

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE GÊIS DE FRATURAMENTO À BASE DE GOMA GUAR E HIDROXIPROPILGUAR

AUTOR:

Ítalo Ranniery de Albuquerque Pereira, Felipe Bezerra de Medeiros, Fábio Pereira Fagundes, Joaquim Hélder Saraiva Girão, Rosangela de Carvalho Balaban*

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET, 59078-970, Natal/RN, [*balaban@supercabo.com.br](mailto:balaban@supercabo.com.br)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE GÉIS DE FRATURAMENTO À BASE DE GOMA GUAR E HIDROXIPROPILGUAR

Abstract

Storage and loss modulus are important parameters to evaluate the performance of gels as viscoelastic materials. In this work, an experimental study was performed to evaluate the effect of ionic strength on the rheological properties of fracturing gels based on guar gum (GG) and hydroxypropyl guar (HPG). These gels were prepared at different concentrations and crosslinked with borate. The viscoelasticity was strongly influenced by polymer concentration and amount of salt. According to results, the presence of potassium chloride in HPG gels was responsible to improve their elastic properties, whereas in GG gels showed a negative effect, due to probably the *salting out* phenomenon. Therefore, the presence of dissolved salt might influence the phase equilibrium behavior of gels significantly.

Introdução

A Goma guar (GG) é um polissacarídeo originado do endosperma de sementes de leguminosas da espécie *Cyamopsis tetragonolobus* (Risica et al., 2010). É um produto extensivamente empregado em vários setores da indústria, especialmente por formar soluções altamente viscosas, mesmo em baixas concentrações, além de apresentar um baixo custo (Sandolo et al., 2008). Por sua vez, o Hidroxipropil guar (HPG) é um polímero derivado da goma guar que apresenta um grupo hidroxipropil ligado ao esqueleto polimérico do polissacarídeo. Este grupo confere maior estabilidade térmica e solubilidade em água ao polímero, quando comparado ao seu precursor.

Esses polissacarídeos vêm sendo comumente utilizados na fabricação de géis de fraturamento hidráulico, que têm grande importância nas operações de estimulação de poços de petróleo. Quando em solução e na presença de um agente reticulante, como o íon borato, a GG e HPG formam ligações cruzadas, transformando a solução em um gel com características visco-elásticas peculiares (Liu et al., 2010).

O fraturamento hidráulico é uma operação de estimulação utilizada em poços de petróleo com o intuito de aumentar a área de contato entre a zona de produção e o poço através de uma fratura, visando a elevação do fluxo de óleo e gás. Duas etapas básicas estão envolvidas nesta técnica, a primeira é a injeção de um fluido viscoso sob pressão suficiente para a abertura e propagação de uma fratura adjacente ao poço e a outra é a colocação de um agente propante com o objetivo de manter a fratura quando a aplicação da pressão for aliviada (Liu et al., 2010; Adachi et al., 2007). Para a retomada da produção, a quebra do gel é necessária para manter a alta condutividade da fratura. Este processo é feito pela injeção de persulfato de amônio, que reage com as cadeias do polissacarídeo degradando-as (Barati et al., 2009).

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho consistiu em avaliar as propriedades reológicas dos géis de fraturamento obtidos a partir de goma guar e hidroxipropil guar em diferentes composições e forças iônicas do meio. Os parâmetros visco-elásticos G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) foram determinados à 25 °C. Os resultados obtidos indicaram grande dependência dos géis formados com a salinidade do meio.

Materiais e métodos

Preparação dos géis

A Tabela 1 apresenta a composição dos géis estudados. A GG e o HPG foram adicionados lentamente à água em um misturador do tipo Hamilton Beach, à rotação de 16.000 RPM e temperatura ambiente. Em seguida, o KCl foi acrescentado e misturado à solução por 5 minutos. Por último, foi feita a adição do ácido bórico. Nessa fase, a solução obtida é chamada “pré-gel”. O gel macroscópico foi formado pela adição de 2 mL de hidróxido de sódio 8 N. O NaOH reage com o ácido bórico, liberando o íon borato em solução, que é o agente de formação de ligações cruzadas no GG e HPG.

