



INFLUÊNCIA DA TAXA DE CISALHAMENTO, CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DE DISPERSÕES DE POLIACRILAMIDA¹

Amaury de Azevedo Aguiar²

Ivonete Pereira Gonzalez da Silva³

Maria Aparecida de Melo⁴

André Luiz Hemerly da Costa⁵

Resumo

A viscosidade de um fluido não-Newtoniano varia de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada. Além disso, a viscosidade também depende da temperatura e da concentração da dispersão. O objetivo deste trabalho é propor um modelo para descrever a relação da viscosidade de dispersões de poliácridamida com estes parâmetros – taxa de cisalhamento, temperatura e concentração. Um reômetro programável foi utilizado para analisar a influencia da taxa de cisalhamento e temperatura na viscosidade de diferentes concentrações de dispersão de poliácridamida. O modelo da lei da potência foi ajustado aos resultados e os índices de consistência e comportamento foram obtidos para cada caso. A relação destes índices com temperatura e concentração foi modelada e os parâmetros foram inseridos no modelo da lei da potência. A correlação alcançada pode ser aplicada a processos de simulação onde condições transientes afetam a viscosidade das dispersões e também para realizar uma pré-avaliação de viscosidade. Estas aplicações resultam numa drástica redução no número de experimentos necessários para a caracterização do material, facilitando a comparação entre os diferentes produtos com a aplicação do método proposto.

Palavras-chave: Poliácridamida, Reologia, Viscosidade, Recuperação avançada de petróleo.

INFLUENCE OF SHEAR RATE, CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON VISCOSITY OF POLYACRYLAMIDE DISPERSIONS

Abstract

A non-Newtonian fluid has a viscosity that changes with the applied shear rate. Moreover, viscosity depends on temperature and concentration. This study proposes a model to describe the polyacrylamide dispersion viscosity dependence on these variables. A programmable rheometer was used to analyze the influence of a range of shear rates and temperatures on the dispersion viscosity of different concentrations of polyacrylamide dispersions. The Power-law model was applied to the results and the consistency and behavior indexes were obtained for each condition. The relationship of both these indexes with temperature and concentration was modeled and the parameters were entered in the Power-law model. The achieved correlation can be applied to simulation processes where transient conditions affect the dispersion viscosity as well as to forecast the viscosity in a pre-assessment. Another achieved result is the drastic reduction of the measurements required for material characterization.

Key-words: Polyacrylamide; Rheology; Viscosity; Enhanced oil recovery.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando em Engenharia Química pelo IQ/UERJ, Cenpes/Petrobras

³ Doutoranda em Ciência de Polímeros pelo IMA/UFRJ, Cenpes/Petrobras

⁴ DSc em Ciência de Polímeros pelo IMA/UFRJ, Cenpes/Petrobras

⁵ DSc em Engenharia Química, DOPI/IQ/UERJ



1 INTRODUÇÃO

Poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (PHPA) têm sido aplicadas às diversas fases da cadeia produtiva do petróleo, inclusive na etapa de recuperação, que consiste em deslocar o petróleo dos poros do reservatório até o poço, onde se inicia a etapa de elevação do petróleo até a superfície. Na recuperação avançada de petróleo (EOR – Enhanced Oil Recovery), um banco (volume finito) de dispersão polimérica é injetado através do poço injetor e percorre toda a formação rochosa até o poço produtor. Ao ser adicionado à água de injeção, o polímero aumenta a viscosidade da água aproximando-a da viscosidade do óleo, como consequência, ocorre um aumento da eficiência de varrido, cujos resultados associam o aumento efetivo da produção de óleo e a redução da água circulada.⁽¹⁾

