



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CHRISTIANNE VIEIRA MIÑANA

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE POLÍMEROS MODIFICADORES DE
PERMEABILIDADE RELATIVA PARA O CONTROLE DE PRODUÇÃO DE ÁGUA
EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO APLICADOS EM CAMPO *OFFSHORE*

RIO DE JANEIRO

2018

CHRISTIANNE VIEIRA MIÑANA

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE POLÍMEROS MODIFICADORES DE
PERMEABILIDADE RELATIVA PARA O CONTROLE DE PRODUÇÃO DE ÁGUA
EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO APLICADOS EM CAMPO *OFFSHORE*

Dissertação de Mestrado Profissional apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Estevão Freire

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Gomes Teixeira

RIO DE JANEIRO

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

MMM663
a Miñana, Christianne Vieira
ANÁLISE DE DESEMPENHO DE POLÍMEROS MODIFICADORES
DE PERMEABILIDADE RELATIVA PARA O CONTROLE DE
PRODUÇÃO DE ÁGUA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO
APLICADOS EM CAMPO OFFSHORE / Christianne Vieira
Miñana. -- Rio de Janeiro, 2018.
95 f.

Orientador: Estevão Freire.
Coorientador: Marco Antônio Gomes Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de
Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Recuperação Avançada de Petróleo. 2. EOR. 3.
Offshore. 4. Relative Permeability Polimer. 5. IOR.
I. Freire, Estevão, orient. II. Teixeira, Marco
Antônio Gomes, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

CHRISTIANNE VIEIRA MIÑANA

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE POLÍMEROS MODIFICADORES DE
PERMEABILIDADE RELATIVA PARA O CONTROLE DE PRODUÇÃO DE ÁGUA
EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO APLICADOS EM CAMPO *OFFSHORE*.

Dissertação de Mestrado Profissional apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Estevão Freire (Orientador) (EQ/UFRJ)

Prof. Dr. Marco Antônio Gomes Teixeira (Co-orientador) (IQ/UFF)

Prof.^a Dra. Maria Letícia Murta Valle (EQ/UFRJ)

Prof.^a Dra. Denise da Silva e Souza Nunes (FUJB/UFRJ)

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.

CHICO XAVIER

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o grande mestre e viabilizador de toda a vida. Por me dar força nas horas mais difíceis e me amparado em seus braços quando preciso. Tudo que somos devemos a Ele.

Aos meus pais, Margaret e Francisco, que me criaram diante de tantas dificuldades, sempre me direcionando para o caminho correto. A pessoa que me tornei devo totalmente a vocês, meus instrutores em Terra e exemplos de vida.

Ao meu marido Vinicius, por sempre estar ao meu lado em todas as escolhas, me ajudando a tomar as melhores decisões, com sua enorme sabedoria e bondade. Você é meu melhor sonho. Obrigada pelo apoio para terminar essa dissertação.

Ao meu filho Lucas, que no início do mestrado era somente um sonho e no final se tornou realidade. Me dando forças para manter a cabeça erguida e buscar o objetivo final. Sendo minha inspiração.

À minha irmã, cunhado e sobrinho por trazerem alegria para nossa casa e sempre entretendo e cuidando com muito carinho dos vovôs Margaret e Francisco.

Ao meu amigo Pedro Benevides que me ajudou a tornar essa caminhada do mestrado mais florida e tranquila do que realmente é.

À minha amiga Luiza Abrantes que em um momento de desistência me incentivou e me mostrou o caminho para terminar o trabalho.

Ao meu amigo Vinícius Motta por ter me ajudado e ensinado bastante.

Ao meu orientador Estevão pelos ensinamentos e compreensão nos momentos difíceis. Pela ajuda imprescindível nessa reta final.

Ao meu co-orientador Marco Antônio por todo o apoio, conselho, dúvidas sanadas, ensinamentos e imprescindíveis ajudas nas horas certas. Por ter direcionado o trabalho de forma sábia. Pois sem ele não teria concluído o presente trabalho.

À Petrobras por me fornecer recursos e possibilidades de realizar o presente estudo.

Um imenso obrigada a todos.

RESUMO

MIÑANA, Christianne Vieira. ANÁLISE DE DESEMPENHO DE POLÍMEROS MODIFICADORES DE PERMEABILIDADE RELATIVA PARA O CONTROLE DE PRODUÇÃO DE ÁGUA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO APLICADOS EM CAMPO *OFFSHORE*. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A PETROBRAS, hoje, é a maior exploradora de petróleo no Brasil, investindo tanto em campos localizados em terra (*onshore*) como no mar (*offshore*). Existem hoje alguns campos identificados como maduros, ou seja, campos que possuam reservas de petróleo e gás natural na ordem de 40%-60% de seus recursos *in situ*, e que apresentam altas produções de água. Portanto, é extremamente necessário o estudo, a difusão e a utilização de técnicas de recuperação avançada EOR (*Enhanced Oil Recovery*), cujo objetivo é sua aplicação em campos maduros e/ou campos com baixa produção de óleo visando o aumento da produção de petróleo e diminuindo a produção de água, simultaneamente. No Brasil, observa-se que a maioria dos poços localizados no Nordeste são maduros e apresentam alta produção de água, o que prejudica a economicidade da sua produção. No presente trabalho foi utilizada a aplicação de uma técnica de EOR conhecida como RPM (*Relative Permeability Modifiers*) em um campo *offshore* desenvolvida exclusivamente com materiais já disponíveis para outras aplicações no mercado nacional. O RPM consiste em um conjunto de polímeros utilizados em série para reduzir a permeabilidade relativa de certos fluidos produzidos, tornando a produção de óleo viável de modo mais rentável. Foram realizados testes em bancada de laboratório para a verificação da compatibilidade dos polímeros a serem utilizados com as águas do campo escolhido para testes e os resultados se apresentaram favoráveis. Após os testes de bancada, foi realizado ensaio de deslocamento em meio poroso com o objetivo de representar o ambiente real de aplicação do produto em campo, obtendo-se resultados satisfatórios e também servindo para se ajustar os parâmetros de uma possível aplicação real do produto em campo.

Palavras-chave: Petróleo, EOR, Recuperação Avançada de Petróleo, Campos Maduros, RPM, Polímero.

ABSTRACT

MIÑANA, Christianne Vieira. ANÁLISE DE DESEMPENHO DE POLÍMEROS MODIFICADORES DE PERMEABILIDADE RELATIVA PARA O CONTROLE DE PRODUÇÃO DE ÁGUA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO APLICADOS EM CAMPO OFFSHORE. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

PETROBRAS is the biggest oil operator in Brazil, investing both in fields located on land (onshore) as at sea (offshore). There are now some fields identified as mature, i.e. fields that may contain oil and natural gas reserves in the order of 40%-60% of its resources in situ, and that present high production of water. Therefore, it is extremely necessary to the study, the dissemination and the use of advanced recovery techniques EOR (Enhanced Oil Recovery), whose goal is to your application in mature fields and/or low oil fields to increase oil production and decreasing the production of water, simultaneously. In Brazil, it is observed that most of the wells located in the Northeast are mature and feature high water production, which undermines the economy of your production. In this work was used to apply an EOR technique known as RPM (Relative Permeability Modifiers) in an offshore field developed exclusively with materials already available for other applications in the domestic market. The RPM consists of a set of polymers used in series to reduce the relative permeability of certain fluids produced by making viable oil production more profitable. Tests were carried out in laboratory bench for the verification of the compatibility of polymers to be used with the chosen field for testing and the results were favorable. After the tests, test bench of displacement in porous medium with the aim of representing the real environment of application of the product on the field, obtaining satisfactory results, and also serving to adjust the parameters of a possible real application of the product on the field.

Keywords: Oil, EOR, Advanced Oil Recovery, Mature Fields, RPM, Polymer.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO GERAL.....	5
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 ETAPAS DO TRABALHO.....	6
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
4.1 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO	10
4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA.....	13
4.2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA	14
4.2.2 MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA.....	20
5 METODOLOGIA.....	41
5.1 TÉCNICAS DE EOR PARA DIMINUIÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁGUA.....	41
5.2 LEVANTAMENTO DE FORNECEDORES E CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS RPM.....	41
5.3 METODOLOGIA PARA PREPARO E DILUIÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	42
5.4 ESTUDOS LABORATORIAIS PARA VARREDURA DE SOLUÇÕES E TIPOS DE ÁGUA	45
5.5 FLUIDOS E ROCHAS	45
5.5.1 POLÍMEROS ESCOLHIDOS	45
5.5.2 CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS.....	47
5.5.3 CARACTERÍSTICAS DA ROCHA.....	50
5.6 TESTE VISUAL DE ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	51
5.7 TESTE REOLÓGICO	52
5.8 TESTE DE DESLOCAMENTO LINEAR EM MEIO POROSO	53
5.8.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1 PREPARO DE SOLUÇÃO MÃE DE POLÍMEROS A E B (ALTA MASSA MOLAR) E SOLUÇÃO DE RETICULADOR (200 PPM) EM ÁGUA DO MAR.....	56
6.2 PREPARO DE SOLUÇÃO MÃE DE POLÍMEROS C E D (BAIXA MASSA MOLAR) E SOLUÇÃO DE RETICULADOR (200 PPM) EM ÁGUA DESSULFATADA.....	59
6.3 TIPOS DE POLÍMERO E ÁGUA ESCOLHIDOS.....	61
6.4 TESTE DE ESTABILIDADE REOLÓGICA POLÍMERO C, D E RETICULADOR COM ÁGUA DESSULFATADA	61
6.5 TESTE DE DESLOCAMENTO LINAR EM MEIO POROSO	63

6.5.1 CONCLUSÃO DO TESTE DE DESLOCAMENTO E DISCUSSÃO.....	65
7 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES.....	67
7.1 RECOMENDAÇÕES FINAIS.....	69
8 ANEXO	71
9 REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Métodos de recuperação de óleo (GREEN, 1998).....	12
FIGURA 2: Classificação atual dos métodos de recuperação avançada de petróleo (MOCZYDLOWER, 2008).....	14
FIGURA 3: Eficiência de varrido horizontal (HERBECK, 1976).	17
FIGURA 4: Varrido Vertical sendo $k_1 < k_3 < k_2$ (ROSA, 2006).....	17
FIGURA 5: Poro idealizado (HERBECK, 1976).....	19
FIGURA 6: Métodos de recuperação (MOCZYDLOWER, 2008).....	21
FIGURA 7: Eficiência de varrido areal (ROSA, 2006).....	22
FIGURA 8: Eficiência de varrido vertical (ROSA, 2006).....	23
FIGURA 9: Radical AMPS (SORBIE, 1991).....	23
FIGURA 10: Radical NVP (SORBIE, 1991).	24
FIGURA 11: Estrutura química genérica de um surfactante (HOLMBERG, 2002).....	25
FIGURA 12: Mecanismo de adsorção em multicamadas como a técnica RPM em arenito.	27
FIGURA 13: Estrutura do mero da PAM (AL-MUNTASHERI, 2007).	27
FIGURA 14: Estrutura da poliacrilamida com radical NVP-AMPS (AL-MUNTASHERI, 2007).....	28
FIGURA 15: Reação de síntese do polímero aniônico (SORBIE, 1991).....	29
FIGURA 16: Reação de síntese do polímero catiônico (SORBIE, 1991).....	29
FIGURA 17: Estrutura formada após a injeção de reticulador (TONGWA, 2013).....	31
FIGURA 18: Injeção de vapor d'água. (HERBECK, 1976).	33
FIGURA 19: Processo de combustão in situ direta (HERBECK, 1976).....	35
FIGURA 20: Perfil de temperatura durante combustão in situ direta (HERBECK, 1976).	35

FIGURA 21: Representação esquemática da injeção de um banco de GLP (HERBECK, 1976).....	37
FIGURA 22: Esquema de injeção de CO ₂ (HERBECK, 1976)	38
FIGURA 23: Agitador IKA modelo Eurostar (www.ika.com).	43
FIGURA 24: Teste de deslocamento linear de bancada utilizado neste estudo.....	54
FIGURA 25: Esquema genérico do teste de deslocamento linear em meio poroso.....	55
FIGURA 26: Solução mãe dos polímeros A, B (5.000 ppm) e C (200 ppm) em água do mar no primeiro dia.	56
FIGURA 27: Polímero A (5.000 ppm) em água do mar após três dias.	57
FIGURA 28: Polímero B (5.000 ppm) em água do mar após três dias.	57
FIGURA 29: Poli (cloreto de alumínio) (200ppm) em água do mar no primeiro dia. ...	58
FIGURA 30: Solução mãe polímero C (5.000 ppm) em água dessulfatada no primeiro dia.	59
FIGURA 31: Solução mãe polímero D (5.000 ppm) em água dessulfatada no primeiro dia.	60
FIGURA 32: Solução de reticulador (200 ppm) em água dessulfatada no primeiro dia.	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS	46
TABELA 2: COMPOSIÇÃO DE ÁGUA DE FORMAÇÃO DO CAMPO ESCOLHIDO (PETROBRAS)	48
TABELA 3: COMPOSIÇÃO DE ÁGUA DO MAR DO CAMPO ESCOLHIDO (PETROBRAS)	49
TABELA 4: COMPOSIÇÃO DE ÁGUA DESSULFATADA DO CAMPO ESCOLHIDO (PETROBRAS)	49
TABELA 5: RESULTADOS DE ENSAIOS DE PETROFÍSICA BÁSICA DA ROCHAo plugue escolhido.....	50
TABELA 6: RESULTADOS DOS TESTE DE ESTABILIDADE REOLÓGICA POLÍMERO C	62
TABELA 7: RESULTADOS DOS TESTE DE ESTABILIDADE REOLÓGICA POLÍMERO D.....	62
TABELA 8: RESULTADOS DOS TESTE DE ESTABILIDADE DO RETICULADOR.	63

LISTA DE SIGLAS

ASP	Álcali-Surfactante-Polímero
AMPS	Sulfonato de metilpropano
E_A	Eficiência de varrido areal (horizontal)
E_D	Eficiência de deslocamento
E_I	Eficiência de varrido vertical
E_V	Eficiência de varrido total
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
FR	Fator de recuperação
FRR	Fator de resistência residual
FRRo	Fator de resistência residual ao óleo
FRRw	Fator de resistência residual à água
GPL	Gás Liquefeito de Petróleo
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
IOR	<i>Improved Oil Recovery</i>
K	Permeabilidade

M	Razão de mobilidades
MM	Massa molar
Np	Volume de óleo produzido
NVP	Vinil-pirrolidona
OOIP	Volume de óleo no reservatório
RPM	<i>Relative Permeability Modifiers</i>
SP	Surfactante-Polímero
Swi	Saturação de água irreduzível
Swo	Saturação de óleo residual
WAG	<i>Water-Alternating-Gas</i>

1 INTRODUÇÃO

O pré-sal representa a maioria das novas descobertas atuais de petróleo no Brasil e está localizado no mar (*offshore*) em um território que compreende, aproximadamente, 800 km por 200 km de largura, no litoral entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo (PETROBRAS a). Esta área se caracteriza por possuir grandes volumes de óleo leve e rocha reservatório com composição predominantemente carbonática. Já a Bacia de Campos, que é a principal área sedimentar já explorada na costa brasileira, que se estende de Vitória (ES) até Arraial do Cabo (RJ), apresenta um cenário contrário ao do pré-sal. A produção desses reservatórios já foi exaustivamente desenvolvida e, hoje, possuem como principal característica a alta produção de água, devido ao longo período de produção de petróleo nesses campos (PETROBRAS b).

O excesso de água produzida afeta a rentabilidade de um campo de produção de petróleo, pois reduz sua produção (AL-NAKHLI, 2013). As linhas de um campo de produção possuem uma capacidade de vazão de fluidos fixa, a qual não pode ser alterada posteriormente. Dessa forma, a ocorrência do aumento da produção de água, necessariamente diminui a produção do fluido de interesse, que é o petróleo. O excesso de água também causa impactos na viabilidade econômica de um campo, pois há a necessidade de tratamento dessa água antes de ser descartada, fato que não agrega valor ao produto final, é o petróleo. Excesso de água também pode acarretar um aumento de corrosão nos equipamentos da unidade de produção, uma vez que a água produzida pode estar contaminada com sulfetos e sais. Este último elemento, muitas vezes presente no petróleo bruto, causa um efeito corrosivo devastador nos dutos e equipamentos.

Como toda *commodity*, o petróleo possui seu valor regulado internacionalmente. O valor do barril de petróleo denominado *Brent* é utilizado como referência para fixar os preços de mais da metade do petróleo no mundo. Ultimamente, tem sido observado que o preço do barril de petróleo vem sofrendo uma alta oscilação de preços.

Os três principais motivos que podem justificar essa oscilação são (PETROBRAS b):

a) Diminuição da demanda de petróleo em potências da Ásia e Europa devido à crise econômica mundial. Isto tornou a oferta de petróleo maior do que a demanda, a qual continuou altíssima, embasada, principalmente, pela grande disponibilidade de petróleo que foi mantida pelos Estados Unidos com sua alta produção de xisto.

b) A OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) manteve sua produção de petróleo em patamares altos com o objetivo de forçar a inviabilização da produção do xisto americano, assim causando a diminuição da sua produção.

c) Instabilidade política ente alguns produtores de petróleo, como a crise entre Rússia e Ucrânia e, principalmente, a expansão do controle do Estado Islâmico em regiões produtoras do Iraque e Síria. Esses combates que instauraram, no mundo, uma expectativa negativa em relação ao petróleo, assim instigando em todo o mundo a busca de novas fontes de energia com o objetivo de diminuir a dependência mundial desta matéria prima.

A maioria dos campos de produção de petróleo brasileiros está se tornando maduro, nos quais a produção de água, muitas vezes, supera a produção de óleo, tornando o campo, em alguns casos, economicamente inviável devido ao alto custo do tratamento da água produzida. Outro cenário existente é o alto custo para se produzir o petróleo localizado na região do pré-sal, devido à utilização de tecnologia e equipamentos caros, elevando o custo de extração. Portanto, com a diminuição do valor do barril de petróleo e os altos custos de produção brasileiros, é necessário o investimento em técnicas que fomentem a produção de petróleo ao invés de água. Isso é possível na indústria do petróleo aplicando-se técnicas de EOR (*Enhanced Oil Recovery*), cujo objetivo é aumentar, consideravelmente, a produção de petróleo e tornar o investimento na produção de petróleo viável economicamente. Portanto, a técnica de RPM foi escolhida para ser aplicada no campo maduro alvo devido à grande quantidade de água produzida desses reservatórios e a necessidade de diminuição do seu volume seletivamente em relação à produção de óleo.

A alta produção de água nos poços se torna um problema enorme devido à três fatores:

- Grande concentração de sulfuretos e sais agregados a ela, o que causa corrosão em equipamentos e linhas quando em contato.
- Disputa da produção de água com a produção de óleo, pois ela ocupa o lugar no poço e linhas que poderiam estar sendo preenchidas por petróleo. Assim, a produção de petróleo reduz com o aumento da produção de água agregada, tornando o custo altíssimo e muitas vezes inviabilizando o campo de produção.
- Outro fator importantíssimo, é o descarte da água produzida, pois não pode ocorrer em qualquer local. É necessário de um pré-tratamento dessa água para evitar contaminação ambiental do mar ou terrenos, no local de descarte.

Métodos de EOR são conhecidos como métodos de recuperação especial ou recuperação terciária de reservatórios. Dentro do EOR existem várias tecnologias que podem ser aplicadas após a recuperação primária dos reservatórios que são (ROSA, 2006):

- a) Métodos miscíveis;
- b) Métodos térmicos; e
- c) Métodos químicos.

