

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO UTILIZANDO O TETRAPOLÍMERO AADA E ÓXIDO DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

AUTORES:

Venâncio José dos Santos Neto, Felipe Travassos Oliveira, Luciana S. Spinelli

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO UTILIZANDO O TETRAPOLÍMERO AADA E ÓXIDO DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

Resumo

A utilização de fluidos de perfuração é indispensável para a construção de maneira satisfatória de um poço de petróleo. Este processo de construção deve ocorrer no menor tempo possível e se manter estável durante todo o processo produtivo do poço. Portanto, formulações inovadoras de fluidos são constantemente objetos de pesquisa e desenvolvimento pela indústria de petróleo e gás. Dentre os avanços relatados na área de fluidos de perfuração, pode-se destacar a aplicação de nanotecnologia, através da utilização de nanopartículas adicionadas diretamente no fluido de perfuração como aditivos ou aplicadas como nanocargas em materiais compósitos. Tendo isso em vista, o objetivo deste trabalho é desenvolver um nanocompósito, utilizando um tetrapolímero de acrilamida, AMPS, cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC) e ácido acrílico e óxido de alumínio como nanocarga, a fim de ser aplicado em fluidos de perfuração base água. A síntese desse nanocompósito foi realizada por duas metodologias: adição *in situ* e adição pós polimerização. Ambas as metodologias são adaptações da síntese do tetrapolímero reportada por Brasil (2021). Para ambas as metodologias, ao final da reação, os nanocompósitos poliméricos foram precipitados em acetona e secos em estufa por 48 horas a 70° C. A caracterização dos nanocompósitos por espectroscopia de infravermelho (FTIR) revelou que as interações intramoleculares presentes no compósito são compatíveis com aquelas reportadas por Brasil (2021). As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) mostraram uma melhor dispersão do óxido de alumínio na matriz polimérica quando preparadas pela síntese *in situ*, no entanto, a distribuição da carga foi semelhante nas duas metodologias de síntese, o que corrobora com os resultados de análise termogravimétrica (TGA) onde foi observado um aumento da temperatura de degradação térmica em relação ao tetrapolímero puro. Estes resultados demonstraram diferenças na morfologia dos nanocompósitos produzidos utilizando as duas metodologias estudadas, o que é interessante para a avaliação do comportamento das diferentes estruturas aplicadas como aditivo em fluidos de perfuração base água.

Palavras-chave: tetrapolímero; nanocompósito; fluido de perfuração

Abstract

The use of drilling fluids is essential for the satisfactory construction of an oil well. This construction process must occur in the shortest possible time and remain stable throughout the well's production process. Therefore, innovative fluid formulations are constantly the subject of research and development by the oil and gas industry. Among the advances reported in the area of drilling fluids, the application of nanotechnology can be highlighted, through the use of nanoparticles added directly to the drilling fluid as additives or applied as nanofillers in composite materials. With this in mind, the objective of this work is to develop a nanocomposite, using an acrylamide tetrapolymer, AMPS, diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) and acrylic acid and aluminum oxide as nanofiller, in order to be applied in water-based drilling fluids. The synthesis of this nanocomposite was carried out using two methodologies: *in situ* addition and post-polymerization addition. Both methodologies are adaptations of the tetrapolymer synthesis reported by Brasil (2021). For both methodologies, at the end

of the reaction, the polymeric nanocomposites were precipitated in acetone and dried in an oven for 48 hours at 70° C. Characterization of the nanocomposites by infrared spectroscopy (FTIR) revealed that the intramolecular interactions present in the composite are compatible with those reported by Brasil (2021). Scanning electron micrographs (SEM) showed a better dispersion of aluminum oxide in the polymer matrix when prepared by in situ synthesis, however, the charge distribution was similar in both synthesis methodologies, which corroborates the results of thermogravimetric analysis (TGA) where an increase in the thermal degradation temperature was observed in relation to the pure tetrapolymer. These results demonstrated differences in the morphology of the nanocomposites produced using the two methodologies studied, which is interesting for evaluating the behavior of different structures applied as additives in water-based drilling fluids

Keywords: tetrapolymer; nanocomposite; drilling fluid

Introdução

Na atual conjuntura da sociedade moderna, o uso de petróleo e gás para as mais diversas aplicações é indispensável, o que gera uma demanda altíssima sobre esses recursos que são tão versáteis, porém finitos. Pensando na finitude desses recursos e em como minimizar as adversidades na extração dos mesmos necessita-se otimizar a produção de óleo e gás.