A PHPA é um polímero sintético hidrossolúvel usado largamente na indústria devido à sua capacidade de alterar as propriedades reológicas de fluidos aquosos.^(2,3) As propriedades dos polímeros dependem essencialmente do tamanho e da distribuição da massa molar, que varia principalmente conforme o método de síntese. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada é obtida a partir da copolimerização da acrilamida e do acrilato de sódio ou da hidrólise alcalina da poliacrilamida. Na estrutura química, mostrada na Figura 1, **M⁺** representa o cátion Na⁺ ou K⁺, e **X** e **Y** são o número de grupos de carboxila e de amida, respectivamente.^(4,5) Um parâmetro muito importante que determina o grau de hidrólise da cadeia polimérica, τ , definido como:

$$\tau = \frac{X}{X+Y} \quad 0 \leq \tau \leq 1 \tag{1}$$

Desta forma, a poliacrilamida é um polieletrólito, com carga negativa dada pelos grupos carboxilados o que implica numa forte interação da cadeia polimérica com os cátions presentes no dispersante, especialmente para elevados graus de hidrólises.⁽⁶⁾ Uma redução acentuada na viscosidade da dispersão polimérica é observada com o aumento da concentração de sal. Este efeito é ainda mais intenso quando os cátions são divalentes, os quais podem inclusive promover a separação de fases a altas temperaturas e altos graus de hidrólise.^(4,7,8)

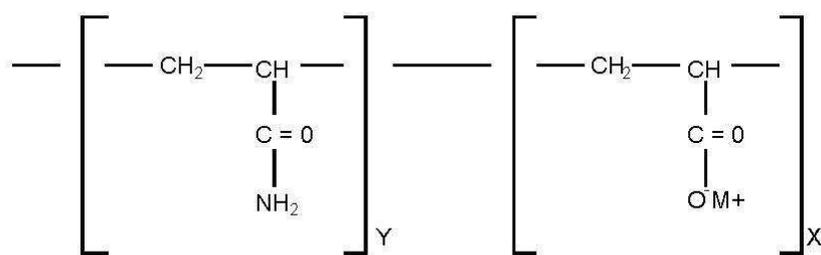


Figura 1. Estrutura da PHPA.

Massa molar, distribuição de massa molar e grau de hidrólise são os maiores responsáveis pelo potencial espessante da PHPA. Além destes fatores intrínsecos, a viscosidade dependerá também dos demais fatores circunstanciais como possibilidade de formação de ligações intermoleculares, a forma que a molécula adota quando dispersa (conformação), a concentração, a temperatura, a intensidade da força aplicada sobre o material, entre vários outros fatores.

A viscosidade é a principal propriedade requerida nas aplicações de polímero em EOR. Eles são dispersos na água usada como fluido deslocante – água de



injeção - com o objetivo de aumentar a sua viscosidade e então promover a correção de mobilidade óleo / água, o que leva a um aumento da eficiência de varrido areal e vertical.⁽⁶⁾ O estudo do comportamento reológico é fundamental para viabilização desta aplicação.

O alto poder espessante, necessário aos polímeros para EOR, é alcançado através das altas massas molares típicas destes polímeros, da ordem de milhões, e das concentrações entre 500 ppm e 1.500 ppm. Este fluido apresenta comportamento não-newtoniano, ou seja, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento a que está submetido. Em baixas taxas de cisalhamento, é observado o comportamento Newtoniano, seguido de comportamento pseudoplástico com o aumento da taxa de cisalhamento e em altas taxas, o valor tende à viscosidade do dispersante, novamente com comportamento newtoniano,⁽⁹⁾ sendo assim, as curvas de viscosidade das dispersões de poli(acrilamida) podem ser ajustadas pelo modelo de Carreau. O comportamento reológico que caracteriza a região pseudoplástica, pode ser descrito pelo modelo da lei da potência, *Power Law*, com índices de comportamento entre 0,4 a 0,7, em geral.^(7,10)

Devido à complexidade do sistema em questão, as análises reológicas que fornecem informações relevantes acerca do comportamento durante o fluxo devem ser cuidadosamente planejadas. A mudança na composição e na agregação destes sistemas pode modificar profundamente as propriedades reológicas.⁽⁸⁾ Apesar disso, a determinação da viscosidade das dispersões de PHPA em condições de laboratório é relativamente fácil, mas nas condições de reservatório fatores como salinidade, cátions divalentes, oxigênio e temperatura podem afetar sua estabilidade e viscosidade.