No presente trabalho, o foco será dado aos métodos químicos, pois eles são os mais largamente aplicadas no mundo para campos maduros com óleos de viscosidades na faixa de 0,6 cp a 0,8 cp a 60°C. Dentre as técnicas existentes nos métodos químicos, foi escolhida a técnica de injeção de polímeros hidrofóbicos com características redutoras de

permeabilidade, RPM (*Relative Permeability Modifiers*), pois essa é uma técnica que atua na diminuição da produção de água, fator que as outras técnicas de métodos miscíveis não atacam. De acordo com a literatura, nos campos *onshore* a técnica é bem difundida e nos campos *offshore* não, desse modo, o presente estudo escolheu o segundo cenário de campo para o estudo a fim de contribuir com uma lacuna de conhecimento na área de EOR, sendo um estudo inédito no Brasil e mundo.

Conclui-se que é necessária a realização de estudos laboratoriais de bancada e de deslocamento para se diminuir as chances de aplicação em campo de um produto que não funcione. Baseado nessas premissas, foi desenvolvido o presente trabalho com foco no estudo do comportamento em bancada de laboratório e teste de deslocamento linear de um conjunto de polímeros comerciais aplicados na forma de multicamadas e rochas representativas do reservatório em estudo.

2 OBJETIVO GERAL

O trabalho visa desenvolver uma metodologia de aplicação de polímeros disponíveis no mercado visando a tecnologia de RPM com o objetivo de aumento de fator de recuperação de campos maduros *offshore* o estudo em laboratório de um conjunto de polímero RPM realizado com amostras representativas de em um campo *offshore* da Bacia de Campos.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar os desafios relacionados à alta produção de água em campos maduros de petróleo.

- b) Avaliar as melhores técnicas de recuperação avançada (EOR) para diminuição da produção de água nos campos maduros de petróleo.

- c) Realizar ensaios laboratoriais para comprovação da eficiência da técnica e produtos escolhidos.

3 ETAPAS DO TRABALHO

- a) Escolher um campo maduro brasileiro *offshore* alvo para estudo.
- b) Caracterizar amostras de diferentes tipos de água de injeção e amostras de rocha representativas deste campo.
- c) Contactar os fornecedores para escolha de polímeros comerciais potencialmente ativos para serem aplicados como RPM.
- d) Realizar ensaios laboratoriais de bancada para verificação de compatibilidade dos polímeros escolhidos com os diferentes tipos de água selecionadas do campo.
- e) Escolher polímeros RPM a serem aplicados em campos maduros.
- f) Realizar de testes laboratoriais de deslocamento linear em meio poroso para cálculo de FRR_w , FRR_o e consequente determinação da eficiência da aplicação das multicamadas poliméricas.
- g) Identificar possíveis melhorias para o estudo de injeção do polímero alvo como RPM em ambiente *offshore*.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Reservatórios de petróleo em cuja produção ocorre a presença de água, esta é considerada um dos maiores problemas, pois o alto custo para a sua produção, separação, tratamento e descarte é impactante (ALFARGE *et al*, 2018). O aparecimento da água no poço produtor ocorre devido à existência de camadas mais permeáveis e fraturas no reservatório, causando preferencialmente a canalização de fluidos e, assim, diminuindo a produção de óleo, já que o óleo fica retido em volumes não varridos (CHUNG *et al*, 2011). Em poços maduros, o aparecimento da água antes do óleo ocorre principalmente à maior mobilidade da água em relação ao óleo; esse efeito pode ocorrer devido à invasão de frentes de água ou a ligação com um aquífero adjacente (DUNLOP *et al*, 1986).

As técnicas de recuperação avançada de petróleo -EOR são utilizadas com o objetivo de diminuir a quantidade de água produzida e fomentar a produção de óleo. Esse aumento de produção de óleo depende da eficiência de varrido volumétrico e disposições microscópicas das rochas em que estão envolvidas as forças capilares.

Em EOR químico são utilizadas técnicas que buscam um aumento da eficiência de deslocamento de óleo, através do uso de surfactantes, os quais reduzem a tensão água-óleo. Polímeros hidrofílicos são utilizados para melhorar a eficiência de varrido e podem ser utilizados após o uso de surfactantes, para aumentar a eficiência de varredura e reduzindo a taxa de mobilidade melhorando, assim, a frente de inundação. Entretanto, possuem baixa capacidade de superar a heterogeneidade dos reservatórios, tais como fraturas ou camadas de alta permeabilidade (WANG *et al*, 2016).

Diferentes técnicas de recuperação avançada de petróleo são sugeridas para o controle excessivo de água em reservatórios de petróleo, dependendo da causa do aumento de produção de água. Entretanto, em algumas situações os métodos de controle de água podem não ser efetivos com exceção do tratamento que utiliza alteração de controle de permeabilidade seletiva dos fluidos, pois com esse tratamento se consegue uma diminuição seletiva de produção de água e a produção de óleo se mantém constante (MENNELLA *et al*, 2001).

A técnica que utiliza polímeros gelificantes pode ser utilizada nos reservatórios e essa técnica minimiza os problemas por canalização preferencial devido ao bloqueio dos mesmos, aumentando assim, a vida econômica dos campos (KALITA *et al*, 2011).

Os polímeros gelificantes a serem aplicados em cada tratamento são escolhidos em função dos dados obtidos do estudo do meio poroso do reservatório em estudo, como litologia e permeabilidade e, também, do ambiente do reservatório como por exemplo: temperatura, pH do meio, salinidade e dureza da água conata (LIU *et al.* 2010; JARIPATKE *et al.* 2010; ALFARGE *et al.* 2018).

Os polímeros para controle de permeabilidade são chamados de RPM (*Relative Permeability Modifier*). Essa denominação vem da capacidade dos polímeros de alguns géis que conseguem reduzir a permeabilidade à água (K_{rw}) em relação à permeabilidade ao óleo (K_{ro}), sendo uma redução seletiva de permeabilidade (SCHNEIDER *et al.* 1982; KOHLER *et al.*, 1983; LIANG *et al.*, 1992; STANLEY *et al.*, 1997; EOFF *et al.*, 2003 b).

As técnicas que utilizam polímeros RPM para redução seletiva da produção de água em poços com alta vazão foram testadas, exaustivamente, e obteve-se sucesso em muitas aplicações.

Os resultados obtidos de diminuição da razão água/óleo foram da razão de 60% a 90%; na maioria dos casos nos quais os polímeros foram aplicados através da injeção desses produtos em campo na região do meio continente dos Estados Unidos. Segundo os autores, o comportamento desempenhado pelo polímero é único e independe das condições do processo. Desse modo, observa-se que as técnicas de aplicação de polímeros RPM são técnicas com ótimos resultados e viáveis economicamente. Entretanto, algumas aplicações não possuem resultados positivos em campo (WHITE *et al.* 1993).

Dezenove tratamentos em campo foram realizados, com sete resultados viáveis economicamente e outros negativos. Assim demonstra-se ser extremamente necessária a realização de um bom estudo de laboratório dos polímeros aplicados. Sendo assim, o autor (FABER *et al.* 1998) realizou um estudo com as poliacrilamidas, frequentemente, utilizadas e executou ensaios laboratoriais em amostras de rocha também chamadas de plugue de Berea e de carbonato de cálcio. Concluiu que arenitos possuem carga negativa preferencialmente e atraem poliacrilamidas hidrolisadas de carga positiva e os carbonatos que possuem carga positiva atraem poliacrilamidas hidrolisadas carregadas negativamente. Observou, também, que o pH da água mostra efeito sobre a viscosidade do gel formado e que, na presença de argilas, as poliacrilamidas hidrolisadas apresentam alta absorção na superfície rochosa, já que as argilas possuem alta capacidade de absorção

devido à sua grande área superficial, demonstrando assim uma maior absorção de poliacrilamidas em argilas do que em areias e carbonatos.

Além da avaliação laboratorial de bancada dos polímeros, é necessária também a realização de testes de deslocamento linear para se medir a eficiência do produto em um ambiente parecido com o reservatório de petróleo. Assim, Schneider e colaboradores (1982) realizaram ensaios em dezoito amostras com permeabilidade variando de 50 mD a 1.200 mD e seis amostras de poliacrilamidas e obteve-se o valor de resistência residual das amostras. O autor concluiu que o efeito de polímeros em sistemas molháveis à água foi significativo e consistente. O polímero diminuiu a permeabilidade à água em toda a faixa de saturação de água e não alterou a permeabilidade ao óleo. Já em sistemas molháveis à óleo, a injeção de polímeros modifica a permeabilidade à água e ao óleo. Portanto, é necessário que haja antes de uma aplicação em campo, um estudo laboratorial.

Uma aplicação em campo cujo resultado não foi positivo ocorreu no campo de Marmul em Omã. Os autores descrevem que o campo apresentava alta produção de água e baixa produção de óleo. O óleo apresentava alta viscosidade, ou seja, a mobilidade era reduzida, características que o torna candidato à aplicação da técnica de RPM. Assim, foi utilizado um sistema modificador de permeabilidade composto de poliacrilamida catiônica e reticulador. O tratamento consistiu na injeção de três bancos iguais de polímeros / reticulador de igual tamanho. Em princípio, o resultado foi positivo na maioria dos campos, recuperando-se mais óleo e bloqueando a produção de água. No entanto, após sucessivos tratamentos, os resultados não foram positivos. (FABER *et al* 1998).

Como nem sempre é possível entender as causas de sucesso ou fracasso do uso de modificadores de permeabilidade utiliza-se, também, a simulação numérica para propiciar subsídios a essa compreensão. Os autores utilizaram simulação numérica com cenários de aplicação de géis redutores de permeabilidade. Eles concluíram que somente em condições nas quais as forças viscosas de escoamento predominam, e não gravitacionais (capilares), é que há ganho na aplicação. Outra conclusão é que os reservatórios que seriam melhores candidatos ao uso do produto seriam os que apresentassem a camada de alta permeabilidade relativa na sua parte inferior (ALFARJE *et al* 2018).

4.1 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

O petróleo ocorre em acumulações subterrâneas que são chamadas de reservatórios e apresentam uma energia chamada energia primária. A quantidade dessa energia presente no reservatório é determinada de vários fatores como: volume e natureza de fluidos presentes no reservatório e níveis de temperatura e pressão aos quais ele está submetido. Dessa forma, quando o petróleo é produzido, há dissipação dessa energia primária causada pela descompressão do fluido dentro do reservatório e, também, devido às resistências encontradas pelos fluidos ao escoarem em direção ao poço produtor. Estas resistências ocorrem devido à presença de forças viscosas e capilares existentes no meio poroso (ROSA, 2006).

Com a produção de petróleo do reservatório ocorre de forma contínua, há o consumo da energia primária do reservatório e, conseqüentemente, há redução da pressão total, o que causa diminuição da vazão de produção de um poço produtor, impactando de forma negativa na produção de petróleo. Existem duas soluções para diminuir os efeitos negativos causados na vazão de produção de petróleo, são elas:

- Injetar fluidos aquosos em poços selecionados para aumentar a energia total presente no reservatório, através do aumento de pressão total.
- Reduzir as resistências viscosas e/ou capilares por meio de métodos especiais de recuperação, como por exemplo: aquecimento do reservatório.

Na exploração de petróleo, o volume de óleo que se pode retirar de um reservatório devido unicamente à utilização de sua própria energia primária é chamado de recuperação primária de petróleo. Desse modo, a recuperação secundária de petróleo é definida pela a quantidade de petróleo que é obtida, além do volume da recuperação primária, quando há um suplemento de energia transferido para o reservatório artificialmente.

As operações de recuperação secundária têm sido largamente utilizadas antes de se esgotar a potencialidade da energia primária do reservatório, pois, desta forma, consegue-se a manutenção da pressão no reservatório. Com a aplicação das técnicas de

recuperação secundária, a pressão decai mais lentamente com o tempo e assim se mantém a vazão de produção de um poço, trazendo mais benefícios econômicos do que a utilização da recuperação primária somente. Como método de recuperação secundária, pode-se utilizar a injeção de água.

O objetivo principal dos métodos de recuperação secundária é a aceleração da produção de um reservatório e o aumento da eficiência de recuperação de óleo. A aceleração da produção consiste em aumentar a vazão de produção de um poço de petróleo ou no mínimo reduzir a velocidade natural de declínio de produção de petróleo. Com a aceleração da produção, observa-se a antecipação do fluxo de caixa que era esperado no projeto econômico, antecipando o lucro do projeto, dessa forma melhorando a viabilidade econômica da exploração de um campo ou reservatório de petróleo.

Apesar do alto desenvolvimento tecnológico alcançado na indústria do petróleo, a eficiência da aplicação de uma técnica de recuperação primária em reservatórios geralmente é baixa. Isto classifica a maioria do petróleo descoberto no mundo como irre recuperável por meio dos métodos de recuperação primária e secundária existentes. Portanto, o aumento da eficiência das técnicas de recuperação deve ser buscado e por isso são desenvolvidos os métodos de recuperação terciária, pois assim consegue-se alcançar um incremento importante na produção de petróleo. Desta forma pode-se atingir um fator de recuperação (FR) maior do que a média alcançada hoje, que é de 30% de volume de óleo incremental para métodos primários e secundários de recuperação, podendo-se chegar a um valor de 60% nos projetos de recuperação terciária bem-sucedidos (ROSA, 2006).

O fator de recuperação (FR) é uma razão entre o volume de óleo produzido (N_p) e o volume de óleo no reservatório (OOIP).

Desse modo se calcula a porcentagem de óleo produzido em relação ao óleo estimado dentro da reserva de petróleo.

Enquanto o método de recuperação primária consegue extrair de 12% a 15% do óleo presente no reservatório, o método de recuperação secundária através da injeção de fluidos do próprio campo recupera de 15% a 20% de óleo a mais do que o primário. Os métodos de recuperação terciária, objeto deste estudo, permitem um incremento de 4% a 11% a mais do que o método secundário (FIGURA 1).

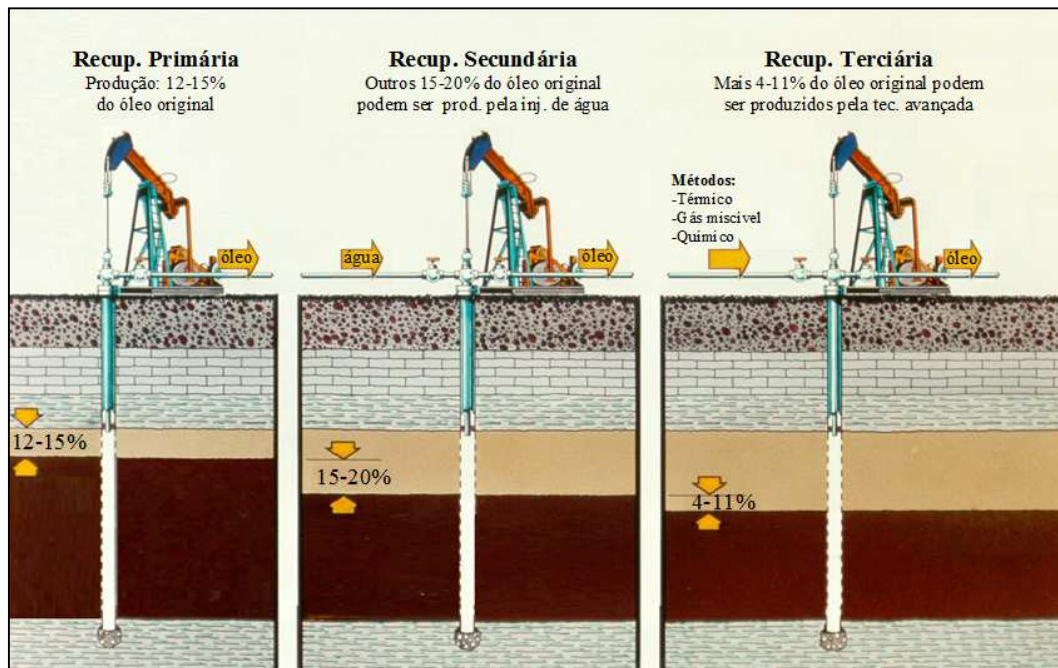


FIGURA 1: Métodos de recuperação de óleo (GREEN, 1998).

Os maiores incentivos ao estudo e aplicação de técnicas de recuperação avançada de petróleo são (GREEN, 1998):

- Altos preços praticados na comercialização do barril de petróleo, viabilizando economicamente as técnicas de EOR, pois possuem altos custos.
- Os altos custos envolvidos na exploração de um campo de petróleo estão ligados diretamente à escassez de descobertas e suas localizações, as quais estão ocorrendo mais frequentemente em lugares difíceis e com riscos crescentes. Portanto, um custo alto relacionado à exploração necessita de uma garantia maior da produção, viabilizando as técnicas de EOR.

- As técnicas de recuperação avançada quando bem estudadas e bem implementadas, nas simulações, podem aumentar consideravelmente a quantidade de óleo simulada a ser retirada. Portanto, aumentando a quantidade de reservas provadas de uma empresa de petróleo.
- Com a aplicação de métodos de EOR, é possível alcançar a manutenção ou até mesmo a elevação da pressão do reservatório, o que pode impactar no aumento do tempo de surgência de um poço produtor e, conseqüentemente, diminuir o custo envolvido em elevação de petróleo. Dessa forma, diminuindo o custo de produção do projeto, custos esses que são os mais importantes na produção, principalmente, em reservatórios mais profundos.

4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA

EOR (*Enhanced Oil Recovery*) - Qualquer técnica aplicada em um campo de petróleo cujo objetivo fosse o aumento da energia do reservatório, logo após a sua fase de recuperação primária, era conhecida como método de recuperação secundária, como, por exemplo, injeção de água ou gás imiscível. Após a fase de recuperação secundária, utilizavam-se os métodos de recuperação terciária que incluem várias técnicas, entre elas injeção de polímeros e surfactantes. A classificação dos métodos seguiu uma ordem cronológica de desenvolvimento da indústria do petróleo.

IOR (*Improved Oil Recovery*) - São os métodos de recuperação que venha a ser aplicado com o objetivo de aumentar a energia do reservatório a fim de gerar um aumento da eficiência de recuperação e/ou aceleração da produção em relação à produção primária. Dentro do IOR, há a classificação dos métodos em métodos convencionais e especiais de recuperação. No caso dos métodos convencionais, ocorre a utilização de fluidos presentes nos campos, como água ou gás imiscível, por exemplo. No caso dos métodos especiais, são aplicados projetos de injeção de gás miscível, injeção de polímeros, injeção de vapor, combustão *in situ*, entre outros.

A aplicação das técnicas de EOR ou IOR não ocorrem em uma ordem cronológica de aplicação, podendo os métodos convencionais (recuperação secundária em EOR) e especiais (recuperação terciária em EOR) serem aplicados em qualquer etapa de vida do poço, desde o início de produção de óleo (MOCZYDLOWER, 2008) (FIGURA 2).

