

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

10^º pdpetro

Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICABILIDADE DE
HIDROGÉIS À BASE DE GOMA GUAR PARA O CONTROLE DE
CONFORMIDADE EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

AUTORES:

Camila N. R. Amaral¹, Victória Cordovil¹, Marina B. Silva¹, Priscila F. Oliveira¹, Claudia R. E. Mansur^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP)/IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

²Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM)/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICABILIDADE DE HIDROGÉIS À BASE DE GOMA GUAR PARA O CONTROLE DE CONFORMIDADE EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Abstract

Conformance control is a key to the enhanced oil recovery (EOR) method and is defined as any technique that stimulate well-distributed reservoir scanning. Polymeric gels systems in situ based on biopolymer can be used to block high water permeability regions for a predetermined time, increasing scanning efficiency. The objective of this work was to produce and evaluate the potential of application of hydrogels based on guar gum, crosslinked with borate ions, at pH 8. For this purpose, the bottle test (Sydansk test) was applied to visually evaluate the behavior of hydrogels and rheological tests were performed to evaluate the mechanical properties, the viscoelastic behavior of hydrogels and its injectivity. The systems were prepared by simulating the reservoir conditions, with salinity of 29,940 TDS and temperature of 50 ° C.

1 Introdução

Durante a extração de petróleo, a produção de água deve ser minimizada, uma vez que se torna um grande problema em reservatórios de hidrocarbonetos em campos ditos maduros (ou seja, poços antigos, cuja produção de petróleo é baixa). Tendo em vista que o tratamento da água produzida aumenta significativamente os custos de produção, o controle de sua produção tem sido uma tarefa urgente para a indústria do petróleo (BAI *et al.*, 2015). Assim, as regiões de alta permeabilidade do reservatório podem ser bloqueadas através da formação de um gel *in situ* ou da injeção de hidrogéis previamente reticulados no interior de reservatórios, visando o controle de conformidade (LIU, 2010; ELKARSANI *et al.*, 2014; BAI *et al.*, 2015).

Dois tipos de polímeros são geralmente aplicados para grandes projetos: os polímeros sintéticos à base de poliácridamida (PAM), que são os mais comuns, e os biopolímeros (PALANIRAJ e JAYARAMAN, 2011). Os biopolímeros, embora sejam mais caros e mais suscetíveis à degradação biológica, oferecem alta capacidade de viscosificação dos fluidos e excelente estabilidade, sob condições de alta salinidade e cisalhamento mecânico, se comparados com as PAMs (WEI, 2014; PU *et al.*, 2017). A principal vantagem dos biopolímeros está no fato de apresentarem alta tolerância aos sais (até em altas temperatura), o que os torna géis com excelente capacidade de inchamento e com alta estabilidade em reservatórios que possuem condições severas em relação à salinidade e temperatura, viabilizando sua utilização. Essa elevada estabilidade se dá devido à sua estrutura helicoidal (tripla ou dupla) e da rigidez das cadeias (PU *et al.*, 2017).

Devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, capacidade viscosificante e alta solubilidade em água, a Goma Guar (GU) vêm sendo usada em diferentes tipos indústrias como aditivos espessantes, emulsificantes e estabilizantes (CHUDZIKOWSKI, 1971; KONO, 2014). Na indústria do petróleo esta goma pode encontrar grande importância nas formulações de fluidos de perfuração, inibidores de corrosão, dispersantes e outras aplicações (Hasan *et al.*, 2018). Segundo Alquraishi e Alsewailem (2012) a goma guar e derivados, tais como: hidroxialquil guar e carboxihidroxialquil guar, tem atraído muita atenção em algumas aplicações na área de recuperação avançada de petróleo (EOR).

2 Metodologia

2.1- Materiais

Para esse estudo foi empregado o biopolímero Goma Guar (GU) com massa molar ponderal média (M_w) de $2,6 \times 10^4$ milhões Da. O reticulante empregado foi o ácido bórico 95%, sendo os dois materiais fornecidos pela Sigma Aldrich. Para solubilização do polímero foi utilizada água nomeada como salmoura 1, com composição de sais totais de 29.940, reportada na Tabela I.

