

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do uso de microdispositivos de PDMS para visualização do fluxo de injeção de fluidos poliméricos para aplicação em recuperação avançada de petróleo (EOR)

AUTORES:

Alexandre Rafael Kuzniewski; Bruno Rodrigues Cancela; Claudia Regina Elias Mansur.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo – UFRJ/IMA/LMCP.

AVALIAÇÃO DO USO DE MICRODISPOSITIVOS DE PDMS PARA VISUALIZAÇÃO DO FLUXO DE INJEÇÃO DE FLUIDOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (EOR)

Resumo

A recuperação avançada de petróleo (EOR) é uma das técnicas de recuperação de grande interesse, a qual consiste na injeção de fluidos complexos no reservatório. Para avaliação do melhor tipo de fluido, é necessário conhecer seu comportamento em condições de reservatório. Ainda que existam experimentos que possam simular a injeção do fluido diretamente em plugues de rocha, tais experimentos possuem um alto custo e demandam muito tempo para serem realizados. O foco deste estudo é o desenvolvimento de microdispositivos em polidimetilsiloxano (PDMS) para a simulação dos processos de recuperação secundária e EOR, através da injeção controlada de fluidos, visando melhorar a eficiência de recuperação em reservatórios. O material é de baixo custo, versátil e sua transparência permite uma melhor visualização do mecanismo de deslocamento dos fluidos durante a injeção, bem como calcular o fator de recuperação (FR) alcançado. Foram gerados em impressora 3D SLA 2 tipos de moldes para a fabricação dos dispositivos, um com a geometria desenvolvida, onde ocorre o deslocamento dos fluidos; e outro sem, funcionando como uma tampa. Foi adicionada aos moldes uma mistura de PDMS com o agente curante (10:1), removeu-se o ar da mistura e então a mesma foi deixada em descanso por 48 horas em um dessecador. Para a selagem das duas partes foram testados 2 métodos: utilizando a resina adesiva NOA 81 e a selagem através de *plasma cleaner*. Após a selagem o dispositivo foi saturado com óleo mineral EMCA. Em seguida, foi injetada uma salmoura sintética com 29940 ppm de teor de sais dissolvidos, simulando a recuperação secundária e por fim realizado a injeção com fluidos poliméricos, simulando EOR. Foram utilizados fluidos poliméricos à base de poliacrilamida (concentração = 3000 mg.L⁻¹) e com a adição das cargas SiO₂ e cinzas volantes de carvão. Após as injeções, as imagens obtidas foram tratadas com auxílio do *software* IMAGE J. Os moldes impressos se mostraram eficazes para a fabricação dos dispositivos. A transparência do PDMS auxiliou na melhor compreensão dos mecanismos de interação e deslocamento dos fluidos durante o processo de injeção. O método de selagem mais eficaz foi o de *plasma cleaner*, visto que o selamento com NOA 81 era frágil e resultou em vazamentos constantes, mesmo sob baixa taxa de injeção. Através do tratamento das imagens, calculou-se o FR e observou-se que os fluidos com carga apresentaram recuperação superior ao mesmo fluido sem carga.

Palavras-chave: Microfluídica; Microdispositivo; HPAM; EOR.

Abstract

Enhanced oil recovery (EOR) is one of the recovery techniques of great interest, which consists of injecting complex fluids into the reservoir. In order to evaluate the best type of fluid, it is necessary to know its behavior under reservoir conditions. Although there are experiments that can simulate the injection of the fluid directly into rock plugs, these are expensive and time-consuming. The focus of this study is the development of polydimethylsiloxane (PDMS) microdevices for simulating secondary recovery and EOR processes through controlled fluid injection, with the aim of improving recovery efficiency in reservoirs. The material is cheap, versatile and its transparency allows better visualization of the fluid displacement mechanism during injection, as well as calculating the recovery factor (RF)

achieved. Two types of molds were printed on an SLA 3D printer to manufacture the devices: one with the developed geometry, where the fluids are displaced, and one without, which acts as a lid. A mixture of PDMS and curing agent (10:1) was added to the molds, the air was removed and the mixture was left to rest for 48 hours in a desiccator. To seal the two parts, two methods were tested: using NOA 81 adhesive resin and sealing using plasma cleaner. After sealing, the device was saturated with EMCA mineral oil. Synthetic brine with a dissolved salt content of 29940 ppm was then injected, simulating secondary recovery, and finally polymeric fluids were injected, simulating EOR. Polymeric fluids based on polyacrylamide were used (concentration = 3000 mg.L⁻¹) and with the addition of SiO₂ fillers and coal fly ash. After the injections, the images obtained were processed using the IMAGE J software. The printed molds proved to be effective for manufacturing the devices. The transparency of the PDMS helped to better understand the mechanisms of fluid interaction and displacement during the injection process. The most effective sealing method was the plasma cleaner, as sealing with NOA 81 was fragile and resulted in constant leakage, even at low injection rates. By processing the images, the RF was calculated and it was observed that the fluids with fillers showed higher recovery than the same fluid without fillers.

