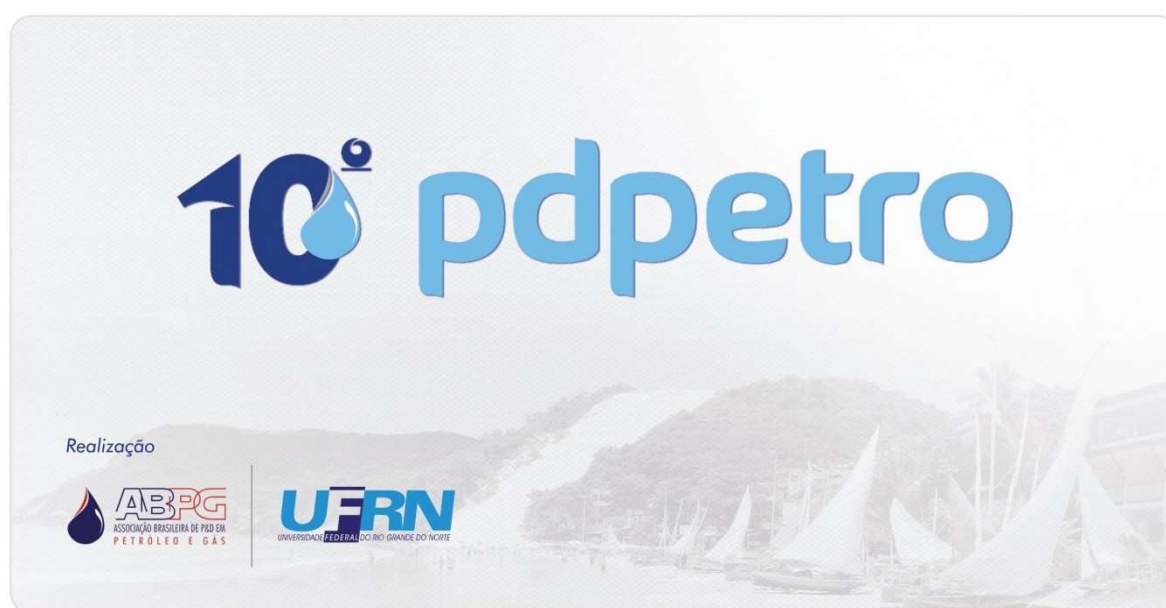


10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência dos cátions Na^+ e Ca^{2+} na razão de inchamento de PPGs sintetizadas com HPAM e citrato de alumínio visando o controle de conformidade em reservatórios de petróleo

AUTORES:

Beatriz dos S. Matias¹, Assis k. da Fraga¹; Priscila F. de Oliveira¹ e Claudia R. E. Mansur^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

- 1- Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo (LMCP)/ IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
- 2- Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM)/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS Na^+ e Ca^{2+} NA RAZÃO DE INCHAMENTO DE PPGs SINTETIZADAS COM HPAM E CITRATO DE ALUMÍNIO VISANDO O CONTROLE DE CONFORMIDADE EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Abstract

Preformed particle gels (PPGs) are used as conformance control agents to improve oil production and control the excess of water production. This work presents the development of PPG containing HPAM with different molar mass and aluminum citrate as inorganic crosslinking agent. The influence of polymer molar mass, both polymer and crosslinker concentration, aging time and temperature were evaluated to obtain gels with force code H to produce PPGs. The focus of the study was to verify the swelling ratio and salt sensitivity factor of the selected PPGs for different concentrations of sodium (Na^+) and calcium (Ca^{2+}) ions. Force code H gels were obtained for the highest crosslinker concentrations, 24 hour aging time and 85 °C aging temperature. A large decrease in the volume of PPGs was observed for higher salt concentrations, independent of polymer molar mass. Sodium ion influenced PPG swelling less than calcium ions. Finally, both the increase in salinity content and the change in ion type to Ca^{+2} influenced the increase of this factor.

Introdução

O controle de conformidade - *Conformance Control*, é uma chave do método de EOR e é definido como qualquer técnica que permite a circulação do óleo restante ou do gás e traga à unidade a condição de conformidade mais adequada. Para que isso aconteça, 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) (Singh *et al.*, 2018).

Na tentativa de mitigar a produção de água, e consequentemente seu excesso, e aumentar a produção de hidrocarbonetos, o tratamento com géis poliméricos à base de poliacrilamida como agente desviador é amplamente praticado para melhorar a produção de petróleo e gás. Este processo pode reduzir o corte de água ao selar a zona de alta permeabilidade e redistribuir a condução de água para zonas de menor permeabilidade (Al-Muntasheri, 2012).