Para extrair o petróleo é preciso utilizar um fluido de perfuração para perfurar e construir o poço, sendo essa uma etapa vital para a produção de óleo e gás. Fluidos de perfuração são sistemas multifásicos compostos por uma mistura de líquidos, sólidos em suspensão, materiais orgânicos, sais dissolvidos e gases em diferentes proporções e podem ser divididos, principalmente, em 3 categorias baseadas na fase dispersante do fluido: fluido base óleo, fluido base água ou fluido gasoso e possuem algumas funções tais como: i) lubrificar a broca de perfuração, ii) não penetrar na formação rochosa do poço, iii) resfriar a broca, iv) manter os cascalhos suspensos em caso de parada (devido a tixotropia) e v) dar estabilidade ao poço durante a perfuração (BOURGOYNE *et al.*, 1991; CAENN R., DARLEY H., e GRAY G., 2011; GAUTAM S., GURIA C., e RAJAK V., 2022).

O fluido de perfuração é formado por diversos compostos, onde se destacam os polímeros, que contribuem para as funções acima citadas. Porém esses polímeros possuem limitações de acordo com as condições de uso, como altas temperaturas e salinidade, devido a sua estrutura molecular. Na intenção de remediar essas limitações, pode-se adicionar nanopartículas para que essas funções desejadas sejam realizadas com maior eficiência.

O emprego de nanopartículas como aditivos em fluidos de perfuração é amplamente usado pela indústria de petróleo. Um exemplo são as nanopartículas de sílica utilizadas para auxiliar na manutenção da viscosidade do fluido. Além disso, também pode-se utilizar nanopartículas como cargas em matrizes poliméricas visando reforçar as propriedades do polímero.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é desenvolver um nanocompósito a base de um novo tetrapolímero utilizando como monômeros, acrilamida (AM), ácido acrílico (AAc), cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS) e óxido de alumínio como nanocarga visando sua aplicação como aditivo em fluido de perfuração base-água.

Metodologia

A metodologia de desenvolvimento do nanocompósito é uma adaptação da síntese do tetrapolímero AADA desenvolvida por BRASIL *et al.* (2022). O óxido de alumínio foi incorporado na

matriz polimérica por dois métodos distintos: adição *in situ* e adição pós polimerização. Após a síntese, o material foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

Síntese do nanocompósito por adição *in situ*

O nanocompósito foi preparado a partir da polimerização por adição do tetrapolímero, denominado AADA, em 100 mL de água, tendo a metodologia adaptada de Brasil et al (2022). Após os 30 minutos de agitação constante em atmosfera inerte com todos os monômeros solubilizados, foi realizada a adição da nanocarga de óxido de alumínio, deixado sob agitação de mais 30 minutos, para, em seguida, acrescentar o persulfato de potássio (KPS) à reação, elevar a temperatura a aproximadamente 80°C, e depois manter em agitação por mais 5 horas. Duas concentrações de nanocarga foram utilizadas: 0,5 e 1% m/m em relação a massa total da reação.

Finalizada a síntese, o material obtido foi precipitado em acetona. Após a precipitação, o compósito obtido foi vertido em pequenas formas de silicone e seguiu-se para secar na estufa a 70°C por no mínimo 48 horas, formando discos secos e rígidos (HUANG & ZHANG & ZHENG, 2019; SEPEHRI *et al.*, 2018).

Síntese do nanocompósito por adição pós reação de polimerização

Nesta metodologia, a fim de se estudar a melhor maneira de garantir uma boa dispersão da nanocarga, esta foi dispersa em água e adicionada na etapa final da reação de polimerização do AADA, na qual o tetrapolímero encontra-se solúvel em água, e mantendo as mesmas duas concentrações de 0,5 e 1% m/m. A nanocarga foi mantida sob agitação por 30 min e após isso, a precipitação e extração do material seguiu da mesma maneira descrita no item anterior.