A temperatura influencia não somente a viscosidade, mas também a estabilidade e degradação química. A hidrólise, por exemplo, em pH neutro ocorre lentamente até a total substituição do grupo amida, em poucos meses, na temperatura de 100°C, ou maior. Já em pH alcalino e /ou maiores temperaturas este tempo pode ser reduzido à apenas poucas semanas. Desta forma, o comportamento do polímero frente à temperatura é um fator determinante na sua escolha para o processo de campo.^(9,11)

A Equação 2 descreve matematicamente e de forma genérica os comportamentos reológicos descritos na literatura. Quando o valor do expoente n for menor que 1 (um), o fluido é dito **pseudoplástico** e o modelo passa a se chamar modelo Ostwald-de-Waele ou modelo de potência, no qual a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento. Neste caso, os parâmetros m e n são constantes denominadas **índice de consistência** e **índice de comportamento de fluxo**, respectivamente. O índice de consistência representa a resistência do fluido em apresentar um deslocamento relativo no seu interior e, o comportamento de fluxo indica o afastamento do modelo newtoniano⁽⁸⁾. Quando o expoente n , for igual a 1 (um), o fluido é chamado de **newtoniano** e a viscosidade, μ , neste caso é constante e independente da taxa de cisalhamento (equação 3).

$$\sigma = m \left(\frac{dv}{dx} \right)^n = m \cdot \gamma^n \quad (2)$$

$$\sigma = \mu \cdot \gamma \quad (3)$$

onde:

σ - tensão de cisalhamento, Pa

γ - taxa de cisalhamento, s⁻¹

m - constante, índice de consistência, Pa.sⁿ



n - constante, índice de comportamento de fluxo, adimensional

Para as aplicações práticas, a combinação mais promissora se dá com um maior valor de m (alto poder espessante) associado a um menor valor de n (alta pseudoplasticidade).

Todas as propriedades dos fluidos são dependentes da temperatura e para a maioria deles a viscosidade é a mais sensível às mudanças de temperatura. Para os líquidos, com o aumento da temperatura, cresce o grau de agitação molecular, reduzindo as forças atrativas de curto alcance entre as moléculas e reduzindo a viscosidade.⁽¹²⁾

A dependência da viscosidade com a temperatura pode ser bem representada pela Equação de Arrhenius (equação 4):

$$\mu = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4)$$

onde:

μ - viscosidade, mPa.s

A - constante, mPa.s

B - constante, K

T - temperatura, K

Ao determinar a viscosidade em duas temperaturas, é possível obter os parâmetros A e B para cada dispersão analisada, permitindo assim o cálculo da viscosidade do fluido em qualquer temperatura dentro de um intervalo. Para fluidos não-newtonianos, qualquer modelo aplicado dependerá da temperatura de maneira similar à viscosidade de um fluido newtoniano.⁽¹²⁾

Uma PHPA foi usada em uma aplicação de um campo do nordeste brasileiro com resultados expressivos. Nesta aplicação a dispersão polimérica sofreu um gradiente de temperatura entre 25°C, temperatura de injeção, e 50°C, temperatura do reservatório alvo.⁽⁶⁾ Como a viscosidade da dispersão polimérica depende da temperatura, é de grande interesse determinar esta função para prever a viscosidade da dispersão durante o seu percurso no reservatório. Além disto, como os reservatórios brasileiros apresentam larga faixa de temperatura, a metodologia apresentada neste trabalho será útil para o planejamento de novas aplicações em novos campos. Assim, o objetivo do presente trabalho é propor uma metodologia para implementação de um modelo matemático capaz de descrever a dependência da viscosidade aparente de soluções de poliacrilamida usada em recuperação de petróleo com a taxa de cisalhamento, temperatura e concentração.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na elaboração deste trabalho foram utilizados os equipamentos do Centro de Pesquisas da Petrobras listados a seguir.

2.1 Polímero

Durante o desenvolvimento deste estudo, foi usada uma amostra comercial de PHPA com nome Flopaam 3230S, fornecida pela SNF/Floerger com 30% de grau de hidrólise e 5 milhões de massa molar.

