

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



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA ARGILA BENTONITA NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS GÉIS
POLIMÉRICOS À BASE DE HPAM

AUTORES:

ASSIS KOPPE DA FRAGA; FELIPE GABRIEL LICCA DAS DORES; VENÂNCIO JOSÉ DOS
SANTOS NETO; PRISCILA FRIAS DE OLIVEIRA; CLAUDIA REGINA ELIAS MANSUR

INSTITUIÇÃO:

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS (IMA)/ UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO (UFRJ)

INFLUÊNCIA DA ARGILA BENTONITA NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS GÉIS POLIMÉRICOS À BASE DE HPAM

Abstract

Polymeric nanocomposite hydrogels have been used in conformance control of oil reservoirs with severe conditions of salinity and temperature. In this work, hydrogels with different partially hydrolyzed polyacrilamide (HPAM), aluminum citrate and bentonite clay were evaluated. Viscosity studies have indicated the possibility of using both types of hydrogels (i.e., in the presence of bentonite filler or not in the composition). Stability and rheological properties analyzes were used to evaluate the gelation time and mechanical properties of the hydrogels according to the polymer used.

Introdução

Em reservatórios de petróleo com alta heterogeneidade, a eficiência de recuperação de petróleo tende a ser baixa, visto que os fluidos injetados sofrem canalização através das camadas de alta permeabilidade da rocha e por fraturas rochosas naturalmente formadas, deixando de recuperar parte do petróleo nas áreas não varridas da rocha [1]. Além disso, a quantidade de água produzida deve ser reduzida ao máximo, uma vez que o excesso da mesma, observado nesse tipo de reservatório, tende a aumentar os custos de seu tratamento [2].

Nesse contexto, é descrita na literatura a utilização de hidrogéis poliméricos como agente de bloqueio das zonas de alta permeabilidade, causando o desvio do fluxo dos fluidos aquosos para as regiões de menor permeabilidade, aumentando o carreamento do óleo e, por consequência, melhorando a eficiência de recuperação de petróleo [3]. Os sistemas gelificantes são constituídos por uma solução polimérica e um agente de reticulação, responsável pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, formando-se assim a rede tridimensional do hidrogel.

A poliácridamida parcialmente hidrolisada (HPAM) vem sendo amplamente utilizada na síntese de hidrogéis poliméricos, pois além do baixo custo, também possui em sua estrutura sítios para reticulação tanto por agentes orgânicos (polietilenoimina, formaldeído, metilenoacrilamida, etc..) como por agentes inorgânicos (íons metálicos de Cr, Fe, Al etc.) [4]. A utilização de compostos organometálicos contendo íons cromo como agente de reticulação é retratado na literatura [5]. Porém, devido a sua alta toxicidade, vem sendo cada vez mais adotada a sua substituição por agentes inorgânicos formados por outros tipos de metais, como o citrato de alumínio [6].

A grande diversidade dos reservatórios de petróleo e suas características afetam diretamente a compatibilidade e estabilidade dos géis. Então, visando contornar esta limitação, sistemas de hidrogéis nanocompósitos, com a utilização de cargas como argila, SiO₂, nanotubos de carbono, etc, estão sendo amplamente estudados em busca de se melhorar as estabilidades térmica e mecânica, permitindo que os mesmos possam ser aplicados em uma extensa gama de reservatórios [7,8].

Sendo assim, este trabalho visa analisar a influência de diferentes teores de argila bentonita nas propriedades mecânicas de géis à base de polímeros sintéticos de poliácridamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e citrato de alumínio.

Metodologia

Inicialmente foram preparadas soluções com diferentes tipos de HPAM, denominados FP 3330S e FP 3530S, ambos com grau de hidrólise de 30%, cujas respectivas massas molares são de 8×10^6 e $1,2 \times 10^7$ Da, respectivamente. As concentrações poliméricas de 3500 e 4250 mg.L⁻¹ foram preparadas em salmoura contendo uma mistura de 30.000 mg.L⁻¹ de sólidos dissolvidos totais (TDS) sendo a solução mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente pelo período de 72h para completa solubilização.

As soluções de argila foram preparadas pela dispersão de bentonita, nas concentrações de 100 e 200 mg.L⁻¹, em água salina com o mesmo teor de TDS utilizado na salmoura das soluções poliméricas. A bentonita foi dispersa com o auxílio do *Homogeneizador Ultrassonic Cole Power*, com uma rotação de 3000 rpm durante o período de 1 min.

Posteriormente, foram adicionadas às soluções poliméricas diferentes alíquotas de solução de citrato de alumínio (razão alumínio/citrato 2,3/1), com concentração de íons Al⁺³ na faixa de 325-550 mg.L⁻¹, sendo a solubilização realizada por agitação magnética em temperatura ambiente pelo período de 1h. Por fim, a essa mistura foi adicionada a solução de argila sendo novamente a solução homogeneizada por agitação magnética durante o período de 1h. A solução final apresentou um valor de pH em torno de 6.