Tabela I - Composição das salmouras utilizadas para preparo dos sistemas gelificantes

Sais	Salmoura (mg.L^{-1})
NaCl	27,87
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,924
KCl	0,717
CaCl_2	0,429
Na_2SO_4	0
Total TDS	29.940

2.2 - Preparo do Gel

Os sistemas gelificantes foram preparados solubilizando a GU em água salina – salmoura (29.940 mg.L^{-1} de sais dissolvidos) sob agitação magnética por 2 dias. O reticulante, ácido bórico, foi preparado em água deionizada na concentração de 15.000 mg.L^{-1} . As concentrações de 5000, 7000 e 9000 mg.L^{-1} de GU, e de 100 a 1000 mg.L^{-1} de ácido bórico, foram utilizadas nesse estudo. Os sistemas foram preparados adicionando uma alíquota do reticulante à solução de goma guar, o pH foi ajustado para 8, e foram deixados sob agitação magnética por 1h, para posteriormente serem levados ao envelhecimento em estufa a 70°C .

2.3 - Classificação do comportamento do gel por código de Sydansk

Foi utilizado inicialmente o teste da garrafa (*Bottle Test*) proposto por Sydansk e Smith (1988), para avaliar o comportamento dos hidrogéis. O ensaio consiste em verter verticalmente os frascos vedados contendo as formulações e atribuir um código de força de géis (de A a J), de acordo com o comportamento referente à fluidez da amostra.

2.4 Análises reológicas

Os ensaios reológicos permitiram avaliar a influência da composição do agente reticulante nas condições de pH 8, salinidade e temperatura empregadas nesse estudo, as quais simulam a de um reservatório de petróleo. Estes ensaios foram realizados com os hidrogéis padrões no Reômetro AR-2000 da marca TA Instruments, equipado com acessório placa/placa (CC40 Din/Ti). Os ensaios foram realizados em duas etapas:

2.4.1 Ensaio de cisalhamento oscilatório

Inicialmente, um ensaio de cisalhamento oscilatório foi realizado para avaliar e comparar o comportamento reológico e viscoelástico dos hidrogéis nas condições de temperatura de 50°C e salinidade de 29.940 mg/L TDS , encontradas em reservatórios de petróleo. Os sistemas de hidrogéis foram avaliados da seguinte forma:

- Varredura de deformação de 0,01 a 100%, a uma frequência constante de 0,1Hz, para determinar a região de viscoelasticidade linear, onde G' e G'' sejam independentes da variação da tensão, pois nessa região a estrutura do material é preservada.
- Varredura da frequência de oscilação (fixando 1% de deformação) para obter informações sobre a microestrutura dos hidrogéis e monitorar os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'').

2.4.2 Ensaio de cisalhamento contínuo

Os ensaios de cisalhamento contínuo foram realizados para determinar o comportamento reológico dos sistemas gelificantes, em relação à viabilidade de injetividade das formulações e o tempo de gelificação. Para garantir boa injetividade no meio poroso e evitar a gelificação precoce dentro dos dutos dos poços de petróleo, as formulações devem possuir valores viscosidade abaixo de 50 Pa.s⁻¹, a taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 a 400s⁻¹. Assim, primeiramente, foi realizado um ensaio com variação da taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ a 1000 s⁻¹ à temperatura de 30 °C.

3 Resultados e Discussão

3.1 - Classificação do comportamento do gel por código de Sydansk

Nesses testes, foram avaliadas as concentrações de 5000, 7000 e 9000 mg.L⁻¹ de GU e 100, 300, 500, 700 e 1000 mg.L⁻¹ de ácido bórico (Ac. B). Na concentração de 5000 mg.L⁻¹ de GU, houve formação de gel com código E, mas os sistemas desestabilizaram em 24h. As concentrações de 7000 e 9000 mg.L⁻¹ de GU apresentaram códigos de Sydansk G no primeiro dia (tempo 0), a partir da concentração de 300ppm de reticulante. No entanto, na maior concentração de biopolímero o sistema apresentou maior estabilidade, como mostrado na Tabela II.

Tabela II - Código de força gel para as amostras preparadas com 5000, 7000 e 9000 mg.L⁻¹ de GU e AC.B (100 a 1000 mg.L⁻¹), em pH 8.