2.2 Equipamentos

1. Agitador mecânico IKA Eurostar Digital com pás específicas anti-cisalhamento

2. Agitador magnético IKA Werke
3. Balança Analítica Sartorius ME614S
4. Balança semi-analítica Mettler-Toledo PG5002S
5. Reômetro Anton Paar MCR501 com o sensor cone-placa CP-75/1°
6. Controlador de temperatura peltier Anton Paar P-PTD 200/80
7. Banho termostático Anton Paar Viscotherm VT2

2.3 Metodologia

Primeiramente foi preparada uma dispersão mais concentrada com 5.000 ppm de PHPA em água destilada, com agitação mecânica de 600 rpm durante 24 horas. A partir desta, foram feitas as diluições sucessivas para as dispersões nas concentrações 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm, 1.000 ppm, 1.500 ppm e 2.500 ppm.

A unidade de concentração aplicada neste trabalho é o ppm ponderal, citada aqui apenas como ppm. Optou-se por trabalhar com esta unidade porque existem muitos trabalhos já publicados com esta unidade.

Para evitar problemas de degradação microbiológica e oxidativa, as dispersões foram armazenadas sem contato com ar atmosférico, baixa temperatura e ao abrigo da luz. Todas as análises foram realizadas dentro de um período de 24h após o preparo.

Cada análise foi realizada em triplicata para minimizar os erros e o valor considerado foi a média aritmética. O equipamento utilizado para realizar as análises reológicas foi o reômetro fabricado pela Anton Paar Physica modelo MCR 501 com a geometria de cone e placa CP-75/1°. As medidas foram realizadas a 25°C, 40°C e 50°C, variando-se a taxa de cisalhamento entre 1.000 s^{-1} e $0,1 \text{ s}^{-1}$.

Nos experimentos, a taxa de cisalhamento é programada para variação descendente, devido ao fato de a amostra possuir alto peso molecular, existe a necessidade de realizar o alinhamento das cadeias poliméricas, eliminando o que se chama de “história do polímero”.

3 RESULTADOS

Neste item serão apresentados os resultados experimentais com as dispersões poliméricas, assim como o tratamento matemático para obtenção da correlação matemática proposta. Como o objetivo é gerar uma equação preditiva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, da concentração e da temperatura, houve uma preocupação de se trabalhar apenas a faixa de interesse para não comprometer a precisão da correlação.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os reogramas das dispersões poliméricas nas temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C. Os ajustes pela lei da potência foram realizados para valores de taxa de cisalhamento entre 1 e 500 s^{-1} , onde o comportamento pode ser considerado pseudoplástico e as Tabelas 1 e 2 compilam os dados de índice de consistência, m , e índice de comportamento, n , resultantes do ajuste da equação da lei da potência (Power Law) aos reogramas.

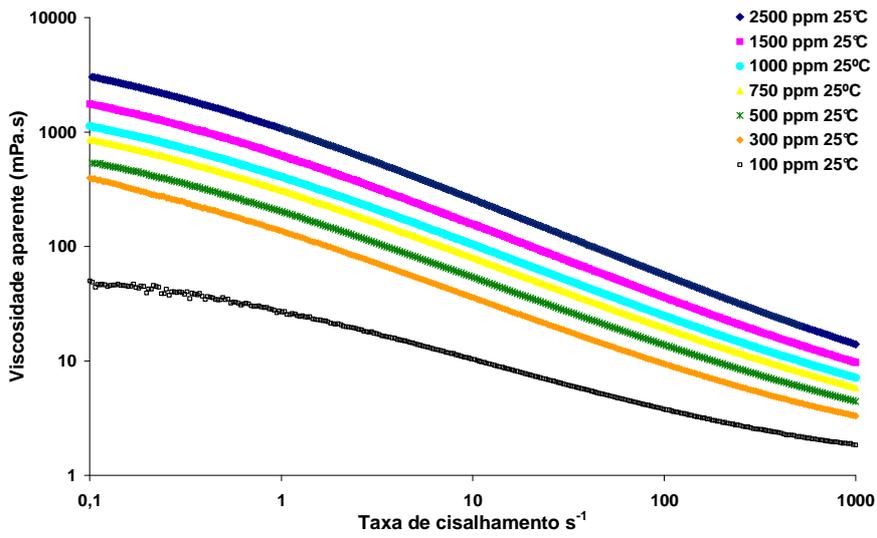


Figura 2. Reogramas a 25°C.