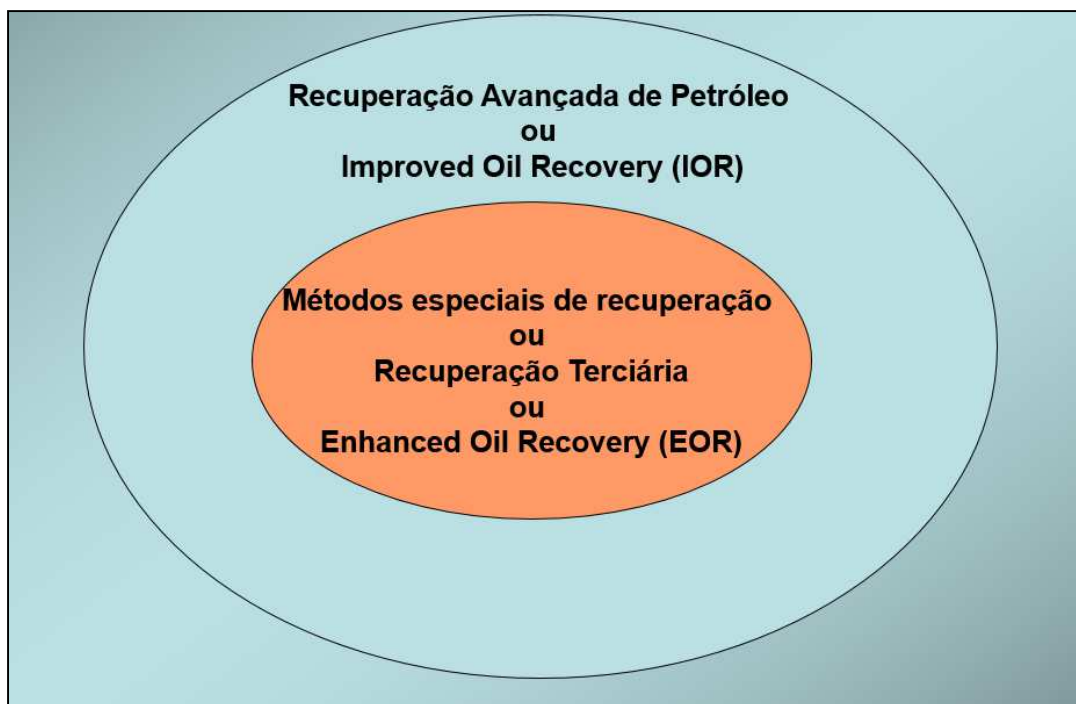


FIGURA 2: Classificação atual dos métodos de recuperação avançada de petróleo (MOCZYDLOWER, 2008).

No presente trabalho seguiu-se a classificação das técnicas de acordo com a classificação de IOR.

4.2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA

Os métodos de recuperação convencional de petróleo são utilizados após ou durante a utilização da energia primária do reservatório, ou seja, assim que se abre o poço. Normalmente, se utiliza a injeção de água, pois é um recurso muitas vezes abundante e facilmente disponível nas instalações de produção de petróleo.

A permeabilidade de um meio poroso é a medida de sua capacidade de se deixar atravessar pelos fluidos (ROSA, 2006). Pode-se quantificar a permeabilidade de uma

rocha em função da viscosidade e das medidas de comprimento e diâmetro dos plugues de rocha utilizadas em fluxo horizontal (Eq. 1):

$$Q = \frac{K A (P1 - P2)}{\mu L} \quad Eq. 1$$

Sendo:

$Q \rightarrow$ Vazão (cm³/s);

$K \rightarrow$ Permeabilidade (Darcy);

$A \rightarrow$ Área da seção transversal (cm²);

$\mu \rightarrow$ Viscosidade (cP);

$L \rightarrow$ Comprimento meio poroso (cm); e

$P \rightarrow$ Pressão (atm).

Um fator que influencia tanto o varrido vertical como horizontal é a mobilidade dos fluidos dentro do reservatório. A ocorrência de óleo não varrido na rocha é devido à incapacidade de a água injetada retirá-lo na sua totalidade, devido à criação de caminhos preferenciais na rocha que facilitam a passagem da água, assim facilitando a mobilidade (M) da água em relação ao óleo. A razão de mobilidades está representada pela razão entre a mobilidade do fluido deslocante e a mobilidade do fluido deslocado (M).

Sabendo que a mobilidade de um fluido é a razão entre a permeabilidade efetiva na rocha a esse fluido e sua viscosidade (Eq. 2):

$$M = \frac{K_w / \mu_w}{K_o / \mu_o} = \frac{K_w}{\mu_w} \times \frac{\mu_o}{K_o} \quad Eq. 2$$

Sendo:

$K_w \rightarrow$ Permeabilidade da água na rocha;

$K_o \rightarrow$ Permeabilidade do óleo na rocha;

$\mu_w \rightarrow$ Viscosidade da água; e

$\mu_o \rightarrow$ Viscosidade do óleo.

Como a água muitas vezes possui menor viscosidade do que o óleo, sua mobilidade é maior em relação ao óleo, passando mais facilmente o meio poroso do que este último e deixando-o no seu interior. Um valor de M (mobilidade) sendo 1, significa que água e óleo possuem a mesma facilidade em fluir, quando M é igual a 5, por exemplo, isto significa que a água possui cinco vezes mais facilidade de fluir do que o óleo. Maiores eficiências de varrido são obtidas com razão de mobilidades baixas.

A fração de óleo recuperada (eficiência de recuperação) obtida com a injeção de água é uma função de fatores de eficiência (Eq. 3) (HERBECK, 1976).

$$E = E_v \times E_d \qquad \text{Eq. 3}$$

Sendo:

E → Eficiência de recuperação;

E_v → Eficiência de varrido volumétrico; e

E_d → Eficiência de deslocamento.

A compreensão desses fatores explica a recuperação que é obtida através de um projeto de injeção de água e porque parte do óleo é deixada no reservatório.

- Eficiência de varrido volumétrica (forças viscosas)

A eficiência de varrido horizontal e vertical - eficiência de varrido volumétrico ocorre em função da área de rocha impregnada de óleo que uma injeção de água consegue varrer. O varrido horizontal é a fração de uma malha de injeção, ou seja, a área que é varrida ou invadida pela água de uma malha de cinco pontos na qual a água foi injetada no ponto A e varreu grande área, mas não em sua totalidade, restando ainda óleo na rocha reservatório (FIGURA 3).

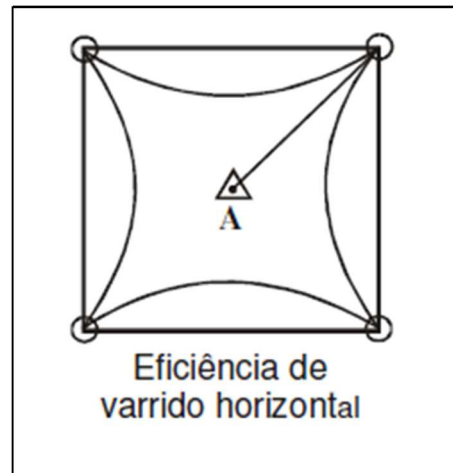


FIGURA 3: Eficiência de varrido horizontal (HERBECK, 1976).

Em relação à eficiência do varrido vertical observa-se que a água quando injetada (da esquerda para a direita) tem preferência por caminhos que apresentam maior permeabilidade (sendo $k_2 > k_3 > k_1$), assim criando-se caminhos preferenciais nos quais a água atinge o poço produtor, à direita, mais facilmente e não varrendo todo o óleo contido na rocha (FIGURA 4).

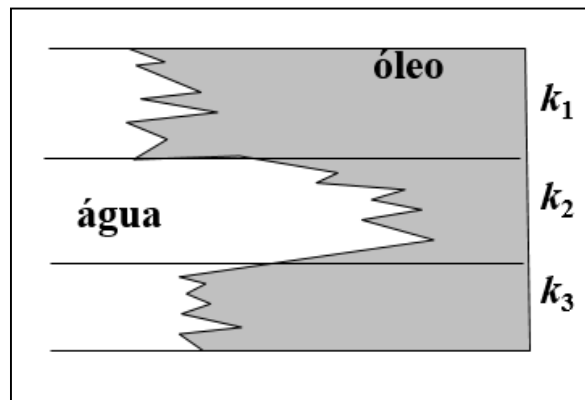


FIGURA 4: Varrido Vertical sendo $k_1 < k_3 < k_2$ (ROSA, 2006).

- Eficiência de deslocamento (forças capilares)

Já a eficiência de deslocamento (E_d) é a fração da saturação do óleo, presente originalmente no reservatório, que foi deslocada através dos poros da rocha por meio da água injetada (ROSA, 2006). Saturação é uma razão entre o volume de vazios da rocha na qual o óleo está presente e o volume poroso da rocha medida com o fluido, podendo ser gás, água ou óleo.

No caso do reservatório estar fechado e a injeção ocorrer juntamente com a sua abertura, ou seja, caracterizando-se a primeira produção do reservatório, tem-se a relação mostrada na Eq. 4.

$$Ed = \frac{(S_{oi} - S_{or})}{S_{oi}} \quad Eq. 4$$

Sendo:

E_d → Eficiência de deslocamento;

S_{oi} → Saturação de óleo inicial; e

S_{or} → Saturação de óleo residual.

Caso o reservatório já estiver aberto, ou a injeção de água não ser a primeira recuperação aplicada, a eficiência de deslocamento se torna a razão entre a saturação de óleo original no início da injeção de água (S_o) e o valor de saturação de óleo residual (S_{or}), que ficou aprisionado nos poros da rocha após a injeção de água (Eq 5).

$$Ed = \frac{(S_o - S_{or})}{S_{oi}} \quad Eq. 5$$

Sendo:

E_d → Eficiência de deslocamento;

S_o → Saturação de óleo no início injeção;

S_{oi} → Saturação de óleo inicial; e

S_{or} → Saturação de óleo residual.

O óleo residual é o óleo que fica retido na rocha reservatório e não é deslocado após a recuperação convencional (injeção de água). A retenção do óleo ocorre devido às forças capilares presentes nos poros. As forças capilares provocam tanto o deslocamento do óleo quanto o seu aprisionamento (FIGURA 5).

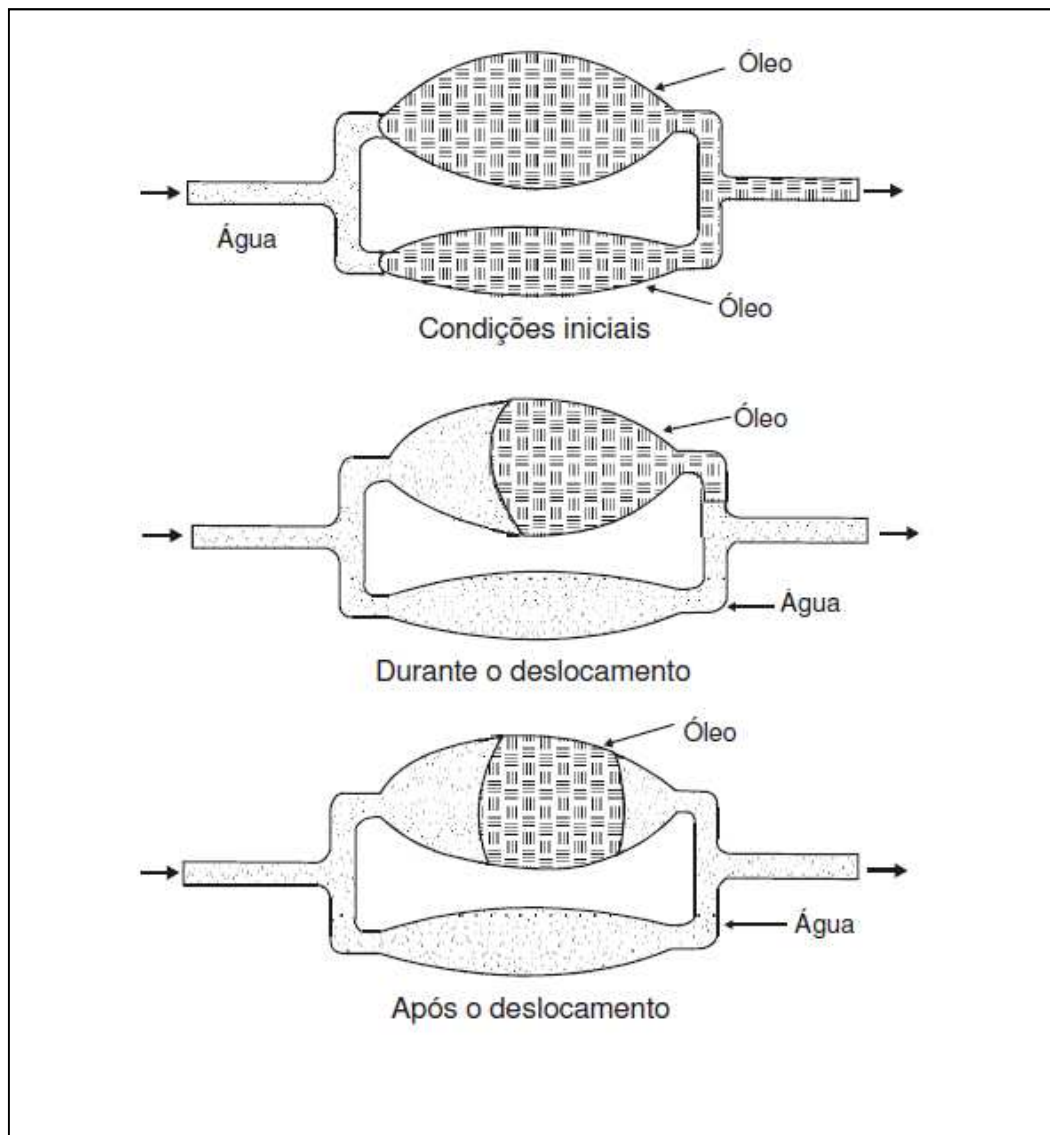


FIGURA 5: Poro idealizado (HERBECK, 1976).

Observa-se a representação do modelo idealizado de dois poros com entrada e saída em comum. Inicialmente, a água se move através do canal de entrada adentra os dois poros com o mesmo comportamento, devido às forças capilares na interface água-óleo. Esta força arrasta a água para a frente e o óleo é extraído dos dois poros, superior e inferior. No entanto, no diagrama central, observa-se que todo o óleo já foi extraído no poro de menor diâmetro, pois devido a isso, ele possui uma força capilar maior, o que

extrai a água com maior facilidade. Consequentemente, o óleo é expulso mais rapidamente no poro de menor diâmetro do que o outro, e a água ocupa todo o espaço, atingindo a saída comum mais rapidamente. Posteriormente, força capilar é exercida na saída de óleo do poro maior, trapeando o óleo no capilar e impedindo que ele saia. A esse óleo retido chama-se de óleo residual (FIGURA 5).

Sabe-se que, após a injeção de água como recuperação convencional, o óleo remanescente no reservatório pode chegar de 15% a 40% do volume óleo inicial. A maior parte desse óleo não recuperado encontra-se sob a forma de óleo residual representando de 60% a 90% do óleo remanescente. Assim, o óleo não varrido pode representar de 10 a 40% do óleo restante (ROSA, 2006). Portanto, o óleo remanescente em um reservatório é considerado importante pois representa um volume considerável.

4.2.2 MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA

As principais causas naturais de se ter um baixo fator de recuperação de óleo em uma recuperação são:

- Heterogeneidades geológicas com a existência de canais e caminhos preferenciais na rocha reservatório (com maior permeabilidade);
- Existência de interface entre óleo e fluido deslocante com alta tensão interfacial entre os fluidos;
- Rocha reservatório ser molhável ao óleo; e
- Mobilidade do óleo muito menor do que a do fluido deslocante.

Através de estudos realizados por geólogos e geofísicos, pode-se estimar os volumes presentes em um reservatório de petróleo antes de ser explorado e após a injeção de água que é a recuperação convencional, determinando-se, assim, a quantidade de óleo remanescente. Com essa avaliação, consegue-se determinar também se esse óleo

resultante se caracteriza como óleo residual ou não varrido e assim reconhecendo-se um campo candidato à aplicação das técnicas de recuperação avançada de petróleo e determinando qual técnica que seria aplicada (REKSIDLER, 2012).

Os métodos de especiais de recuperação avançada são classificados como:

- a) Métodos químicos;
- b) Métodos térmicos;
- c) Métodos miscíveis; e
- d) Métodos microbiológicos.

Observa-se as tecnologias utilizadas, atualmente, em cada método (FIGURA 6).

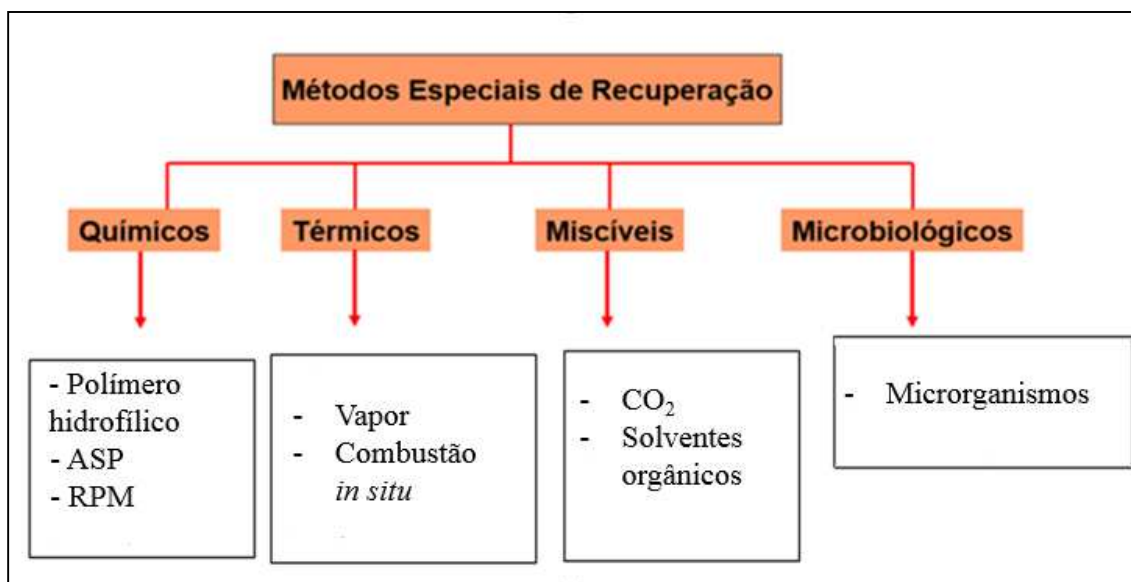


FIGURA 6: Métodos de recuperação (MOCZYDLOWER, 2008).

a) MÉTODOS QUÍMICOS

Os métodos químicos de recuperação avançada de petróleo são métodos que utilizam produtos químicos como matéria-prima. Podem ser utilizados polímeros, géis, ASP (Álcali-Surfactante-Polímero), SP (Surfactante-Polímero) e espuma.

- **Uso de polímeros hidrofílicos**

A injeção de polímeros visa reduzir a mobilidade da água pelo aumento da sua viscosidade o que reduz a sua permeabilidade. Desta forma, diminui-se a mobilidade do fluido deslocante que é a solução aquosa de polímero, tornando a mobilidade do óleo relativamente maior, sendo assim, mais facilmente retirado. Melhora-se, assim, a eficiência de varrido (FIGURA 7) para eficiência de varrido areal e, também a eficiência de varrido vertical (FIGURA 8).

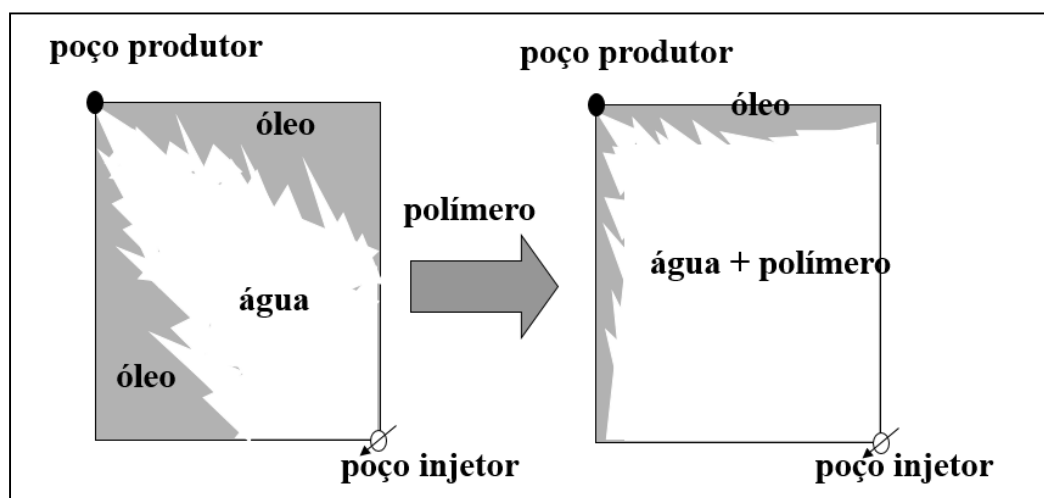


FIGURA 7: Eficiência de varrido areal (ROSA, 2006).