Keywords: Microfluidic; Microdevice; HPAM; EOR.

Introdução

Devido ao aumento da demanda por petróleo, técnicas de recuperação que propiciem a produção de um maior volume de óleo têm sido cada vez mais estudadas (BAGHERPOUR *et al.*, 2019).

A recuperação primária é a técnica que se baseia na energia natural do reservatório para a produção de petróleo, basicamente pela diferença de pressão entre o interior do poço e a superfície. Este processo é responsável pela produção de cerca de 10% do volume de OOIP (*Original Oil in Place*) (PLANCKAERT, 2014).

A recuperação secundária visa a manutenção da pressão do interior do reservatório, mantendo o deslocamento do óleo para fora do poço (NWIDEE *et al.*, 2016). Esta manutenção ocorre com a injeção de fluidos externos (água ou gás) no interior do reservatório, através de poços injetores. Esses fluidos, ao serem injetados, promovem uma varredura física do petróleo, resultando em uma recuperação média de 30% do OOIP, juntamente com a recuperação primária. As elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo, que propicia a baixa eficiência de deslocamento, além da alta diferença de viscosidade entre o óleo e o fluido injetado, que resulta na baixa eficiência de varredura do reservatório pelo fluido injetado (também conhecida como baixa eficiência de varrido), promovem as baixas taxas de recuperação de óleo dos métodos de recuperação secundária (HERRERA e HERRERA, 2011).

Visando obter uma recuperação ainda maior do OOIP, também pode ser adotado o método de recuperação avançada (*Enhanced Oil Recovery* – EOR). Neste método, são utilizados fluidos complexos para injeção no reservatório com o objetivo de alterar as condições da formação e o mecanismo de deslocamento, visando a melhoria da eficiência de varrido e/ou deslocamento e, assim, recuperando maior volume de óleo. Esse processo, em conjunto com os anteriores, pode recuperar um volume de óleo de cerca de 60% (GIRALDO, FRANCO e CORTÉS, 2016).

Para que se possa avaliar qual tipo de fluido é o melhor para ser injetado, é necessário conhecer o comportamento deste fluido em condições de reservatório. Ainda que existam experimentos que possam simular a injeção do fluido diretamente em plugues de rocha, tais experimentos possuem um alto custo e demandam muito tempo para serem realizados (SUN *et al.*, 2017).

Por esse motivo, a utilização de micromodelos que simulem de maneira satisfatória as condições de reservatório para avaliação dos fluidos é uma alternativa para que se possa entender o mecanismo de ação e a interação do fluido injetado com o meio poroso (WILLINGHAM *et al.*, 2010). Os micromodelos são pequenos dispositivos transparentes que possuem uma estrutura porosa interna e que permitem a visualização do escoamento do fluido, além de permitir avaliar o fator de recuperação, através da captura de imagens (KARADIMITRIOU e HASSANIZADEH, 2012).

Tais dispositivos são muito versáteis, podendo ser fabricados com diversos materiais diferentes, sendo o vidro e o polidimetilsiloxano (PDMS) os mais utilizados. Os diversos métodos de fabricação, tipos de geometria, variação do tamanho dos poros e diferentes formas de visualização do micromodelo, contribuem para que o micromodelo fabricado possa ter suas características moldadas de acordo com a necessidade e objetivo do experimento (LIFTON, 2016).

Com isso, tais dispositivos podem ser utilizados como uma importante ferramenta de avaliação dos fluidos a serem injetados, permitindo a simulação e a visualização do escoamento do fluido de forma mais prática e com baixo custo quando comparado com testes mais detalhados e precisos, como o *coreflooding*, por exemplo. Para a avaliação do microdispositivo desenvolvido, foram utilizados fluidos poliméricos à base de poliácridamida (concentração = 3000 mg.L⁻¹) e com a adição das cargas SiO₂ e cinzas volantes de carvão.

Metodologia

- Materiais

O polímero utilizado foi a poliácridamida parcialmente hidrolisada com o nome comercial de FlopaamTM 3530S, fornecidos pela SNF (Brasil), com massa molar 10⁶ Da e 30% de grau de hidrólise.