Avaliação do comportamento de fluidos de perfuração base água contendo os nanocompósitos

Para a preparação dos fluidos de perfuração base aquosa contendo os nanocompósitos, estes foram inicialmente adicionados em água sob agitação vigorosa por 10 min, utilizando um agitador mecânico Hamilton Beach. Logo em seguida, os outros aditivos sólidos, em sequência, foram adicionados também sob agitação por 10 min e, por fim, foram adicionados os aditivos líquidos, sob agitação por 5 min. Os aditivos sólidos utilizados foram viscosificante, redutor de filtrado, adensante, inibidor de inchamento de argila e alcalinizante e os líquidos foram lubrificante e antiespumante, inseridos nessa ordem de adição.

Os fluidos foram envelhecidos com o objetivo de simular o uso do fluido no poço de petróleo, e, para isso, os fluidos foram aquecidos a 70°C por um período de 16 horas em estufa de rolagem.

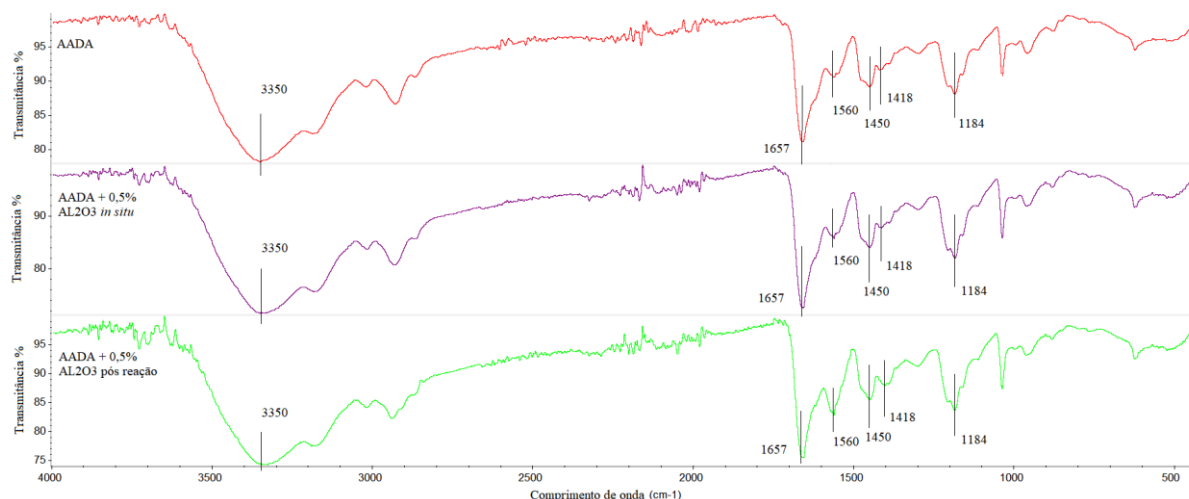
A avaliação dos fluidos prontos (envelhecidos ou não) seguiram a norma API 13B-1, quanto às propriedades reológicas em 600 e 300 rpm de cisalhamento em viscosímetro Fann, obtendo-se valores de viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), força gel inicial e força gel final; e às propriedades filtrantes com o objetivo de estudar a perda de filtrado do fluido de perfuração, obtendo-se o volume de filtrado a 70°C sob uma pressão de 250 psi.

Resultados e Discussão

Após a síntese, foram obtidos nanocompósitos com duas concentrações diferentes de nanocarga (0,5% e 1%*m/m*) que foram caracterizados por FTIR e TGA.

Os primeiros resultados apresentados são espectros de infravermelho dos nanocompósitos sintetizados comparados com o espectro do tetrapolímero puro, que pode ser observado na Figura 1.

