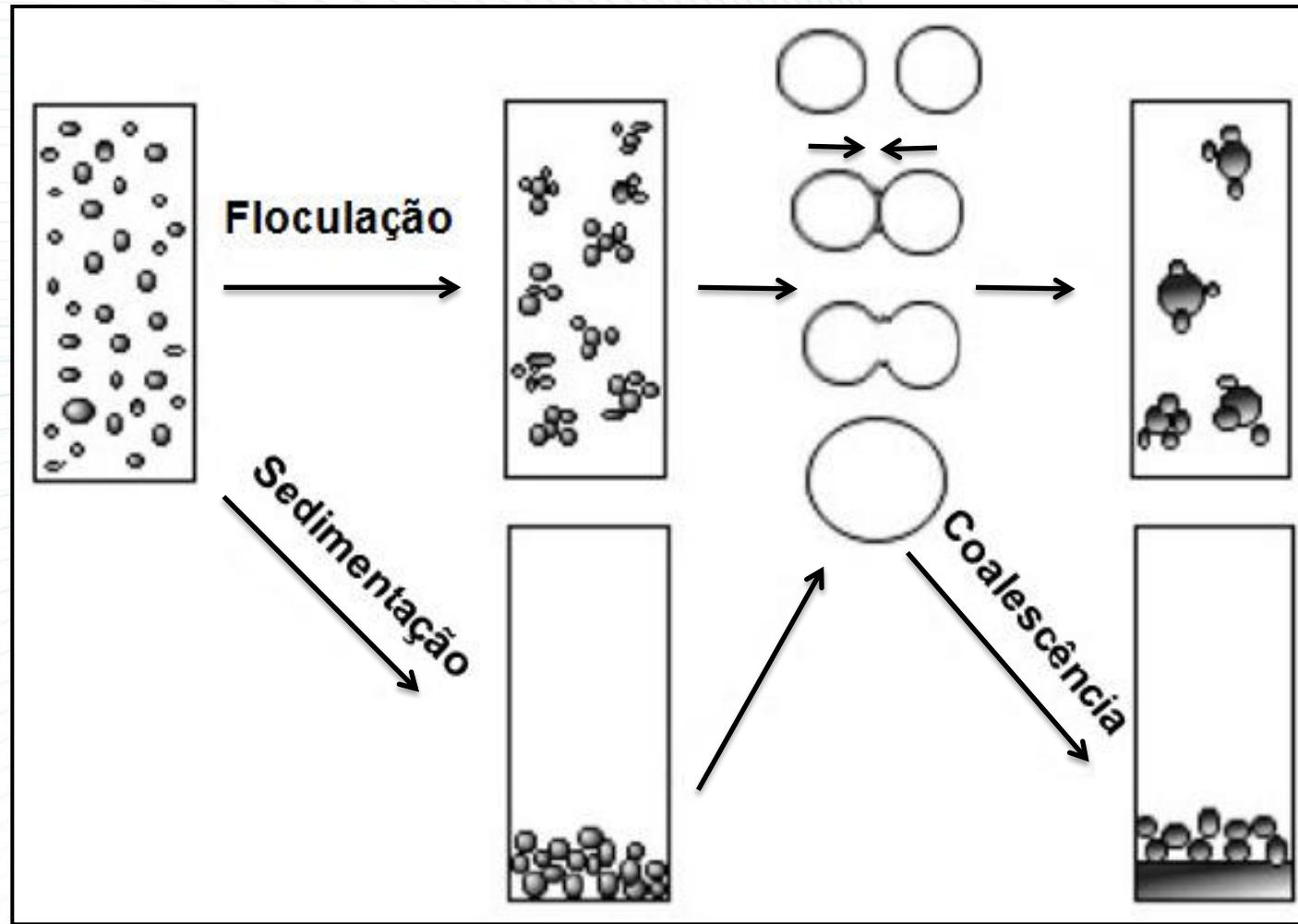


Figura 10 – Etapas do processo de desestabilização de uma emulsão. [Fonte: AUFLEM \(2002\).](#)

DESEMULSIFICAÇÃO

O que é desemulsificação?