Tabela 1: Composição dos géis analisados

Tempo de adição (min)	Componente (g)	Concentração de GG ou HPG							
		1,26 lb/bbl		1,68 lb/bbl		2,10 lb/bbl		2,52 lb/bbl	
-	Água	350,5		350,5		350,5		350,5	
15	HPG ou GG	1,26		1,68		2,1		2,52	
5	H ₃ BO ₃	1		1		1		1	
5	KCl	-	14	-	14	-	14	-	14

Determinação das propriedades reológicas

As propriedades reológicas do pré-gel, referente a cada concentração de polímero antes da adição de NaOH, foram determinadas através de Viscosímetro rotativo da FANN, modelo 35 A, com combinação R1-B1 e mola de torção F1. O fluido foi colocado em um copo teste e as medidas foram feitas à 25° C. As leituras de deflexão foram realizadas nas rotações de 600, 300, 200, 100, 6 e 3 RPM.

Ensaio reológico sob cisalhamento oscilatório, em função da frequência angular (ω), amplitude (τ) e tempo (t) foram realizados no reômetro da Thermo Scientific, modelo Haake Mars, equipado com um sistema cone-placa (2°/20 mm).

Resultados e Discussão

Influência da adição de sal na formação dos géis

A Tabela 2 mostra o efeito da adição de cloreto de potássio na formação dos géis à base de goma guar e hidroxipropil guar. De acordo com os dados apresentados, ficou constatado que o cloreto de potássio tem efeitos adversos, dependendo do polímero usado.

Tabela 2 – Parâmetros reológicos sob cisalhamento contínuo e oscilatório

	Concentração (lb/bbl)	Viscosidade aparente do pré- gel (mPa.s)	Aspecto	Módulo de armazenamento, G' (Pa)	Módulo de perda, G'' (Pa)
GG	1,26	12,5	Formação de gel	14,77	1,24
	1,68	19,0		33,90	3,80
	2,10	33,5		69,77	3,03
	2,52	43,3		115,99	5,01
GG + KCl	1,26	12,6	Precipitação do polímero	-	-
	1,68	20,5		-	-
	2,10	28,5		-	-
	2,52	39,0		-	-
HPG	1,26	16,7	Formação de gel com baixo módulo de armazenamento	-	-
	1,68	23,0		1,08	1,37
	2,10	30,5		5,14	3,28
	2,52	38,5		12,87	5,27
HPG + KCl	1,26	12,0	Formação de gel	12,43	1,39
	1,68	19,7		32,04	2,69
	2,10	27,5		48,15	2,95
	2,52	40,0		66,72	5,99

O efeito da força iônica sobre as propriedades reológicas de hidrogéis à base de goma guar e hidroxipropil guar representa um importante parâmetro para o desenvolvimento de géis de fraturamento. A presença de sal influencia o comportamento de equilíbrio de uma mistura significativamente, onde os fenômenos de *salting out* e *salting in* são responsáveis por controlar o processo de solvatação do sal pelas moléculas de água (Copolovici & Niinemets, 2007; Turner, 2003). Dessa forma, a presença de KCl contribuiu negativamente na formação dos géis de goma guar. No entanto, em géis de HPG, esse sal foi responsável por aumentar suas propriedades viscoelásticas (G' e G''). Tal fato pode ser explicado através do fenômeno de *salting out*. A água tende a sofrer mais rapidamente interações eletrostáticas por pontes de hidrogênio com o sal em solução, ao invés de permanecer solvatando as moléculas do polímero, provocando, portanto, a precipitação do polímero de goma guar. Em relação ao HPG, esse efeito não se torna acentuado por causa do substituinte hidróxi propil presente na sua cadeia, que favorece um maior impedimento estérico e ocasiona uma diminuição nas interações intermoleculares do polímero causada por esse fenômeno, como pode ser visto na Figura 1.