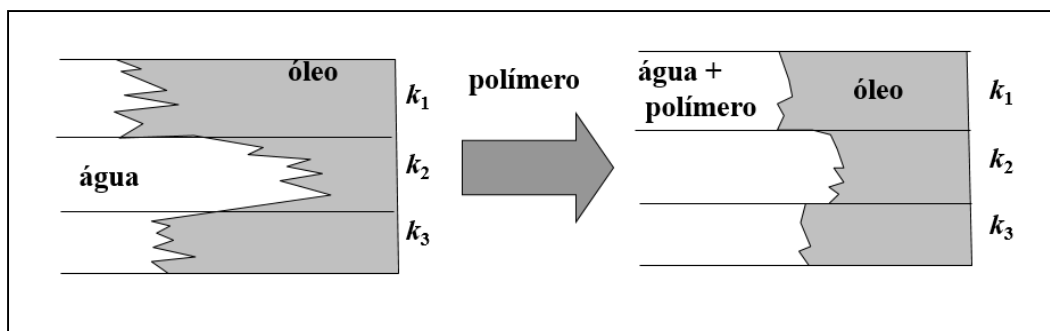


FIGURA 8: Eficiência de varrido vertical (ROSA, 2006).

Observa-se que a eficiência do varrido volumétrica é maior quando ocorre a injeção de água viscosificada pela utilização de polímeros. Os polímeros utilizados em EOR são hidrossolúveis e compostos por poliacrilamidas, pois elas possuem alta adsorção em superfícies minerais como as rochas. As poliacrilamidas são obtidas pela polimerização de acrilamida, que sofre hidrólise básica e assim algumas unidades amidas são trocadas por carboxilatos originários do ácido acrílico. A partir desse momento são chamadas de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM). Elas possuem massa molar de 5 MM a 30 MM e carga negativa.

O grau de hidrólise é a razão entre o número de ácido acrílico e número de monômeros totais. Valores típicos de grau de hidrólise em EOR estão na faixa de 10% a 35% de ácido acrílico. Quanto maior o grau de hidrólise de um polímero, maior é a sua resistência mecânica. No entanto, quanto maior a salinidade da água, mais sensível é o polímero, podendo ocorrer a sua degradação. O HPAM também é sensível ao calor, e, para tornar o polímero mais resistente a esses fatores, são utilizadas HPAMs modificadas com AMPS (ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico) e NVP (1-vinil-pirrolidona), grupamentos que trazem maior resistência à temperatura e dureza da água (FIGURAS 9 e 10).

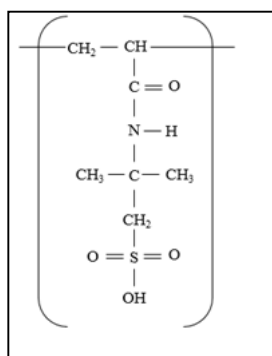


FIGURA 9: Radical AMPS (SORBIE, 1991).

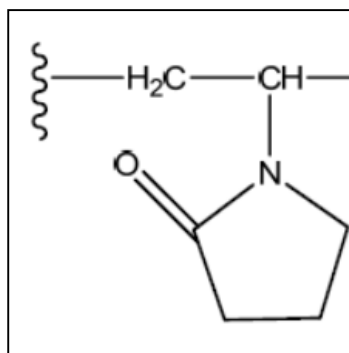


FIGURA 10: Radical NVP (SORBIE, 1991).

Entretanto, existe um grau de hidrólise ótimo, no qual se consegue atingir a viscosidade desejada de uma solução polimérica de HPAM, a uma dada temperatura e salinidade do meio. É preciso realizar um estudo para cada situação.

- **Tecnologia ASP**

A tecnologia ASP (Álcali Surfactante Polímero) foi desenvolvida pela empresa Surtek sediada nos EUA na década de 80 (ROSA, 2006). Essa tecnologia consiste na injeção de uma solução aquosa com características alcalinas, um surfactante principal e um polímero. Esta mistura formada tem o objetivo de diminuir a saturação de óleo residual (Sor). Para o bom funcionamento da técnica ASP, são injetados, juntamente com os produtos citados, um co-surfactante e um co-solvente.

Surfactantes são substâncias que possuem uma parte de sua estrutura química com característica hidrofóbica e outra com característica hidrofílica (FIGURA 11). Desse modo, eles têm a capacidade de alterar a tensão interfacial ou superficial de duas fases com características polares e apolares, como óleo e água. No caso de um reservatório de petróleo, destaca-se a redução da tensão interfacial entre a água e óleo, ocorrendo a mistura entre as duas fases distintas e facilitando-se a retirada do óleo. Como exemplos são utilizados AOS (sulfonato de alfa-olefina), ABS (sulfonato de alquilbenzeno) entre outros (SHENG, 2011).

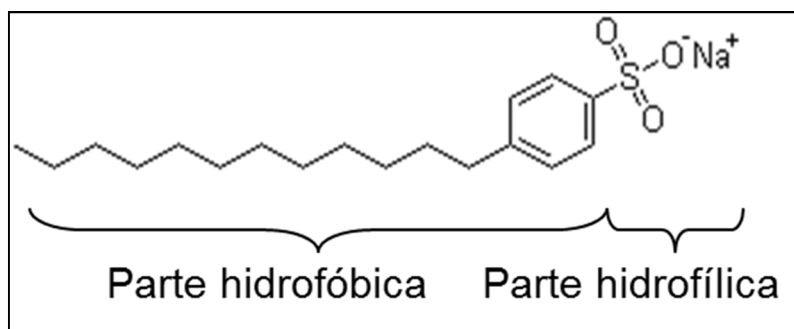


FIGURA 11: Estrutura química genérica de um surfactante (HOLMBERG, 2002).

A função do álcali, que é opcional, é a de aumentar o pH do meio e assim gerar um surfactante *in-situ*, ou seja, dentro da rocha reservatório, pela reação do grupo hidroxila formado (OH^-) com ácidos naftênicos (cicloalcanos) presentes no óleo. Podem ser usados como álcali substâncias como hidróxido de sódio e carbonato de sódio em água abrandada (sem quantidade significativa de cálcio e magnésio) ou EDTA e metaborato de sódio em água dura (com altas concentrações de cálcio e magnésio) (LIU, 2007). Em reservatórios que não possuam grande quantidade de ácidos naftênicos, o álcali não é utilizado.

O polímero utilizado na tecnologia ASP é o mesmo utilizado na tecnologia de injeção de polímeros, ou seja, poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas e que possuem a característica de corrigir a razão de mobilidade do banco de surfactante que possui baixa viscosidade. O co-surfactante utilizado tem a função de auxiliar o surfactante principal na redução de tensão interfacial. Exemplos mais comuns são: álcoois etoxilados. O co-solvente é utilizado para melhorar a solubilidade da mistura formada e reduz a viscosidade da microemulsão e o trapeamento dos surfactantes, são exemplos: isobutanol e sec-butanol.

- **Polímeros RPM**

O polímero RPM (*Relative Permeability Modifier*) é um polímero modificador de permeabilidade relativa utilizado para controle de produção de água. Conceitualmente ele é formado por um conjunto de três polímeros que são aplicados no reservatório por meio de bateladas. Criando-se uma barreira que visa isolar a zona de água dentro do

reservatório diminuindo-se a produção de água com pouca ou nenhuma diminuição na produção de óleo ou gás. O polímero utilizado na técnica RPM é um polímero classificado como polímeros de poliacrilamida e hidrofobicamente modificados, ou seja, é utilizado um polímero tanto solúvel em água quanto em óleo. As propriedades únicas de adsorção e associativas desta classe de polímeros estão bem documentadas, mas eles não foram muito explorados comercialmente em campos de petróleo (EOFF, 2003).

i. Mecanismo de atuação do RPM

A técnica de recuperação avançada de RPM caracteriza-se pela injeção, no poço produtor, de um polímero de poliacrilamida modificado com carga contrária da rocha reservatório (arenitos apresentam carga negativa e carbonatos apresentam carga positiva). Posteriormente à essa primeira injeção, injeta-se o espaçador como a água salina e, na sequência, outro polímero de poliacrilamida modificado com carga diferente da anterior, para que eles fiquem unidos quimicamente. Após os dois polímeros, injeta-se o espaçador novamente e, após essa última introduz-se um terceiro polímero que é chamado de reticulador. Os objetivos do reticulador são: a criação de retículos através das ligações entre os dois primeiros polímeros e a rocha, criando-se um lugar para que a água fique aprisionada, e, também, aumentar a resistência física desse conjunto.

Observa-se um esquema do processo de adsorção em meio poroso como a rocha reservatório com composição de carga negativa como o arenito (FIGURA 12).



FIGURA 12: Mecanismo de adsorção em multicamadas como a técnica RPM em arenito.

Foi utilizado como espaçador água salina com KCl a 1.000 ppm. Como reticulador foi utilizado poli(cloreto de alumínio) pois possui baixa toxicidade em comparação com outros reticuladores como o cromo III.

ii. Natureza química dos produtos para aplicação RPM

As poliacrilamidas apresentam uma alta adsorção em superfícies minerais, por isso se utiliza esse tipo de polímero nas técnicas de EOR (FIGURA 13).

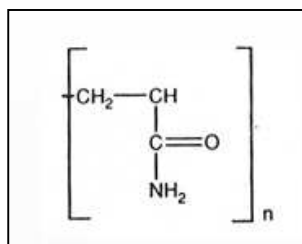


FIGURA 13: Estrutura do mero da PAM (AL-MUNTASHERI, 2007).

A poliacrilamida (PAM) é sintetizada a partir de polimerização de monômeros de acrilamida. A massa molar de produtos típicos de poliacrilamida varia de 5 MM a 30 MM (MM significa Massa Molar – 10^6 g/mol). No entanto, o polímero de poliacrilamida não

é muito solúvel em água. Para que ele se torne solúvel, é necessário aumentar o grau de hidrólise (número de monômeros de ácido acrílico dividido por número de monômeros totais) do polímero em no máximo 30%. Entretanto, quanto maior o grau de hidrólise, mais sensível é o polímero aos efeitos da salinidade e dureza da água a ser preparada. A fim de diminuir a sensibilidade do polímero à salinidade e dureza, pode-se aumentar o número de AMPS e/ou NVP, através da introdução desses radicais na cadeia de poliacrilamida.

Também é possível aumentar a resistência de um polímero com o produto NVP-AMPS, que é uma junção dos dois radicais em um único (FIGURA 14).

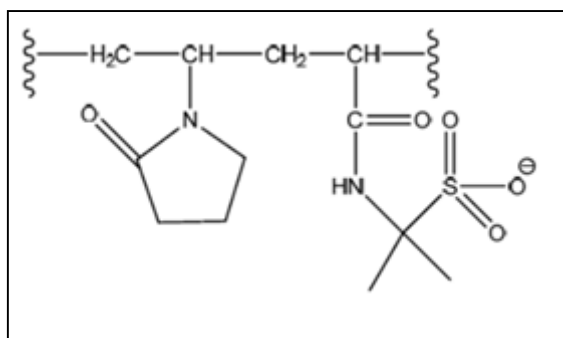


FIGURA 14: Estrutura da poliacrilamida com radical NVP-AMPS (AL-MUNTASHERI, 2007).

As características desejadas ao final da injeção de polímeros na aplicação da técnica de RPM são o aumento do volume da camada polimérica reduzindo a permeabilidade à água, na presença da água. Na presença de óleo, a manutenção da sua espessura original tornando a permeabilidade ao óleo constante. Para a técnica de RPM utiliza-se polímeros aniônicos, catiônicos e reticuladores. A reação para produção (FIGURAS 15 e 16):

- **Formação do polímero aniônico (reação de copolimerização em meio básico)**

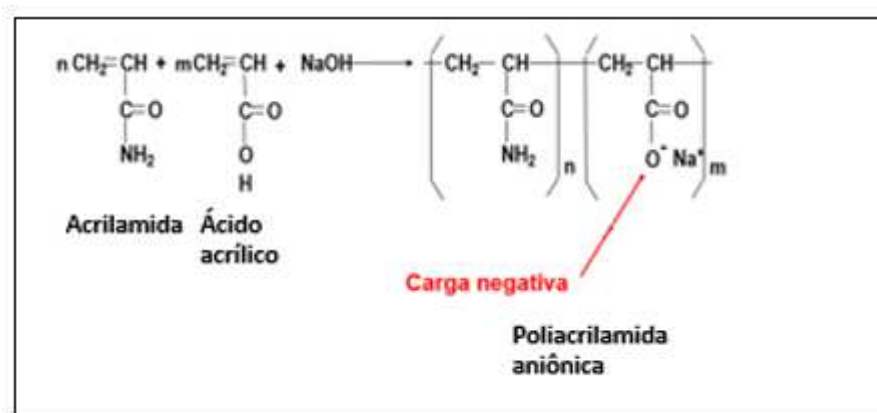


FIGURA 15: Reação de síntese do polímero aniônico (SORBIE, 1991).

Polímeros aniônicos são sintetizados pela reação da acrilamida com ácido acrílico em meio básico, a carga negativa é oriunda da reação ácido base.

- **Formação do polímero catiônico**

Polímeros catiônicos são sintetizados pela reação da acrilamida e amina quaternária, formando poliamina quaternária (reação de copolimerização); portanto, as cargas já são pré-existentes, sendo unidas em uma única molécula através de copolimerização (FIGURA 16).

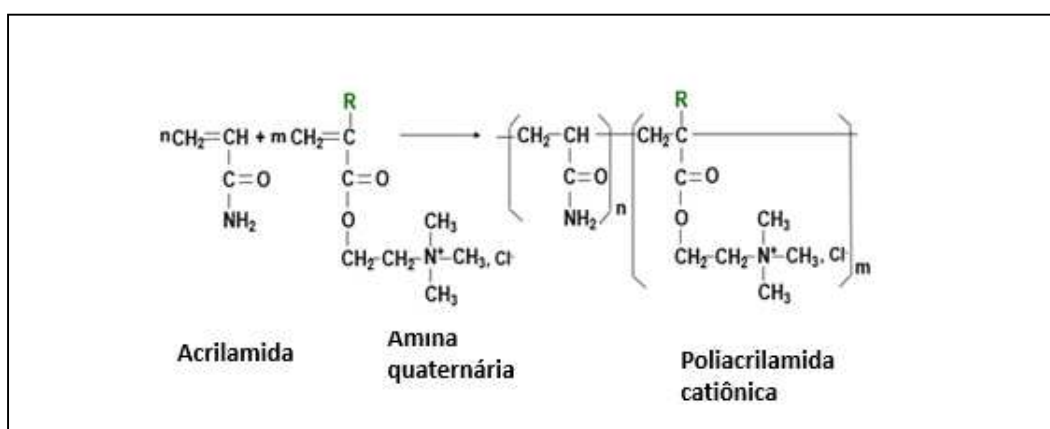


FIGURA 16: Reação de síntese do polímero catiônico (SORBIE, 1991).

Aminas têm caráter básico pois possuem par de elétrons disponíveis, mas como são quaternárias possuem caráter ácido.

- **Uso de reticulador**

Uma grande variedade de íons metálicos, com grande número de valência, é utilizada para reticular a poliacrilamida. Por exemplo tem-se: cromo (III), alumínio (III), zircônio (IV) e titânio (III). Os íons de cromo (III) eram, no passado, os agentes de reticulação metálicos mais utilizados nas técnicas de recuperação avançada em reservatórios de petróleo. A aplicação de íons de titânio, zircônio e alumínio como agente reticulante *in situ* de poliacrilamida tem como principal vantagem apresentar menor toxicidade quando comparados aos sistemas de cromo (VOSSOUGH, 2000).

Atualmente, como as leis ambientais apresentam-se cada vez mais rígidas, essas opções estão sendo utilizadas em larga escala. No presente trabalho utilizou-se o alumínio (III), por ser menos tóxico do que o cromo (III), e, pela sua facilidade de compra ao invés de titânio e zircônio.

O objetivo do polímero reticulador, que será injetado após o segundo banco de espaçador, é de criar ligações entre as cadeias poliméricas (que estão sobrepostas e soltas) com o objetivo de aumentar a resistência do polímero ao escoamento e criar retículos (espaços) onde a água poderá ser capturada, evitando-se a sua produção (FIGURA 17).

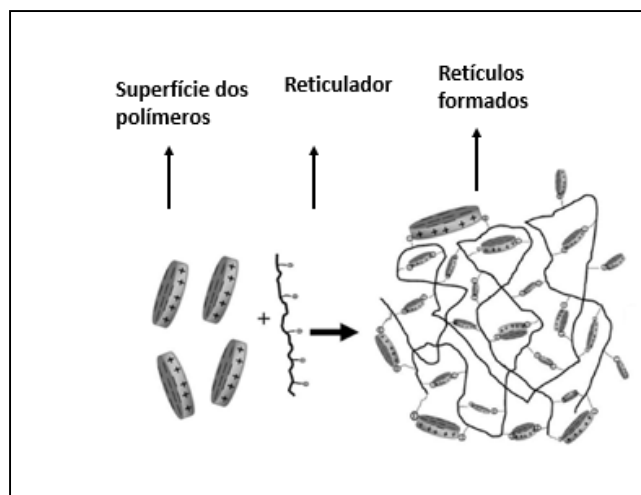


FIGURA 17: Estrutura formada após a injeção de reticulador (TONGWA, 2013).

- **Espaçador**

O objetivo do espaçador que são os bancos aquosos salinos é o de retirar o excesso de solução polimérica que não está ligada quimicamente aos sítios ativos da rocha-reservatório. Portanto, evita-se a reação entre a solução de polímero aniônico com a solução de polímero catiônico em excesso ou vice-versa. Desta forma, evita-se a precipitação do produto proveniente da reação entre polímeros, produto que não estaria quimicamente adsorvido à superfície da rocha. O espaçador utilizado é água salina, com composição idêntica à água salina utilizada para o preparo das soluções poliméricas.

- **Cálculo do fator de resistência residual (FRR)**

O fator de resistência residual (FRR) é calculado pela divisão entre o valor de permeabilidade de um fluido antes de alguma modificação no sistema dividido pela permeabilidade desse mesmo fluido após a modificação. O FRR é o parâmetro utilizado para se quantificar a dificuldade de um fluido permear a rocha, ou seja, quanto maior o valor de FRR, maior é a dificuldade de fluir (Eq. 6 e Eq. 7).

$$FRR_w = \frac{K_{wa} \text{ (Permeabilidade a água antes do tratamento)}}{K_{wd} \text{ (Permeabilidade a água depois do tratamento)}} \quad Eq. 6$$

$$FRRo = \frac{Koa \text{ (Permeabilidade ao óleo antes do tratamento)}}{Kod \text{ (Permeabilidade ao óleo depois do tratamento)}} \quad Eq. 7$$

Sendo:

FRRw → Fator de resistência residual à água; e

FRRo → Fator de resistência residual ao óleo.

O objetivo da utilização da técnica de recuperação RPM é reduzir de forma seletiva e controlada a permeabilidade à água e manter a permeabilidade ao óleo constante. Portanto, o objetivo é aumentar FRRw e diminuir, ou manter, o FRRo em torno de 1 (permeabilidade ao óleo é igual antes e depois da injeção dos polímeros). A intenção do sistema ternário polimérico é bloquear de forma relativa as gargantas de poros através do aprisionamento da água nos retículos formados. Todo o sistema trabalha para tornar denominador do cálculo de FRRw (Kwd) menor, e não influenciando no denominador de FRRo (Kod).