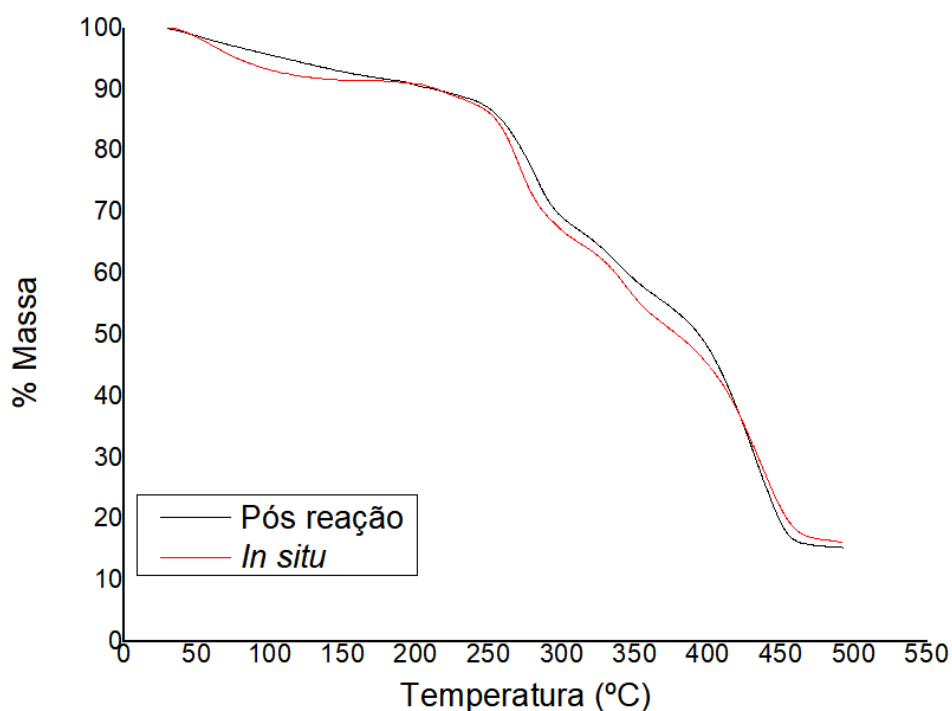
Figura 1 – Espectros de infravermelho dos nanocompósitos sintetizados por diferentes métodos comparados com o do tetrapolímero puro AADA.



Comparando-se os espectros obtidos pode-se notar que uma banda na região de 3300cm^{-1} referente às vibrações das ligações N-H de amida referentes a acrilamida e AMPS e ligação O-H do ácido acrílico devem estar sobrepostas. Outra sobreposição pode ser observada na faixa de 1550 a 1700cm^{-1} que são referentes a deformação da ligação N-H de amida secundária e estiramento de C=O de amida. A faixa em 1415 a 1450cm^{-1} refere-se à ligação C-H das metilas presentes na estrutura do mero DADMAC. A banda presente em 1184cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação S=O do grupo sulfonato do AMPS que deve estar sobreposta a banda de absorção da ligação Al-O do óxido. Todas as bandas apresentadas indicam que a matriz polimérica do material nanocompósito é a mesma sintetizada por Brasil e pesquisadores (2022) (HUANG; ZHANG; ZHENG, 2019; PAVIA *et al.*, 2010; SEPEHRI *et al.*, 2018, LUCAS, R *et al.*, 2020).

