

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLISADA E ARGILA ORGANICAMENTE MODIFICADA PARA TRATAMENTO DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS

AUTORES:

Kaique A. B. Pereira, Beatriz M. Vicente, Larissa M. B. Pessoa, Isabella C. dos Santos, Priscila F. de Oliveira e Claudia R. E. Mansur

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLISADA E ARGILA ORGANICAMENTE MODIFICADA PARA TRATAMENTO DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS

Abstract

Polymeric hydrogels have been used for conformance control in reservoirs with heterogeneity problems. In this work, natural or organically modified bentonite clay was used as a reinforcing filler in partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and polyethyleneimine (PEI) hydrogels. FTIR analysis demonstrated characteristic functional groups in hydrogel structure. Rheological analysis showed greater elastic modulus (G') in the gels with the presence of fillers. Thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the reinforcement in the microstructure due to its presence. Therefore, this filler improved performance for possible application in reservoir fractured regions.

Introdução

Reservatórios fraturados ou zonas de alta permeabilidade são bastante comuns em campos maduros devido ao grande tempo de exploração^{1,2}. Hidrogéis poliméricos têm sido utilizados para reduzir a produção excessiva de água e também aumentar a recuperação de óleo nestes reservatórios^{3,4}. Para melhorar o desempenho dos hidrogéis, muitos estudos foram desenvolvidos através da inserção de cargas de reforço nas estruturas desses materiais. Para isso, a argila bentonita tem sido amplamente utilizada por ser ecologicamente correta, possuir elevada superfície de contato e também baixo custo^{5,6}. Neste trabalho, hidrogéis foram desenvolvidos a partir de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), polietilenoimina (PEI) e bentonita (natural ou modificada organicamente) para uso como um possível agente de tratamento de conformidade em reservatórios heterogêneos.

Metodologia

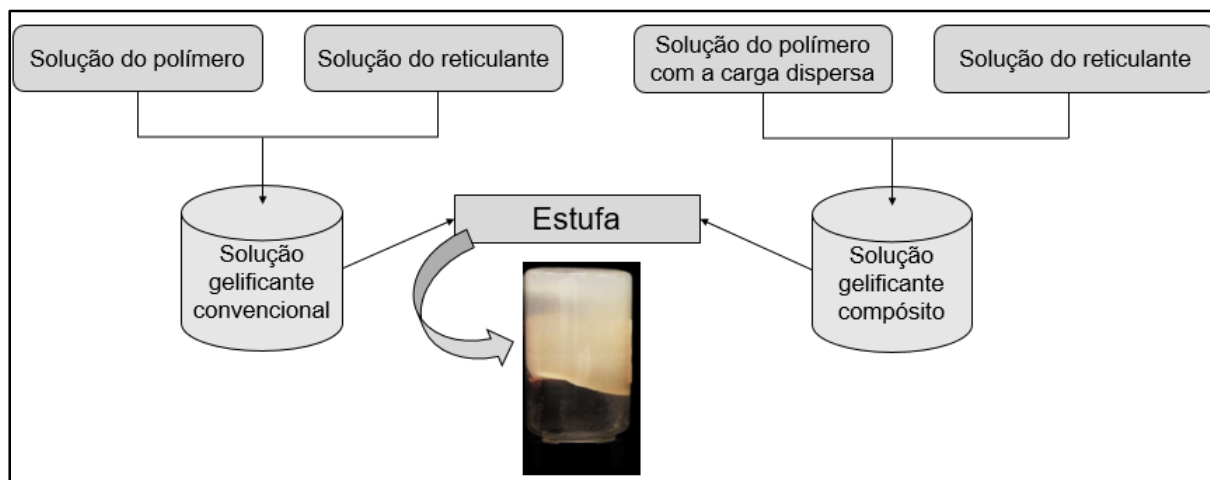
O polímero utilizado foi a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) com massa molar (M_w) $1,2 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹ e grau de hidrólise 30%, fornecido pela empresa SNF FLOERGER, com o nome comercial FLOPAAM 3330S. A polietilenoimina (PEI), de massa molar (M_w) $2,5 \cdot 10^4$ g.mol⁻¹, fornecida pela Sigma-Aldrich, foi utilizada como agente de reticulação. A argila bentonita sódica foi fornecida pela União Nordeste Indústria e Comércio Ltda. e modificada de acordo com metodologia adaptada da literatura para torna-la organofílica⁷. Essa modificação foi realizada com o tensoativo brometo de hexadeciltrimetilamônio, sendo denominada nesse trabalho como “org-bent” e a argila não modificada foi denominada como “bent”.