A fim de se determinar o número de camadas do conjunto polimérico RPM (polímero catiônico + polímero aniônico + reticulador) a serem injetadas e, conseqüentemente, a quantidade gasta de polímeros na injeção, utiliza-se os valores de FRR. Após cada camada do conjunto injetado é calculado o valor de FRRw e FRRo. Obtendo-se os valores de FRRw na faixa de 4 a 15 e FRRo entre 1 e 2, se garante que o tratamento será efetivo, bloqueando-se a produção de água e a de óleo continuando praticamente constante.

b) MÉTODOS TÉRMICOS

Os métodos térmicos classificam-se em duas categorias: injeção de fluidos quentes (vapor d'água) e combustão *in situ* (ROSA, 2006).

- Injeção de vapor

O objetivo dessa injeção é aquecer o reservatório e o óleo existente nele, facilitando a sua extração. A recuperação de óleo ocorre devido à injeção de um fluido aquecido, o calor é gerado na superfície e é transportado para dentro do reservatório através do fluido injetado, que usualmente é a água sob forma de vapor. Nesse caso, há dificuldade de escoamento do óleo devido a elevada viscosidade (FIGURA 18).

O calor afeta a recuperação de óleo pelo efeito de três fatores:

- a) Diminuição da viscosidade devido ao aquecimento do óleo, o que aumenta a eficiência de varrido.
- b) Expansão do óleo aquecido, o que adiciona energia ao reservatório por meio da sua expansão, aumentando assim a eficiência de deslocamento.
- c) Liberação dos leves de um óleo sob a forma de vapor. Essas frações mais leves quando entram em contato com uma formação mais fria condensam formando um solvente ou até mesmo um banco miscível que é uma frente de fluido homogênea que está à frente da zona de vapor.

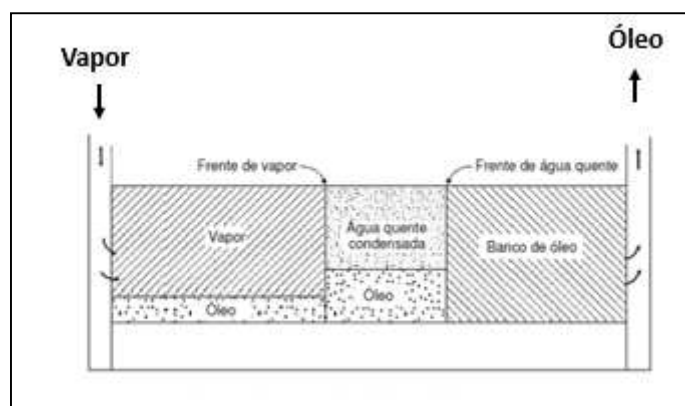


FIGURA 18: Injeção de vapor d'água. (HERBECK, 1976).

- Combustão *in situ*

Esta é uma técnica de recuperação de petróleo na qual o calor é produzido dentro do reservatório, por isso, a denominação *in situ*. Nesse processo uma pequena quantidade

de óleo do reservatório é queimada e a combustão é mantida com a injeção de ar. Os produtos da reação são dióxido de carbono e água, o calor é produzido pois a reação é exotérmica.

A alta temperatura obtida na queima faz com que as frações leves do óleo que estão localizadas imediatamente à frente da frente de combustão se vaporize, deixando um resíduo de coque pesado ou carbono que será utilizado como combustível para ser queimado. Os componentes leves e o vapor gerado são empurrados adiante até sua condensação após entrarem em contato com as porções mais frias do reservatório.

A combustão pode ser classificada em duas classes:

Combustão direta: ocorre quando a combustão avança no mesmo sentido do movimento de injeção do ar, ou seja, do poço injetor para o poço produtor (FIGURAS 19 e 20).

Combustão reversa: ocorre quando a combustão avança no sentido contrário à injeção do ar. Esse processo é utilizado em reservatórios com óleo muito viscoso. A injeção de ar e a combustão inicial são realizados no poço produtor. Após a ignição inicial o poço volta a ser produtor e outro poço injetor no início da formação se torna, também, injetor de ar nesse momento.

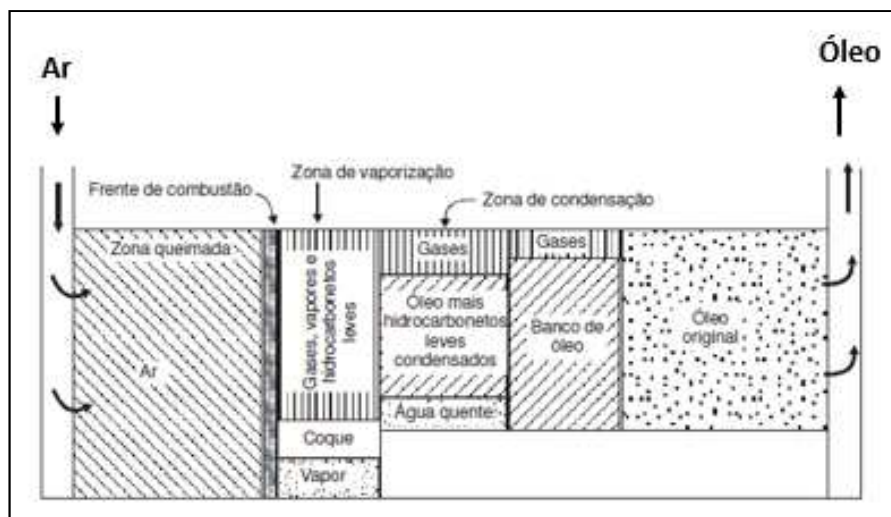


FIGURA 19: Processo de combustão in situ direta (HERBECK, 1976).

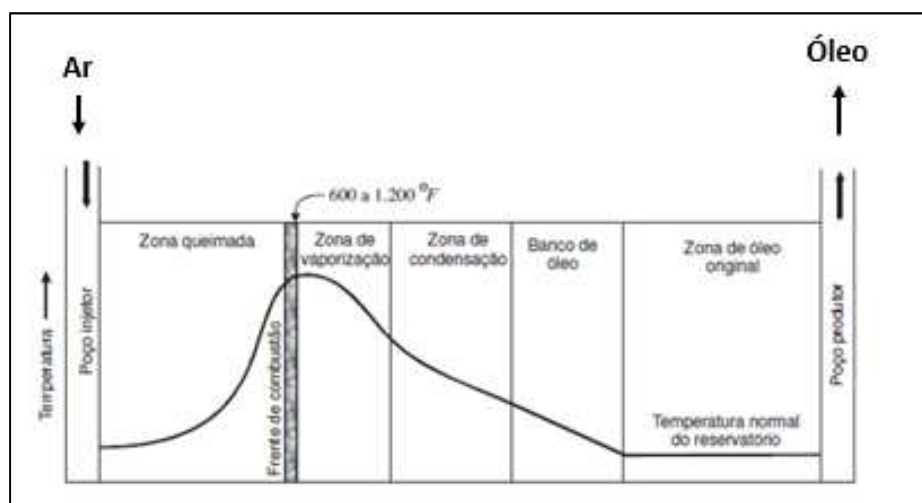


FIGURA 20: Perfil de temperatura durante combustão in situ direta (HERBECK, 1976).

c) MÉTODOS MISCÍVEIS

A recuperação de óleo pelos métodos miscíveis é definida como um processo caracterizado pela ausência de interface (ocorrência de mistura) entre fluidos deslocante e deslocado. Desse modo reduzindo as forças capilares e interfaciais, obtendo-se assim uma mistura homogênea entre o fluido a ser injetado e o óleo do reservatório. Os fluidos

mais utilizados nos métodos miscíveis são hidrocarbonetos e gás carbônico (ROSA, 2006).

- Injeção de hidrocarbonetos

Qualquer hidrocarboneto líquido, como nafta, querosene ou gasolina, é miscível com o petróleo presente nos reservatórios. Na injeção de hidrocarbonetos utilizam-se gases liquefeitos de petróleo, GLP que é composto por basicamente por propano e butano.

O processo consiste na injeção de GLP, que irá se misturar ao óleo presente no reservatório. Posteriormente essa mistura formada é deslocada por um gás seco. No entanto, devido à grande mobilidade do gás seco, costuma-se injetar alternadamente bancos de gás e água, de modo a melhorar a eficiência de varrido. A esse processo de injeção de bancos de alternados de água e gás, dá-se o nome de “*Water-Alternating-Gas*” (WAG) (ROSA, 2006) (FIGURA 21).

Essa técnica possui como vantagem principal, o deslocamento de todo o óleo residual presente no reservatório com o qual a mistura miscível entra em contato, a pressão requerida normalmente é mais baixa do que a necessária para outros métodos miscíveis. Entretanto, como desvantagens principais encontram-se baixas eficiências de varrido apresentadas pela técnica, altos preços do GLP e dificuldade de dimensionamento do banco de GLP a ser usado no reservatório (ROSA, 2006).

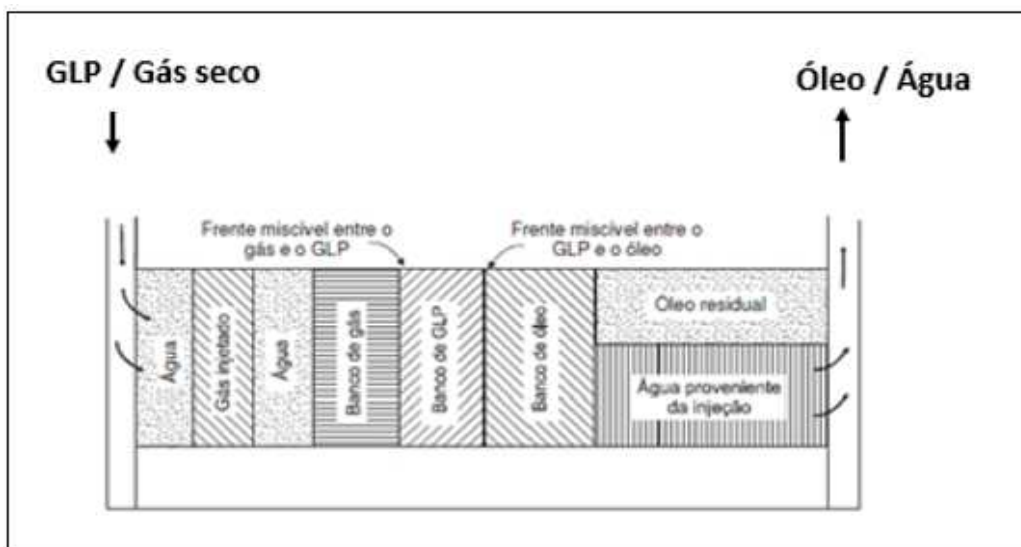


FIGURA 21: Representação esquemática da injeção de um banco de GLP (HERBECK, 1976).

- Injeção de gás carbônico

O gás carbônico (CO_2) é uma substância que possui temperatura crítica de 31°C e como a maioria dos reservatórios possui temperatura superior a esta, o gás carbônico quando utilizado para métodos de deslocamento miscível encontra-se no estado gasoso. O CO_2 tem forte atração pelo óleo, dissolvendo-se muito bem no mesmo, causando vaporização e inchamento, o que provoca o deslocamento do mesmo no reservatório. No entanto, em um primeiro contato, o gás carbônico não é miscível com o óleo. Porém, sob condições de temperatura, pressão e composição do petróleo favoráveis gera-se uma frente miscível no reservatório (ROSA, 2006).

A miscibilidade entre o gás carbônico e o óleo ocorre devido à transferência de componentes do óleo (faixa de carbono de $\text{C}_2\text{-C}_6$) para o gás carbônico. Entretanto, o gás carbônico, possui alta capacidade de solubilização de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas maiores, podendo chegar a C_{30} , o que significa que o CO_2 pode ser miscível com óleos pobres em $\text{C}_2\text{-C}_6$, dessa forma, essa característica torna o método aplicável em uma vasta opção de reservatórios, ou seja, em campos cuja fração mais leve do óleo tenha sido perdida nos métodos de recuperação primária (FIGURA 22).

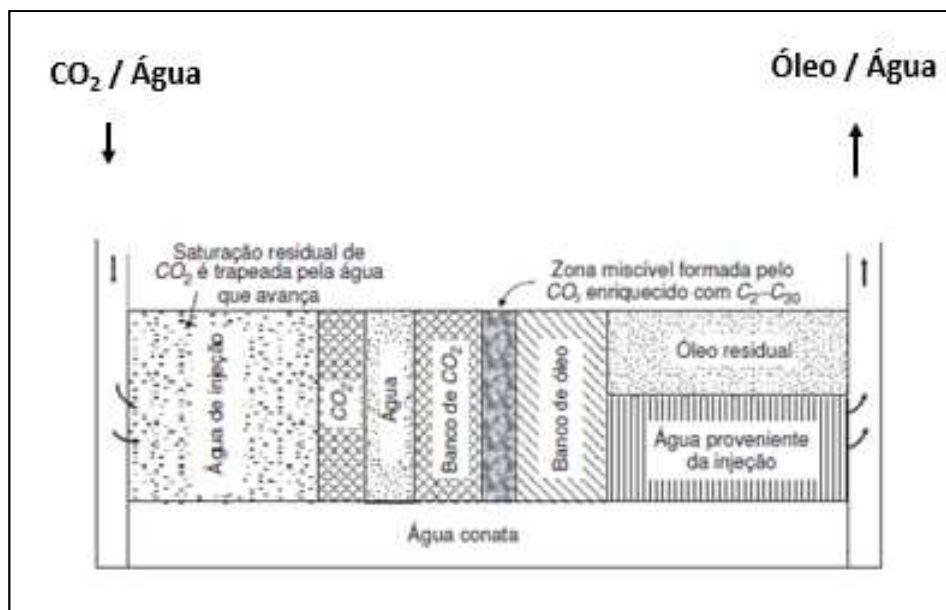


FIGURA 22: Esquema de injeção de CO₂ (HERBECK, 1976)

As vantagens da injeção de CO₂ são a promoção de um deslocamento miscível eficiente à baixa pressão utilizada para a maioria dos reservatórios, a eficiência de deslocamento é alta, sendo que a saturação de óleo pode ser reduzida a 5% do volume poroso na região contatada. Além disso a densidade do óleo e do CO₂ são parecidas o que diminui a segregação gravitacional e o CO₂ chega a ser duas a quatro vezes mais viscoso que o GLP, o que melhora a eficiência de varrido se comparado com os métodos miscíveis com hidrocarbonetos.

Em contrapartida a principal desvantagem é: o gás carbônico não está disponível facilmente, embora a eficiência de varrido seja melhor do que em outros métodos miscíveis com hidrocarbonetos. Mesmo assim, observa-se que em condições típicas de reservatórios, o varrido pode ser ruim devido à viscosidade dos fluidos ser baixa, fazendo-se necessária uma injeção alternada de água e CO₂ a fim de se obter razões de mobilidades razoáveis. Outra desvantagem é a possibilidade de o CO₂ reagir com água dando origem ao ácido carbônico que é corrosivo.

d) MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS

A recuperação de petróleo utilizando-se micro-organismos não é um assunto novo. Os micro-organismos podem ser utilizados visando a produção de gases *in situ* nos reservatórios para que ocorra a repressurização do mesmo. Podem ser utilizados para a produção de ácidos, solventes e surfactantes que são resultados da fermentação anaeróbica de carboidratos dentro dos reservatórios (JACK, 1985).

A recuperação de petróleo por meio da técnica microbiológica é chamada de MEOR (*Microbial Enhanced Oil Recovery*), que se baseia na injeção de bactérias junto à água de injeção no reservatório. Desse modo, os produtos que aumentarão a recuperação de petróleo são produzidos dentro do reservatório. O aumento da produção pode ser realizado por efeitos biológicos ou bioquímicos.

Os efeitos biológicos consistem em fornecer o contato entre as bactérias e o meio aquoso do reservatório, que possui grande quantidade de nutrientes. Realiza-se assim reações metabólicas que causam a quebra de cadeiras, mais longas do hidrocarboneto, produzindo-se um óleo mais leve. É considerado um craqueamento biológico (BORGES, 2009).

Já os efeitos bioquímicos são obtidos pela produção de produtos químicos (ácidos, gases, solventes etc.) através da atividade dos microrganismos dentro do reservatório. Os produtos podem ser (MOKHATAB, 2006):

- Gases como H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 → Reduzem a viscosidade do óleo e provocam inchamento do óleo pela diminuição do Sor.
- Ácidos → Consomem a rocha do reservatório gerando maior porosidade e permeabilidade, podem produzir gás carbônico por meio da reação de ácidos e rochas carbonáticas.

- Solventes (álcoois e cetonas) → Reduzem a viscosidade do óleo, dissolvem moléculas grandes de hidrocarbonetos que fecham os poros e participam na redução e estabilização da tensão interfacial.
- Biossurfactantes → Reduzem tensão interfacial e alteram a molhabilidade.
- Biopolímeros → Aumentam a viscosidade da água melhorando a eficiência de varrido.

Os microrganismos mais comumente utilizados nos campos de petróleo são *Bacillus* e *Clostridium*, pois possuem um bom potencial de sobrevivência nos reservatórios (BORGES, 2009).

Entre as vantagens desse método, observa-se a boa atratividade econômica, pois para a aplicação desse processo necessita-se de mínimas alterações na planta de produção. Esta técnica pode ser aplicada em uma larga escala de óleos e a atividade microbiológica pode ser facilmente interrompida ao cessar a injeção de nutrientes. Como desvantagens, observa-se que, em reservatórios com elevada temperatura (maior do que 72 °C) e salinidades altas, as bactérias apresentam dificuldades no seu perfil, como, taxa de reação. Desse modo, altas concentrações são requeridas do produto.

5 METODOLOGIA

5.1 TÉCNICAS DE EOR PARA DIMINUIÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁGUA

Neste trabalho foram usados polímeros do tipo RPM, cujo objetivo principal é o aumento seletivo da produção de petróleo em relação à produção de água, diminuindo-se assim a produção da mesma devido ao dano causado ao deslocamento de água (aumento de FRR_w) e um dano praticamente nulo imposto ao deslocamento de óleo (FRR_o constante). Portanto a técnica de injeção de polímeros RPM é uma técnica que se adequa perfeitamente ao cenário de alta produção de água em poços. Como é uma técnica relativamente nova no Brasil e pouco utilizada no país por empresas petrolíferas, essa técnica foi escolhida para o presente estudo.

Como o cenário brasileiro de exploração e produção de petróleo está cada vez mais voltado a ambientes *offshore* devido às grandes reservas de petróleo presentes no mar, o presente estudo utilizou parâmetros que representam este cenário, como, por exemplo: composição de água do mar, composição do petróleo, temperatura de reservatório, pressão e utilidades presentes no meio *offshore*.

Portanto o presente estudo demonstrou-se inovador devido à aplicação de uma técnica de IOR em ambiente *offshore*, o que no Brasil e no mundo não é muito realizado, e também por conta da utilização da técnica de RPM, pois ela não é muito aplicada no Brasil.

5.2 LEVANTAMENTO DE FORNECEDORES E CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS RPM

Foram realizados contatos diretos com fornecedores de polímeros para a indústria de petróleo com o intuito de realizar uma pesquisa e levantamento de produtos disponíveis comercialmente que possuíssem características de polímero redutor de permeabilidade relativa. Observou-se que no cenário brasileiro não há muitos produtos para aplicação de RPM, assim foram escolhidos produtos que eram aplicados exclusivamente como viscosificantes para se realizar o estudo. Uma característica necessária para o polímero

ser enquadrado como RPM. Após a escolha dos produtos foi realizado o levantamento das características peculiares de cada produto, como por exemplo: massa ativa dos produtos e características físicas dos polímeros (sólido ou líquido em emulsão).

