



**AVALIAÇÃO DE GÉIS PARA  
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO  
UTILIZANDO METODOLOGIA COM  
APARATO DE TRANSIÇÃO EM GEL E  
ENSAIOS EM MEIO POROSO**

Luis Fernando Sabino de Oliveira

**Projeto de Final de Curso**

Orientadores

**Prof. Maria José O. C. Guimarães, D.Sc**

**Prof. Cláudia Elias Mansur, D.Sc**

**Yure Gomes de Carvalho Queiros, D.Sc**

Julho de 2014

**AVALIAÇÃO DE GÉIS PARA RECUPERAÇÃO  
AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO  
METODOLOGIA COM APARATO DE TRANSIÇÃO EM  
GEL E ENSAIOS EM MEIO POROSO**

*Luis Fernando Sabino de Oliveira*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Leticia Pedreti Ferreira, M.Sc. (EQ/UFRJ)

---

Luis C. M. Palermo, D.Sc. (HALLIBURTON)

---

Assis Koppe da Fraga, M.Sc. (IMA/UFRJ)

Orientado por:

---

Maria José O. C. Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

---

Claudia R. E. Mansur, D.Sc. (IMA/UFRJ)

---

Yure G. C. Queiros, D.Sc. (GE do Brasil)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2014

## Ficha Catalográfica

Oliveira, Luis Fernando Sabino.

Avaliação de géis para recuperação avançada de petróleo utilizando metodologia com aparato de transição em gel e ensaios em meio poroso / Luis Fernando Sabino de Oliveira - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

VI, 68 f

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Maria José O.C.Guimarães e Cláudia Elias Mansur e Yure Gomes de Carvalho Queiros

1. Tgu. 2. Polímeros reticulados de poliacrilamida. 3. Meio poroso. 4. Projeto final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria José O.C.Guimarães e Cláudia Elias Mansur e Yure Gomes de Carvalho Queiros

. I. Avaliação de géis para recuperação avançada de petróleo utilizando metodologia com aparato de transição em gel e ensaios em meio poroso.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Luis Roberto e Maria de Lourdes, pela confiança que sempre me depositaram, pela educação que me foi dada e pelo apoio em todas as decisões da minha vida.

À minha irmã Roberta Sabino, por sua amizade e por sempre torcer pela minha felicidade e sucesso.

À minha esposa Bárbara Dias, por estar ao meu lado durante esta jornada me dando apoio.

Ao amigo Yure, por me ensinar a ter senso crítico e responsabilidade profissional.

À Cláudia Elias Mansur, pela orientação profissional.

Aos funcionários do IMA, pela realização das análises de caracterização dos polímeros.

Aos colegas do LMCP que fizeram parte da minha formação profissional e tornaram esta jornada menos cansativa.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

# **AVALIAÇÃO DE GÉIS PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO METODOLOGIA COM APARATO DE TRANSIÇÃO EM GEL E ENSAIOS EM MEIO POROSO**

Luis Fernando Sabino de Oliveira

Julho de 2014

Orientadores: Prof. Maria José O.C.Guimarães, D.Sc

Prof. Cláudia Regina Elias Mansur, D.Sc

Yure Gomes de Carvalho Queiros, D.Sc

O aumento excessivo da demanda energética e em especial o consumo dos derivados de petróleo como a gasolina, óleo diesel, óleo combustível, querosene, GLP (gás liquefeito de petróleo) bem como asfalto e outros produtos, acarretou na necessidade de se obter maiores quantidades de óleo e assim foi necessário o desenvolvimento de mecanismos capazes de esgotar a quantidade de hidrocarbonetos presentes nas rochas-reservatório. Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo a preparação e avaliação de géis para serem aplicados na melhoria do varrido em método de recuperação avançada de petróleo. Esses géis devem apresentar como características essenciais para bom desempenho propriedades reológicas dependentes da concentração. Para a preparação dos géis foram usados polímeros à base de poliacrilamida comerciais, os quais possuem grupamentos pendentes variados quanto ao tipo (hidrofílico e/ou hidrofóbico) e tamanho de cadeia. Estes polímeros foram também modificados quimicamente com a finalidade de se obter materiais reticulados com citrato de alumínio. Os polímeros comerciais foram caracterizados quanto à estrutura e massa molar e, após a reação de reticulação, o tamanho final da partícula foi também determinado. Os 12 géis produzidos foram testados em aparato de transição de gel (TGU), equipamento este que simula as condições de reservatório a fim de selecionar os materiais para serem avaliados em meio poroso. Os resultados obtidos indicaram que os géis apresentaram boa eficiência na modificação da mobilidade no meio poroso, bem como na modificação de permeabilidade nos meios rochosos, com potencial para aplicação na recuperação avançada de petróleo (EOR).

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 - Introdução e objetivo</b>	1
1.1- Introdução	1
1.2- Objetivos	2
1.3- Estrutura do trabalho	3
<b>CAPÍTULO 2 - Revisão bibliográfica</b>	4
2.1- Métodos de recuperação de petróleo	4
2.1.1- Recuperação primária	5
2.1.2- Recuperação secundária	6
2.1.3- Recuperação avançada	8
2.1.4- Processos de Injeção	13
2.1.5- Eficiência de recuperação	14
2.2 - Géis poliméricos como agentes de recuperação	15
2.2.1- Gel de dispersão coloidal ( <i>Colloidal Dispersion Gel- CDG</i> )	16
2.3 - Mobilidade dos fluidos em meios porosos	17
2.3.1- Aparato de transição de gel ( <i>Transition Gel Unit- TGU</i> )	18
<b>CAPÍTULO 3 - Metodologia experimental</b>	20
3.1- Materiais	20
3.2- Caracterização das amostras comerciais	21
3.2.1- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	22
3.2.2- Ressonância magnética nuclear (RMN)	22
3.2.3 – Análise reológica	22
3.3 – Preparação dos polímeros reticulados	25
3.4 – Análise do tamanho de partículas	25
3.5 – Metodologia dos ensaios em aparato de transição de gel	26
3.6 – Eluição em meio poroso	28
<b>CAPÍTULO 4 - Resultados e discussão</b>	38
4.1- Caracterização das amostras comerciais	38
4.1.1- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	38
4.1.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	41
4.1.3- Análise reológica	43

4.2- Análise do tamanho de partículas	46
4.3- Ensaio em aparato de transição de gel	50
4.4- Eluição em meio poroso	59
<b>CAPÍTULO 5 - Conclusões</b>	64
<b>CAPÍTULO 6 - Sugestões para trabalhos futuros</b>	65
<b>CAPÍTULO 7 - Referências bibliográficas</b>	66

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO**

### **1.1 - INTRODUÇÃO**

Existem três tipos de métodos de recuperação de petróleo: recuperação primária, recuperação convencional (também conhecida como secundária) e recuperação avançada de petróleo.

Na recuperação primária, a produção de petróleo ocorre por meio das energias naturais do reservatório e por métodos de elevação artificiais. Para minimizar os impactos negativos da dissipação de energia primária e aumentar a recuperação de petróleo nos reservatórios podem ser injetados fluidos, tais como água ou gás natural, com a finalidade de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, isto é, buscando-se um comportamento puramente mecânico, o qual é conhecido como recuperação secundária de petróleo [1].