O preparo dos hidrogéis seguiu a metodologia representada pelo esquema mostrado na Figura 1, onde a solução do polímero foi preparada a 1,0% m/v da HPAM, enquanto a solução do reticulante foi preparada a 20% m/v de PEI. Ambas permaneceram sob agitação magnética por 72 horas para obtenção de uma solução homogênea.

Em seguida, foi feita a combinação das soluções pela diluição em água salina contendo 29.936 mg.L⁻¹ TDS. O desenvolvimento dos hidrogéis nanocompósitos contou com uma etapa de dispersão das cargas (“bent” e “org-bent”) na água salina através de homogeneizador ultrassônico (500W – Cole Parmer) durante 1 minuto. Por fim, as soluções gelificantes foram direcionadas à estufa, na temperatura de 70 °C, para o processo de gelificação.

Por fim, os hidrogéis foram avaliados por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pelo equipamento FT-IR/FIR spectrometer da Frontier, ensaios reológicos oscilatórios, pelo equipamento Discovery Hybrid Rheometer-3 da TA Instruments, e análise termogravimétrica (TGA) pelo equipamento Q500 V6.7 Build 203 da TA Instruments.

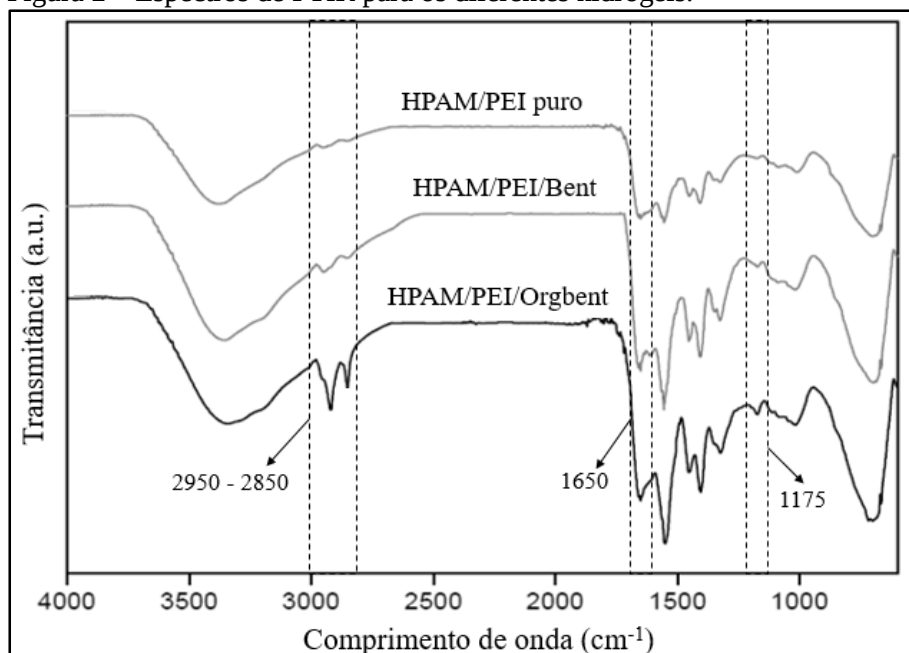
Figura 1 – Esquema seguido para o desenvolvimento dos hidrogéis.