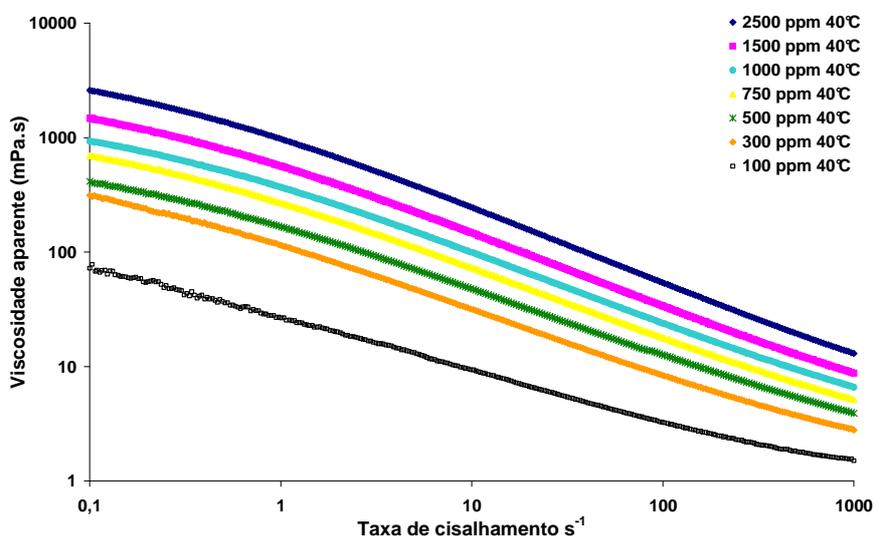


Figura 3. Reogramas a 40°C.

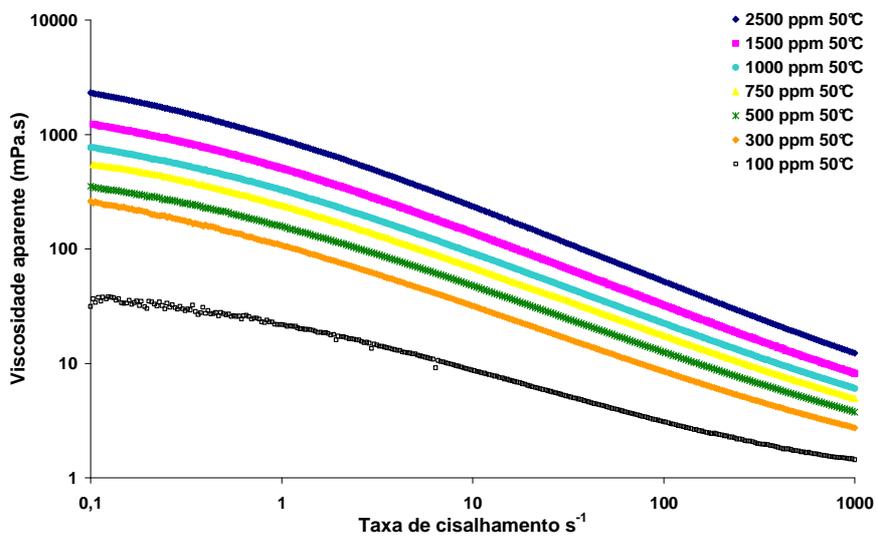


Figura 4. Reogramas a 50°C.



Tabela 1. Índices de consistência obtidos experimentalmente

T (°C)	Índice de consistência (m)						
	Concentração (ppm)						
	2500	1500	1000	750	500	300	100
25	1130,5	650,52	418,09	316,83	204,21	134,11	27,24
40	1049,4	600,85	390,90	283,05	172,92	115,83	26,39
50	991,55	551,19	352,59	257,22	169,11	112,31	23,03

Tabela 2. Índices de comportamento obtidos experimentalmente

T (°C)	Índice de comportamento (n)						
	Concentração (ppm)						
	2500	1500	1000	750	500	300	100
25	0,35	0,38	0,39	0,40	0,42	0,43	0,58
40	0,36	0,38	0,40	0,40	0,43	0,43	0,55
50	0,36	0,39	0,40	0,42	0,44	0,44	0,57

4 DISCUSSÃO

O índice de comportamento variou entre 0,58 em baixas concentrações - mais próximo do Newtoniano - a 0,35 em altas concentrações - mais distante do Newtoniano. Verifica-se uma baixa sensibilidade da pseudoplasticidade da dispersão frente à variação de temperatura e alta sensibilidade frente à variação de concentração. A Figura 5 apresenta o ajuste exponencial para a dependência do índice de comportamento com a concentração.