As recuperações primária e secundária resultam na produção de cerca de 30% do volume de óleo original contido no reservatório, sendo esta baixa eficiência devida a: i) elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo (causando baixa eficiência de deslocamento) e, ii) alta viscosidade do óleo do reservatório (causando baixa eficiência de varrido).

A eficiência de varrido exprime a extensão do reservatório que foi alcançada pelo fluido injetado e a eficiência de deslocamento representa o percentual do volume de óleo existente inicialmente no interior dos poros desta região que foi expulso pelo fluido injetado [1].

Quando a razão de mobilidade entre fluidos (óleo e fluido injetado) é alta, a água ou qualquer outro fluido injetado tende a ser mover através do óleo na direção dos poços produtores, deixando parte da área do reservatório sem ser invadida (varrida). Assim, as maiores eficiências de varrido são alcançadas com razões de mobilidades baixas.

Desta forma, aumentando-se a viscosidade da água injetada e/ou reduzindo-se a viscosidade do óleo do reservatório, diminui-se a razão de mobilidades dos fluidos e melhora-se a eficiência de varrido [2].



A utilização de métodos de recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery – EOR) visa melhorar a eficiência de varrido e/ou deslocamento, a fim de aumentar a recuperação de petróleo. Dentre estes encontra-se o método químico, o qual consiste na injeção de água contendo aditivos químicos e que é apontado como um dos métodos mais bem sucedidos para melhorar a recuperação de reservatórios empobrecidos e com baixa pressão [1].

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo estudar os principais métodos de recuperação de petróleo com ênfase no uso de polímeros e géis para melhoria do varrido.

Entre os métodos propostos para serem aplicados na melhoria da eficiência de varrido no reservatório de petróleo está a utilização de géis poliméricos. Esses géis devem apresentar como características essenciais para bom desempenho propriedades reológicas que dependem da concentração de polímero.

## **1.2 - OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é obter e testar polímeros reticulados à base de poliacrilamida para a sua aplicação na recuperação avançada de petróleo.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Seleção e obtenção dos polímeros comerciais à base de poliacrilamida.
- Caracterização estrutural dos produtos comerciais e comparação com os dados disponibilizados pela empresa fornecedora.
- Modificação química das poliacrilamidas comerciais por reticulação via citrato de alumínio, usado como agente reticulante.
- Caracterização estrutural dos géis formados, bem como do tamanho final da partícula para formação de CDG (dispersão coloidal em gel).

- Avaliação da permeabilidade dos géis em aparato de transição de gel (TGU), desenvolvido para simular as condições de reservatório.
- Eluição do gel em meio poroso para obtenção de parâmetros necessários para avaliação da eficiência na recuperação de óleo.

### **1.3 – ESTRUTURA DO TRABALHO**

Este trabalho está estruturado em 7 capítulos, incluindo este. No capítulo 2 será apresentada uma breve bibliografia dos métodos de recuperação de petróleo, processos de injeção, eficiência de recuperação, géis utilizados como agente de recuperação e mobilidade dos fluidos em meio poroso. As metodologias utilizadas para caracterizar, modificar, analisar e testar os géis estudados serão abordadas no capítulo 3. Os resultados obtidos neste trabalho serão discutidos no capítulo 4 e suas conclusões apresentadas no capítulo 5. As sugestões para trabalhos futuros se encontram no capítulo 6, enquanto que, as referências utilizadas para elaboração do mesmo se encontram no capítulo 7.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O petróleo e seus derivados sempre ocuparam lugar de destaque nas economias nacional e mundial devido ser a fonte dos principais combustíveis. Nos últimos anos, o setor petrolífero vem ganhando destaque, principalmente para a pesquisa de novas tecnologias que aumentem o fator de recuperação dos reservatórios. Devido já se ter o conhecimento do volume e a localização do petróleo na jazida, torna-se vantajoso tal investimento, pois não existe o risco dispendioso de caráter exploratório.

Em um primeiro estágio da exploração, somente 30% do óleo é extraído, ficando 70% de óleo residente. A remoção deste óleo restante tem sido avaliada por meio de técnicas de recuperação avançada de petróleo, como a que utiliza fluidos poliméricos sintéticos solúveis em água. Entretanto, é necessário um estudo sistemático dos produtos químicos envolvidos nesta etapa que devem se adequar às características dos reservatórios, como temperatura, salinidade, dureza, composição e pH da água residual, dentre outras [3].

Neste contexto, o presente levantamento bibliográfico tem como objetivo apresentar os principais conceitos relacionados aos métodos de recuperação de petróleo, bem como a ensaios de mobilidade e controle de produção de água em reservatórios petrolíferos com ênfase no uso de polímeros e géis para melhoria do varrido.

### **2.1- MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

As acumulações de petróleo possuem, na época da sua descoberta, certa quantidade de energia que é função do volume e natureza dos fluidos existentes e também da pressão e da temperatura do reservatório, energia primária [4]. Há dissipação dessa energia, ao se iniciar o processo de produção de óleo, devido à descompressão do fluido que estava presente nos poros da rocha bem como às resistências de forças viscosas e capilares presentes no meio poroso. O decréscimo da energia primária reflete na queda de pressão do reservatório durante a sua vida produtiva, acarretando na redução da produtividade em óleo do poço [5].

A vida produtiva de um reservatório de petróleo é composta de etapas que, de modo cronológico, e na tentativa de recompor a energia dissipada do reservatório, há duas linhas gerais de ação:

- a) Suplementar com energia artificial promovida pela injeção de certos fluidos.
- b) Redução das forças viscosas e/ou capilares por meio de métodos especiais como o aquecimento da jazida.

O método de recuperação do óleo por meio da energia primária é chamado de recuperação primária e os métodos que utilizam a injeção de um ou mais fluidos são chamados métodos especiais de recuperação (recuperação secundária, recuperação avançada de óleo EOR ou recuperação melhorada de óleo IOR) [2,6].

#### 2.1.1 – Recuperação primária

Classifica-se como método natural ou primário de recuperação de óleo, aquele que possui forças naturais expulsivas do reservatório (recuperação convencional natural) sem interferência da injeção de fluidos adicionais [6].

No estágio inicial de produção de óleo de um poço, devido às forças expulsivas, o óleo flui naturalmente para a superfície, de modo que a quantidade de água produzida no poço, inicialmente, é muito pequena. As forças expulsivas naturais são devido aos seguintes fatores [4].

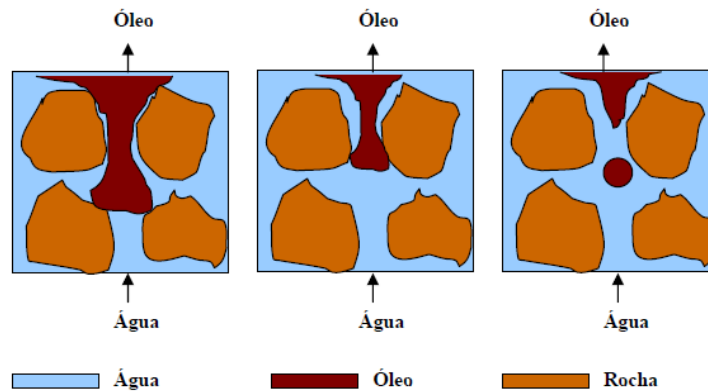
- a) Expansão do óleo ou do gás, pois o óleo está sob alta pressão de dentro da rocha de formação e sob a pressão do gás natural dissolvido no óleo.
- b) Deslocamento pela migração de água naturalmente pressurizada de uma zona de comunicação.
- c) Escoamento de uma posição mais alta no reservatório para poços em posições mais baixas.