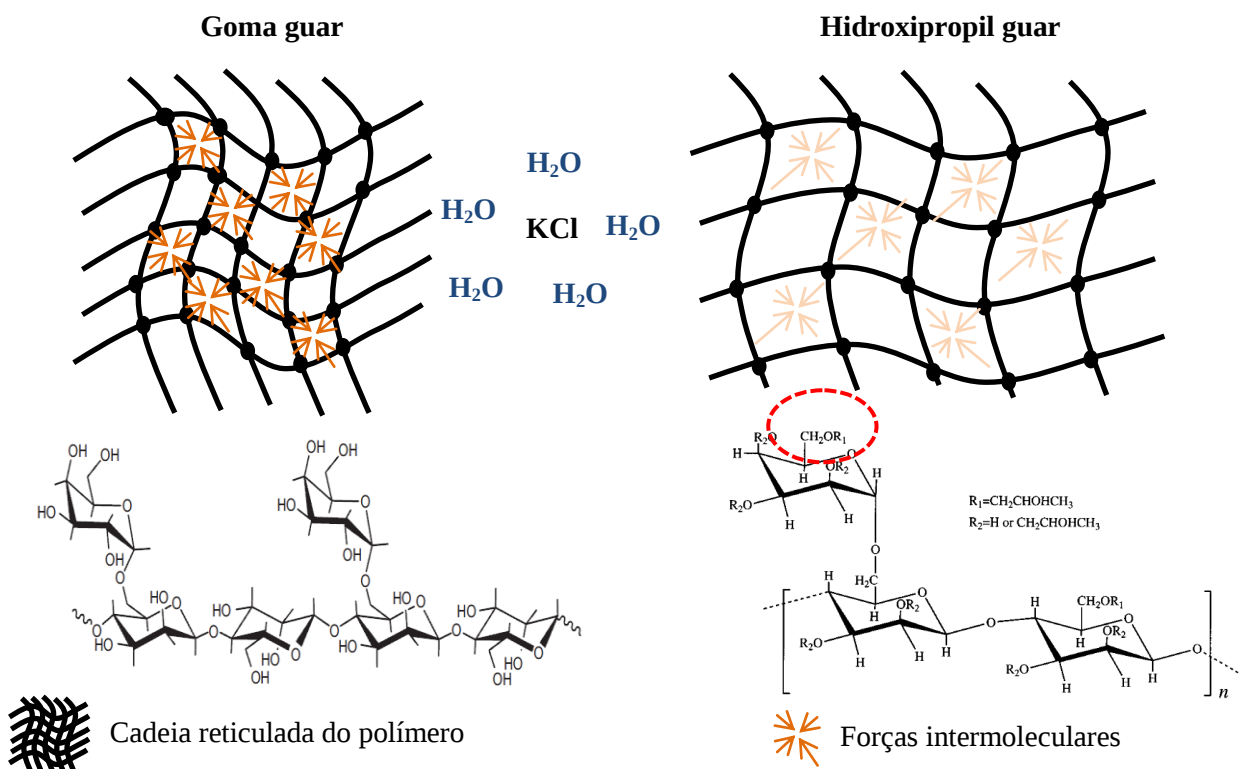


Figura 1. Modelo ilustrativo do comportamento das cadeias dos polímeros de GG e HPG em presença de sal.

Determinação dos parâmetros reológicos sob cisalhamento oscilatório

A avaliação do comportamento viscoelástico de sistemas poliméricos foi realizado através da aplicação de deformações sob cisalhamento oscilatório. A variação dos módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e da viscosidade dinâmica (η^*) foi responsável por fornecer informações sobre o caráter viscoelástico do sistema. As propriedades de fluxo dos géis de HPG e GG foram investigadas em função da frequência e da tensão de cisalhamento aplicada. As Figuras 2 e 3 mostram os resultados referentes à G' e G'' para os hidrogéis de goma guar (sem cloreto de potássio) em função da frequência e da tensão de cisalhamento, respectivamente.