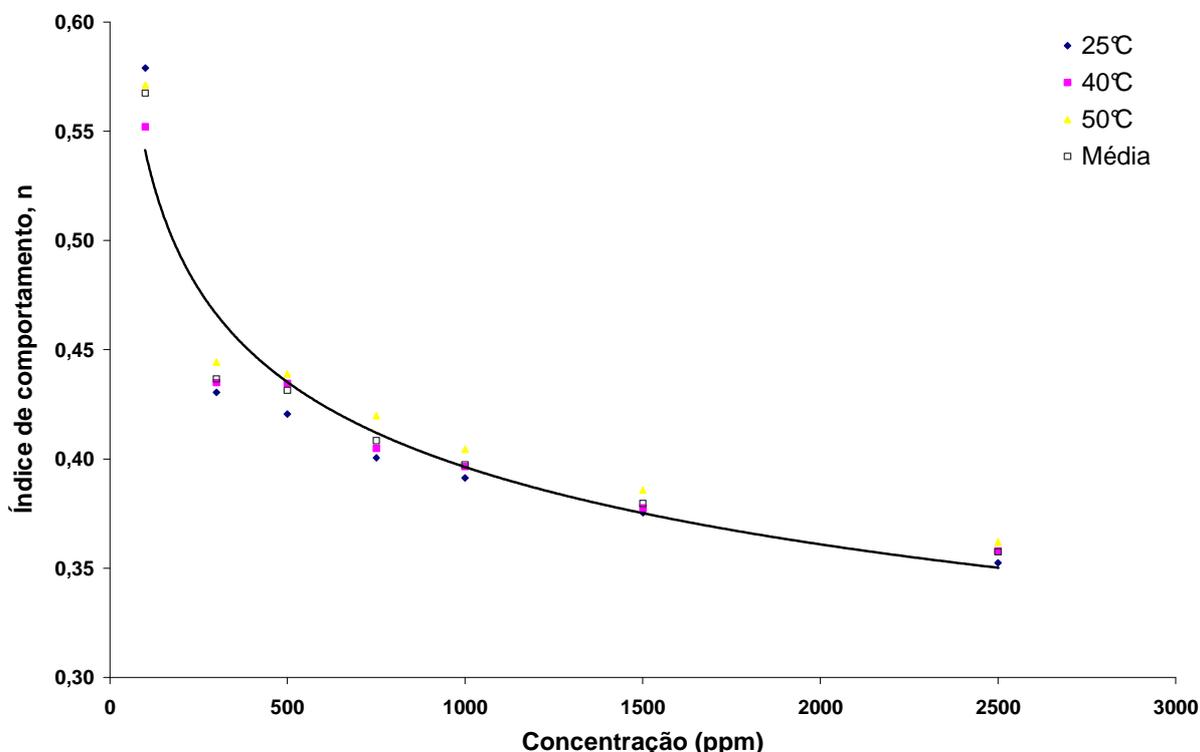


Figura 5. Dependência entre índice de comportamento e concentração.

O gráfico da Figura 5 apresenta os dados de índice de comportamento para cada concentração nas diferentes temperaturas. Foi calculada a média dos índices

para cada concentração e a curva obtida foi ajustada por um modelo exponencial apresentado na equação 4.

$$n = 1,066 \cdot C^{-0,135} \quad (4)$$

Foi realizado o ajuste linear para a dependência do índice de consistência com a concentração. Este ajuste foi realizado com o auxílio da ferramenta *Solver* do programa computacional Microsoft Excel 2003. Vale ressaltar que antes de se considerar este ajuste linear, foram testadas várias tendências, sendo as melhores a linear e o polinômio do segundo grau, com coeficientes de correlação muito próximos entre si, optou-se então pelo ajuste linear, equação 5.

$$m = k_1 \cdot C + k_2 \quad (5)$$

Foram calculados os valores dos parâmetros k_1 e k_2 de modo a minimizar a diferença entre o índice de consistência calculado e o índice de consistência real.