Ao começar a produção de óleo de um poço, tanto o fluido produzido quanto o fluido residente sofrem alterações devido às mudanças das condições originais. O fluido produzido passa das condições de pressão e temperatura do reservatório às condições de pressão e temperatura da superfície.

Por outro lado, para o fluido residente, a temperatura se mantém constante, enquanto a pressão vai diminuindo devido à saída do fluido produzido, até que chega ao ponto em que o fluxo de óleo para o exterior da rocha declina fazendo com que a água, preferencialmente, comece a alcançar os poços produtores de óleo. Este estágio não se constitui em nenhum método especial, porém ele recupera cerca de 10 a 30% do óleo original [5].

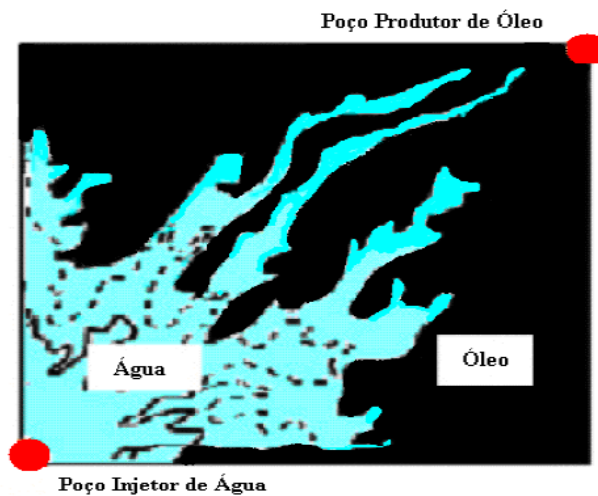
#### 2.1.2 – Recuperação secundária

Neste caso, a produção de óleo é realizada por meio da injeção de fluidos adicionais. Baseado na ideia que as baixas pressões dos reservatórios acarretariam em baixas recuperações, as primeiras experiências se direcionaram no sentido de aumentar a pressão do reservatório por meio da injeção de um fluido (fluido injetado ou fluido deslocante). Este procedimento é físico, não havendo qualquer interação de natureza química. Geralmente, os fluidos injetados são a água ou o gás natural. A água é usada preferencialmente ao gás natural, pois resulta em um processo de recuperação de menor custo. Nem todo o óleo residente nos poros da rocha é expulso, mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido injetado. Ainda há permanência de uma fração significativa de óleo residual, devido ao fenômeno de capilaridade, este fenômeno pode ser observado na figura 2.1. Essas experiências serviram de base para os diferentes processos atuais relativos aos fluidos deslocantes [3].



**Figura 2.1:** Deslocamento de óleo com injeção de água em rochas hidrofílicas [3]

A adição de água no poço de injeção para a recuperação de óleo pode ocorrer com o objetivo de assegurar a manutenção da pressão no reservatório, de modo que desloque o óleo residente em direção aos poços produtores. Como resultado, a água penetra na fase orgânica. A água, com menor viscosidade comparada ao óleo, não consegue deslocá-lo completamente, tomando caminhos preferenciais para os reservatórios produtores, formando canais no seio da fase orgânica (*fingers* ou dedos) e são resultantes de fenômeno conhecido por “digitação viscosa”. Como resultado, há a produção excessiva de água e baixa eficiência na recuperação do óleo (Figura 2.2). A adição de um polímero na solução a ser injetada controla a “digitação viscosa” pelo aumento da eficiência volumétrica em relação à injeção de água [7].



**Figura 2.2:** Esquema representativo da formação de canais “digitação viscosa” [7]

Não é necessário esperar o declínio total da produção para haver o processo de recuperação, isto é, a injeção de um fluido. Ao contrário, os estudos relativos à engenharia de reservatórios recomendam que a recuperação do reservatório seja iniciada bem antes do início do declínio na produção em óleo, visando manter a pressão a níveis constantes e elevados por meio da injeção de fluidos especiais.

### 2.1.3 – Recuperação avançada

O método de recuperação convencional atingiu o seu limite quando a pressão no reservatório se tornou baixa a ponto de resultar em uma recuperação de óleo também pequena ou ainda, quando as produtividades das frações gasosas ou aquosas nos fluidos oleosos produzidos se tornaram muito alta, invalidando a continuidade do processo.

Acredita-se que são dois os aspectos principais que justificam as baixas produtividades dos métodos convencionais de recuperação que levam à alta saturação de óleo na rocha-reservatório, tais como [5]:

- a) A alta viscosidade do óleo residente do reservatório em comparação com a do fluido injetado, resulta em uma mobilidade mais fácil pelo fluido injetado preferencialmente ao óleo que se move lentamente no meio poroso. O fluido injetado encontra caminhos preferenciais e alcança com mais rapidez os poços de produção. O óleo permanece aprisionado nos poros pela baixa eficiência do fluido deslocante.
- b) Alta tensão interfacial entre o fluido e o óleo, inviabilizando a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha e, assim, resultando em saturações elevadas de óleo nas regiões já invadidas pelo fluido injetado.

Os métodos especiais visam dois objetivos distintos:

- a) Produzir o óleo residente na parte do reservatório já varrida pelo fluido deslocante, a fim de aumentar a eficiência de deslocamento.

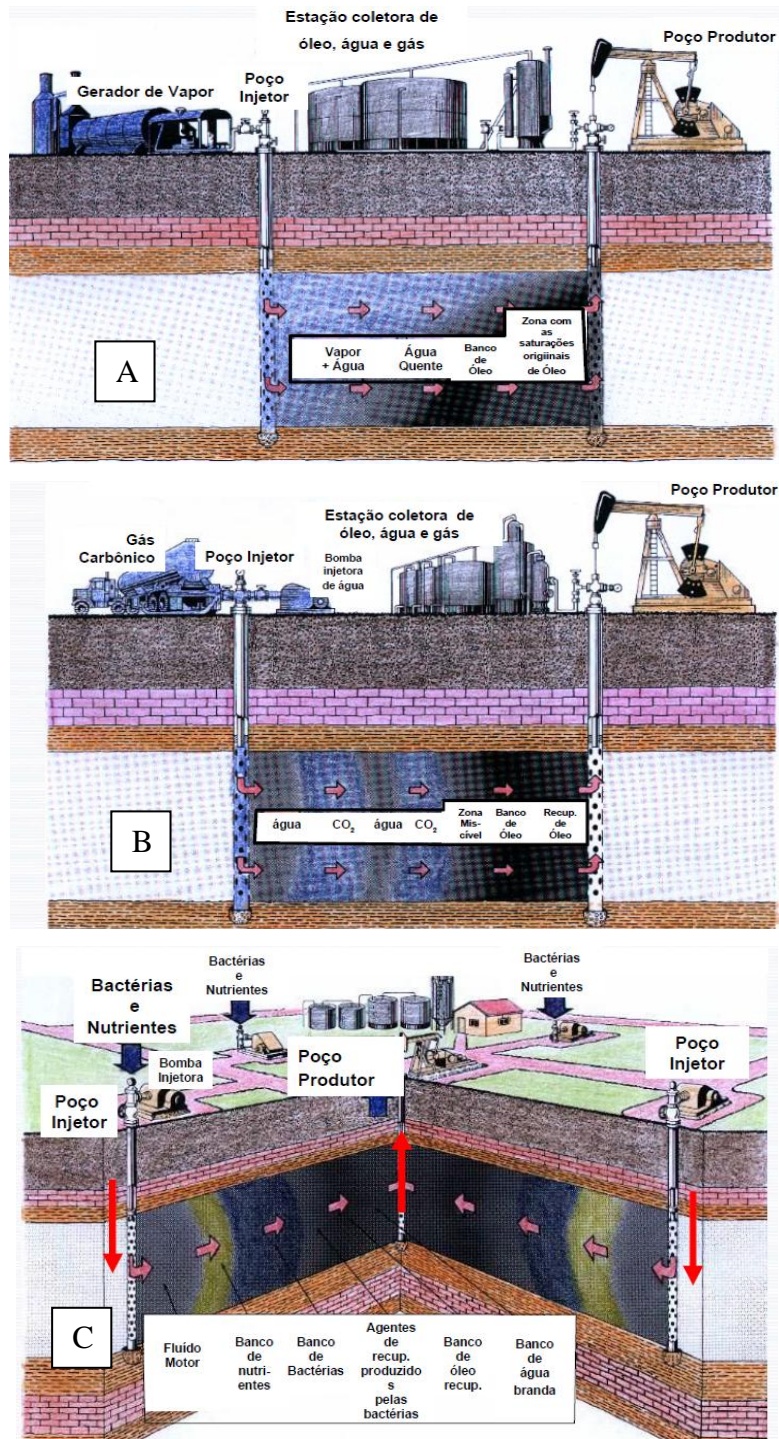
- b) Produzir o óleo das partes do reservatório que não foram atingidas pelo fluido deslocante.