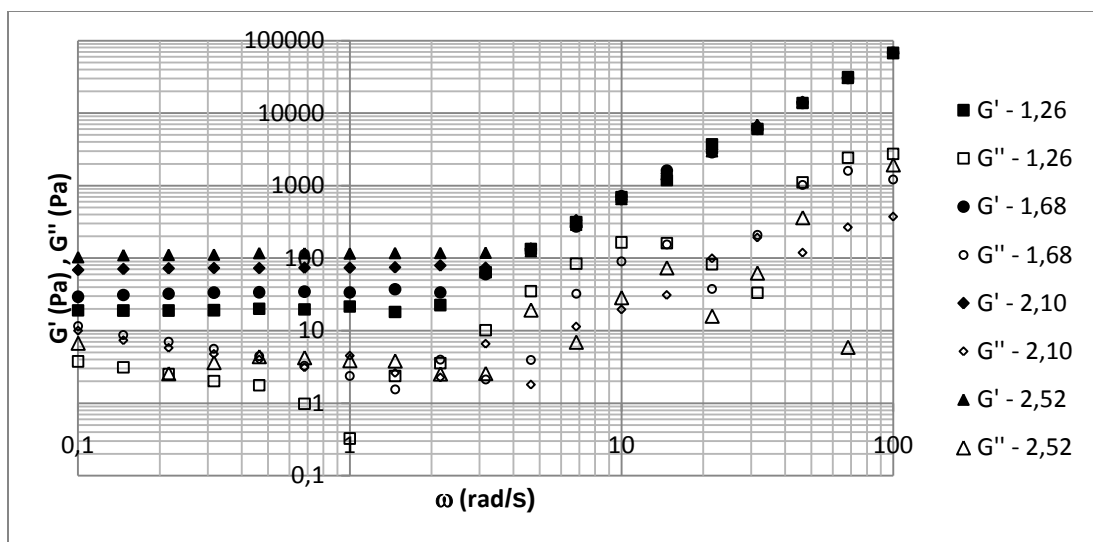


Figura 2 – G' e G'' dos hidrogéis de goma guar em função da frequência para as diferentes concentrações de polímero sob tensão de cisalhamento constante (1pa)

Valores de G' superiores ao G'' são indicativos que o gel de GG assume um caráter mais elástico que viscoso. Um ponto de deflexão (Ponto crítico) foi observado para cada concentração de polímero na faixa de frequência estudada. Esse ponto crítico refere-se a uma zona de transição do estado semi-sólido para um estado rígido do gel. As curvas mostram um retardo no aparecimento desse ponto à medida que houve o aumento na concentração do polímero. As concentrações de 1.26; 1.68; 2.10 e 2.52 lb/bbl apresentaram os seguintes valores de ponto crítico: 2.15; 2.15; 3.16 e 4.64 rad/s, respectivamente. Esse efeito pode ser explicado, provavelmente, pelo aumento de ligações cruzadas que favorece a estabilidade do gel em maiores faixas de frequência.

A Figura 3 mostra a variação de G' e G'' em função da tensão de cisalhamento aplicada a uma frequência constante de 0,5 rad/s.