A carga SiO₂ foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich e foi utilizada como recebida. Já a carga de CFA foi peneirada e separada em faixas com diferentes tamanhos de partícula. A faixa utilizada nesse trabalho foi 0,105 > D > 0,063 mm, por apresentar melhor interação com a matriz polimérica, segundo estudos prévios (CANCELA *et al.*, 2022).

- Caracterização das cargas por Difratometria de Raios-X (XRD)

As análises de XRD tem como objetivo a determinação da composição cristalográfica das cargas (SiO₂ e CFA). Tais análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X da marca PROTO Manufacturing, modelo AXRD Benchtop, com fonte de cobre. O escaneamento aplicado foi de (2θ) 2-80°, sob velocidade de 3°/min, 30 kV e 20 mA. Dessa forma, foi possível observar a estrutura e a fase cristalina das cargas.

- Preparo das soluções poliméricas

Inicialmente, uma salmoura sintética foi preparada com a composição de uma água de injeção utilizada em reservatórios de petróleo, contendo sais mono e divalentes. A composição da salmoura utilizada foi: NaCl: 27970 ppm; KCl: 717 ppm; CaCl₂ Anidro: 429 ppm e MgCl₂.6H₂O: 924 ppm. Tendo assim 29940 ppm de total de sais dissolvidos (TDS).

O preparo das soluções poliméricas foi realizado a partir da solubilização dos polímeros em água destilada (concentração = 3000 mg.L⁻¹), sob agitação magnética constante em temperatura ambiente (± 25 °C). As cargas foram dispersas separadamente nas salmouras sintéticas preparadas através de um

processador ultrassônico. Em seguida, as dispersões foram adicionadas à solução polimérica sob agitação constante por 60 minutos, obtendo um volume final de 20 mL para cada amostra e concentração final de 700 mg.L⁻¹.

Para melhor identificação das fases no microdispositivo, foi utilizado o corante da marca Zeneca (coloração vermelha) para o óleo EMCA. Já para a água salina foi utilizado o corante da marca Coral (coloração amarela) e para os fluidos poliméricos o corante com coloração azul, da mesma marca.

- Confeção dos microdispositivos

Os micromodelos foram confeccionados de acordo com características encontradas em uma rocha reservatório, simulando o ambiente em que o fluido será submetido após sua injeção. Por esse motivo, o material utilizado foi o polidimetilsiloxano (PDMS), um material flexível e com boa transparência e baixo custo, o que facilita sua moldagem e garante uma boa visualização do fluxo durante a injeção. Foi utilizada uma rede porosa bidimensional, baseada em uma sobreposição de poros de rochas reais (DEL GRANDE, 2022).

Foram gerados em impressora 3D SLA 2 tipos de moldes para a fabricação dos dispositivos, um com a geometria desenvolvida, onde ocorre o deslocamento dos fluidos; e outro sem, funcionando como uma tampa. Foi adicionada aos moldes uma mistura de PDMS com o agente curante, na proporção de 10:1. Em seguida, removeu-se todo o ar da mistura com o auxílio de uma bomba a vácuo e então a mesma foi deixada em descanso por 48 horas em um dessecador. Após isso, o PDMS foi retirado da forma e como resultado foram obtidos substratos de PDMS com a geometria desenvolvida e sem a geometria (tampa).

Para a selagem, foram avaliados 2 métodos: selagem com a resina adesiva *Norland Optical Adhesive* (NOA 81) e; selagem com *Plasma Cleaner*. O processo de selagem com NOA 81 consistiu em unir as duas partes de PDMS desenvolvidas (tampa e geometria) colocando uma acima da outra, com o NOA 81 na interface. Após isso, o dispositivo foi levado à uma câmara de raios ultravioleta (UV) por 3 minutos para o enrijecimento da resina adesiva, resultando na selagem do dispositivo.

Já para a selagem com *Plasma Cleaner*, foi realizada uma limpeza da superfície dos substratos, com água deionizada e etanol em banho de ultrassom. Os substratos foram então levados ao *Plasma Cleaner* já em posição para selagem por 10 minutos. Por fim, os dispositivos foram mantidos por 2 horas em estufa a 60°C.

- Ensaios nos micromodelos

Inicialmente, o micromodelo foi saturado com óleo mineral EMCA e, em seguida simulado a técnica de recuperação secundária, com a injeção de água salina, resultando em um percentual de recuperação de óleo. Após isso, foi injetado o fluido polimérico, simulando assim a recuperação avançada. As imagens capturadas foram tratadas com o auxílio do *software Image J*, no qual foi possível calcular aproximadamente o fator de recuperação alcançado.