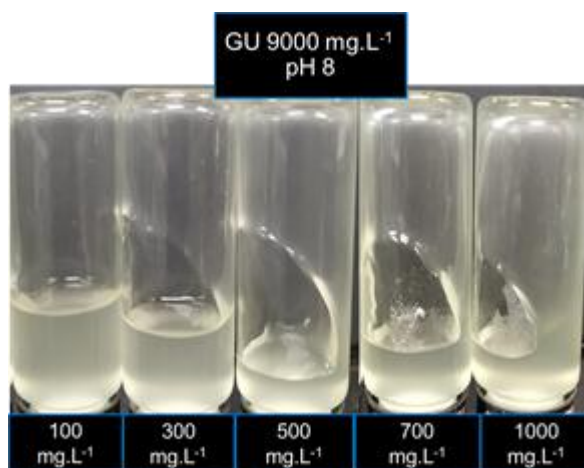
Amostra	pH	GU (mg.L ⁻¹)	Ac.B (mg.L ⁻¹)	Tempo (dias)				
				Dia 0	Dia 1	Dia 3	Dia 7	Dia 15
GU1	8	5000	100	A	**	**	**	**
GU2			300	C	**	**	**	**
GU3			500	E	**	**	**	**
GU4			700	E	**	**	**	**
GU5			1000	E	**	**	**	**
GU6		7000	100	B	B	B	**	**
GU7			300	G	C	C	**	**
GU8			500	G	C	C	**	**
GU9			700	G	C	C	**	**
GU10			1000	G	C	C	**	**
GU11		9000	100	B	B	B	B	B
GU12			300	G	E	D	C	C
GU13			500	G	G	G	G	C
GU14			700	G	G	G	G	C
GU15			1000	G	G	G	G	G

** desestabilização (sinerese/quebra do gel);

A- Nenhum gel detectado visualmente; B- Gel altamente fluido; C- Gel fluido E - Gel pouco fluido - F- Gel não fluido moderadamente deformável G- Gel não fluido moderadamente deformável (Sydansk,1988).

Os sistemas com mais altas concentrações de GU (G11 a G15) apresentaram-se visualmente mais viscosos (Figura 1) e mais estáveis, quando comparados aos outros sistemas. O sistema G15, com mais alta concentração de reticulante, apresentou código G e não desestabilizou no período de 30 dias. Observou-se também que, ao serem retirados da estufa e resfriados a aproximadamente 40°C, os sistemas de hidrogéis se tornaram aparentemente mais rígidos e com códigos superiores de Sydansk, o que nos leva a acreditar que estes apresentam comportamento de hidrogéis termosensíveis.

Figura 1: Sistemas de hidrogéis com concentrações de GU de 9000 mg.L⁻¹ e de 100 a 1000 mg.L⁻¹ de Ac.B. em pH 8 – após 72h de envelhecimento.



Assim, para o estudo reológico, foram avaliados os melhores sistemas (GU11 a GU15), contendo maior concentração (9000 mg.L⁻¹) de GU e de 100 a 1000 mg.L⁻¹ de Ac.B.

3.2 Análises reológicas

Os ensaios reológicos permitiram avaliar a influência da composição do agente reticulante nas condições de pH 8, salinidade (29.950 mg.L⁻¹ TDS) e temperaturas (30 e 50°C) que simulam as temperaturas de injeção do fluido polimérico no reservatório e a do próprio reservatório, respectivamente.

3.2.1 Ensaio de cisalhamento oscilatório

O comportamento reológico e viscoelástico dos hidrogéis na temperatura de 50°C foram avaliadas através da varredura de deformação, e foi observado que a microestrutura do gel se manteve até 10%, em frequência de 0,1Hz. Através da análise oscilatória de varredura de frequência (fixando deformação 1%), obteve-se valores de $\tan(\delta)$ (γ), pela razão G''/G' .

Um importante indicativo para o estudo da força de um gel polimérico pelo método de reologia oscilatória é a análise dos valores de $\tan(\delta)$ (δ) dos hidrogéis, sendo possível indicar a rigidez e força alcançada por cada formulação proposta. Segundo Okay e Oppermann (2007), este fator representa a taxa de energia dissipada para a armazenada durante um ciclo de deformação. Assim, valores de δ mais próximos de 1 são considerados géis fracos e valores menores do que 0,1 comprovam a formação de géis fortes. Sendo assim, essa variável foi a adotada para a apresentação dos resultados neste trabalho.

Avaliando-se a Tabela III, pode ser observada uma diminuição do valor de γ , com aumento da concentração de reticulante, levando a um aumento da força do gel, visto que géis fortes devem apresentar razão $G''/G' < 0,1$ ($\tan(\delta)$) com G' e G'' independentes da frequência de oscilação.

Tabela III - Módulos G' , G'' e $\tan(\delta)$ (γ) para os sistemas gelificantes à base do biopolímero goma guar à 50 °C. Os valores foram obtidos na frequência de 0,1 Hz e deformação de 1%.