Para estas situações recomenda-se a utilização de métodos de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR), mais recentemente denominados métodos de recuperação melhorada de petróleo (*Improved Oil Recovery* – IOR), que atuam sobre a eficiência de varrido e/ou sobre a eficiência de deslocamento do fluido injetado a fim de aumentar a recuperação de petróleo. Estes métodos podem ser agrupados em quatro categorias: métodos térmicos; métodos químicos, métodos miscíveis e métodos microbiológicos (*Microbial Enhanced Oil Recovery* – MEOR) [2,6].

A Figura 2.3 apresenta esquematicamente um método térmico, um método miscível e um método microbiológico, respectivamente [8].

A Tabela 2.1 compara os principais métodos de recuperação melhorada, bem como, a fundamentação teórica utilizada para aumentar a recuperação de petróleo por cada um deles. A seleção do método de recuperação avançada mais adequado para um dado reservatório está intimamente relacionada às características do óleo e às condições do reservatório de petróleo [6,9].





**Figura 2.3:** Representação esquemática dos métodos de recuperação melhorada de petróleo: (a) injeção de vapor de água; (b) injeção de gás (CO<sub>2</sub>) miscível e (c) injeção de microrganismos [8]

**Tabela 2.1:** Comparativo entre os diferentes métodos de recuperação avançada [6,9]

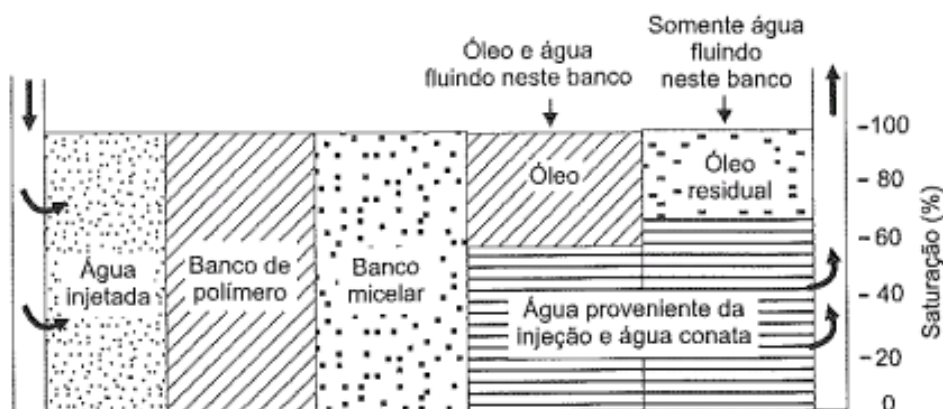
<b>Tipos de Métodos</b>	<b>Métodos Utilizados</b>	<b>Princípio Básico</b>	<b>Objetivo</b>
<b>Miscíveis</b>	Injeção de hidrocarbonetos Injeção de CO <sub>2</sub>	Reduz as forças capilares e interfaciais que, do contrário, causariam a retenção do óleo no reservatório	Melhorar a eficiência de deslocamento
<b>Térmicos</b>	Injeção de vapor Combustão <i>in situ</i> Ondas eletromagnéticas	Aquecer o reservatório e o óleo existente para aumentar a sua recuperação por meio da redução de viscosidade, o que provoca um aumento da eficiência do varrido, e pela expansão e destilação do óleo que aumenta a eficiência de deslocamento	Melhorar a eficiência de varrido e a eficiência de deslocamento
<b>Químicos</b>	Injeção de polímero Injeção de solução micelar Injeção de solução alcalina	Aumentar a viscosidade da água injetada reduzindo a razão de mobilidade entre o fluido deslocante e o fluido deslocado, bem como, reduzir as forças interfaciais existentes entre a fase oleosa e a fase aquosa aumentando a recuperação do óleo residual	Melhorar a eficiência de varrido Melhorar a eficiência de varrido e de deslocamento
<b>Microbiológicos</b>	Injeção de espécies de bactérias e nutrientes	Produzir um biopolímero <i>in situ</i> , cuja função é bloquear zonas de alta permeabilidade que são varridas pela água de injeção antes das zonas menos permeáveis tornando o perfil de injetividade dos poços mais uniforme. Liberar substâncias capazes de reduzir a viscosidade do óleo residual ou aumentar a permeabilidade da rocha reservatório melhorando a eficiência de deslocamento do óleo	Melhorar a eficiência de varrido e de deslocamento

Existem dois principais motivos para que uma parte do óleo permaneça aprisionada na rocha-reservatório após a injeção de água como [2,10]:

- a) Às forças capilares (óleo residual).
- b) À varredura ineficiente na rocha (óleo desviado).

Ademais, os efeitos das heterogeneidades no desempenho dos métodos de recuperação de petróleo são fortemente afetados pela variação da permeabilidade e pela localização espacial das heterogeneidades no reservatório [10-13].

A Figura 2.4 representa o tratamento pela injeção sequencial de aditivos químicos para a recuperação de óleo e aumento da eficiência de varrido [10].



**Figura 2.4:** Processo de injeção micelar [10]

De forma simplificada, a solução polimérica melhora a recuperação do óleo, pois aumenta a viscosidade da água, decrescendo sua mobilidade e contatando um maior volume do reservatório.