Ao longo dos anos, diferentes tipos de tratamentos de gel foram utilizados na tentativa de resolver problemas de controle de conformidade. Inicialmente, a indústria começou a usar géis *in situ*, onde a solução gelificante é injetada no reservatório e a reticulação da solução gelificante para formar gel em massa 3-D ocorre no fundo do poço. Porém, esta tecnologia apresenta algumas desvantagens, como injetividade seletiva, possível dano a zonas de baixa permeabilidade, dispersão e diluição de gelante, sinérese, desidratação e controle inadequado do tempo de gelificação (Bai *et al.*, 2015).

Na tentativa de superar as várias limitações da tecnologia de gel *in situ*, especialistas da indústria e pesquisadores desenvolveram uma nova tecnologia para abordar os problemas de controle de conformidade denominados tecnologia de *preformed particle gel* (PPG) (Bai *et al.*, 2013; Imqam, Bai, 2015). PPG é uma partícula de um polímero superabsovente reticulado que pode inchar até 200 vezes seu tamanho original em salmoura. A novidade e a principal diferença entre esta tecnologia e a tecnologia de gel *in situ* é que, com PPG, a formação de gel ocorre na superfície bem antes da injeção, enquanto que com a gelificação *in situ*, a reticulação e a formação de gel ocorrem no fundo do reservatório (Bai *et al.*, 2013).

Diante do exposto, este estudo tem por objetivo apresentar o desenvolvimento de géis de partículas pré-formadas (PPGs) obtidas a partir da gelificação da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) de diferentes massas molares e o citrato de alumínio. A influência dos íons Na^+ e Ca^{+2} foi observada nos testes de inchamento e no fator de sensibilidade ao sal destas partículas.

Materiais e métodos

Materiais

As poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) usadas neste estudo, de massa molar ponderal média de 2; 7 e 16 x 10⁶ Da e grau de hidrólise 25-30%, foram fornecidas pela SNF Floerger (Brasil). O citrato de alumínio usado como reticulante inorgânico foi sintetizado a partir de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e cloreto de alumínio hexa-hidrato ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, SP, Brasil). A proporção de alumínio/citrato usada foi 2/1 e, após sua síntese, o pH da solução de citrato de alumínio foi ajustado para 6, pois neste pH as estruturas encontradas são as que favorecem maior liberação do íon Al^{3+} para reticulação. Os sais de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), provenientes da Vetec Química (São Paulo, Brasil), com 99% de pureza, foram usados para preparar as salmouras.

Métodos

Obtenção das PPGs - Uma solução polimérica foi preparada contendo 4250 - 5750 mg.L⁻¹ de polímero em água destilada, a qual ficou sob agitação durante 24 horas. Para o preparo das soluções gelificantes, adicionou-se o reticulante citrato de alumínio (previamente sintetizado) na concentração de Al^{3+} de 250 - 850 mg.L⁻¹ à solução polimérica e a mistura ficou sob agitação por 24 horas. As soluções foram armazenadas em estufas à 70 e 85 °C, durante 48 horas. Uma avaliação prévia quanto à força do gel foi feita por uma metodologia desenvolvida por Sydansk, 1988, cujo princípio se baseia em avaliar a resistência dos fluidos a partir da classificação de letras de A-J. Após o período de envelhecimento, os hidrogéis formados foram congelados para em seguida serem liofilizados para a eliminação da água, utilizando o equipamento de marca Liotop e modelo K105.

Razão de inchamento das PPGs - A absorção de água ou a taxa de dilatação das PPGs de HPAM/Cit-Al foi obtida usando o método gravimétrico. Resumidamente, uma massa de 0,1 grama de

PPG seca foi embebido em 10 mL de salmoura com concentração dos íons Na^+ e Ca^{2+} de 3932 - 137606 mg.L^{-1} por 24 horas à temperatura ambiente. Após este período, a água residual no recipiente foi separada da PPG inchada usando um filtro de papel (20 minutos). A PPG inchada foi então pesada e a razão de inchamento foi determinada usando a Equação 1 (Lenji *et al.*, 2018):

$$RI = \frac{P_s - P}{P_m} \quad (1)$$

onde, P_s e P_m , representam o peso da PPG seca e molhada, respectivamente. O fator de sensibilidade ao sal também foi determinado em uma solução eletrolítica usando a Equação 2 (Lenji *et al.*, 2018):

$$f = 1 - \frac{RI_e}{RI} \quad (2)$$

Onde, RI e RI_e representam razão de inchamento de PPG em água deionizada e nas soluções eletrolíticas, respectivamente.