Sistema gelificante			1 dia				15 dias			
Amostra	GU (mg.L ⁻¹)	Ac.B (mg.L ⁻¹)	G' (Pa)	G'' (Pa)	γ	Gel	G' (Pa)	G'' (Pa)	γ	Gel
G11	9000	100	9,908	9,001	0,908	Fraco	9,900	9,001	0,999	Fraco
G12		300	17,26	12,03	0,697	Fraco	10,99	11,10	0,990	Fraco
G13		500	29,94	15,23	0,508	Fraco	14,11	12,67	0,898	Fraco
G14		700	27,22	13,15	0,458	Fraco	17,22	15,15	0,879	Fraco
G15		1000	54,66	17,33	0,317	Médio	53,31	16,10	0,302	Médio

Além disso, o efeito da concentração do reticulante também exerceu influência na estabilidade do gel, visto que após 15 dias de envelhecimento na estufa, somente o sistema (G15), com o maior teor de reticulante, manteve constante a força do gel e permaneceu estável por 30 dias. Isso provavelmente ocorreu devido à maior densidade de reticulação desse sistema (G15), formando uma rede de gel mais densa, possuindo maior capacidade de suportar a condição severa de salinidade (29.940 TDS), combinada à temperatura de 50°C.

3.2.2 Ensaio de cisalhamento contínuo

Os ensaios de cisalhamento contínuos foram realizados para determinar o comportamento reológico dos sistemas gelificantes, em relação à viabilidade de injetividade das formulações na temperatura de 30 °C e o tempo de gelificação na temperatura de 70° C. Os resultados estão demonstrados na Tabela IV e Figura 2.

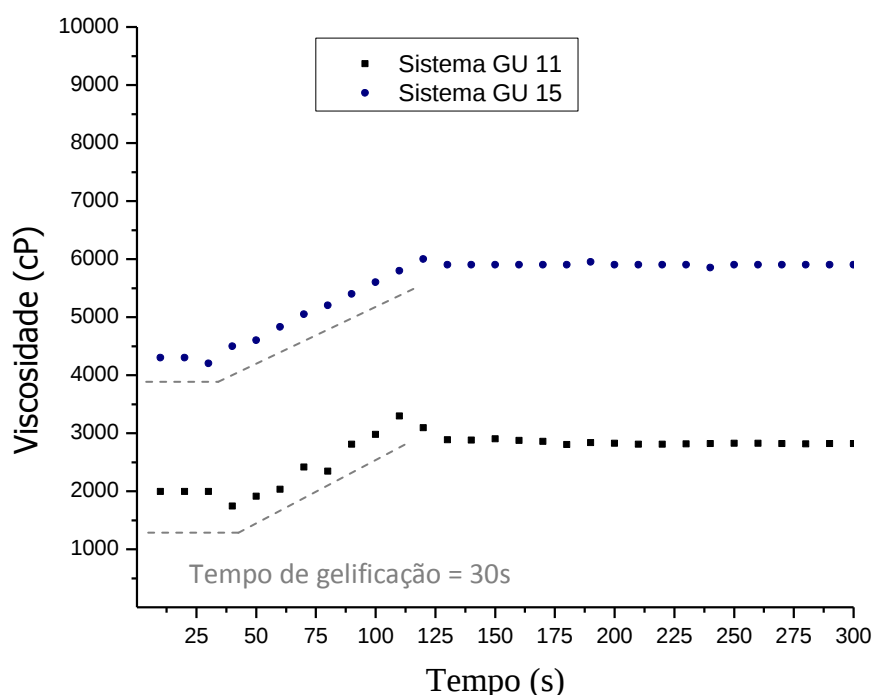
Tabela IV - Valores de viscosidade obtidos para os sistemas compostos por goma guar e reticulante nas concentrações de 0 a 1000 mg.L⁻¹, pH 8.

Sistema gelificante			Viscosidade (mPa.s)			
Amostra	GU (mg.L ⁻¹)	Ac.B (mg.L ⁻¹)	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	300 s ⁻¹	400 s ⁻¹
G10	9000	0	230,1	101,1	50,5	40,21
G11		100	291,9	179,0	134,6	73,70
G12		300	320,1	200,6	140,2	101,4
G13		500	383,6	228,45	180,5	136,1
G14		700	401,8	235,3	186,1	158,2
G15		1000	574,7	268,9	200,2	170,6

A Tabela IV mostra que a solução de goma guar não deve ser injetada juntamente com o reticulante nas condições apresentadas, devido à alta viscosidade apresentada por este sistemas. No entanto, a solução de GU, a partir da taxa de cisalhamento de 300s⁻¹, possui viscosidade abaixo de 50 mPa.s, ou seja, passível de injeção.