Os sistemas gelificantes nanocompósitos foram envelhecidos em estufa a 70 °C e a caracterização foi realizada por meio da metodologia de Sydansk [9] e por ensaios reológicos pelos métodos de cisalhamento, para verificação da injetividade da amostra, e oscilatório com o auxílio do aparelho Reômetro *Hybrid III*.

Resultados e Discussão

3.1 – Análise do Código de Força do hidrogel nanocompósito pela metodologia de Sydansk

A influência da adição de argila bentonita no processo de gelificação foi analisada pela metodologia de Sydansk [9]. Trata-se de uma análise semi-qualitativa que nesse estudo teve por objetivo selecionar sistemas para posteriores análises através da influência da concentração de argila na velocidade de gelificação e na estabilidade dos géis formados.

A Tabela 1 mostra os Códigos de Força Gel obtidos para hidrogéis convencionais e/ou nanocompósitos à base do polímero FP 3330S

Tabela 1 - Código de força-gel em função do tempo para o sistema hidrogel nanocompósito composto pelo polímero FP 3330 em diferentes concentrações de polímero e argila bentonita, sendo ambos os sistemas preparados com 550 mg.L⁻¹ de íons Al⁺³

Amostra	Polímero (mg.L ⁻¹)	Argila (mg.L ⁻¹)	Tempo (dias)					
			1	3	7	10	15	30
1	3500	0	E	E	F	F	F	F
2		100	D	E	E	E	F	F
3		300	D	E	E	E	F	**
4	4250	0	E	F	F	F	F	F
5		100	D	E	E	E	F	F
6		300	D	E	E	E	F	**

**desestabilização (sinerese/quebra de gel)

D- Gel moderadamente fluido; E- Gel pouco fluido; F- Gel não fluido altamente deformável; G- Gel não fluido moderadamente deformável (Sydansk,1988).

Pela análise da Tabela 1 foi possível identificar que a adição de argila causou um pequeno retardo no processo de gelificação dos sistemas de hidrogéis nanocompósitos e, além disso, causou a desestabilização do gel no período de 30 dias, para concentração de 300 mg.L⁻¹. Essa foi uma tendência observada para as amostras estudadas e tal influência virá a ser melhor esclarecida nos estudos das propriedades reológicas dos hidrogéis nanocompósitos apresentadas no item 3.3.

3.2 – Análises de injetividade

A Tabela 2 mostra os resultados dos valores de viscosidade dos sistemas nanocompósitos (polímero/reticulante/bentonita), com concentração de íons Al⁺³ de 550 mg.L⁻¹, obtidos em diferentes taxas de cisalhamento. O objetivo desse estudo foi avaliar a injetividade dessas amostras em reservatório de petróleo e, nesse estudo, foram determinados como satisfatórios os sistemas que apresentaram valores de viscosidade até 50 mPa.s⁻¹, observados na faixa de taxa de cisalhamento compreendida entre 100 a 400 s⁻¹.

Um comportamento de fluido newtoniano foi observado para todos os sistemas gelificantes, isto é, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento até permanecer aparentemente constante à partir de uma determinada taxa aplicada. Esse comportamento foi observado à taxas de cisalhamento próximas à 1000 s⁻¹ (nas maiores taxas de cisalhamento).

É possível observar que, para os sistemas nanocompósitos à base de FP 3330S, o maior valor de viscosidade dentro do limite desejável (49,6 mPa.s) foi obtido para os sistemas com as concentrações de polímero de 4250 mg. L⁻¹ e argila bentonita de 100 mg.L⁻¹.

No estudo dos sistemas à base do polímero FP 3530S, contendo as mesmas concentrações de polímero, reticulante e argila, foi possível verificar que as amostras com a concentração polimérica de

4250 mg.L⁻¹, adicionadas com 100 e 300 mg.L⁻¹ de bentonita (ambas com 550 mg.L⁻¹ de íons Al³⁺), apresentaram valores de viscosidade que atendem às condições determinadas nesse estudo somente em taxas de cisalhamento acima de 150 s⁻¹. Isso se deve à maior massa molar desse polímero em relação ao FP 3330S.

Tabela 2 - Viscosidade das soluções (mPas) de sistemas nanocompósitos gelificantes à base do polímero FP 3330 contendo diferentes teores de argila bentonita

Polímero (ppm)	Al ³⁺ (mg.L ⁻¹)	Argila (mg.L ⁻¹)	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	400 s ⁻¹
3500	550	0	20,4	16,2	13,5
	550	100	32,1	30,2	19,1
	550	300	31,8	21,0	15,0
4250	550	0	23,4	19,5	14,4
	550	100	49,6	24,7	15,1
	550	300	49,4	17,7	14,8

3.3 – Propriedades reológicas dos hidrogéis nanocompósitos.