Resultados e Discussão

Formação dos hidrogéis

Inicialmente, um teste foi feito variando-se a concentração de polímero e reticulante, temperatura e tempo de envelhecimento de modo a observar a formação de um gel com características satisfatórias para aplicação como PPG no controle de conformidade em reservatórios de petróleo. Na literatura (Simjoo *et al.*, 2007) foi relatado que o gel precisa ser não fluido, porém ligeiramente deformável (código H – “somente a superfície do gel se deforma ligeiramente por ação da gravidade após a inversão da garrafa”) para que se tenha uma melhor eficiência no bloqueio das áreas de maior permeabilidade em reservatórios de petróleo.

Na primeira fase deste estudo, foram avaliadas apenas as concentrações de 250 e 550 mg.L^{-1} de alumínio, temperaturas de 70 e 85 °C, massa molar média da HPAM e tempo de envelhecimento. Os resultados foram bem interessantes, pois houve a formação de gel para a maioria das condições avaliadas, porém géis mais rígidos (códigos F e G) só foram observados nas condições de maior concentração de reticulante (550 mg.L^{-1}) e maior temperatura (85 °C). A variação do tempo de 24 para 48 horas não mostrou influenciar nesta etapa. Sendo assim, as condições de tempo de 24 horas e temperatura de 85 °C foram selecionadas para a segunda etapa que consistiu na obtenção de géis com sistemas com maior concentração de reticulante (700 e 850 mg.L^{-1}), cujos resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Avaliação da força-gel a partir da metodologia de Sydansk para sistemas contendo 250 e 550 mg.L⁻¹ de citrato de alumínio

Polímero (mg.L ⁻¹)	Alumínio (mg.L ⁻¹)	HPAM Mw (2x10 ⁶ Da)	HPAM Mw (7x10 ⁶ Da)	HPAM Mw (16x10 ⁶ Da)
		24 horas (85 °C)	24 horas (85 °C)	24 horas (85 °C)
4250	700	F	H	H
	850	G	H	H
5000	700	F	H	H
	850	G	H	H
5750	700	F	H	H
	850	G	H	H

A- Não há a formação de um gel detectável; B- Gel altamente fluido; C- Gel fluido; D- Gel moderadamente fluido; E- Gel pouco fluido; F- Gel não fluido altamente deformável; G- gel não fluido moderadamente deformável; H- Gel não fluido ligeiramente deformável; I- Gel rígido e J- Gel rígido com emissão de som

Já nesta segunda parte do estudo, uma maior quantidade de géis com maior rigidez foi obtida e principalmente géis com código de força H, que são as características dos géis de interesse.

As Figuras 1 e 2 apresentam o aspecto dos géis obtidos com o polímero de massa molar média de 7x10⁶ Da, em todas as concentrações de reticulante, envelhecidos à 70 °C (Figura 1) e 85 °C (Figura 2) no tempo de envelhecimento de 48 horas. Foi visto que para a concentração de reticulante < 700 mg.L⁻¹ os sistemas apresentaram-se com maior fluidez.

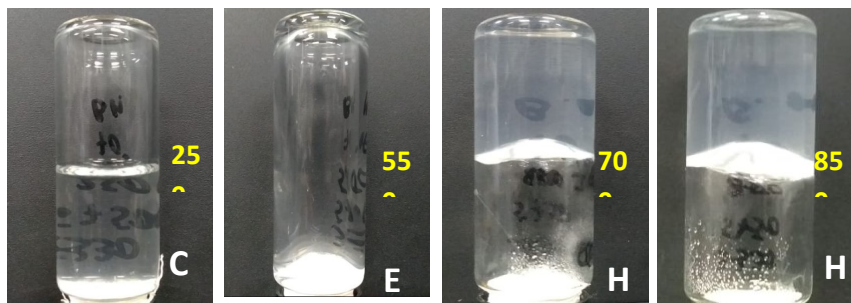


Figura 1- Aspecto visual dos géis obtidos contendo 5750 mg.L⁻¹ de polímero e 25, 55, 70 e 850 mg.L⁻¹ de citrato de alumínio, envelhecidos à 70 °C durante 48 horas