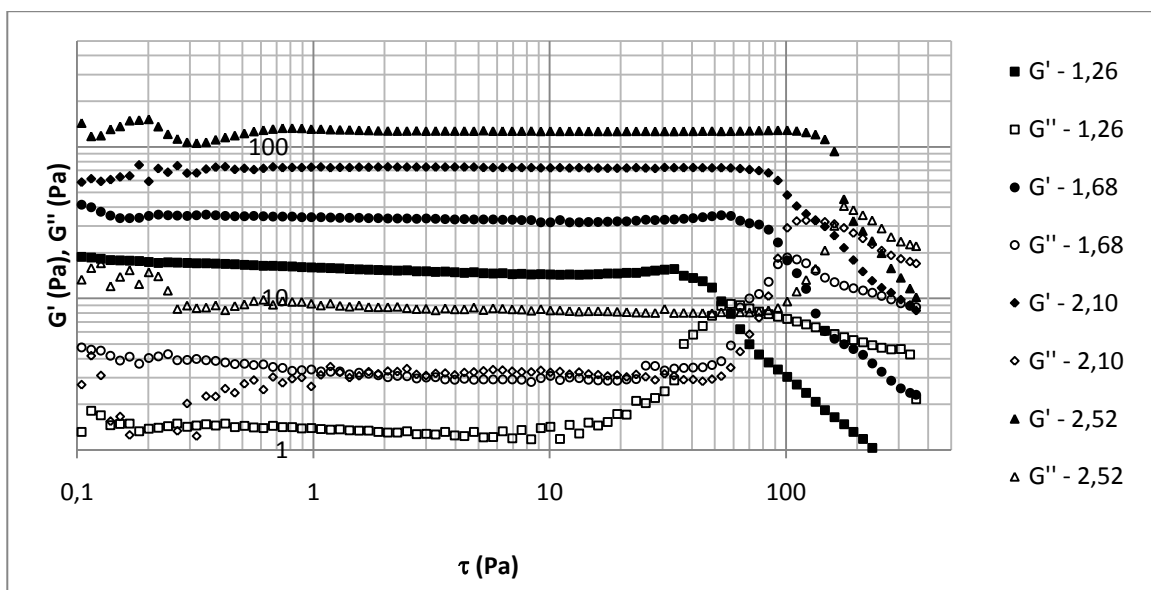


Figura 3 – Valores de G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para os géis de goma guar.

A Figura 3 mostra que os géis apresentaram uma região viscoelástica linear (RVL), com valores de G' maiores que G'' , indicando, portanto, que os hidrogéis apresentam um caráter elástico maior que viscoso. Os valores de G' e G'' não mudaram dentro da RVL, sugerindo que a estrutura do polímero não foi modificada nessa faixa de tensão aplicada. Resultado esse, que corrobora com o comportamento das curvas referentes aos módulos visco-elásticos em função da frequência angular.

As Figuras 4 e 5 referem-se aos géis de HPG quando submetidos a uma faixa de frequência e tensão de cisalhamento.

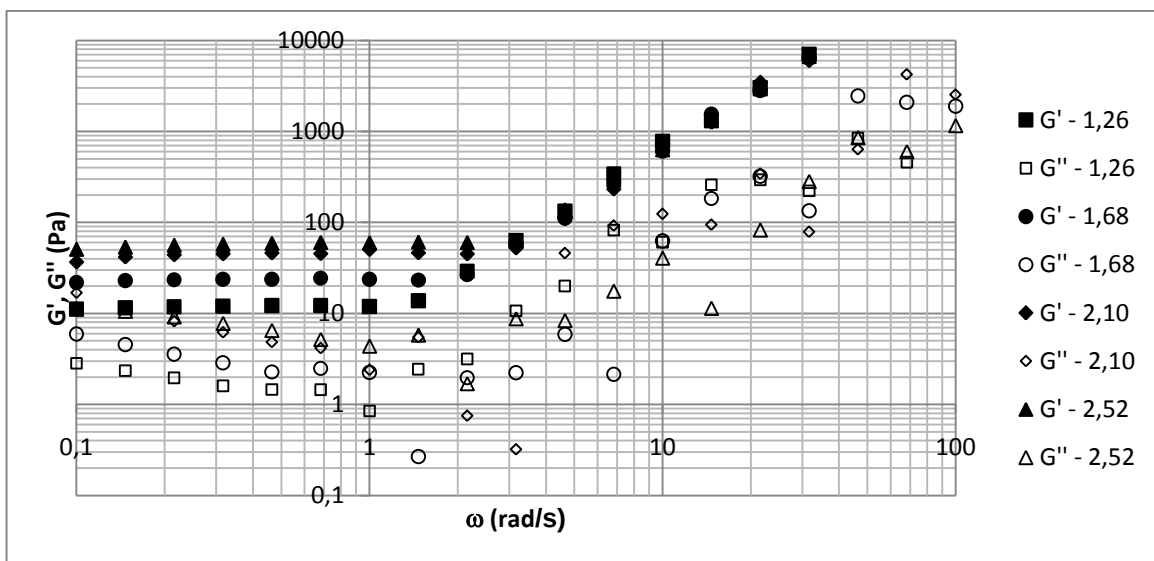


Figura 4 – G' e G'' dos hidrogéis de HPG em função da frequência sob tensão de cisalhamento constante (1pa) em presença de KCl.