A Figura 1 mostra as curvas de módulo elástico (G') e viscoso (G'') para hidrogéis nanocompósitos à base dos polímeros FP 3330S e FP 3530S, ambas com concentrações poliméricas de 3750 mg.L⁻¹ e 550 mg.L⁻¹, com adição de diferentes teores de argila bentonita. Cabe ressaltar que foram analisadas amostras com o tempo de envelhecimento de 7 dias a 85 °C e, em estudos preliminares, foi determinada uma taxa de deformação fixa de 1% e uma variação de frequência na faixa de 0,1-30 Hz para as análises.

Pela análise dos gráficos da Figura 1 é possível observar que a adição de cargas nas concentrações de 100 e 300 ppm causou diferentes influências nos valores de G' e G'' dos hidrogéis à base dos diferentes polímeros utilizados nesse estudo.

Para os sistemas à base do polímero FP 3330S (Figura 1-a), é possível observar que a adição de argila nos diferentes teores causou uma redução dos valores de G' em comparação ao sistema na ausência de bentonita, sendo este comportamento também observado para os sistemas similares com menor teor de reticulante. Tal comportamento pode ser explicado por uma possível competição entre os íons Al³⁺ e as partículas da argila (cuja superfície apresenta cargas positivas) pelos sítios aniônicos das cadeias de HPAM. Assim, estaria retardando a formação de ligações cruzadas e segundo estudos de Jia e colaboradores [10] essa menor densidade de reticulações pode ocasionar a redução da componente elástica (G') do gel polimérico.

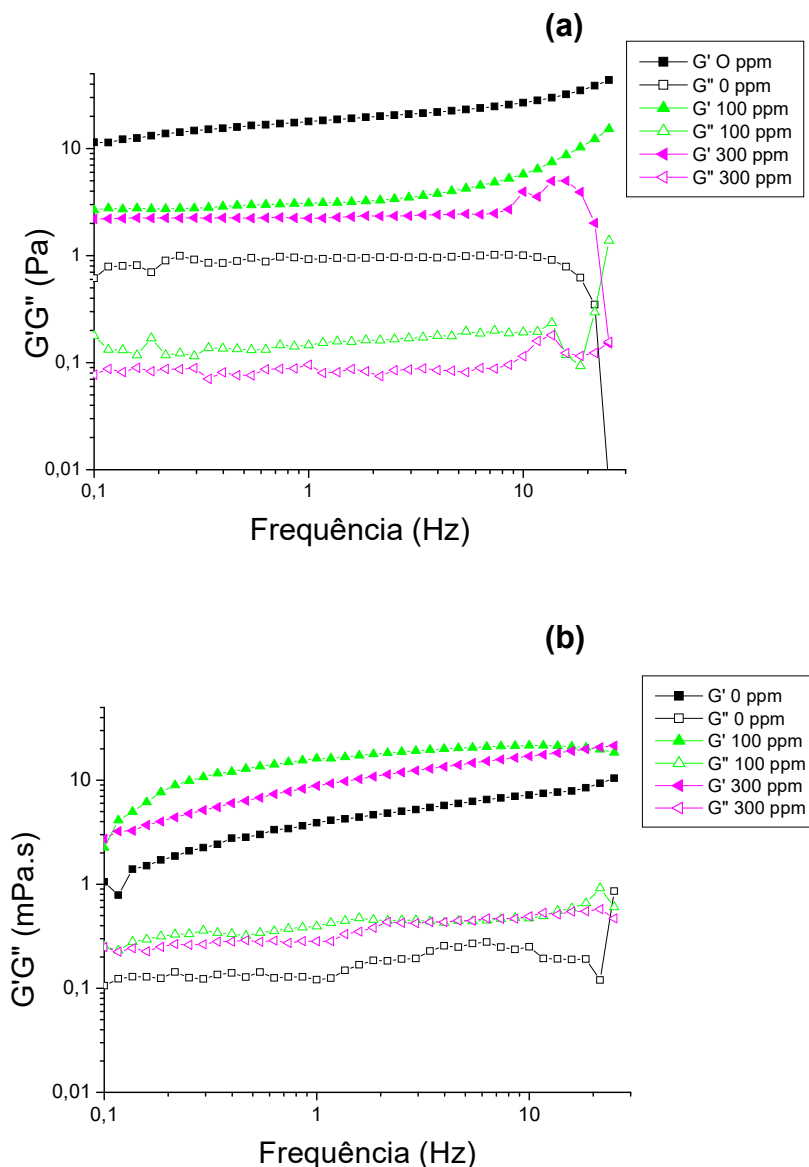


Figura 1 - Curvas de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') dos sistemas de hidrogéis nanocompósitos à base de (a) FP 3330S e (b) FP 3530S adicionados ou não com diferentes teores de argila bentonita. Temperatura de análise 85 °C