Resultados e Discussão

As estruturas químicas dos hidrogéis foram caracterizadas por FTIR e os espectros obtidos são mostrados na Figura 2. O hidrogel convencional HPAM/PEI apresentou banda característica dos grupos -OH e -NH₂, em 3380 cm⁻¹ e vibrações dos grupos (-CH₂-), em 2950 – 2850 cm⁻¹. Foram observadas bandas nas regiões de 1650 cm⁻¹, correspondentes ao grupo carbonila C=O de amidas, e 1600 cm⁻¹, relativos aos grupos C=O de carboxilatos. Além disso, bandas em 1550 cm⁻¹, atribuídas a vibrações N-H angulares e outras em 1450 cm⁻¹ (-CH₂-), de vibrações angulares. Em 1400 cm⁻¹ foi observada banda característica de ligações C-N e em 1320 cm⁻¹, característica de C-O^{5,8}.

Figura 2 – Espectros de FTIR para os diferentes hidrogéis.



Os hidrogéis nanocompósitos apresentaram as mesmas bandas de absorção demonstradas para o hidrogel HPAM/PEI puro. Em 3600-3400 cm^{-1} , o sutil aumento de intensidade dessas bandas foi atribuído a vibrações do alongamento dos grupos OH entre as folhas octaédricas e tetraédricas da argila e vibrações das hidroxilas das moléculas de água. A banda em 1650 cm^{-1} apresentou um aumento na intensidade do pico devido à banda da vibração do Si-O-Si presente na estrutura da bentonita. O hidrogel HPAM/PEI/Orgbent apresentou vibrações de alongamento assimétricas e simétricas de $(-\text{CH}_2-)$ a 2924 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} . Além da deformação axial do grupo C-N de aminas alifáticas a 1174 cm^{-1} que são característicos do tensoativo utilizado para a modificação da argila^{9,10}.

As propriedades viscoelásticas foram avaliadas por meio de testes reológicos oscilatórios, cujos resultados foram demonstrados na tabela 1. De acordo com a tabela 1, a contribuição da componente elástica (G') foi mais significativa conforme se aumentou o teor de agente reticulante (PEI) para todas as amostras, refletindo na diminuição da razão G''/G' ($\tan \delta$). As cargas (bent e org-bent) também influenciaram na resposta viscoelástica, principalmente na concentração de 1600 mg.L^{-1} PEI, onde $\tan \delta$ do hidrogel HPAM/PEI foi superior aos demais. Isto pode estar relacionado com a contribuição de bent e org-bent como pontos adicionais de interação na rede polimérica para esta concentração. Possivelmente, em 2200 mg.L^{-1} a quantidade da espécie de PEI já era suficiente para a construção de uma estrutura altamente elástica, independente da carga presente.

Tabela 1 – Valores reológicos dos hidrogéis contendo argila modificada ou não.

Amostras	Teor de PEI (mg.L^{-1})								
	1000			1600			2200		
	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$
HPAM/PEI	3,13	0,44	0,14	5,79	0,69	0,12	6,77	0,41	0,06
HPAM/PEI/Bent	7,02	0,69	0,09	8,45	0,65	0,08	6,16	0,40	0,06
HPAM/PEI/Orgbent	5,36	0,77	0,14	8,73	0,62	0,07	12,69	0,83	0,06

Um dos desafios dos géis poliméricos utilizados no tratamento de conformidade em reservatórios de petróleo é sua ineficácia nas temperaturas drásticas encontradas nestas regiões, resultando na instabilidade do agente reticulante e do polímero. A análise termogravimétrica (TGA) confirmou o reforço na microestrutura devido à presença do argilomineral, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades termogravimétricas dos hidrogéis contendo argila modificada ou não.

Amostra	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{20\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo em 650 $^{\circ}\text{C}$ (%)
HPAM/PEI	72	269	385	72,08
HPAM/PEI/Bent	139	304	472	74,19
HPAM/PEI/Orgbent	174	340	537	77,35

De acordo com a tabela 2, a temperatura de perda de 5% da massa ($T_{5\%}$) pode ser atribuída a moléculas de água englobadas pela rede polimérica dos hidrogéis, enquanto que a temperatura $T_{10\%}$ e $T_{25\%}$ podem ser atribuídas a perda dos grupos amidas e carboxilatos, respectivamente¹¹. Logo, indicam a desestruturação das cadeias poliméricas e perda das interações HPAM-PEI. O resíduo gerado em 650 $^{\circ}\text{C}$ indicou a quantidade de material no término da degradação térmica, resultando em uma menor degradação ao hidrogel HPAM/PEI/Orgbent.