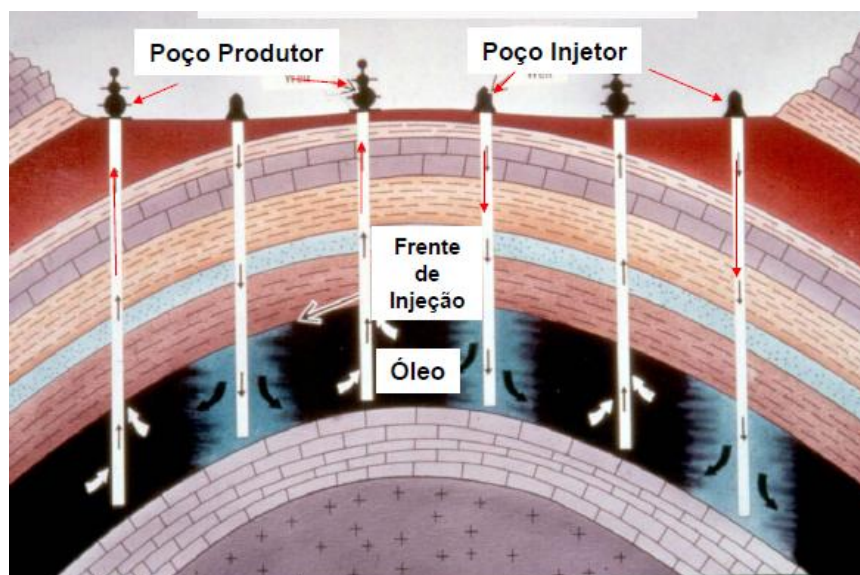
Os tipos de polímeros mais usados em sistemas de injeção na indústria petrolífera são:

- Polissacarídeos (goma xantana)
- Poli(acrilamidas parcialmente hidrolizadas) (HPAM)
- Copolímeros de acrilamida
- Hidroxietilcelulose (HEC)
- Carboximetilhidroxietilcelulose (CMHEC)
- Poli(ácido acrílico) (PAA)
- Poli(álcool vinílico) (PVA)
- Poli(óxido de etileno) (PEO)

#### 2.1.4 – Processos de injeção

Cada processo de injeção é exclusivo para cada reservatório. Entretanto, existem aspectos comuns aos projetos, independente do reservatório ou até mesmo do fluido injetado, como por exemplo, a existência de poços de injeção e de produção.

No caso do uso de água (água subterrânea proveniente de poços, água de superfície, água do mar ou água produzida) esta deve ser submetida a um tratamento de modo a adequá-la para o reservatório. As etapas deste procedimento dividem-se em: captação de água; sistema de tratamento da água; sistema de injeção da água (bombas, linhas e poços de injeção) e sistemas de tratamento e de descarte da água produzida. A água desloca o óleo por um processo de varredura, como se fosse um êmbolo, para os poços produtores conforme Figura 2.5 [8].



**Figura 2.5:** Representação esquemática da recuperação secundária de petróleo [8]

No caso do uso de gás natural, este pode ser injetado no meio poroso por compressores com a mesma composição com a qual foi produzido ou após ser processado, para o deslocamento mecânico do óleo (processo imiscível de injeção de gás). A diferença das instalações de gás para outros sistemas de produção é a presença de compressores e poços para injeção do gás.

### 2.1.5 – Eficiência de recuperação

A recuperação de hidrocarbonetos obtida por meio de um projeto de injeção de fluidos pode ser avaliada numericamente, através de parâmetros chamados de eficiência de varrido (horizontal e vertical) e eficiência de deslocamento.

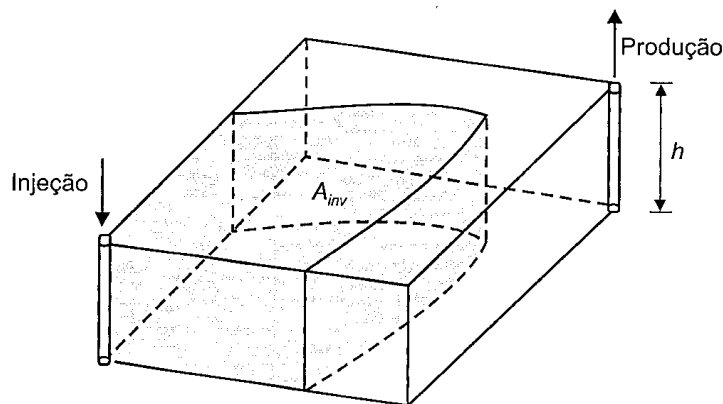
A eficiência de varrido exprime a extensão do reservatório que foi alcançada pelo fluido injetado. A eficiência de deslocamento representa o percentual do volume de óleo existente inicialmente no interior dos poros desta região que foi expulso pelo fluido injetado [2,10].

A eficiência de varrido horizontal representa, em termos percentuais, a área em planta do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado até um determinado instante, enquanto que a eficiência de varrido vertical representa o percentual da área da seção vertical do reservatório que foi invadido pelo fluido.

O produto destes dois parâmetros define a chamada eficiência volumétrica, que é, portanto, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total de fluido injetado, conforme esquema apresentado na Figura 2.6 [2].

A eficiência de varrido horizontal depende do esquema de injeção, da razão de mobilidades entre os fluidos injetados e deslocados, e do volume de fluido injetado. A eficiência de varrido vertical depende da variação vertical da permeabilidade do reservatório, da razão de mobilidades dos fluidos e do volume de fluido injetado [6].

O fator de recuperação ou eficiência de recuperação é o produto da eficiência do varrido pela eficiência do deslocamento.



**Figura 2.6:** Volume poroso do reservatório invadido pelo fluido injetado [2]

## 2.2 – GÉIS POLIMÉRICOS COMO AGENTES DE RECUPERAÇÃO

São polímeros que reduzem seletivamente a permeabilidade relativa à água (redução da produção de água) com manutenção da permeabilidade ao óleo - (*Relative Permeability Modifiers* – RPM ou *Disproportionate Permeability Reducer* - DPR) [14].

São algumas vezes descritos como produtos químicos que fecham os poros das rochas, mas não precipitam, incham ou aumentam a viscosidade do fluido tanto na presença de hidrocarbonetos como em meio aquoso. Como resultado, há a redução da permeabilidade da água por um fator muito maior do que a do óleo.

Utilizados em poços produtores aplicáveis a reservatórios constituídos de duas zonas, onde uma delas encontra-se saturada com óleo (saturação irreduzível de água) e a outra responsável pela produção de água no poço saturado com óleo residual e água [14].

O tratamento com géis no controle da produção de água, que modificam o perfil de permeabilidade tem melhorado a eficiência de varrido de reservatórios. O gel é normalmente formado pela adição de um agente reticulante em uma solução de polímero [15,16].

### 2.2.1 – Gel de dispersão coloidal (Colloidal Dispersion Gel- CDG)

Um caso particular dos RPM são as dispersões coloidais em gel (CDG). Uma solução polimérica semi-diluída torna-se um gel quando moléculas de polímeros podem formar interações intermoleculares estabelecidas através de agentes reticulantes formando redes.

Entretanto, se a solução polimérica for diluída, o agente reticulante não pode formar uma rede conectada e, desta forma, são obtidos agregados não conectados, de tamanho finito que são denominados microgéis [15-16].

Géis poliméricos podem ser classificados em duas categorias que dependem do tipo de agente reticulante utilizado, que pode ser inorgânico ou orgânico. Os géis reticulados com agentes inorgânicos dependem principalmente de interações iônicas entre cátions trivalentes ( $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$ ) e polímeros carboxilados carregados negativamente [17,18].