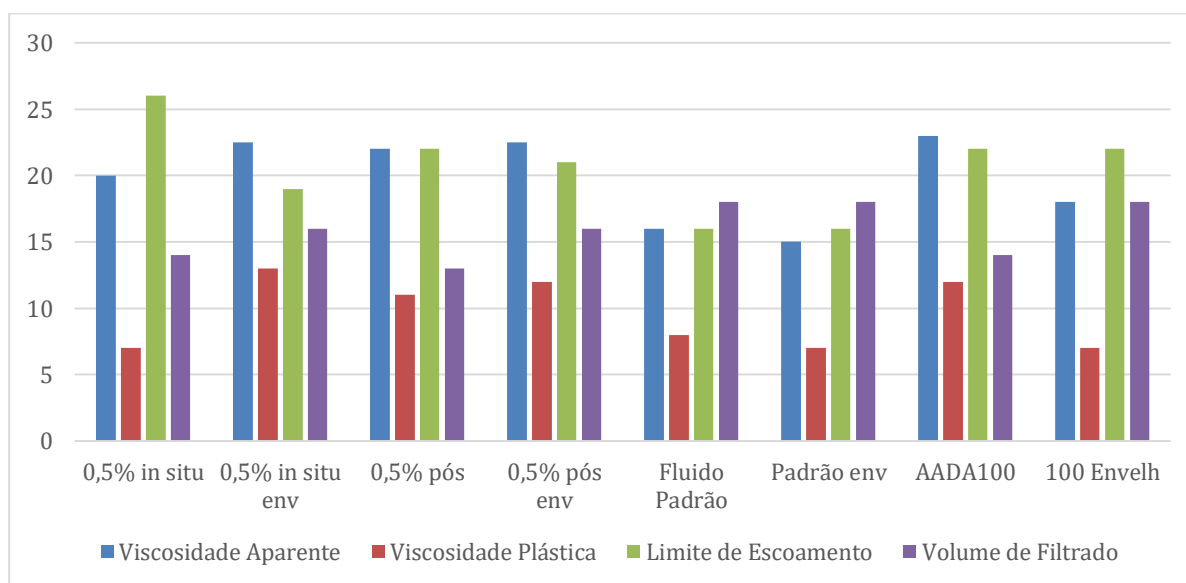
A resistência térmica dos nanocompósitos foi observada por meio dos resultados da análise termogravimétrica (Figura 2). Sua resistência térmica deve ser elevada visando a sua aplicação como aditivo em fluidos de perfuração em condições de alta pressão e alta temperatura. Os resultados demonstram que ao incorporar as nanocargas de óxido de alumínio na matriz polimérica houve um aumento na temperatura de degradação do material em relação ao tetrapolímero sem cargas. De acordo com o trabalho de Brasil (2022), a degradação térmica do polímero puro se inicia aproximadamente na temperatura de 218°C , enquanto que o material nanocompósito demonstra seu primeiro estágio de degradação na temperatura de 255°C aproximadamente. Tal fenômeno pode estar acontecendo devido à alta resistência térmica oferecida pelo óxido ao ser incorporado na matriz polimérica.

Figura 2 - Curvas de degradação térmica dos nanocompósitos contendo 0,5% de óxido de alumínio por metodologias diferentes.



Resultados de avaliação das propriedades reológicas dos fluidos estão apresentados na Figura 3 onde estão demonstrados os valores de viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento dos diferentes fluidos preparados.

Figura 3- Propriedades reológicas dos fluidos sem aditivos (padrão), aditivados com polímero puro (AADA100) e com nanocompósito a 0,5%*m/m*, sem e com envelhecimento em estufa a 70°C.



Comparando-se o comportamento reológico dos fluidos de perfuração pode-se observar que os fluidos que foram aditivados com o nanocompósito sintetizado por ambos os métodos neste trabalho apresentaram um desempenho semelhante antes e depois do envelhecimento, significando assim que o material reforçado com partículas de Al_2O_3 demonstram maior resistência ao desgaste térmico inerente do poço de perfuração, e ao se comparar o fluido padrão (envelhecido ou não) com o fluido aditivado com o nanocompósito nota-se que o novo material proporcionou uma melhora nos parâmetros reológicos analisados antes e depois do envelhecimento. As análises com os nanocompósitos contendo 1% m/m de óxido de alumínio estão em andamento até o momento da escrita desse trabalho, acredita-se que maiores teores de nanocargas no aditivo nanocompósito podem influenciar/melhorar mais as propriedades do fluido.