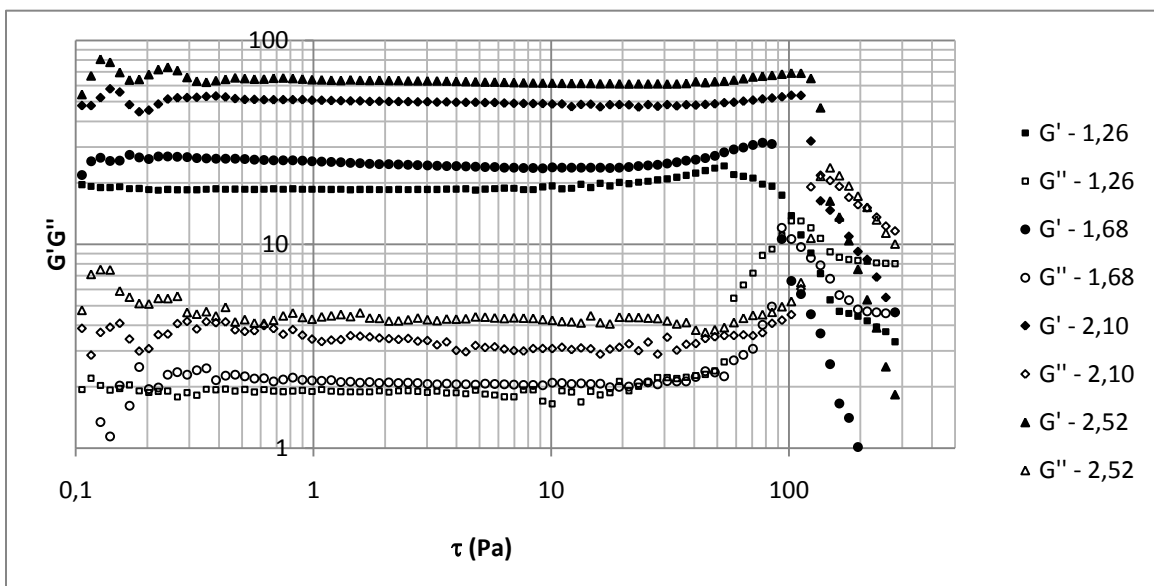


Figura 5 – G' e G'' dos hidrogéis de HPG em função da tensão de cisalhamento em presença de KCl.

As Figuras 4 e 5 mostram os parâmetros viscoelásticos em função da frequência e tensão para as diferentes concentrações de HPG em presença de sal. Esses géis apresentaram uma faixa de RVL inferior aos de GG. Esse comportamento pode ser explicado devido ao favorecimento do aumento de ligações cruzadas nos géis de GG, em virtude da molécula desse polímero possuir um menor impedimento estérico e apresentar uma maior mobilidade das cadeias ao sofrer reticulação comparado ao polímero HPG. Esse efeito foi, provavelmente, responsável por retardar o ponto de deflexão na faixa de frequência e tensão estudada.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, o sal exerce um importante papel no comportamento de equilíbrio de fases da mistura. A adição de cloreto de potássio no pré-gel de goma guar promove a precipitação do polímero, devido, provavelmente, ao fenômeno de *salting out*. Por outro lado, quando adicionado ao pré-gel de HPG, é responsável por melhorar as propriedades viscoelásticas. A concentração do polímero influencia diretamente os módulos de G' e G'' dos géis. Concentrações altas são responsáveis por promover uma maior viscoelasticidade. Esse fato torna-se importante devido à necessidade do gel de fraturamento manter sua estabilidade quando submetido a uma aplicação de pressão em poços de petróleo.

Referências

- Risica, D.; Barbetta, A.; Vischetti, L.; Cametti, C.; Dentini, M.; Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions. (2010)
- Sandolo, C.; Matricardi, P.; Alhaique, F.; Coviello, T.; Effect of temperature and cross-linking density on rheology of chemical cross-linked guar gum at the gel point. (2008)
- Barati, R.; Hutchins, R.D.; Friedel, T.; Ayoub, J. A.; Dessinges M.; Fracture impact of yield stress and fracture-face damage on production with a three-phase 2D model. (2009)
- Liu, D.; Fan, M.; Yao, L.; Zhao, X.; Wang, Y.; A new fracturing fluid with combination of single phase microemulsion and gelable polymer system. (2010)
- Adachi, J.; Siebrits, E.; Peirce, A.; Desroches, J.; Computer simulation of hydraulic fractures. (2007)
- Turner, A.; Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modeling. (2003)
- Copolovici, L.; Niinemets, U.; Salting-in and salting-out effects of ionic and neutral osmotic on limonene and linalool Henry's law constants and octanol/water partition coefficients. (2007)