Dentre os agentes inorgânicos usados está o acetato de cromo ( $\text{Cr}^{+3}$ ) que, devido aos aspectos ambientais envolvidos, tendem a ser substituídos por outros que possam apresentar as mesmas propriedades. Assim, o citrato de alumínio tem sido usado como substituto do acetato de cromo [19].

O citrato de alumínio é preparado pela adição do ácido cítrico ao cloreto de alumínio, com o ajuste do pH [20,21]. O alumínio pode estar sob a forma de espécies mono e poli nucleares, que dependem de fatores como a razão OH/Al, pH e tempo de reação.

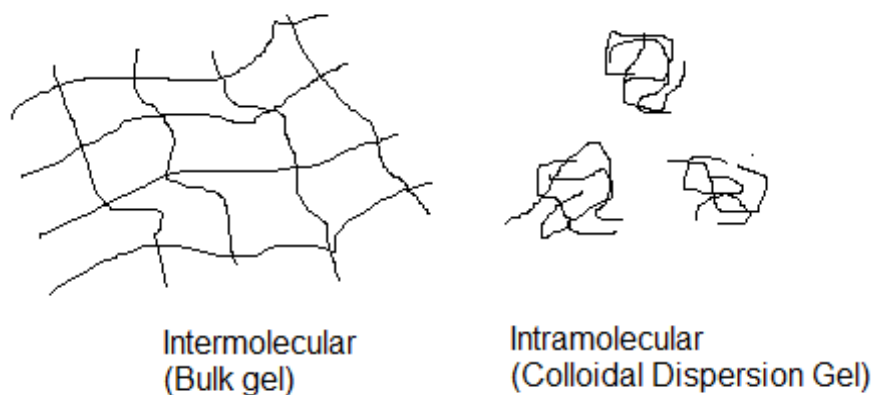
Esta classe de géis poliméricos é estável e pode ser usada em reservatórios a baixas temperaturas. De acordo com Cai e Haung [22], os géis poliméricos reticulados com  $\text{Al}^{+3}$  parecem ser estáveis a pH ácido. Entretanto, isto se refere a géis fortes com alta concentração de polímero, enquanto CDG's apresentam estabilidade com pH mais básico.

Entretanto, se a concentração de polímero encontra-se abaixo da concentração crítica, as ligações reticuladas são do tipo intramolecular na sua maioria. Isto tem sido denominado como



agregados pré-gel e se estes agregados permanecem estáveis ao longo do tempo, um gel de dispersão coloidal será formado. As soluções diluídas destas unidades poliméricas reticuladas são também chamadas soluções de polímeros ligados (linked polymers solutions - LPS) [16].

A Figura 2.7 ilustra as formas de reticulação dos géis [20,23].



**Figura 2.7:** Reações de reticulação inter e intramolecular [20,23]

A estabilidade das unidades CDG formadas pode ser avaliada através da determinação dos tamanhos de partícula após diálise das soluções onde todos os íons livres, incluindo  $Al^{+3}$  foram removidos.

### 2.3 – MOBILIDADE DOS FLUIDOS EM MEIOS POROSOS

A avaliação da mobilidade de fluidos sintéticos em formações rochosas é comumente observada em meios porosos confeccionados artificialmente por câmaras de aço (denominados de Holders) os quais são inseridas as matrizes rochosas e assim injetados alguns volumes porosos do fluido de estudo e avaliados seus parâmetros de retenção e interação rocha-fluido.

Este processo é um processo além de ser extremamente caro é também bastante lento, uma vez que a eluição neste meio deve ser extremamente lenta e em volumes de poro suficientes



para a completa interação entre os meios. Deste modo, foi elaborado por Smith [24,25], um equipamento que pela associação de telas simulava com perfeição e rapidez um sistema rochoso em sua essência. Este aparato foi denominado de unidade de transição de Gel (TGU).

### 2.3.1 – Aparato de transição em gel (Transition Gel Unit- TGU)

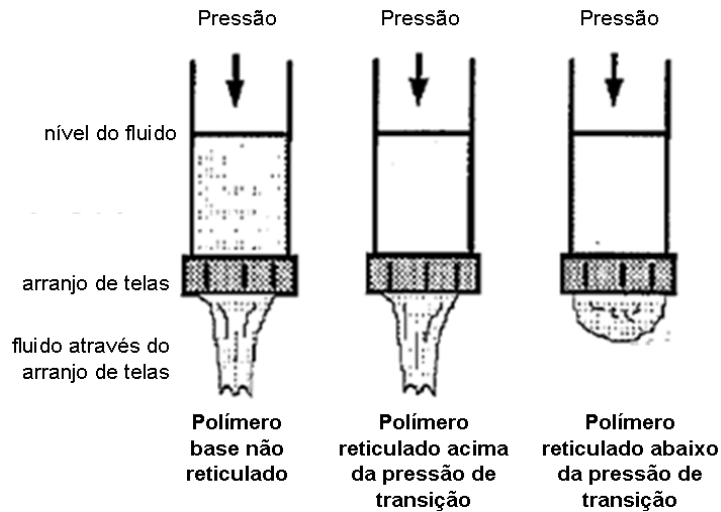
O aparato de transição de gel (Transition Gel Unit – TGU), proposto por Smith [24,25] é um sistema experimental projetado para quantificar rapidamente a força relativa de um gel facilitando a seleção de materiais com potencial de aplicação como fluidos divergentes em reservatórios de petróleo.

A força relativa de um gel é diretamente proporcional à sua pressão de transição, que representa a pressão do sistema em que as moléculas do hidrogel sofrem alteração configuracional passando de um estado inchado, que as permite obstruir o arranjo de telas do aparato TGU, para um estado alongacionado, que as permite fluir [25].

Quando a pressão do sistema aumenta acima da pressão de transição do hidrogel, a vazão de escoamento aumenta e a amostra se comporta como um polímero não reticulado. Quando a pressão do ensaio é reduzida abaixo da pressão de transição, o polímero reticulado obstrui o arranjo de telas, conforme representado esquematicamente na Figura 2.8.

A pressão de transição de um hidrogel pode ser determinada comparando-se o tempo de escoamento do gel reticulado no aparato TGU com o tempo de escoamento do seu polímero base não reticulado nas mesmas condições de ensaio.

Para tanto, deve-se traçar um gráfico de vazão de escoamento do gel (em mL/s) e do parâmetro TGU, este que pode ser calculado pela Equação 2.1, *versus* a pressão utilizada no ensaio (em psi). A pressão de transição para um dado hidrogel é obtida na intersecção entre as curvas de vazão de escoamento e do parâmetro TGU e pode ser utilizada para comparar a força relativa de diferentes amostras de géis [20,26].



**Figura 2.8:** Representação esquemática do escoamento de amostras poliméricas reticuladas e não reticuladas através do arranjo de telas do aparato TGU [27]

$$TGU = \frac{t_{ret}}{t_{base}} \quad (2.1)$$

Em que:

$t_{ret}$  é o tempo de escoamento da amostra polimérica reticulada.