Conclusões

O uso de argilas bentonita e bentonita orgânica como cargas de reforço em hidrogéis de HPAM/PEI foi eficiente. A análise por FTIR confirmou as estruturas químicas em todos os hidrogéis. A força do gel determinada por abordagem reológica demonstrou menor fator $\tan \delta$ no maior teor de agente reticulante (PEI), que podem ser atribuídos a maior quantidade de interação das cadeias HPAM e PEI. A análise por TGA revelou que os hidrogéis nanocompósitos foram menos suscetíveis à degradação, principalmente HPAM/PEI/Orgbent.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e, principalmente, a Petrobras/CENPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- 1- Bai, Y.; Xiong, C.; Wei, F.; Li, J.; Shu, Y.; Liu, D., 2015. Gelation study on a hydrophobically associating polymer/polyethylenimine gel system for water shut-off treatment. **Energy Fuels**, 29, 447-458. Doi: 10.1021/ef502505k.
- 2- Tongwa, P.; Baojun, B., 2015. A more superior preformed particle gel with potential application for conformance control in mature oilfields. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, 5, 201-210. Doi: 10.1007/s13202-014-0136-8.
- 3- El-Karsani, K. S. M.; Al-Muntasheri, G. A.; Hussein, I. A., 2014. Polymer system for water shutoff and profile modification: A review over the last decade. **Society of Petroleum Engineers**, 19, 135-149. Doi: 10.2118/163100-PA.
- 4- Goudarzi, A.; Zhang, H.; Varavei, A.; Taksaudom, P.; Hu, Y.; Delshad, M.; Bai, B.; Sepehrnoori, K., 2014. A laboratory and simulation study of preformed particle gels for water conformance control. **Fuel**, 140, 502-513. Doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.081.
- 5- Tongwa, P.; Nygaard, R.; Bai, B., 2012. Evaluation of a nanocomposite hydrogel for water shut-off in enhanced oil recovery applications: design, synthesis, and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, 128 (1), 787-794. Doi:10.1002/app.38258.
- 6- Yan, F.; Zhang, X.; Ren, H.; Meng, X.; Qiu, D., 2017. Reinforcement of polyacrylamide hydrogel with patched laponite-polymer composite particles. **Colloids and Surfaces A**, 529, 268-273. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.005.
- 7- Ezquerro, C. S.; Ric, G. I.; Minana, C. G.; Bermejo, J. S., 2015. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. **Applied Clay Science**, 111, 1-9. Doi: 10.1016/j.clay.2015.03.022.
- 8- Adewunmi, A. A.; Ismail, S.; Sultan, A. S., 2018. Crosslinked polyacrylamide composite hydrogels impregnated with fly ash: synthesis, characterization and their application as fractures sealant for high water producing zones in oil and gas wells. **Journal of Polymers and the Environment**, 26, 1-13. Doi: 10.1007/s10924-018-1204-9.

9- Kasgoz, H.; Durmus, A.; Kasgöz A., 2008. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. **Polymers for Advanced Technologies**, 19 (3), 213–220. Doi:10.1002/pat.999.

10- Bala, P.; Samantaray, B. K.; Srivastava, S. K., 2000. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite – Alkylammonium intercalation compounds. **Materials Research Bulletin**, 35, 10, 1717-1724. Doi: 10.1016/S0025-5408(00)00368-8.

11- Adewunmi, A. A.; Ismail, S.; Sultan, A. S., 2016. Investigation into the viscoelastic response at various gelation performance, thermal stability and swelling Kinect of fly ash reinforced polymer gels for water control in mature oilfields. **Journal of Chemical Engineering**, 12, 13-24. Doi: 10.1002/apj.2049.