Resultados e Discussão

- Caracterizações

Todos os materiais necessários para este trabalho puderam ser adquiridos com sucesso. O difratograma de Raios-X da carga SiO₂ confirmou sua composição. O tamanho de partícula calculado foi de 1,31 nm, estando de acordo com as informações do fabricante. No caso da CFA, foi utilizado o

tamanho de partícula na faixa de 0,063 – 0,105 mm. Além disso, foi identificado a presença de óxidos metálicos de elementos como silício, ferro, alumínio e cálcio.

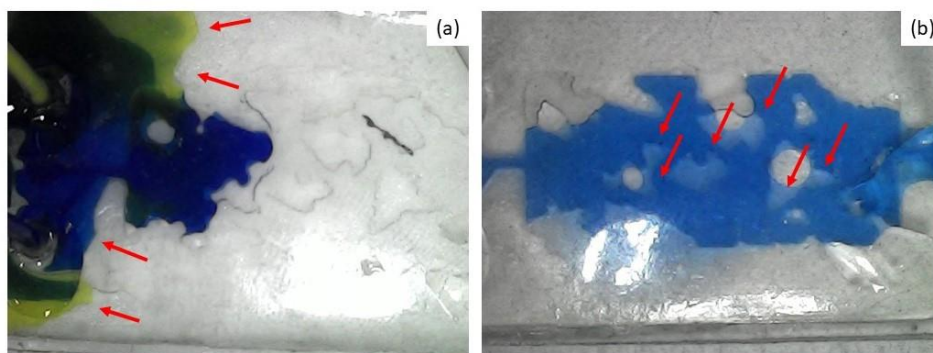
- Confeção dos microdispositivos

Os moldes em resina fabricados em impressora 3D são resistentes e apresentaram boa reprodutibilidade da geometria proposta, sendo adequados para utilização como moldes para os substratos de PDMS.

O PDMS utilizado promoveu boa flexibilidade e transparência para os dispositivos desenvolvidos. Além disso, se mostrou resistente aos fluidos injetados, permitindo a reutilização dos dispositivos algumas vezes. O corante utilizado para o fluido oleoso resultou na coloração dos canais, fazendo com que o dispositivo precisasse ser descartado após algumas utilizações, visto que tal coloração começou a afetar a visibilidade do mesmo.

Apesar da selagem com NOA 81 ter sido bem-sucedida, unindo ambos os substratos de PDMS, este método possui alta fragilidade, visto que durante a injeção de fluidos mais viscosos (como o óleo e o fluido polimérico), em pontos de maior resistência mecânica, foi gerado um aumento de pressão local e com isso o NOA 81 não resistiu. Deste modo, foi observado um desprendimento dos substratos nessas regiões, o que causou o vazamento do fluido injetado e/ou o escape do fluido para fora da geometria desenvolvida, como pode ser observado pela Figura 1, indicado pelas setas vermelhas.

Figura 1 – Vazamento ocorrido durante a injeção do fluido polimérico (a) após a injeção de salmoura e (b) somente com a injeção do fluido polimérico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já quando utilizado o *plasma cleaner*, a selagem foi mais eficiente, resistindo às pressões locais geradas durante a injeção, inclusive dos fluidos mais viscosos e até mesmo durante a reutilização dos dispositivos. Portanto, este método foi escolhido para a realização da selagem de todos os dispositivos utilizados neste trabalho.

- Ensaios nos micromodelos

Inicialmente, o micromodelo foi saturado com óleo por meio de uma seringa acoplada a uma bomba, garantindo um fluxo contínuo durante todo o experimento. Em seguida, foi simulada a técnica de recuperação secundária, com a injeção de água salina, resultando em um percentual de recuperação de óleo. Após isso, iniciou-se a injeção do fluido polimérico para visualização e quantificação do aumento do fator de recuperação. A vazão de injeção utilizada tanto para a salmoura quanto para o fluido

polimérico foi de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Os experimentos foram realizados em duplicata. A Figura 2, apresenta o aspecto dos dispositivos durante a injeção dos 3 tipos de fluidos utilizados.

Figura 2 - (a) injeção do óleo modelo; (b) injeção de salmoura; (c) injeção do fluido polimérico sem carga.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a injeção dos fluidos, as imagens capturadas foram tratadas para análise do comportamento do fluido durante sua injeção e para quantificação do fator de recuperação (RF). Primeiramente foi utilizado o *software Adobe Photoshop Lightroom* para aumentar o contraste entre dos fluidos, visto que o contraste natural dos tons dos fluidos não foi suficiente para observar as interfaces fluido-fluido nas imagens.