Para os géis à base do polímero FP 3530S (Figura 1-b), foi observado o efeito do aumento dos valores de G' com a adição de argila, sendo também observado nas análises dos sistemas similares com menor teor de íons alumínio. Isso ocorre porque a maior massa molar polimérica do FP 3530 permite uma maior disponibilidade de sítios aniônicos para a reticulação com os íons de alumínio e para a formação de pontos de junção entre as partículas da argila e a cadeia polimérica está contribuindo para o aumento da componente elástica do material. Porém, a queda observada nos valores de G' para os hidrogéis nanocompósitos com concentração de argila de 300 mg.L⁻¹ permite deduzir que, em maiores concentrações de bentonita, passa a prevalecer o efeito de competição com os íons de alumínio já mencionado.

Outra métrica utilizada para medir a força dos géis são os valores de $\tan(\delta)$ (razão G''/G') [11]. Porém, foi observado que a adição de argila não causou variação significativa em relação aos sistemas com ausência de bentonita. Foram obtidos géis moderados ($0,1 < \tan(\delta) < 0,5$) e fortes ($\tan(\delta) < 0,1$).

Conclusões

A presença de argila não alterou significativamente os valores de viscosidade das amostras observados em diferentes taxas de cisalhamento, sendo que os maiores valores observados para os sistemas gelificantes à base do polímero FP 3530S, em comparação com os sistemas similares formulados com o FP 3330S, é devido a sua maior massa molar polimérica.

Também foi possível verificar que a presença de argila alterou as propriedades reológicas dos géis poliméricos. Nos sistemas com polímero de menor massa molar a presença de argila acarretou na diminuição dos valores de G' , devido à competição pelos sítios aniônicos da cadeia de HPAM. Para o polímero de maior massa molar, com menores concentrações de argila bentonita, a presença das partículas de argila auxiliou no aumento dos valores de G' devido aos pontos de junção que as mesmas formam com as cadeias da HPAM, sendo que tal efeito diminuiu com o aumento da concentração de argila.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, PETROBRÁS, FAPERJ.

Referências Bibliográficas

- 1- RAFFA, P.; BROEKHUIS, A. A.; PICCHIONI, F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review, **Journal of Petroleum Science and Engineering** 145, 723–733, 2016.
- 2- BAI, B.; ZHOU, J.; YIN, M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Pet. Exploration and Development**, 42, 525-532, 2015.
- 3- HASANKHANI, G. M.; MADANI, M. ESMAELIZADEH, F.; MOWLA, D. Experimental investigation of asphaltene-augmented gel polymer performance for water shut-off and enhancing oil recovery in fractured oil reservoirs. **Journal of Molecular Liquids**, 275, 654-666, 2019.
- 4 -ZHANG, G., CHEN, L., GE, J., JIANG, P., ZHU, X. Experimental research of syneresis mechanism of HPAM/Cr³⁺ gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 483, 96-103, 2016.
- 5- JIA, H.; CHEN, H. Using DSC technique to investigate the non-isothermal gelation kinetics of the multi-crosslinked Chromium acetate (Cr³⁺)-Polyethyleneimine (PEI)-Polymer gel sealant. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 165, 105-113, 2018.
- 6 - STAVLANDA, A.; CARLSENH. H. New Insight into Aluminium Citrate/Polyacrylamide Gels for Fluid Control, **SPE 35381 - MS**, 1996.

7- LASHARI, Z. A.; YANG, H.; ZHU, Z.; TANG, X.; CAO, C.; IQBAL, M. W.; KANG, W.

Experimental research of high strength thermally stable organic composite polymer gel. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 263, n. 1, p. 118-124, 2018.

8- ALDHAHERI, M. N.; WEI, MINGZHEN.; BAI, BAOJUN. Comprehensive Guidelines for the application of In-situ Polymer Gels for Injection Well Conformance Improvement Based on Field Projects. **Society of Petroleum Engineers**, 179575-MS, 2016.

9 - SYDANSK, R. D. A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium (III) Gel Technology. **Society of Petroleum Engineers**, 17329, 1988.

10 – JIA, H.; ZHAO, J. Z.; JIN, F. Y.; PU, W. F.; LI, Y. M.; LI, K. X.; LI, M. J. New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v 51, p 12155–12166, 2012

11- TESSAROLLI, F. G. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E.; Evaluation of pH Sensitive Hydrogels to Control the Permeability Anisotropy of Oil Reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, 5, 17, 1-12, 2014.