Depois de realizado o ajuste entre índice de consistência e concentração, foi realizado um novo ajuste, utilizando novamente o *Solver*, agora considerando também a temperatura. Como já descrito anteriormente, o índice de consistência possui comportamento exponencial com a temperatura, sendo assim, o modelo aplicado é descrito na equação 6, com temperatura em Kelvin, concentração em ppm e índice de consistência em $\text{mPa} \cdot \text{s}^n$.

$$m = k_1 \cdot C + k_2 + k_3 \cdot e^{k_4 \cdot T} \quad (6)$$

O Solver foi então programado para calcular os coeficientes k_1, k_2, k_3 e k_4 de modo que estes minimizassem a diferença entre os valores do índice de consistência calculado pela Equação 6 e o índice de consistência, encontrado experimentalmente. Os valores encontrados para k_1, k_2, k_3 e k_4 estão substituídos na Equação 7.

$$m = 0,4271 \cdot C - 526 + 2229 \cdot e^{-0,048 \cdot T} \quad (7)$$

Esta equação foi aplicada a todas as concentrações e temperaturas para calcular os respectivos índices de consistência. Com o objetivo de testar o modelo, foi construído o gráfico da Figura 6, que apresenta os pontos do par ordenado *índice de consistência medido* e *índice de consistência ajustado*.

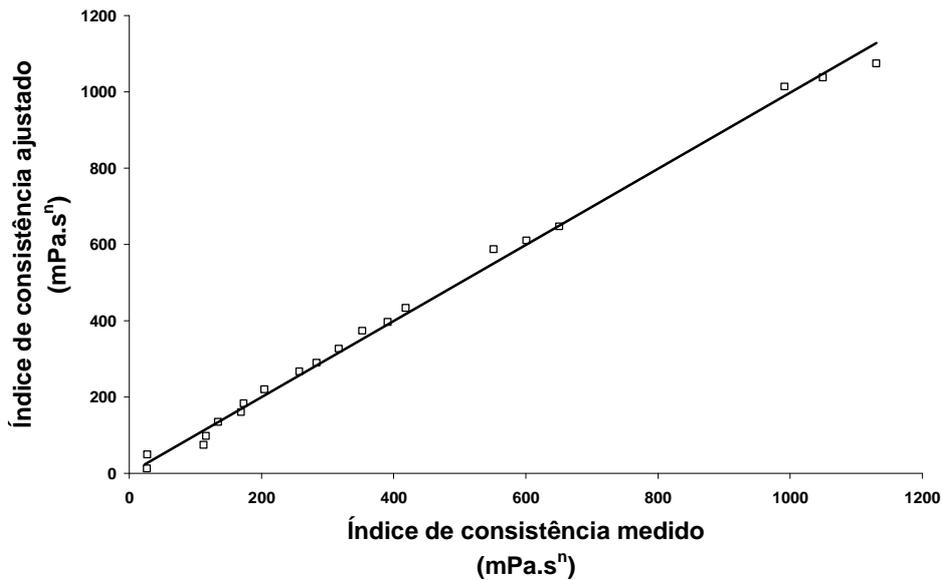


Figura 6. Índice de consistência medido x índice de consistência ajustado.

Nesta reta foi obtido um coeficiente de determinação de 0,9955. A distribuição dos pontos - previstos à partir da correlação - em torno da reta de referência mostra um erro sistemático e aleatório típico de oscilação em medidas experimentais.