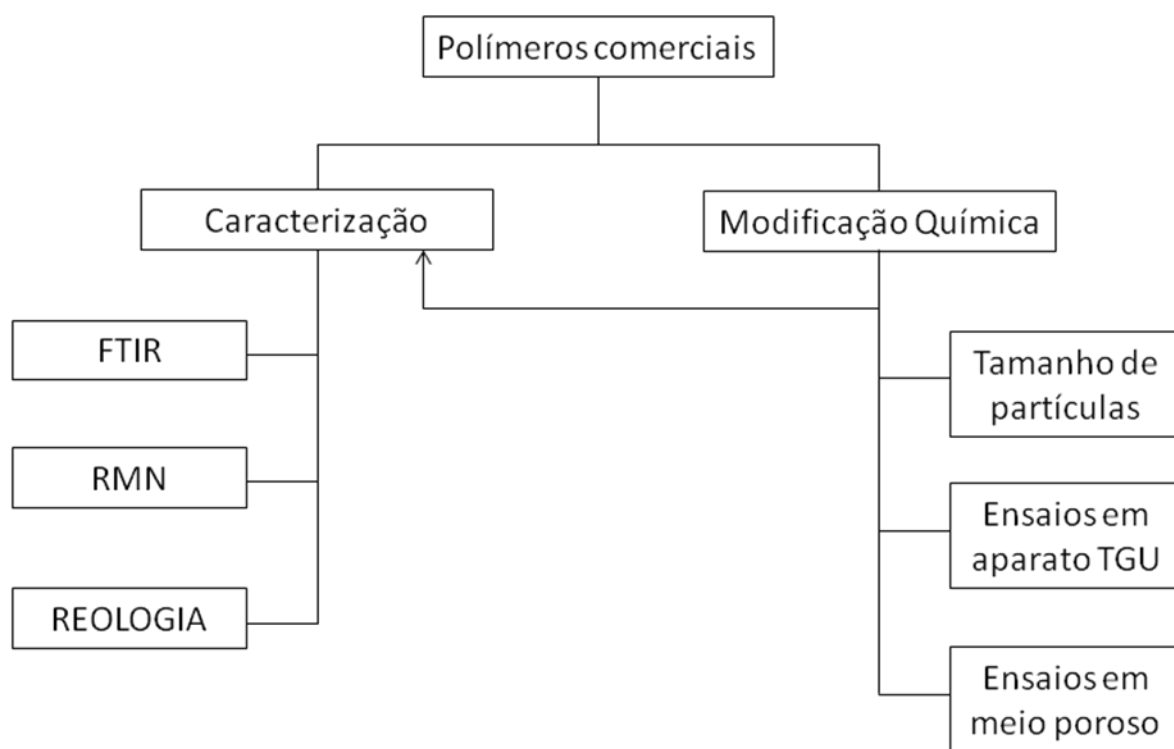
$t_{base}$  é o tempo de escoamento da amostra de polímero base não reticulado.

Segundo estudos conduzidos por Smith [25], hidrogéis capazes de promover a divergência de 100% do fluido injetado de regiões de maior permeabilidade, em torno de 15 Darcy, para seções da matriz rochosa menos permeáveis, em torno de 1,5 Darcy, devem possuir pressão de transição acima de 68,95 kPa (10 psi).

## CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para a realização deste trabalho, bem como serão descritas todas as etapas que envolveram as caracterizações realizadas nos polímeros comerciais e obtenção dos polímeros reticulados. Serão descritas ainda as etapas envolvendo o sistema de eluição em aparato TGU e meio poroso.

A metodologia empregada na elaboração deste trabalho é apresentada na figura 3.1.



**Figura 3.1:** Diagrama de blocos da metodologia experimental

### 3.1 – MATERIAIS

As amostras comerciais de poli(acrilamida) (PAM) foram adquiridas de duas Empresas, sendo a identificação destas amostras (ID), bem como das Empresas fornecedoras, mostradas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Amostras de poliacrilamida

<b>ID Amostra</b>	<b>Empresa fornecedora</b>
FLOPAAM 3530	SNF
FLOPAAM 3630	SNF

Os demais materiais adquiridos para serem utilizados neste projeto são listados a seguir:

- a) Cloreto de sódio (NaCl), grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- b) Hidróxido de sódio (NaOH) , grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- c) Sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ) , grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- d) Hidróxido de alumínio ( $Al(OH)_3$ ) , grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- e) Hidróxido de potássio (KOH), grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- f) Hidróxido de zinco (ZnOH) , grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- g) Acetato de cromo, grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- h) Ácido cítrico, grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- i) Azida de sódio, grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- j) Sulfato ferroso, grau de pureza PA, procedência Vetec Química.
- k) Sulfato de alumínio, grau de pureza PA, procedência Vetec Química.

### **3.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COMERCIAIS**

Informações sobre a composição, a massa molar e o grau de hidrólise foram fornecidas pelos fabricantes das amostras comerciais de forma generalizada, isto é compreendida dentro de uma faixa.

Desta forma, as amostras foram caracterizadas por meio de três ensaios:

- a) determinação de massa molar por reologia;

- b) determinação da estrutura química por análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e
- c) de ressonância magnética nuclear (RMN)

Na sequência estão descritas as condições experimentais utilizadas nos ensaios de caracterização.

### 3.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Excalibur 3100 da marca Varian, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  para 100 varreduras, na região espectral de  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$ . A obtenção dos espectros foi realizada diretamente nas amostras em pó.

### 3.2.2 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear Mercury VX Plus da marca Varian, à uma frequência de 300 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$  e de 75,4 MHz para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

As análises foram realizadas dispersando-se os polímeros à base de poliacrilamida em água deuterada, na concentração de 40 mg/mL, sob agitação magnética, à temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas. Alíquotas das amostras dispersas foram transferidas para tubos de 5 mm de diâmetro.

Os espectros de RMN das amostras comerciais foram obtidos à temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , adquirindo-se cerca de 48000 transientes para os espectros de  $^{13}\text{C}$ .

### 3.2.3 – Análise reológica

O reômetro permite medidas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e seu princípio básico consiste no cisalhamento de um fluido (entre dois cilindros concêntricos ou entre o

cone e a placa), com a amostra entre eles, sendo que o acessório da cabeça gira a uma velocidade constante, enquanto o outro acessório se mantém estacionário.

Os dados obtidos através do reômetro são a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), que são transformados, por meio da Equação 3.1, em viscosidade absoluta.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Para fluidos newtonianos, a viscosidade  $\eta$ , possui um valor constante, que independe da taxa de cisalhamento. A Equação 3.1 apresenta a relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, para estes fluidos, nos quais estão incluídos todos os gases e a maioria dos líquidos de baixas massas molares. Soluções poliméricas se comportam como fluidos newtonianos a baixas concentrações.

As viscosidades absolutas ( $\eta$ ) das soluções salinas das amostras de PAM foram medidas no intervalo de taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) compreendido entre 1 - 200s<sup>-1</sup>, a fim de determinar a região onde o comportamento é newtoniano. Os valores de viscosidade das soluções foram obtidos fazendo-se um ciclo de medidas: primeiro, foi feita uma varredura em função do aumento da taxa de cisalhamento, seguida de uma varredura em função da redução da taxa de cisalhamento. Esta última análise foi plotada em gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Estas análises foram realizadas com as amostras no intervalo de concentração compreendido entre 0,05 a 0,25%p/v. As curvas reológicas foram obtidas em Reômetro RS 600, Haake, equipado com os acessórios de cilindros coaxiais Z20 e cone-placa C60. Todas as análises foram realizadas na temperatura de 25°C.