5.3 METODOLOGIA PARA PREPARO E DILUIÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Foi realizada uma avaliação na literatura disponíveis sobre as técnicas de preparo e diluição das soluções poliméricas e encontrou-se algumas maneiras diferentes. Como o procedimento não é pré-fixado, realizou-se contato com um fornecedor de polímeros a fim de obter informações sobre o preparo e diluição de soluções que os mesmos utilizam. Eles informaram que o método padrão de preparo e diluição de polímeros é um protocolo seguido por grandes empresas internacionais e fornecedores de polímeros, o API RP (*recommended practice*) 63 (1990). Portanto nesta dissertação foi utilizado este procedimento (API RP 63) para uniformização do preparo e diluição de soluções poliméricas, assim tornando os resultados homogêneos e evitando-se uma variável a mais na análise dos resultados.

O padrão fornecido pelo fabricante de polímeros possui as práticas recomendadas para a avaliação de polímeros utilizados em operações de recuperação avançada de petróleo. Esta norma indica o método e procedimentos recomendados para preparação de soluções poliméricas em laboratório a partir de polímeros concentrados. Neste trabalho utilizou-se emulsões concentradas de polímeros e, também, polímeros concentrados em pó.

A seguir encontra-se o procedimento para preparação de soluções poliméricas em laboratório.

- **Soluções poliméricas a partir de polímeros em emulsão e dispersão de poliacrilamida**

Segundo a API RP 63, os polímeros em emulsão e dispersão são produtos de poliacrilamida líquida e abrange produtos comercializados como soluções aquosas que

são fornecidos como emulsões e dispersões num hidrocarboneto de estágio contínuo. Em geral os produtos em emulsão estão disponíveis nas concentrações de 25% a 50% de massa ativa de polímero em percentual mássico. A norma recomenda que seja preparada uma solução mãe inicialmente na concentração de 5.000 ppm de polímero ativo, e depois seja realizada a diluição para a concentração desejada a fim de ser utilizadas nos testes. As etapas de preparo da solução mãe a partir de polímeros líquidos está mostrada a seguir:

1^a Calcular o peso de amostra polimérica concentrada necessária para obter-se a concentração de 5.000 ppm em massa ativa do polímero em água.

2^a Pesá-la em uma balança com o uso uma seringa sem agulha, foi utilizado a balança marca Mettler modelo AE240 com precisão de +/- 0,0001 g.

3^a Calcular a massa de água total a ser utilizada no preparo da solução mãe e reservar.

4^a Posicionar o bécher com toda a água pesada em um agitador mecânico de haste, marca IKA modelo Eurostar, e ajustar a velocidade de rotação do agitador para que o vórtice criado na água seja de 75% da altura da água (FIGURA 23).



FIGURA 23: Agitador IKA modelo Eurostar (www.ika.com).

5^a Adicionar todo o polímero contido na seringa de uma única vez no ressalto ou ombro do vórtice.

6^a Deixar por 5 min nesta rotação.

7ª Após este tempo, diminuir a rotação para 150 rpm a 250 rpm e deixar a solução agitando nesta rotação por 2 h.

A solução mãe após os procedimentos citados estará pronta para ser utilizada e ser realizada a diluição necessária.

- **Soluções poliméricas a partir de polímeros de poliacrilamida parcialmente hidrolisada em pó**

Soluções poliméricas obtidas a partir de polímeros em pó, segundo a norma API RP 63, devem ser preparadas a partir de uma solução mãe de 5.000 ppm, e após seu preparo, diluídas para as concentrações necessárias para os ensaios a serem realizados. A agitação vigorosa no início é necessária para a inicial dispersão do pó seco e assim evitando-se aglomerados de polímero em pó. As etapas do procedimento de preparo da solução mãe encontra-se abaixo:

1º Calcular o peso de amostra polimérica concentrada necessária para obter-se a concentração de 5.000 ppm em massa ativa do polímero em água.

2º Pesá-la em um bécher limpo e seco e reservar, utilizou-se uma balança marca Mettler modelo AE240 com precisão de +/- 0,0001 g.

3º Calcular a massa de água total a ser utilizada no preparo da solução mãe e também reservar.

4º Em um agitador mecânico de haste, marca IKA modelo Eurostar, posicionar o bécher com toda a água pesada acima e ajustar a velocidade de rotação do agitador para que o vórtice criado na água seja de 75% da altura da água (FIGURA 23).

5º Dispensar a massa total de polímero sob velocidade uniforme e lenta no resalto ou ombro do vórtice, de modo que esta operação não dure mais do que 30 s.

6º Assim que o polímero for completamente adicionado, ajustar a rotação para 60rpm a 80 rpm e deixar agitando por 24 h.

Após este tempo a solução mãe estará disponível para ser diluída.

Observa-se que o procedimento acima, para os polímeros em pó e em emulsão, atualmente é utilizado na PETROBRAS. O presente trabalho introduziu esta técnica na empresa, acarretando assim uma grande contribuição dessa dissertação para o procedimento da solubilização de polímeros hidrofílicos, sem causar danos mecânicos as cadeias poliméricas, para serem usados nas indústrias petrolíferas brasileiras.

5.4 ESTUDOS LABORATORIAIS PARA VARREDURA DE SOLUÇÕES E TIPOS DE ÁGUA

A operação de injeção de polímero RPM será realizada em ambiente *offshore*, neste ambiente, a água encontrada de forma abundante, disponível e barata é a água do mar. Por isso, o início, do estudo de compatibilidade e estabilidade das soluções de polímero foi realizado em água do mar com composição fixada de acordo com o campo a ser estudado. No estudo, também foi considerado uma composição de água do mar com concentração de sulfato minimizada ao qual dá-se o nome de água dessulfatada, que está disponível no ambiente *offshore*, mas em menor quantidade do que a água do mar. As soluções foram acompanhadas, visualmente, durante um tempo e a estabilidade das soluções de polímeros foi verificada através das medidas de viscosidade em um reômetro.

5.5 FLUIDOS E ROCHAS

5.5.1 POLÍMEROS ESCOLHIDOS

Foram utilizados polímeros comerciais de dois fornecedores X e Y. Para a técnica de RPM precisa-se de um polímero catiônico (poliaminas alifáticas quaternárias, usualmente diametilamina), um polímero aniônico (poliacrilamida) e um reticulador como o poli (cloreto de alumínio) cuja fórmula é $(Al_2(OH)_n Cl_{(6-n)})_m$, onde $1 < n < 5$ e $m > 10$, a fim de estruturar-se as camadas do conjunto que é chamado de RPM.

Foram utilizados os polímeros catiônico e aniônico de um mesmo fornecedor e o reticulador de um segundo fornecedor.

Foi dada preferência a polímeros em emulsão pois possuem tempo de abertura ou de dissolução completa menor em relação aos polímeros em pó que necessitam de 24 h., porém no trabalho foi avaliado um polímero na forma de pó. Uma vez que a aplicação a ser estudada é em ambiente *offshore*, os custos com o aluguel de um barco para o preparo e aplicação do produto encarecem muito o processo, podendo torná-lo inviável.

Foram estudados dois conjuntos de polímeros:

Conjunto 1: Polímero catiônico (polímero A) e polímero aniônico (polímero B) de alta massa molar (ambos em emulsão) + reticulador - poli(cloreto de alumínio) em solução.

Conjunto 2: Polímero catiônico (polímero C) em emulsão e polímero aniônico (polímero D) em pó ambos de baixa massa molar + reticulador - poli(cloreto de alumínio) em solução.

A TABELA 1 possui informações dos polímeros utilizados no estudo e foram disponibilizadas pelos fornecedores.

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS

	Polímero A (catiônico)	Polímero B (aniônico)	Polímero C (catiônico)	Polímero D (aniônico)	Poli (cloreto de alumínio)
Massa molar (Da)	6-10 x 10 ⁶	15-27 x 10 ⁶	0,01 - 1 x 10 ⁶	7,5-11 10 ⁶	-
Massa ativa (%)	30	30	40	87	17
Estado Físico	Emulsão	Emulsão	Líquido	Sólido	Líquido

*Essas características foram disponibilizadas pelos fornecedores do polímero.

As soluções de polímero foram preparadas em duas etapas: primeiro a solução mãe e posteriormente a diluição para a concentração de estudo. A solução mãe, de acordo com a norma API RP 63, deve ser preparada na concentração de 5.000 ppm de polímero em massa ativa e após esta etapa, diluir o polímero para a concentração de trabalho de 1.000 ppm em água de interesse. A concentração de 1.000 ppm foi utilizada pois como o

polímero é um produto caro e normalmente se utiliza a concentração de 1.000 ppm a 2.500 ppm, escolheu-se a concentração menor para o estudo devido ao custo.

5.5.2 CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS

Foram utilizadas duas águas para o estudo. Primeiramente, a solubilização e diluição dos polímeros foram realizadas em água do mar devido à facilidade e abundância deste recurso natural em um ambiente *offshore*. Após este momento, foi utilizada água dessulfatada, que é uma água com a mesma composição da água do mar presente no campo, mas com concentrações de sulfato diminuídas devido à passagem desta água do mar por uma dessulfatadora que está presente em plataformas *offshore*.

Foi escolhido um campo da Bacia de Campos para ser estudado. O campo escolhido foi contatado e enviou amostras de diferentes tipos de água do campo em questão e suas composições esperadas. Foi realizada a caracterização dessas amostras, no CENPES por outra gerência, por meio de ensaios de cromatografia de íons (análise de brometo, sulfato), eletroanálise (análise de cloreto) e análise espectrometria de massas com plasma (análise de principais metais). Posteriormente, de posse das composições detalhadas dos diferentes tipos de água (água do mar, dessulfatada e formação), foi possível sintetizar essas águas em laboratório utilizando-se sais inorgânicos marca Vetec e Merck e água Milli-Q produzida através da utilização do equipamento Milli-Q / Elix ambos marca Millipore.

Produtos químicos usados no preparo dos diferentes tipos de água:

Brometo de potássio	procedência Merk grau de pureza PA; usado como recebido.
Cloreto de cálcio dihidratado	procedência Merk, grau de pureza PA; usado como recebido.
Cloreto de magnésio hexahidratado	procedência Merk grau de pureza PA; usado como recebido.

Cloreto de potássio	procedência Merk grau de pureza PA; usado como recebido
Cloreto de sódio	procedência Merk grau de pureza PA; usado como recebido
Óleo mineral EMCA	procedência EMCA (Empresa Carioca de Produtos Químicos S/A) grau de pureza PA; usado como recebido (composição: mistura de hidrocarbonetos parafínicos, cicloparafínicos e aromáticos, saturados e insaturados, provenientes da destilação do petróleo.
Sulfato de sódio	procedência Merk grau de pureza PA; usado como recebido

As composições químicas detalhadas dos tipos de água utilizadas nos ensaios estão a seguir (TABELAS 2 a 4).

TABELA 2: COMPOSIÇÃO DE ÁGUA DE FORMAÇÃO DO CAMPO ESCOLHIDO (PETROBRAS)

Água de formação			
Volume a preparar: 2000 mL		Composição da água	
	Massa (g)		mg/L
NaCl	338,85	Sódio	66690
KCl	8,45	Potássio	2440
MgCl ₂ .6H ₂ O	4,62	Magnésio	276
CaCl ₂ .2H ₂ O	24,72	Cálcio	3370
KBr	1,37	Cloreto	111553
Na ₂ SO ₄	0,27	Brometo	460
		Sulfato	90
Apenas NaCl equivalente	367,78	Cloreto	183891

TABELA 3: COMPOSIÇÃO DE ÁGUA DO MAR DO CAMPO ESCOLHIDO
(PETROBRAS)

Água do mar			
Volume a preparar: 2000 mL		Composição da água	
	Massa (g)		mg/L
NaCl	54,11	Sódio	12000
KCl	0,86	Potássio	226
MgCl ₂ .6H ₂ O	23,25	Magnésio	1390
CaCl ₂ .2H ₂ O	3,7	Cálcio	504
KBr	0,19	Cloreto	21565
Na ₂ SO ₄	8,38	Sulfato	2834
Apenas NaCl equivalente	64,69	Cloreto	35549

TABELA 4: COMPOSIÇÃO DE ÁGUA DESSULFATADA DO CAMPO ESCOLHIDO
(PETROBRAS)

Água dessulfatada			
Volume a preparar: 2000 mL		Composição da água	
	Massa (g)		mg/L
NaCl	55,67	Sódio	11000
KCl	1,39	Potássio	395
MgCl ₂ .6H ₂ O	11,21	Magnésio	670
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,87	Cálcio	255
KBr	0,19	Cloreto	19621
Na ₂ SO ₄	0,31	Brometo	64
		Sulfato	106
Apenas NaCl equivalente	64,69	Cloreto	32344

Nos ensaios, a água de formação foi utilizada para saturar a rocha utilizada no ensaio de deslocamento, com o objetivo de transformar esse plugue em um representante de uma rocha reservatório em seu ambiente subterrâneo. A água do mar foi utilizada para ensaios de compatibilidade de polímeros em bancada e a água dessulfatada para ensaios de compatibilidade de polímeros em bancada visando os aspectos visual e reológico e ensaios de deslocamento linear para cálculo de FRRo e FRRw.

O óleo utilizado nos testes de deslocamento foi óleo mineral EMCA (mistura de óleo mineral naftênico e parafínico), cujo fornecedor é a marca Nujol, pois é um óleo mineral muito utilizado pela Petrobras em ensaios laboratoriais e por se aproximar do petróleo em suas características. Ele foi utilizado para levar a rocha ao Swi (saturação de água inicial) e cálculos de FRRO.

5.5.3 CARACTERÍSTICAS DA ROCHA

As rochas usadas nos testes de deslocamento linear em meio poroso foram arenitos de afloramento rochosos tipo Berea cujas características sedimentares se aproximavam das características do reservatório do campo escolhido.

As características petrofísicas da rocha escolhida para os ensaios, foram medidas em laboratórios de petrofísica básica da PETROBRAS com o auxílio de um porosímetro marca Core Lab modelo ultra per 600 e permeâmetro marca Core Lab e modelo ultra por 300 (TABELA 5).

TABELA 5: RESULTADOS DE ENSAIOS DE PETROFÍSICA BÁSICA DA ROCHA

Características da rocha	Valor
Volume Poroso	95,90 mL
Permeabilidade ao gás	Kg = 3886,05 mD
Diâmetro	3,79 cm
Comprimento	30,40 cm

O volume poroso é obtido através de um aparelho chamado porosímetro que confina a rocha radialmente com uma pressão idêntica à pressão presente no reservatório chamada de pressão de confinamento e injeta-se gás nitrogênio axialmente, o volume ocupado pelo gás é o volume poroso.

A permeabilidade nos testes de deslocamento linear foi calculada pela Eq 2, anteriormente citada.

5.6 TESTE VISUAL DE ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Para a escolha de um polímero e ser aplicado em uma técnica de recuperação avançada de petróleo, é necessária a verificação da compatibilidade deste polímero com as águas disponíveis na plataforma ou em campo terrestre escolhido, que serão utilizadas para o seu preparo e diluição. É necessário que a solução preparada de polímeros seja homogênea, não apresente precipitado e se mantenha estável, apresentando uma única fase por um tempo de no mínimo 1 mês, conforme normas internas da PETROBRAS.

Foram realizados testes de estabilidade visual com soluções preparadas dos polímeros em estudo em duas concentrações: 5.000 ppm e 1.000 ppm que são as concentrações da solução mãe e solução diluída, respectivamente. Com o objetivo de verificar-se a compatibilidade desses polímeros e dos tipos de água em questão, as soluções preparadas foram acompanhadas visualmente por um mês.

Soluções de 1.000 ppm foram preparadas após verificação da estabilidade das soluções mãe.

Para o preparo da solução mãe dos polímeros A, B, C e D, seguiu-se o protocolo descrito na norma API RP 63. Levou-se em consideração o teor das massas ativas de cada polímero para que a concentração final indicada de cada solução demonstrasse a concentração de real do polímero. Já no caso do poli (cloreto de alumínio) que é utilizado como reticulador, ele é diluído diretamente na concentração a ser utilizada (200 ppm), sem preparo de solução mãe e diretamente na água final de trabalho.

Foram utilizadas duas águas no preparo. O primeiro tipo de água escolhido foi água do mar (TABELA 3) devido ao cenário alvo para estudo deste trabalho ser um campo *offshore*. No ambiente *offshore*, a água do mar está mais disponível e possui um custo de captação e tratamento mais baixo do que outras águas presentes na plataforma, portanto a priorização de utilização dessa água, em um primeiro momento é indiscutível.

5.7 TESTE REOLÓGICO

Foram realizados ensaios reológicos nas soluções de polímero C e D diluídas na concentração de 1.000 ppm e reticulador na concentração de 200 ppm, a fim de se verificar a estabilidade da viscosidade através do tempo. Este ensaio foi escolhido como forma de verificação da qualidade do polímero. Dessa forma o ensaio reológico foi escolhido como parâmetro de avaliação da estabilidade das soluções.

Apesar de o princípio escolhido para o presente estudo ser o RPM, cujo objetivo é a redução da permeabilidade relativa à água e manter a permeabilidade ao óleo constante, os polímeros A, B, C, D e o reticulador apresentaram um aumento de viscosidade considerável em relação à viscosidade da água utilizada (o equipamento utilizado foi o reômetro HAAKE modelo MARS 60). Esse aumento de viscosidade não influencia na efetividade da técnica de RPM, mas esses parâmetros serão utilizados com o intuito de se obter a estabilidade reológica da solução. Portanto o efeito da viscosidade não afetará os resultados da técnica de RPM, uma vez que os polímeros viscosificantes alteram a efetividade do varrido do reservatório e não a permeabilidade relativa dos fluidos.

Desse modo, acompanhou-se a estabilidade reológica pela medida da viscosidade para certificar que os produtos iriam continuar dissolvidos na água utilizada. Observa-se, historicamente, que, quando ocorre a precipitação do polímero é à incompatibilidade da solução formada ou outros fatores externos, desse modo a viscosidade diminui. Portanto, este foi um parâmetro de caracterização escolhido, além do acompanhamento visual.

Os testes de estabilidade reológica foram realizados nos polímeros C, D e reticulador, pois foram os produtos aprovados nos testes de estabilidade visual.

- Teste de estabilidade reológica: sensor utilizado DG 43 (*Double Gap*), pois era o mais indicado para a faixa de viscosidade esperada, taxa de cisalhamento de $7,43 \text{ s}^{-1}$ que é a taxa de cisalhamento correspondente aquela sofrida pelo fluido dentro dos reservatórios tomada como padrão na PETROBRAS, temperatura ambiente de 23°C , aquisição de 100 pontos

e tempo de aquisição por ponto de 10 s (cada valor de viscosidade foi obtido por meio da média aritmética dos 100 pontos).

- O tempo de acompanhamento foi de um mês.

5.8 TESTE DE DESLOCAMENTO LINEAR EM MEIO POROSO

A fim de confirmar e garantir a eficiência de aplicação dos polímeros e da técnica de RPM, foram realizados testes de bancada com fluxo em meio poroso com o objetivo de se garantir a eficiência da técnica de RPM na aplicação em campos existentes. Este ensaio utiliza amostras de rocha reservatórios cujo objetivo é representar significativamente o campo e o ambiente em estudo. Geralmente são utilizadas rochas extraídas do reservatório em estudo pela equipe de exploração ou em casos nos quais a exploração não seja possível ou não exista a disponibilidade dos mesmos, encontra-se no mercado rochas de afloramento comerciais existentes e disponíveis para a venda, sendo escolhidas as condições de porosidade e características da rocha comercial mais próximas das características apresentadas pela rocha do campo em estudo (CHUNG, 2012).