Agentes desemulsificantes



Polímeros não iônicos ou com grupos ionizáveis

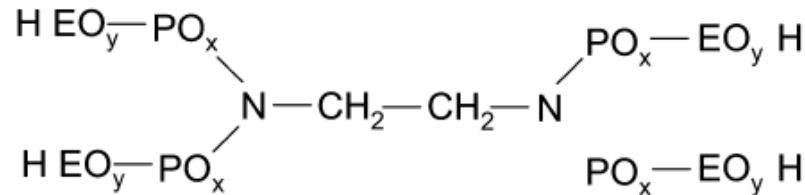
Desestabilização

Separação de fases

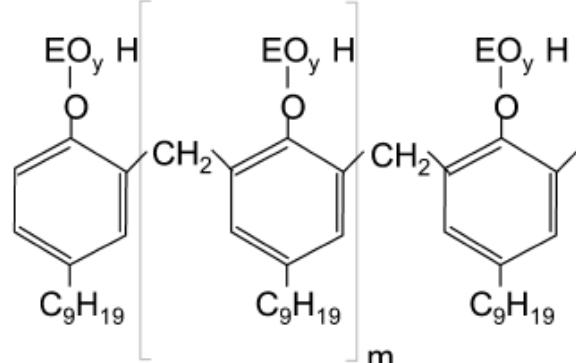
Parte hidrofóbica: grupos alquilas, alquilfenóis ou oxipropilenos

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

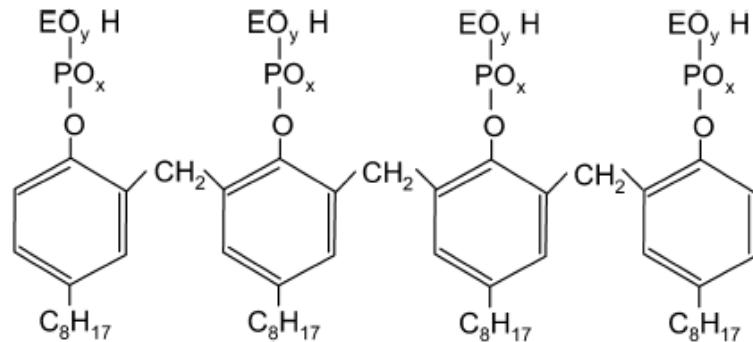
AGENTES DESEMULSIFICANTES



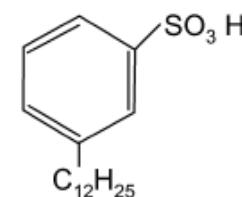
**Poliamida polifuncional com
grupamento regular de EO + PO**



Nonilfenol com grupamento EO + PO



Octilfenol com grupamento EO + PO



Ácido dodecilbenzeno sulfônico

Figura 11 – Estrutura de alguns agentes desemulsificantes. [Fonte: KOKAL \(2005\)](#).