Posteriormente, foi utilizado o *software ImageJ* para os ajustes mais finos na imagem, sendo eles: rotação da imagem; corte da imagem; conversão dos pixels em milímetros (mm); sobreposição de imagens; segmentação e acoplamento da imagem. Com isso pode ser observado o comportamento apresentado pelo fluido, assim como calcular a porcentagem de óleo recuperado do microdispositivo, em cada etapa de injeção.

A Tabela 1 apresenta os RF calculados após o tratamento das imagens, com a recuperação secundária e avançada, assim como o percentual de recuperação adicional alcançado pela recuperação avançada. Os fluidos avaliados foram 3530 (sem carga), 3530 C (com CFA) e 3530 S (com SiO_2).

Tabela 1 - Média dos valores de recuperação alcançados.

Tipo de Recuperação	3530	3530 C	3530 S
Secundária	37,82%	40,72%	40,35%
Avançada	39,97%	44,13%	44,70%
Adicional	2,16%	3,41%	4,35%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os percentuais de recuperação secundária estão de acordo com os observados por outros autores na literatura ($\cong 35\%$), utilizando microdispositivos com características. Já para recuperação avançada com a utilização de polímero, apesar de apresentarem composição diferente, é observado na literatura, recuperação na faixa de 40 – 60%, após a injeção do fluido polimérico (MEYBODI, KHARRAT e GHAZANFARI, 2008; CHERAGHIAN, 2015; ELYADERANI e JAFARI, 2020; HINCAPIE *et al.*, 2022).

Conclusões

Os moldes impressos se mostraram eficazes para a fabricação dos dispositivos, assim como a técnica de impressão 3D utilizada. A PDMS apresentou boa transparência o que permitiu a observação dos mecanismos de interação e deslocamento dos fluidos durante o processo de injeção. O método de selagem mais eficaz foi o de *plasma cleaner*, visto que o selamento com NOA 81 apresentou maior fragilidade, resultando em vazamentos constantes, mesmo sob baixa taxa de injeção, devido principalmente a pressão exercida pelo fluido no dispositivo, durante sua injeção. Através do tratamento das imagens, foi possível calcular o FR e observou-se que os fluidos com carga apresentaram recuperação superior ao mesmo fluido sem carga, sendo a carga SiO₂ a que apresentou o maior fator de recuperação.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-16.1) e apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ). Agradecemos também à toda equipe do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP).

Referências Bibliográficas

- CHERAGHIAN, G. An Experimental Study of Surfactant Polymer for Enhanced Heavy Oil Recovery Using a Glass Micromodel by Adding Nanoclay. *Petroleum Science and Technology*, 33(13–14), 1410–1417. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1062780>.
- DEL GRANDE, M. R. Dispositivos microfluídicos como análogos de meios porosos para avaliação de nanofluidos em óleo e gás. Monografia. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2022.
- ELYADERANI, S. M., G.; JAFARI, A. Investigation of interactions between silica nanoparticle, alkaline, and polymer in micromodel flooding for enhanced oil recovery. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–18. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1811428>.
- GIRALDO, L.; FRANCO, C.; CORTÉS, F. B. Technology for Enhanced Recovery based in water injection improved with Nanoparticles-Polymer. *Oil & Gas International Conference and Exhibition*, [s. l.], 2016.
- HINCAPIE, R.E.; BOROVINA, A.; CLEMENS, T.; HOFFMANN, E.; TAHIR, M.; NURMI, L.; HANSKI, S.; WEGNER, J.; JANCZAK, A. Optimizing Polymer Costs and Efficiency in Alkali–Polymer Oilfield Applications. *Polymers* 2022, 14, 5508. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14245508>.
- KARADIMITRIOU, N. K.; HASSANIZADEH, S. M. A Review of Micromodels and Their Use in Two-Phase Flow Studies. *Vadose Zone Journal*, [s. l.], v. 11, n. 3, p. vzj2011.0072, 2012.
- MEYBODI, H. E.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. H. Effect of Heterogeneity of Layered Reservoirs on Polymer Flooding: An Experimental Approach Using 5-Spot Glass Micromodel. Paper presented at the Europec/EAGE Conference and Exhibition, Rome, Italy, June 2008. DOI: <https://doi.org/10.2118/113820-MS>.
- SUN, X. ZHANG, Y.; CHEN, G.; GAI, Z. Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: A critical review of recent progress. *Energies*, [s. l.], v. 10, n. 3, 2017.