Foram escolhidas amostras comerciais de rocha e realizou-se um teste de deslocamento linear em meio poroso de acordo com normas internas, PETROBRAS e artigos que ilustram o procedimento de injeção de polímeros multicamadas (RPM) em testes de deslocamento linear em meio poroso.

O objetivo do teste foi avaliar a injeção dos polímeros e calcular o FRR_w e FRR_o . O valor de FRR é muito importante para se saber a eficiência do método de recuperação RPM. Desse modo é necessário realizar o cálculo de FRR_w e FRR_o , é esperado que o valor de FRR_w seja alto e o valor de FRR_o baixo, ou seja, causando bloqueio exclusivo ao escoamento de água (item 4.2.2), formando-se um bloqueio seletivo em relação à água sem alterar a zona de óleo. O cálculo de FRR é calculado pela razão de permeabilidades (Eq. 6 e 7).

Já para o cálculo das permeabilidades é necessário medir a pressão na entrada do *holder* (P1) e na saída do local onde a amostra está confinada (P2), medidas com as quais

são calculadas as permeabilidades (Eq. 1), onde a única variável desconhecida é o K . Calcula-se as permeabilidades à água e ao óleo antes da injeção das camadas de produto polimérico (K_w antes e K_o antes) e também consegue-se calcular a permeabilidade depois da injeção dos polímeros (K_w depois e K_o depois), portanto, obtendo-se todas as variáveis para o cálculo de FRR.

Especificações dos Equipamentos usados no teste de deslocamento linear

Além dos equipamentos e aparelhagens usuais de laboratório de pesquisa, foram também usados os seguintes equipamentos:

Bombas hidráulicas para movimentação de fluidos a baixa pressão	Marca Jasco, modelo PU2086 para soluções salinas e para óleo mineral
Célula de pressão	Marca Vinci, modelo 92022.
<i>Holder</i>	Marca Chandler Engineering, modelo HCH-1.5.
Linhas de aço inox diâmetro externo 1/8"	Swagelok
Transdutores	Marca Yokogawa, modelo EJA-130A
Válvula de <i>back pressure</i>	Corelab

O teste de deslocamento linear foi realizado em bancada sob temperatura ambiente, utilizou-se uma rocha de afloramento Berea (FIGURA 24).

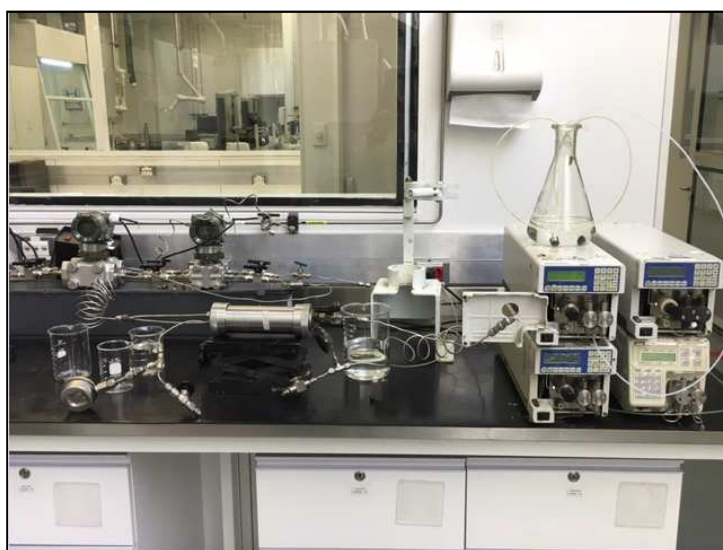


FIGURA 24: Teste de deslocamento linear de bancada utilizado neste estudo.

A rocha foi confinada dentro do *holder* de aço inox que é o compartimento de acondicionamento sob a pressão de 2.000 psi a fim de repetir-se as condições de pressão do reservatório estudado, dessa forma minimizando diferenças entre o teste de bancada e a realidade de campo.

5.8.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizadas três garrafas para armazenamento das soluções poliméricas (solução de 1.000 ppm polímero C, solução de 1.000 ppm polímero D e solução 200 ppm de poli(cloreto de alumínio), todos preparados em água dessulfatada), um *holder* para realização do teste linear em meio poroso. Dentro do *holder* a rocha foi confinada e a pressão de confinamento mantida através da utilização de válvulas de *back pressure*. As células de pressão (garrafas de estocagem) foram utilizadas para o estoque de óleo EMCA e a fim de bombear os fluidos no sistema, foram utilizadas bombas hidráulicas para soluções salinas e para óleo mineral. Ao fim do teste de deslocamento linear foram recolhidos os fluidos efluentes em recipientes graduados adequados (FIGURA 25).

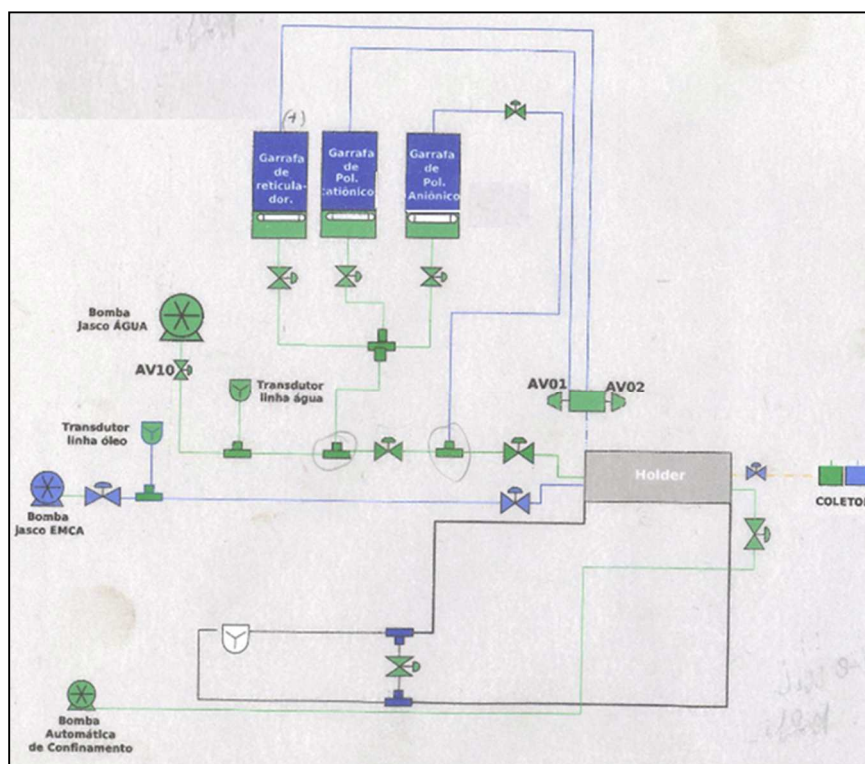


FIGURA 25: Esquema genérico do teste de deslocamento linear em meio poroso.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 PREPARO DE SOLUÇÃO MÃE DE POLÍMEROS A E B (ALTA MASSA MOLAR) E SOLUÇÃO DE RETICULADOR (200 PPM) EM ÁGUA DO MAR

As soluções mãe e diluídas dos polímeros A e B foram preparadas de acordo com a norma API RP 63, já a solução de poli (cloreto de alumínio) foi preparada como uma diluição normal peso por peso, levando-se em consideração, em todos os casos, a massa ativa do produto.

As soluções dos três produtos, após a dissolução e tempo de preparação necessários, apresentaram seguintes características:

1. Primeiro dia

- As soluções mãe dos polímeros A e B se mostraram homogêneas e isentas de precipitados. O reticulador apresentou precipitados esbranquiçados assim que entrou em contato com a água do mar. A FIGURA 26 mostra o tempo zero das soluções preparadas no primeiro dia.

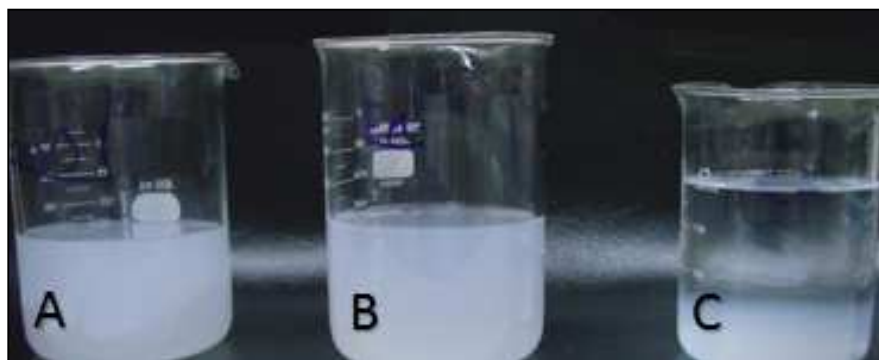


FIGURA 26: Solução mãe dos polímeros A, B (5.000 ppm) e C (200 ppm) em água do mar no primeiro dia.

2. Terceiro dia

No terceiro dia de acompanhamento visual das soluções de polímero A e B preparadas em água do mar, observou-se que ocorreu a precipitação de polímero no fundo do bécher (o reticulador apresentou precipitação desde o primeiro dia) (FIGURAS 27 a 29).

Conclui-se que os três produtos (polímeros A, B e o reticulador) não poderão ser preparados em água do mar para a aplicação em campo devido à precipitação dos três produtos. A precipitação do polímero ocorreu devido à alta salinidade da água (35.000 ppm), não permitindo a solubilização dos produtos.



FIGURA 27: Polímero A (5.000 ppm) em água do mar após três dias.



FIGURA 28: Polímero B (5.000 ppm) em água do mar após três dias.

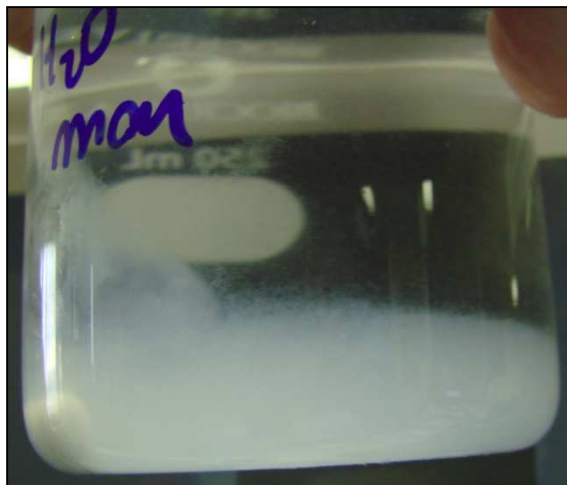


FIGURA 29: Poli (cloreto de alumínio) (200ppm) em água do mar no primeiro dia.

O fornecedor dos polímeros A e B confirmou que os produtos não são compatíveis com águas de alta salinidade, como a água do mar, pois os dois produtos são emulsões e durante o preparo delas ocorrem dois fenômenos físicos: a inversão da emulsão e dissolução. A inversão da solução ocorre quando a água entra em contato com a emulsão polimérica, o surfactante presente no polímero concentrado se dissolve e emulsifica o óleo da amostra de polímeros e a água. Já a dissolução ocorre quando a água dissolve essa emulsão formada. Segundo o fornecedor, águas muito salinas aumentam o tempo de ação e podem tornar a solubilização do polímero incompleta ou impossível, tanto em casos de polímeros em pó ou líquidos. No caso de emulsões, tem-se o agravante de íons de cálcio e magnésio que estão presentes na água do mar reduzirem a eficiência do surfactante utilizado para a inversão da emulsão.

Já o fornecedor do poli (cloreto de alumínio) atribuiu a precipitação do seu produto à presença de grandes concentrações de íon sulfato.

Assim é necessária a escolha e estudo de outro tipo de água para a aplicação desses produtos. Como a plataforma já possui dessulfadora, há disponibilidade de água dessulfatada que é relativamente barata se comparando com a água potável da plataforma, e, sendo assim, a água dessulfatada foi escolhida para o presente estudo.

O fornecedor dos produtos A e B apresentou o polímero C e D como opção para utilização em água dessulfatada. O polímero C é líquido e o D é sólido, assim evita-se o efeito negativo obtido com emulsões dos polímeros A e B.

O fornecedor do poli (cloreto de alumínio) garantiu que o seu reticulador não precipitaria em água dessulfatada.

Portanto, foram selecionados os produtos C, D e o poli (cloreto de alumínio) para se prosseguir com os estudos de compatibilidade, uma vez que eles apresentam características desejáveis com a técnica RPM.

6.2 PREPARO DE SOLUÇÃO MÃE DE POLÍMEROS C E D (BAIXA MASSA MOLAR) E SOLUÇÃO DE RETICULADOR (200 PPM) EM ÁGUA DESSULFATADA

As soluções mãe e diluídas de polímeros C e D foram preparadas de acordo com a norma API RP 63 e as de reticulador - poli (cloreto de alumínio) diretamente em água dessulfatada, conforme descrito no item 5.3. As soluções dos três produtos, após a dissolução inicial apresentaram características favoráveis. As três soluções apresentaram-se homogêneas e isentas de precipitados assim que misturados. As FIGURAS 30 a 32 mostram as fotos das soluções mãe dos polímeros C e D e o reticulador preparados no primeiro dia:

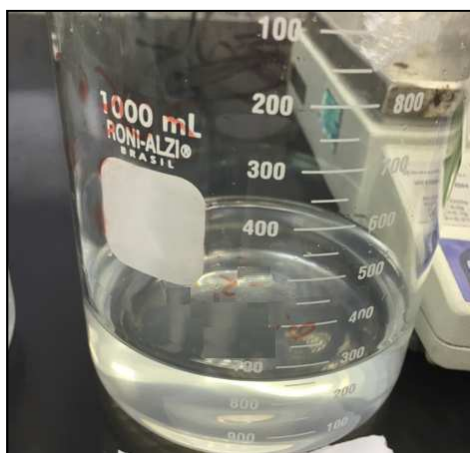


FIGURA 30: Solução mãe polímero C (5.000 ppm) em água dessulfatada no primeiro dia.

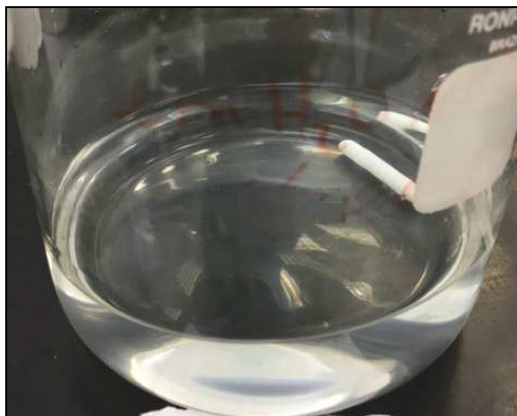


FIGURA 31: Solução mãe polímero D (5.000 ppm) em água dessulfatada no primeiro dia.



FIGURA 32: Solução de reticulador (200 ppm) em água dessulfatada no primeiro dia.

As soluções aquosas mantiveram-se estáveis por dois dias. Com a estabilidade das soluções observada, diluiu-se o polímero C e D para a concentração de teste (1.000 ppm) e continuou-se a realizar o acompanhamento visual das soluções mãe e diluídas.

Após um mês de acompanhamento visual diário das soluções mãe e diluídas, verificou-se que as amostras se mostraram estáveis, ou seja, não ocorreu a precipitação

dos polímeros C, D e reticulador na solução com água dessulfatada, e, sendo assim, optou-se pelo uso de água dessulfatada nos ensaios seguintes.

6.3 TIPOS DE POLÍMERO E ÁGUA ESCOLHIDOS

Nos itens 6.1 e 6.2, foi observado que a água do mar não poderá ser utilizada nos testes. Os polímeros de alta massa molar (A e B), o reticulador poli (cloreto de alumínio) precipitaram quando a solução preparada desses produtos foi realizada com água do mar. Desta forma foi necessário realizar o levantamento e estudo da compatibilidade desses polímeros e reticulador com outra água também disponível em ambiente *offshore* e que não tivesse um custo alto de produção e outros polímeros que fossem compatíveis com a mesma. A água dessulfatada foi escolhida e foram realizados testes de compatibilidade de soluções mãe e diluídas dos novos polímeros C, D e reticulador com essa água. Verificou-se que as soluções de polímero C, D e reticulador apresentaram uma ótima solubilização, não precipitação e boa estabilidade ao longo de todo o teste, sendo assim, a água dessulfatada foi escolhida para os testes e ensaios reológicos subsequentes.

6.4 TESTE DE ESTABILIDADE REOLÓGICA POLÍMERO C, D E RETICULADOR COM ÁGUA DESSULFATADA

Os testes foram realizados conforme descrição fornecida no item 5.7. As medições das viscosidades foram realizadas todos os dias durante uma semana (dia 1, 2, 3, 4 e 5) e após este tempo foram realizadas medições com o espaçamento de 3 em 3 dias (TABELAS 6 a 8).

TABELA 6: RESULTADOS DOS TESTE DE ESTABILIDADE REOLÓGICA POLÍMERO C

Dia	Viscosidade (cP)
1	1,15
2	1,08
3	1,11
4	1,07
5	1,05
8	1,15
11	1,16
15	1,02
18	1,11
22	1,09
25	1,12
30	1,10

Dados estatísticos: média 1,10 cP / desvio padrão 0,04 / desvio percentual +/- 3,82%.

TABELA 7: RESULTADOS DOS TESTE DE ESTABILIDADE REOLÓGICA POLÍMERO D

Dia	Viscosidade (cP)
1	5,02
2	5,08
3	4,93
4	5,04
5	5,07
8	5,11
11	5,12
15	5,03
18	5,09
22	5,01
25	5,02

Dados estatísticos: média 5,04 cP / desvio padrão 0,05 / desvio percentual +/- 1,08%.

TABELA 8: RESULTADOS DOS TESTE DE ESTABILIDADE DO RETICULADOR.

Dia	Viscosidade (cP)
1	1,03
2	1,02
3	1,08
4	0,99
5	0,95
8	0,98
11	1,05
15	1,08
18	1,04
22	1,07
25	1,02
30	1,05

Dados estatísticos: média 1,03 cP / desvio padrão 0,04 / desvio percentual +/- 3,95%.

Por meio dos resultados apresentados, conclui-se que o polímero C, D e o reticulador são estáveis quando preparados em água dessulfatada. Os testes apresentaram os valores estatísticos:

Os valores estatísticos apresentados mostram um desvio abaixo de 5% em todas as três tabelas, assim conclui-se que os resultados reológicos apresentaram pouca variação durante um mês, o que indica que essas amostras e a água dessulfatada são compatíveis. Portanto, foram aprovados no teste de estabilidade reológica, desse modo será realizado um teste de deslocamento linear em meio poroso utilizando-se essas amostras.

6.5 TESTE DE DESLOCAMENTO LINAR EM MEIO POROSO

Após o estudo e definição do polímero a ser utilizado realizado nos estudos anteriores, realizou-se um teste de deslocamento linear com fluxo em meio poroso para cálculo do FRRw e FRRO, a fim de validar a eficiência ou não do método de RPM em condições mais próximas do reservatório a ser estudado.

O teste é iniciado com a saturação do plugue com a água de formação do campo a ser utilizada por meio da submersão do plugue nessa água em um bécher e aplicação de vácuo por 24 h. Após esse tempo, pesa-se o plugue saturado com água e desse valor diminui-se a massa do plugue seco, essa diferença precisa ser igual ou apresentar um valor de 95% a 105% do valor volume poroso inicial que foi medido através de petrofísica básica. Caso o valor não esteja na faixa, recomenda-se saturar a amostra por mais tempo.

Após essa etapa a amostra é confinada no *holder* e segue-se os seguintes passos:

Passo 1: Medir o K_{rw} ref (primeira injeção de água para comparação com K_g , pois como se tem um único fluido na amostra, é necessário que o valor de K_w seja igual ao K_g), para isso, injetou-se na vazão de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ água dessulfatada até o valor de K_{w1} ser igual ao valor de K_g . Obteve-se a permeabilidade efetiva à água K_{w1} (mD) = 3942,30. Dividindo-se K_{w1} por K_g obtém-se o valor da permeabilidade relativa a água $\rightarrow K_{rw}$ ref = 101,45%.