A análise para determinar o tempo de gelificação deste sistema foi realizada na temperatura de 50°C. A viscosidade dos sistemas foi acompanhada durante o período de 1 hora, à taxa de cisalhamento de 7 s⁻¹ (Figura 2). No entanto, pode-se observar pelo perfil das curvas que a reticulação dos sistemas gelantes é praticamente instantânea.

Figura 2: Determinação do tempo de gelificação do sistema composto por 9000 mg.L⁻¹ de GU, 100 a 1000 mg.L⁻¹ na temperatura de 50 °C.



O tempo de gelificação é definido como o tempo necessário para atingir o ponto de inflexão na curva de viscosidade *versus* tempo. Este método tem sido amplamente utilizado por diversos autores (REDDY *et al.*, 2003; AL-MUNTASHERI, *et al.*, 2007). Assim, os tempos de gelificação para os sistemas a 50 °C, avaliando o máximo e mínimo (100 e 1000 mg.L⁻¹) da concentração de reticulante foi em torno de 30s, ou seja, independe da concentração de reticulante avaliada. Observou-se também que o tempo final de reticulação foi bem curto, cerca de 130s para os dois sistemas (GU11 e GU15), onde a viscosidade se manteve constante ao longo do tempo de análise.

4 Conclusões

Os resultados deste trabalho mostraram que a força e a estabilidade dos sistemas de hidrogéis avaliados à base de goma guar e ácido bórico é depende das concentrações de polímero e reticulante utilizadas e que para que estes sistemas sejam injetáveis, se faz necessário a injeção do biopolímero separadamente do reticulante. Todos os sistemas apresentaram tempo de reticulação relativamente curto, de cerca de 30s.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPERJ e CNPQ.

Referências Bibliográficas

AALAIE J, YOUSSEFI M. (2012). Study on the dynamic rheometry and swelling properties of the polyacrylamide/laponitenanocomposite hydrogels in electrolyte media. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, 51, 1027–1040.

ABDULRAHEIM M.A. HASAN, MANAR E. ABDEL-RAOUF (2018). Applications of guar gum and its derivatives in petroleum industry: **A review. Egyptian Journal of Petroleum**, 27, 1043–1050

AL-MUNTASHERI, G. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; HUSSEIN, I. A. A. (2007). Rheological Investigation of a High Temperature Organic Gel Used for Water Shut-off Treatments. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 59, 73–83.

BAI, B.; ZHOU, J.; YIN, M. (2015). A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance. **Petroleum Exploration and Development**. Missouri University of Science and Technology, USA; 42(4): 525–532.

CHUDZIKOWSKI, R. J. (1971). Guar gum and its applications. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, 22, 43–60.

El-karsani K S M, Al-Muntasheri G A; Hussein I A (2014). Polymer systems for water shutoff and profile modification: a review over the last decade SPE J. 19 135–49.

KONO, H. (2014). Characterization and properties of carboxymethyl cellulose hydrogels crosslinked by polyethylene glycol. **Carbohydrate Polymers**, 106, 84–93.

LIU, Y.; BAI, B.; WANG, Y. (2010) Applied Technologies and Prospects of Conformance Control Treatments in China. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles**, 65, 6, 859-878.

PALANIRAJ, A.; JAYARAMAN, V. (2011).. *Production, recovery and applications of xanthan gum by Xanthomonas campestris*. **Journal of Food Engineering**, 106, 1-12.

PU, W; Shen, C.; Wei, B Yang, Y ;Li Y (2017). A Comprehensive Review of Polysaccharide Biopolymers for Enhanced Oil Recovery (EOR) from Flask to Field. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 61, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.034>.

REDDY, B. R.; EOFF, L.; DALRYMPLE, E. D.; BLACK, K.; BROWN, D.; RIETJENS, M. A Natural Polymer-Based Cross-Linker System for Conformance Gel Systems (2003). **Journal of the Society of Petroleum Evaluation Engineers**, 8, 99–106.

SYDANSK, R. D.(1988). A new conformance-improvement-treatment chromium (III) gel technology. **Society of Petroleum Engineers**. DOI: 10.2118/17329-MS.

WEI, B., PU, W., SHEN, C., YANG, Y., LI, Y. (2018) .A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 61 1–11.