AVALIAÇÃO DE DESEMULSIFICANTES

Bottle Test

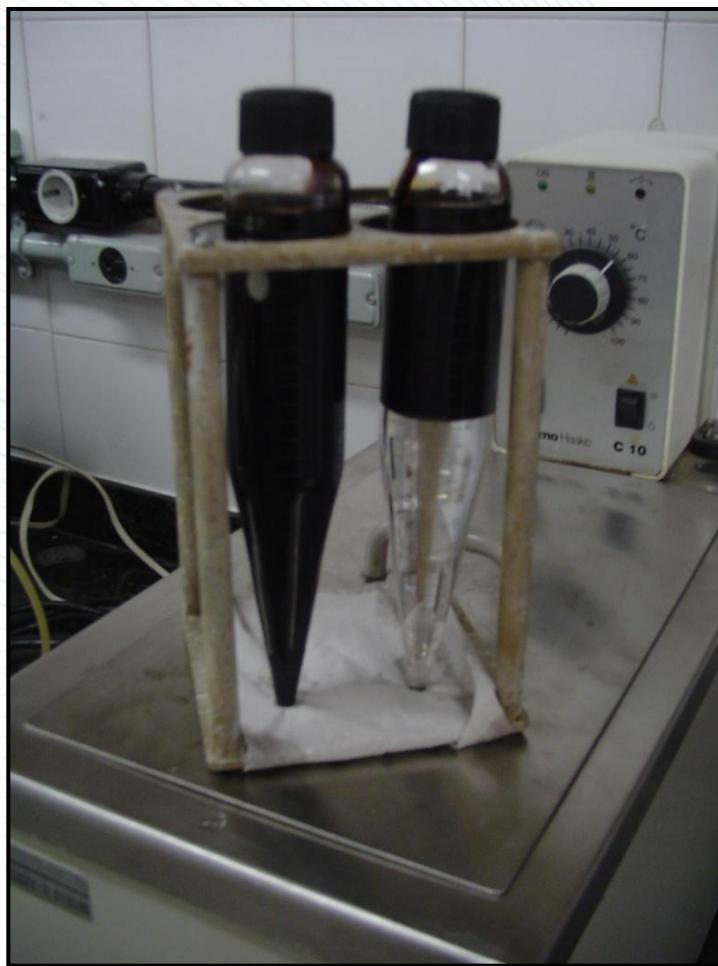


Figura 12 – Teste de garrafa para separação de emulsão.
Fonte: MANSUR (2011).

LMCP – LABORATÓRIO DE MACROMOLÉCULAS E COLOIDES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

POLÍMERO 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 H₂S
- ✓ 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 H₂S 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

Ensaios de Avaliação de Desempenho:

- ✓ Desemulsificação de petróleo
- ✓ Controle de filtrado
- ✓ Fluidos divergentes
- ✓ Prevenção e quebra de espumas
- ✓ Floculação de água
- ✓ Inibição de H₂S
- ✓ Adsorção de contaminantes em coluna de leito fixo

CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

Ensaios:

- ✓ 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

Ensaios:

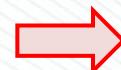
- ✓ Determinação de ponto de névoa
- ✓ Determinação de tensão superficial/interfacial
- ✓ Determinação de concentração micelar crítica de tensoativos (tensão, fluorimetria e ressonância)
- ✓ Determinação de tamanho de partículas em sistemas transparentes e opacos (escala nano e micro)
- ✓ Determinação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

CAPACITAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

Ensaios:

- ✓ 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 H₂S 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



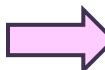
- ✓ Gestão de Qualidade
- ✓ Gestão de Saúde e Segurança no Trabalho
- ✓ Gestão de Meio Ambiente

Certificação



ISO 9001:2008

Implementação

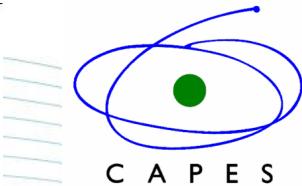


ISO IEC 17025:2005

Referência dos vídeos

- ✓ http://www.youtube.com/watch?v=Q_BzRiLZTA0
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=XbiIFREZ65k>
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=VQ-x5LOsE6Y>
- ✓ http://www.youtube.com/watch?v=2a7_a07WyyA
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=QXRvDWgTQsw>
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=lRhz5HIWROI>
- ✓ <http://www.youtube.com/watch?v=mlmrBEfhKOA>

Agradecimentos:



OBRIGADA !

Janaína Izabel da S. de Aguiar – aguiar.jis@ima.ufrj.br

Jeniffer Figueira – jeni_nf@yahoo.com.br

Tatiana Simões Loureiro - 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**