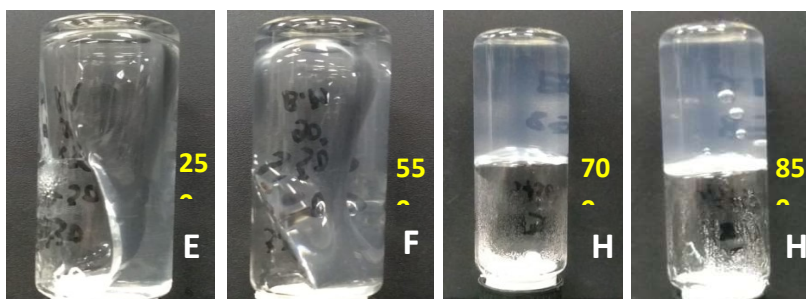


Figura 2- Aspecto visual dos géis obtidos contendo 5750 mg.L⁻¹ de polímero e 25, 55, 70 e 850 mg.L⁻¹ de citrato de alumínio, envelhecidos à 85 °C durante 48 horas

Sendo assim, fixou-se as seguintes composições e condições para o estudo de inchamento da PPG: concentração polimérica: **5750 mg.L⁻¹**; concentração do reticulante: **700 mg.L⁻¹**; temperatura de envelhecimento: **85 °C** e tempo de envelhecimento: **48 horas**.

Capacidade de Inchamento

Para investigar os efeitos da concentração dos íons sódio (Na⁺) e cálcio (Ca²⁺) e massa molar do polímero no inchamento das PPGs, três amostras foram preparadas e embebidas durante 24 horas em soluções contendo diferentes concentração de íons Na⁺ e Ca²⁺. A taxa de dilatação de cada amostra foi medida e plotada em gráficos que estão apresentados na Figura 3.

De acordo com os gráficos da Figura 3 (a, b), observou-se uma grande diminuição no volume das PPGs, em salmouras com maiores concentração de sais, independente da massa molar do polímero.

O íon de sódio influenciou menos o inchamento das PPGs do que o íon de cálcio, onde este inchamento foi afetado drasticamente na menor concentração (3932 mg.L⁻¹) deste íon. Também, pode ser observado que quanto maior a massa molar do polímero menor é a influência do íon na capacidade de inchamento da PPG.