A Equação 8 apresenta a relação entre a viscosidade, índice de consistência, índice de comportamento e taxa de cisalhamento.

$$\mu = m|\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (8)$$

Substituindo as equações 4 e 7 em 8, temos uma correlação entre viscosidade, taxa de cisalhamento, concentração e temperatura. A correlação é linear em relação à concentração e exponencial em relação à temperatura.

$$\mu = \left[0,4271 \cdot C - 526 + 2229 \cdot e^{-0,048 \cdot T} \right] \cdot \dot{\gamma}^{\left(1,066 \cdot C^{-0,135} \right) - 1} \quad (9)$$

A variação do erro para a correlação levantada neste estudo foi considerada satisfatória, levando em consideração que é uma correlação experimental e que o objetivo é estimar um valor de viscosidade a partir do valor da temperatura e da concentração em estudo de pré-análise nas etapas de seleção de produto.

Vale salientar que a viscosidade aparente é função da taxa de cisalhamento, porém, o índice de consistência ($\text{mPa} \cdot \text{s}^n$), que representa a viscosidade é um valor único para cada concentração. Desta forma, a medida experimental é feita em uma ampla faixa de taxas de cisalhamento, existindo apenas um valor de índice de consistência para cada concentração. Assim, a taxa de cisalhamento está embutida na metodologia, um parâmetro implícito na modelagem e não explícito como concentração e temperatura.

5 CONCLUSÕES

Foi levantada uma correlação entre o índice de consistência viscosidade e a taxa de cisalhamento de forma implícita, e a concentração e a temperatura de forma explícita. A correlação é linear em relação à concentração e exponencial em relação à temperatura. Além da determinação desta correlação, foi possível, com este trabalho, criar uma metodologia de análise de dispersões poliméricas.

Esta nova metodologia visa economizar o tempo de avaliação de dispersões poliméricas quando se tem interesse em conhecer seu comportamento frente aos parâmetros de temperatura, taxa de cisalhamento e concentração, uma vez que com um número reduzido de ensaios pode-se obter uma correlação matemática capaz de prever o valor de viscosidade aparente frente à condição de processo a que se tem interesse.

Outra possível aplicação deste trabalho é no campo de simulação de processos. A correlação gerada por esta metodologia pode ser confortavelmente aplicada a simuladores onde haja a necessidade de conhecer o valor da viscosidade frente aos parâmetros concentração, temperatura e/ou taxa de cisalhamento, sejam estes valores estacionários ou transientes, respondendo assim com o valor de viscosidade, relevante para a maioria dos processos que utilizam dispersões poliméricas como fluido de processo.

REFERÊNCIAS

- 1 MUSKAT, M.. The flow of homogeneous fluids through porous media. International Human Resources Development Corporation. Boston, 1982.
- 2 LAKE, L.W.. Enhanced Oil Recovery. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
- 3 SORBIE, K. S.. Polymer-Improved Oil Recovery. CRC Press, BocaRaton, Florida 1991.
- 4 CHANG, H. L.. Polymer yesterday today and tomorrow. Fifth Symposium on IOR of the Society of Petroleum Engineers of AIME. Tulsa, Oklahoma, April 16-19, 1978, SPE 7043.
- 5 NEEDHAM, R. B.; PETER, H. D.. Polymer flooding review. Journal of Petroleum Technology, December, 1987.
- 6 DARBY, R.. Chemical Engineering Fluid Mechanics. 2001.
- 7 American Petroleum Institute: Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations. RP 63, First Edition 1990.
- 8 MELO, M. A., Silva, I. P. G., Godoy, G. M.. Polymer Injection Projects in Brazil: Dimensioning, Field Application and Evaluation. SPE 75 194, 04/2002.
- 9 MEZZOMO, R. F.; VITAL, C. V.. Recuperação terciária do petróleo (I e II) - métodos não-convencionais de recuperação: uma solução paliativa a curto prazo para a crise de energia. Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 1980 e 1981.
- 10 KULICHE, W. M.; BÖSE N.; BOUDIN, M.. "The Role Of Polymers In Enhanced Oil Recovery". In "Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery", Stahl G. A.; Schulz D. N. (ed.); New York, 1988.
- 11 SILVA, I. P. G., MELO, M. A., LUVIZOTTO, J. M., LUCAS, E. F.. Polymer Flooding: A Sustainable Enhanced Oil Recovery in the Current Scenery, LACPEC 2007, SPE 107 727.
- 12 MELO, M.A.. Simulação física e matemática do processo de recuperação de petróleo com fluidos de base polimérica, Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, 07/2008.