Os resultados de perda de filtrado mostraram uma ligeira redução no volume de filtrado perdido comparado aos dos fluidos padrão e aditivados com tetrapolímero. O volume máximo perdido no ensaio de filtro prensa HPHT deve ser de 18 mL (*API* 13B-1), o que ocorreu com o fluido padrão envelhecido, não envelhecido e contendo o tetrapolímero AADA 100. Os fluidos aditivados com o material nanocompósito apresentaram menores volumes de perda de filtrado, 14 mL (0,5% *in situ*) e 13 mL (0,5% pós). E após o envelhecimento essa perda não aumentou de forma acentuada (16 mL para ambos), se mantendo abaixo do limite permitido.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, afirma-se que um material nanocompósito utilizando o tetrapolímero AADA como matriz, reforçado com óxido de alumínio foi sintetizado com sucesso por duas metodologias diferentes. As caracterizações mostram a presença da partícula de óxido incorporada na matriz influenciando assim nas propriedades térmicas e reológicas. Ao introduzir o material compósito em fluido de perfuração base água, as propriedades reológicas e de filtração melhoram de maneira significativa tanto em condições de baixa temperatura quanto em alta temperatura que simula a utilização do fluido em poços HPHT.

Agradecimentos

Agradecimento a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 312923/2022-8) e a Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo fomento fornecido a este trabalho.

Referências Bibliográficas

BOURGOYNE JR., A.T., MILLHEIM, K.K., CHENEVERT, E.M. AND YOUNG JR., F.S. Applied Drilling Engineering. **SPE Textbook Series**, v. 2. Society of Petroleum Engineers, Richardson. 1991.
BRASIL, R. F. et al. Synthesis and characterization of AM/AMPS/DMDAAC/AAC tetrapolymer for application in drilling fluid / Síntese e caracterização do tetrapolímero AM/AMPS/DMDAAC/AAC para aplicação em fluido de perfuração. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 2, p. 15042–15051, 25 fev. 2022. DOI: 10.34117/bjdv8n2-430.

BRASIL, RAÍSSA FERREIRA. **SÍNTESE DO TETRAPOLÍMERO DE ACRILAMIDA ÁCIDO 2-ACRILAMIDO-2-METIL-1-PROPANOSSULFÔNICO, CLORETO DE**

DIALILDIMETILAMÔNICO E ÁCIDO ACRÍLICO PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE DE AGUA EM POÇOS DE PETRÓLEO. 2021. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2023.

BRASIL, R. F. et al. Synthesis and characterization of AM/AMPS/DMDAAC/AAC tetrapolymer for application in drilling fluid / Síntese e caracterização do tetrapolímero AM/AMPS/DMDAAC/AAC para aplicação em fluido de perfuração. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 2, p. 15042–15051, 25 fev. 2022. DOI: 10.34117/bjdv8n2-430.

CAENN, R; DARLEY, H; GRAY, G. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. **Gulf Professional Publishing**. 2011.

GAUTAM, S.; GURIA, C.; RAJAK, V. K. A state of the art review on the performance of high-pressure and high-temperature drilling fluids: Towards understanding the structure-property relationship of drilling fluid additives. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 213, p. 110318, jun. 2022. DOI: 10.1016/j.petrol.2022.110318.

HUANG, Y.; ZHANG, D.; ZHENG, W. Synthetic copolymer (AM/AMPS/DMDAAC/SSS) as rheology modifier and fluid loss additive at HTHP for water-based drilling fluids. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 136, n. 30, p. 47813, 7 abr. 2019. DOI: 10.1002/app.47813.

LUCAS, R. R.; SILVA, L. L. G.; DOS SANTOS, D. C. R. Caracterização morfológica e química de filmes óxidos produzidos por anodização a plasma da liga de alumínio 5052 em solução contendo silicato de sódio e fosfato de sódio. Artigo Técnico. **Revista Brasileira de Aplicação no Vácuo**. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.17563/rbav/v39i1.1154>.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J. R. Introdução À Espectroscopia. 4. ed. Bellingham, Washington: Cengage Learning, 2010. 716 p. Revisão técnica: Paulo Sergio Santos. SEPEHRI, S.; SOLEYMAN, R.; VARAMESH, A.; VALIZADEH, M.; NASIRI, A. Effect of synthetic water-soluble polymers on the properties of the heavy water-based drilling fluid at high pressure-high temperature (HPHT) conditions. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.L.], v. 166, p.850-856, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.055>.