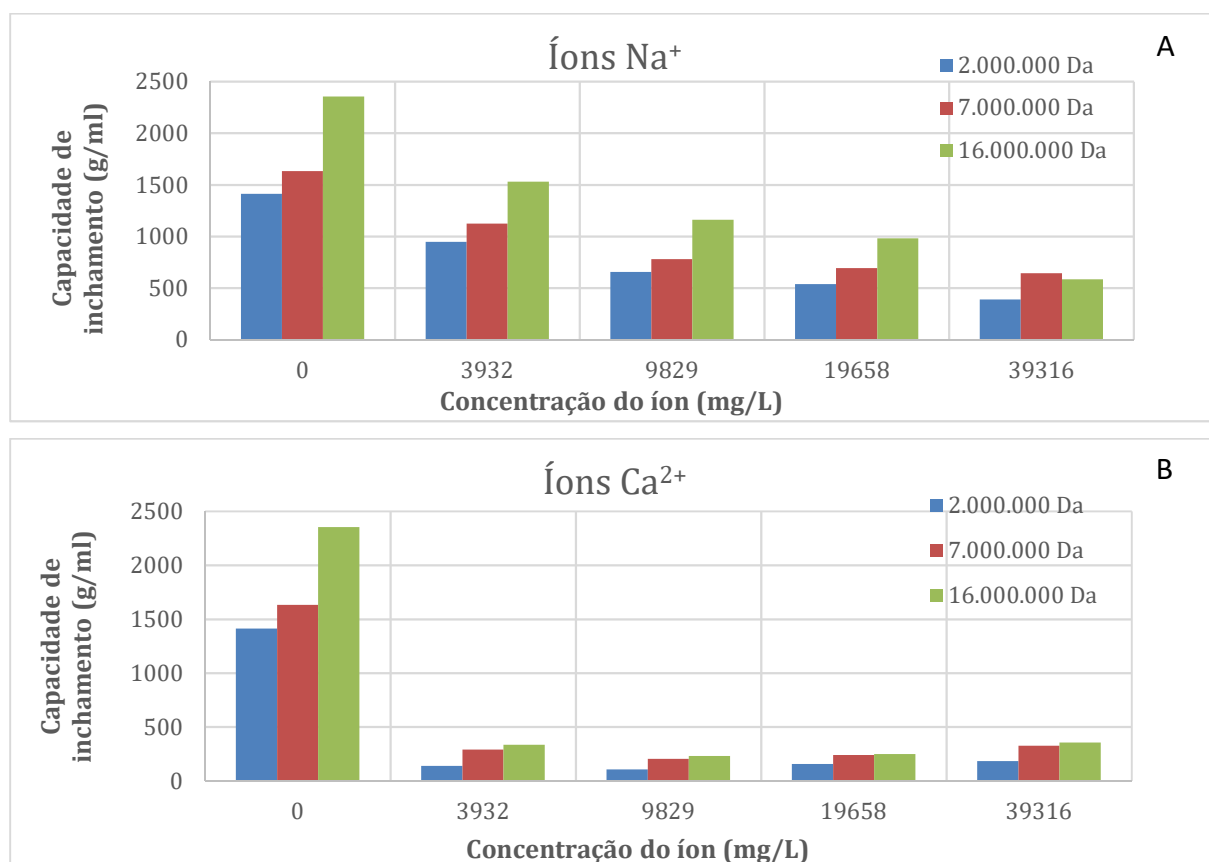


Figura 3- Capacidade de inchamento das PPG em função da concentração do íon e da massa molar média dos polímeros; (a) salmoura contendo apenas sódio e (b) salmoura contendo apenas cálcio

A Tabela 2 indicou que os menores fatores de sensibilidade ao sal foram observados para a salmoura contendo 3932 mg.L⁻¹ Na⁺, independente da massa molar do polímero estudado. Tanto o aumento do teor da salinidade, quanto a mudança do tipo de íon para Ca²⁺, influenciaram no aumento deste fator.

Tabela 3- Efeito da salinidade no fator de sensibilidade ao sal de cada polímero

Salinidade (mg.L ⁻¹)	Fator de sensibilidade ao sal (<i>f</i>)					
	Mw (2x10 ⁶ Da)		Mw (7x10 ⁶ Da)		Mw (16x10 ⁶ Da)	
	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3.932	0,33	0,90	0,312	0,82	0,35	0,86
9.829	0,54	0,93	0,522	0,88	0,51	0,90
19.658	0,62	0,89	0,576	0,85	0,58	0,89
98.299	0,75	0,87	0,606	0,80	0,75	0,85

Conclusões

Algumas conclusões podem ser obtidas nesta pesquisa:

- Hidrogéis polímeros do tipo “gel não fluido ligeiramente deformável – código H” foram obtidos no período de 24 horas com temperatura de envelhecimento de 85 °C;
- Tanto a massa molar média do polímero quanto a temperatura de envelhecimento e a concentração de reticulante influenciaram positivamente para a obtenção de gel com código de força desejado;
- A concentração polimérica e tempo de envelhecimento mostraram não ser variáveis que influenciassem a obtenção do código de força H;
- Quanto à capacidade de inchamento, o aumento da concentração de íons Na⁺ no meio diminui a capacidade de inchamento das PPG e dentre os diferentes polímeros avaliados, o de menor massa molar sofreu maior influência do do que os demais polímeros avaliados;
- A capacidade de inchamento das PPGs em salmouras contendo Ca²⁺, diminui quase que toda sua capacidade na primeira concentração avaliada (3932 mg.L⁻¹) do íon e quando comparado ao íons Na⁺, foi observado uma menor capacidade de inchar;
- O maior fator de sensibilidade ao sal observado foi para as salmouras contendo íons Ca²⁺;

Agradecimentos

Agradecimento 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

LENJI, M. A.; HAGSHENASFARD, M.; SEFTI, M. V.; SALEHI, M. B.; HEIDARI, A. Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 169, p. 739-747, 2018.

AL-MUNTASHERI, G. A. Conformance control with polymer gels: what it takes to be successful. **Arabian Journal for Science and Engineering, Arábia Saudita**, v. 37, n. 4, p. 1131-1141, jun. 2012.

BAI, B.; WEI, M.; LIU, Y. Field and lab experience with a successful preformed particle gel conformance control technology. **Society Petroleum Engineers**, Oklahoma, 2013.

BAI, B.; ZHOU, J.; YIN, M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Petroleum Exploration and Development**, China, v. 42, n. 4, p. 525-532, 2015.

IMQAM, A.; BAI, B. Optimizing the strength and size of preformed particle gels for better conformance control treatment. **Fuel**, [S.I.], v. 148, n. 1, p. 178-185, 2015.

SIMJOO, M.; VAFAIE, S. M.; DADVAND, K. A.; VAFAIE, S. M.; HASHEMINASAB, R. Polyacrylamide gel polymer as water shut-off system: Preparation and investigation of physical and chemical properties in one of the Iranian oil reservoirs conditions. **Iran. J. Chem. Chem. Eng.** 2007, 26, 99–107.

SINGH, R.; MAHTO, V.; VUTHALURU, H. Development of a novel fly ash-polyacrylamide nanocomposite gel system for improved recovery of oil from heterogeneous reservoir. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 325-331, 2018.

SYDANSK, R. D. A new conformance-improvement-treatment chromium(III) gel technology. **Society of Petroleum Engineers**, 1988