Passo 2: Para se calcular a permeabilidade ao óleo injetou-se óleo EMCA na sequência e com a vazão de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ (vazão utilizada de acordo com normas PETROBRAS) até a produção de água sanar. Após essa injeção mediu-se a diferença de pressão e obteve-se a permeabilidade ao óleo K_o , obtendo-se K_o (mD) = 3735,22. Dividindo-se K_o por K_{w1} , obtém-se o valor da permeabilidade relativa ao óleo $\rightarrow K_{ro}$ = 94,75% no estado de saturação de água irreduzível (S_{wi}).

Passo 3: Injeta-se água dessulfatada, novamente, na vazão de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ (vazão utilizada de acordo com normas PETROBRAS) até a produção de óleo sanar. Mede-se a permeabilidade à água nessa injeção e obtém-se o valor de K_{w2} (mD) = 341,34, assim o valor de $K_{rw} = K_{w2}/K_{w1} = 8,66 \%$ no estado de saturação de óleo residual (S_{or}).

Passo 4: Iniciando-se o tratamento RPM, injetou-se aproximadamente 3 volumes porosos (294,00 mL) de polímero C (catiônico) devido à rocha ser um arenito preferencialmente com cargas negativas, logo para ocorrer o tratamento com RPM, começou-se a injeção com o polímero catiônico.

Passo 5: Injetou-se 20 mL de água dessulfatada como espaçador, cujo objetivo é eliminar o excesso de polímero C, aquele que não foi ligado à rocha. Esse volume foi escolhido para garantir que todo o sistema de linhas e plugue tenha sido varrido.

Passo 6: Após esta etapa injetou-se aproximadamente 2,5 volumes porosos, introduzindo-se desse modo 240 mL do polímero D (aniônico) com o objetivo de fixar-se ao polímero catiônico.

Passo 7: Injetou-se 20 mL de água dessulfatada como espaçador, cujo objetivo é eliminar o excesso de polímero C aquele que não foi ligado à rocha. Esse volume foi escolhido para garantir que todo o sistema de linhas e plugue tenha sido varrido.

Passo 8: Injetou-se 55 mL do reticulador- poli(cloreto de alumínio), relativo à aproximadamente 0,5 volumes porosos.

Passo 9: Injetou-se água dessulfatada para calcular FRR_w , injetou-se aproximadamente 238 mL, essa injeção parou quando a produção de óleo finalizou. Assim que a pressão se manteve constante, pode-se calcular a permeabilidade à água após o tratamento com os polímeros (K_{w3}). Obtendo-se um valor de $FRR_w = 9,47$ (K_{w2}/K_{w3}).

Passo 10: Injetou-se óleo EMCA para se calcular FRR_o , foi injetado aproximadamente 35,3 mL, injetou-se óleo até a produção de água cessar, chegando-se assim a uma pressão constante e medindo-se a permeabilidade ao óleo depois do tratamento (K_{o2}) para calcular-se o Frr_o . Obteve-se $FRR_o = 1,55$.

A memória de cálculo do teste em meio poroso está disponível no item 8 -Anexo.

6.5.1 CONCLUSÃO DO TESTE DE DESLOCAMENTO E DISCUSSÃO

Os valores obtidos por meio da realização do teste em meio poroso foram: FRR_w de 9,47 e FRR_o foi de 1,55. Esses valores estão dentro do esperado quando a técnica de RPM é eficaz conforme item 4.2.2.

Desse modo, demonstrou-se que os retículos formados pelo tratamento da rocha com os três produtos para RPM foram eficazes e apresentou ótimos resultados, bloqueando assim a passagem de água e não causando danos potenciais para a passagem de óleo, tendo sido mantida quase igual à produção de óleo inicial.

Com esses resultados foi possível validar a tecnologia de RPM para aplicação em campos maduros *offshore* de petróleo na PETROBRAS com características anteriormente citadas.

7 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Todo campo de petróleo apresenta, com o tempo, um decaimento da sua produção de óleo e aumento da produção de água, o que pode ocorrer devido à vários fatores, a esses campos dá-se o nome de campos maduros.

Como a maioria dos campos brasileiros está se tornando maduro, é extremamente necessário que a indústria de petróleo desenvolva técnicas para aumentar a produção de petróleo e diminuir a produção de água desses campos, tornando-os assim, novamente campos de produção viáveis economicamente. A água produzida normalmente é um problema, pois pode ser produzida contendo uma grande quantidade de ácido sulfídrico, o que apresenta alta corrosividade quando em contato com os equipamentos de produção e linhas, outro problema apresentado pela alta produção de água é a sua disputa com a produção de óleo, diminuindo assim a vazão da produção de petróleo, e um terceiro problema apresentado é a dificuldade em se descartar a água produzida, principalmente em alto mar, necessitando assim de pré-tratamento.

No presente trabalho, escolheu-se um método químico pois são métodos que impactam significativamente na produção de água, e dentro dos métodos químicos, foi escolhida a injeção de polímeros utilizando-se a técnica de RPM (*Relative Permeability Modifiers*), cuja principal característica é a de diminuir, seletivamente, dentro da rocha reservatório, a permeabilidade à água e mantendo intacta a zona de óleo.

A técnica de RPM utilizada nesse estudo se baseia na aplicação no poço produtor de três polímeros em sequência. Ou seja, primeiramente um catiônico, devido à rocha em estudo apresentar cargas negativas, depois um aniônico e após essas duas camadas o reticulador. O objetivo da técnica é que sejam criados retículos que sirvam de barreira para a produção de água sem afetar a produção de óleo.

Foi realizado o levantamento de fornecedores e produtos disponíveis comercialmente a serem aplicados na técnica de RPM e que fossem compatíveis com as características do campo em estudo. Inicialmente o fabricante X forneceu os produtos

polímero A e polímero B, e o fornecedor Y forneceu o reticulador - poli (cloreto de alumínio).

As soluções foram preparadas de acordo com o padrão API RP 63 de preparo de soluções.

Para o estudo apresentado, foram realizados testes visuais e reológicos a fim de verificar-se a compatibilidade dos polímeros fornecidos e as águas disponíveis, com o objetivo de se verificar a estabilidade das soluções preparadas dos polímeros e águas disponíveis no campo, assim evitando-se que as soluções percam suas propriedades antes ou até mesmo durante da sua aplicação no campo.

O ensaio visual foi realizado em soluções mãe (5.000 ppm) dos polímeros A, B, C e D e solução do reticulador (200 ppm). Soluções diluídas de polímeros C e D (1.000 ppm) foram preparadas após a aprovação das soluções mãe no teste visual. Como resultados observou-se que os polímeros A, B e o reticulador precipitaram quando preparados em água do mar em no máximo três dias. Como alternativa escolheu-se outra água disponível na plataforma para essa aplicação, dessa forma a água dessulfatada seria utilizada, o fornecedor X apresentou os polímeros C e D compatíveis com a nova água e o fornecedor Y garantiu que seu produto seria compatível com a nova água. Foi realizado o acompanhamento visual de soluções dos polímeros C e D diariamente por um mês e as mesmas apresentaram-se estáveis visualmente.

Após a etapa de avaliação visual foram realizados ensaios reológicos cujo objetivo é verificar-se a estabilidade da viscosidade da solução através do tempo, apesar de a viscosidade não ser fator importante na avaliação da efetividade da técnica de RPM, mas serviu como parâmetro de comparação entre as soluções. O estudo foi realizado em soluções diluídas de polímeros C e D (1.000 ppm) e solução do reticulador (200 ppm), as viscosidades foram acompanhadas por trinta dias e medidas em temperatura de 23 °C e taxa de cisalhamento de $7,43 \text{ s}^{-1}$ (taxa de cisalhamento à qual um fluido é submetido no interior de um reservatório de petróleo). Todas as três amostras apresentaram valores de viscosidade estáveis durante todo o ensaio.

Após a etapa de ensaios reológicos, foi realizado um ensaio em meio poroso de bancada a fim de se verificar o comportamento dos polímeros escolhidos (C, D e reticulador) sob condições próximas ao reservatório de petróleo do estudo, através da utilização de pressões iguais às pressões apresentadas no campo, plugues de rocha e óleo. Assim obtém-se uma resposta real do comportamento da técnica de RPM em uma futura aplicação em campo.

O ensaio em meio poroso foi realizado de acordo com os parâmetros indicados no item 6.4, obtendo-se valores de FRR_w de 9,47 e FRR_o de 1,55. Resultado muito positivo, pois, de observa-se que a produção de água foi bloqueada, uma vez que o dano à sua passagem foi alto e o dano à passagem de óleo foi relativamente baixa, representando assim uma produção de óleo contínua e redução na produção de água.

7.1 RECOMENDAÇÕES FINAIS

Realizar o levantamento de outros produtos comerciais de outras marcas disponíveis no mercado que possuam o mesmo objetivo dos polímeros utilizados para a técnica de RPM.

Estudar a influência de pequenas concentrações de surfactante em todos os bancos de polímero aniônico no teste de deslocamento linear. Pois com a introdução do surfactante pode-se modificar a saturação de óleo residual (S_{or}), facilitando-se a aproximação do polímero com a rocha.

Realizar os ensaios em duplicata, com amostras de rocha gêmeas, para a garantia do resultado obtido.

Realizar de testes de deslocamento sob temperatura de reservatório e utilizando-se plugues originais do reservatório em estudo, com o objetivo de se diminuir mais duas variáveis que poderiam influenciar negativamente no resultado.

Otimizar as variáveis de processo tais como concentrações e tamanho dos bancos de polímeros a serem injetados.

Realizar testes em escala piloto, em uma planta disponível, para verificar-se a eficiência do método de RPM em campo *offshore* antes de ser aplicado em alto mar,

8 ANEXO

Memória de cálculo teste de deslocamento linear em meio poroso.

Amostra:	BEREA		
Poço:	AFLORAMENTO		
Propriedades petrofísicas			
Kg (mD)	P. Seco (g)	P. Sat (g)	Vp gás (mL)
3886,05	630,23	737,02	95,90
Vp água(cc)	Índice Saturação %		
96,51	100,64		
Medidas do plugue			
Diâm(cm)	3,79	Comprimento	30,40
Área (cm ²)	11,28		
Propriedades dos fluidos			
Densidade @ 23 °C (g/cm ³)			
Água de formação			
1,1065			
Viscosidade @ 23 °C (cP)			
Água dessulfatada	Água formação	Reticulador (200 ppm)	
0,9772	1,254	1,003	
Polímero Catiônico (C - 1000 ppm)	Polímero Aniônico (D - 1000 ppm)	Óleo EMCA	
1,157	5,015	23,310	
Permeabilidade efetiva à água (formação)			
Referência			
Q (cm ³ /min)	Diferença de pressão (psi)	Kw1 (mD)	Krw ref %
1,00	0,210	3942,30	101,45%
Ko @ Swi			
Referência			
Q (cm ³ /min)	Diferença de pressão (psi)	Ko (mD)	Kro%
1,00	4,120	3735,22	94,75%
Kw₂ @ Sor			
Q (cm ³ /min)	Pressão (psi)	Kw ₂ (mD)	Krw%
1,00	1,89	341,34	8,66%

Injeção de polímero C 1.000 ppm	294 mL	3 VP
Injeção de polímero D 1.000 ppm	240 mL	2,5 VP
Injeção reticulador 200 ppm	55 mL	0,5 VP

Kw ₃ @ Sor		
Q (cm ³ /min)	Pressao (psi)	Kw ₃ (mD)
1,00	17,10	36,04

Fator de resistência residual a água (FRRw):
9,47

Ko ₂ @ Swi		
Q (cm ³ /min)	Pressao (psi)	Ko ₂ (mD)
1,00	6,38	2412,09

Fator de resistência residual ao óleo (FRRo):
1,55

9 REFERÊNCIAS

ALFARGE, D.; MINGZHEN, W.; BAOJUN, B.; ABDULLAH, A. Numerical simulation study to understand the performance of RPM gels in water-shutoff treatments 2018.

AL-MUNTASHERI, G. A.; HUSSEIN, I. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; AMIN, M. B. Viscoelastic Properties of a High Temperature Cross-Linked Water Shut-Off Polymeric Gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 55, n. 1, p. 56–66, 2007.

AL-NAKHLI, A. R.; et al. Benchmarking RPMs Performance to Reduce water-Oil Ratio of Produced Fluids from Carbonate Formations. *SPE Saudi Arabia section Annual Technical Symposium and Exhibition*, p. 19-22, 2013. Khobar, Saudi Arabia, SPE168085.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. *Reologia de Polímeros Fundidos*, São Carlos, Editora da UFSCar, 2000.

BORGES, S. M. S. *Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da Produção de Biodiesel*. Tese (Mestrado em Química). UFBA, Bahia, 2009.

CASTRO, M. V. *Escoamento de polímeros em meios porosos*, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), Rio de Janeiro, 2009.

CHUNG T.; BAE W.; KOH H.; OH S.; KIM S.; NGUYEN H. X. *A Sequential Polymer Injection Treatment Using RPM: Effects of Multilayer Adsorption of Cationic and Anionic Polymers*. Sejong University, SPE 151749, 2012.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Rio de Janeiro, LTC, 2002.

DONALDSON, E. C.; Microbial Enhancement of Oil Recovery – Recent Advances. Elsevier, 1991.

DUNLAP, D.D.; BOLES, J.L.; NOVOTNY, R. J. Method for improving hydrocarbon/water ratios in producing wells. Presented at the SPE Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, SPE 14822, 1986.

EOFF, L.; DWYANN D.; REDDY, B.R.; MORGAN J.; FRAMPTON H. Development of a Hydrophobically Modified Water-Soluble polymer as a Selective Bullhead System for Water-Production Problems, SPE 80206, 2003.

EPOCA. Revista Época. Disponível em: <http://epoca.globo.com/tempo/noticia/2015/01/entenda-os-motivos-para-bqueda-do-preco-do-petroleob.html>. Acesso em: 28 jun. 2016.

FERREIRA, M. Z. Injeção contínua e alternada de água e de polímeros para a recuperação de petróleo. 2012. 105 páginas. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.

GREEN, D. W.; WILLHITE, P. G.; Enhanced Oil Recovery. SPE Textbook Series, Volume 6, Texas, 1998.

HERBECK, E.F.; HEINTZ, R. C.; HASTINGS, J. R. Fundamentals of Tertiary Oil Recovery, Pet. Engineer, SPE 50918, 1976.

HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

JACK, T.R.; LEE, E. J. Anaerobic Gas Production from Oil J. Int. Bioresources, 1985.

JARIPATKE, O.; DALRYMPLE, E. Water-Control Management Technologies: A Review of Successful Chemical Technologies in the Last Two Decades, 2010, [S.l: s.n.], 2010.

KALITA, R.; ALI, E.; AL-HIKMANI, S.; AL-MUJAINI RAHIMA; JASPERS, H. Waterflood Conformance Control in Heavy Oil, Multilayer Reservoirs.[S.l: s.n.], 2011.

KOHLER, N.; RAHBARI, R.; MING, H.; ZAITOUN, A. Weak gel formulations for selective control of water production in high-permeability and high-temperature production wells. In: Paper SPE 25225 Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, 2–5 March, 1983.

LIANG, J.; SUN, H.; SERIGHT, R.S. Reduction of oil and water permeabilities using gels. In: Paper SPE 24195 Presented at SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, 22–24 April, 1992.

LINDSEY, R. P.; Ziritt, J. L. Final Report on ANNEX XIII. Microbial Enhanced Oil Recovery, DOE-EUA, Abril 1997.

LIU, S. Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils. 2007. 222 páginas. Tese de doutorado, Rice University, Houston, Texas.

MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002.

MARK J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, E. M. Science and Technology of Rubber, New York, Academic Press, 2 ed., 1994.

MENNELLA, A.; CHIAPPA, L.; LOCKHART, T.; BURRAFATO, G. Candidate and chemical selection guidelines for relative permeability modification (RPM) treatments. SPEPF 16 (3), 181–188. <https://doi.org/10.2118/72056-PA>. SPE-72056-PA, 2001.

MOCZYDLOWER, P. Curso de EOR 2008 UFRJ. 2008. Apresentação.

MOKHATAB, S.; GIANGIACOMO, L. A. Microbial Enhanced Oil Recovery Techniques Improve Production. World Oil Magazine, vol. 227, No. 10, 2006.

MORADI-ARAGHI, A. A Review of Thermally Stable Gels for Fluid Diversion in Petroleum Production. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 26, Nos. 1-4, May 2000, pp. 1-10.

MUSTONI, J.; DENYER, P.; NORMAN, C. Deep Conformance Control by a Novel Thermally Activated Particle System to Improve Sweep Efficiency in Mature Waterfloods of the San Jorge Basin. [S.l: s.n.], 2010.

NAVARRO, R. F. Fundamentos de Reologia de Polímeros. Editora da Universidade de Caxias do Sul. 265 páginas. Caxias do Sul, 1997.

OSWALD T. A. Polymer Processing Fundamentals. Hanser Publishers. Munic, 1994.

PADILHA, F.F. Produção de biopolímeros sintetizados por micro-organismos. Tese (Doutorado). 2003. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, São Paulo.

PETROBRAS a. Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 27 jun. 2016.

PETROBRAS b. Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm>. Acesso em 27 jun. 2016.

REKSIDLER, R. Modelagem da recuperação avançada de petróleo pelo método surfactante-polímero usando o simulador UTCHEM. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

ROSA, A. J.; XAVIER, J. A. D.; CARVALHO, R. de S. Engenharia de Reservatórios de Petróleo, edição 1. Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2006.

SCHNEIDER, F.N.; OWENS, W.W. Steady- state measurements of relative permeability for polymer/oil system. SPE J. 79–86. <https://doi.org/10.2118/9408-PA>. SPE-9408-PA, 1982.

SENNA, B. D. Estudo da viabilidade econômica em campos maduros. Tese (Engenharia de Petróleo). 2011. 121 páginas. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SHENG, J. Surfactant Flooding In. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Ed. 1, Burlington. Elsevier, 2011.

SORBIE, K. S. Polymer improved Oil Recovery. CRC Press, Inc. USA and Canada. 1991.

STANLEY, F.O.; TANGGU, P.S.; MARNOCH, E.; MARNOCH, H. Amphoteric polymer improves hydrocarbon/water ratios in producing wells—an Indonesian case study. SPEPF 12 (3), 181–186. <https://doi.org/10.2118/37016-PA>. SPE-37016-PA, 1997.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2.ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2004.

TONGWA, P.; NYGAARD, R.; BAI, B. Evaluation of a nanocomposite hydrogel for water shut-off in enhanced oil recovery applications: Design, synthesis, and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 1, p. 787–794, 2013.

VOSSOUGH, S. Profile Modification Using in situ Gelation Technology - a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 26, n. 1, p. 199–209, 2000.

WANG, J.; AL-SOFI, A. M.; AL-BOQMI, A. M. Development and Evaluation of Gel-based Conformance Control for a High Salinity and High Temperature Carbonate. In: *Saudi Aramco Journal of Technology*, 2016.

YEN, T. F.; *Microbial Enhanced Oil Recovery: Principle and Practice*. Boca Raton, CRC Press, 1990.

ZAJIC, J. E.; COOPER, C. D.; JACK, T. R.; KOSAROC, N. *Microbial Enhanced Oil Recovery*, Tulsa. Penn Well Books, 1987.

ZAMITH, M. R. A nova economia institucional e as atividades de exploração e produção onshore de petróleo e gás natural em campos maduros no Brasil. Tese Doutorado em Energia) – Universidade de São Paulo, 2005.