Os cálculos de massa molar viscosimétrica média (M<sub>v</sub>) foram realizados utilizando-se as Equações 3.2 a 3.5 [28]. Para tanto, a taxa de cisalhamento selecionada para a obtenção dos valores de viscosidade da solução e do solvente foi de 150 s<sup>-1</sup>.

$$\text{Viscosidade relativa: } \eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_s \quad (3.2)$$

$$\text{Viscosidade específica: } \eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 = (\eta - \eta_s)/\eta_s \quad (3.3)$$

$$\text{Viscosidade reduzida: } \eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/c \quad (3.4)$$

$$\text{Viscosidade intrínseca } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{red}}) \quad (3.5)$$

Onde,

$\eta$  = viscosidade da solução (cP);

$\eta_s$  = viscosidade do solvente (cP);

C = concentração da solução (g/100mL).

A viscosidade intrínseca é relacionada ao volume hidrodinâmico de uma cadeia polimérica, a qual está relacionada empiricamente com a massa molar do polímero. A massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) pode ser determinada utilizando a Equação de Mark-Houwink-Sakurada, Equação 3.6 [28]. As constantes K e a são específicas e obtidas na literatura [24] para uma determinada condição de temperatura de análise de um par polímero-solvente.

$$[\eta] = K (M_v)^a \quad (3.6)$$

Os valores de K e a usados para o par poliacrilamida-solução salina de NaCl (1N), na temperatura de 25°C foi:  $19,1 \times 10^{-3}$  mL/g e 0,71, respectivamente. Estes valores foram encontrados na literatura [29] para amostras de PAM de massa molar média compreendida entre  $49 - 320 \times 10^4$ .

Para a realização dos ensaios, as duas amostras de PAM foram solubilizadas em água salina, contendo NaCl, na concentração de 1 N. As soluções-mãe das amostras foram preparadas em balão volumétrico na concentração de 0,25%p/v, sendo deixadas em repouso por 24 horas, para a completa solubilização das amostras. Após este período, foram preparadas diluições, também em balões volumétricos, com auxílio de pipetas volumétricas, nas concentrações 0,20; 0,10 e 0,05%p/v.

### 3.3 – PREPARAÇÃO DOS POLÍMEROS RETICULADOS

A partir das amostras de poliacrilamida comerciais foram preparadas soluções aquosas gelificadas (reticuladas) utilizando citrato de alumínio como agente reticulante. As reticulações com o citrato de alumínio foram feitas com o produto da mistura preparada com razão molar  $\text{AlCl}_3/\text{Ac.cítrico} = 1,7:1$  e com três razões mássicas polímero/alumínio diferentes: 5:1, 10:1 e 20:1. A modificação química realizada seguiu a patente (US 4,447,364).

No preparo de 3000 mL de solução Flopaam 3530-700ppm, foram dissolvidos 2,1g da Flopaam 3530 em 3 litros de água salina dessulfatada (composição fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, não sendo permitida sua divulgação). Após a sua completa dissolução, decorridas 24 horas, foram adicionados 16,154g de citrato de alumínio, considerando que a reação utilizada na sua preparação foi a de razão molar: 1,7:1 e a determinação do teor de alumínio presente foi de 2,6% (ensaio realizado por outro grupo de pesquisa). A adição da solução de citrato foi feita lentamente, sob agitação magnética.

Para obter uma razão polímero/alumínio 5:1, com 2,1g de polímero em solução é preciso adicionar 0,42g de alumínio. Se o teor de alumínio no citrato é de 2,6%, para 0,42g de alumínio necessita-se adicionar 16,154g de solução do citrato de alumínio obtido. Foram produzidos materiais com concentrações poliméricas e razões de reticulante distintas, exemplificadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Amostras de poliacrilamida modificadas

<b>POLÍMERO COMERCIAL</b>	<b>CONCENTRAÇÃO (ppm)</b>	<b>RAZÃO MÁSSICA (Polímero:Alumínio)</b>
Flopaam 3530	600	5:1/10:1
Flopaam 3530	800	5:1/10:1
Flopaam 3530	1000	5:1/10:1
Flopaam 3630	600	5:1/10:1
Flopaam 3630	800	5:1/10:1
Flopaam 3630	1000	5:1/10:1



Todos os polímeros reticulados foram analisados quanto ao seu tamanho de partícula por meio dos equipamentos Nanosizer ZS e Mastersize, ambos da Malvern.

### **3.4 – ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULAS**

Após a reticulação das amostras de PAAM foram realizados testes para análise do tamanho de partículas nos equipamentos Nanosizer e Mastersizer. Através dos mesmos, o tamanho de partícula pode ser determinado medindo o movimento browniano das partículas na amostra usando o princípio do espalhamento de luz dinâmico. Parte do laser é desviado pelas partículas presentes no meio, e a intensidade da luz espalhada é medida pelos detectores. A difração laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra.

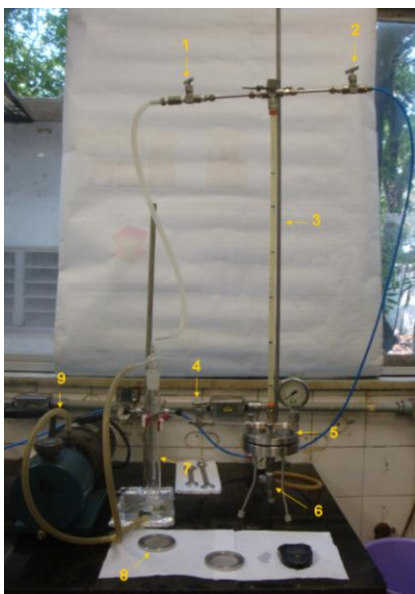
Previamente à realização das análises no equipamento Nanosizer, foi necessário que os polímeros passassem por um tratamento prévio de diálise, para a diminuição da concentração dos sais presentes na água dessulfatada. Essa diálise foi feita de modo a inserir o polímero dentro de um recipiente feito de papel permeável e, logo a seguir, imergir o sistema em um recipiente contendo 10 vezes o volume da solução polimérica em questão durante um prazo de 48 horas. Após esse período, foi removido o polímero e feita a análise. Uma gota da solução foi tomada e diluída em água o suficiente para preencher a cubeta do equipamento. Com os parâmetros de índice refração obtidos anteriormente, as amostras foram analisadas.

### **3.5 – METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE APARATO DE TRANSIÇÃO DE GEL**

Originalmente, o aparato TGU proposto por Smith [24,25], foi idealizado como uma técnica rápida para a medição da resistência relativa dos fluidos de polímeros em meios porosos.

Sendo assim, experimentalmente o que é realizado segue descrito a seguir.

O aparato de transição de gel (TGU) consiste em um equipamento provido de uma tubulação com capacidade aferida de 25 mL por onde se preenche o fluido a ser avaliado. Esta tubulação é conectada a uma câmara contendo um conjunto constituído de 5 telas em aço sobrepostas, com abertura de malha definida, simulando a permeabilidade em um meio poroso. O fluido é permeado pelo sistema a uma pressão constante e pré-definida e o tempo de escoamento do mesmo é contabilizado e a partir do volume avaliado, se obtém a vazão do gel (polímero reticulado). O equipamento para análise de TGU pode ser observado na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Aparato TGU- (1) válvula de controle de vácuo, (2) válvula de controle de pressão, (3) tubo de amostragem, (4) válvula de dosagem de amostra, (5) suporte do arranjo de telas, (6) válvula de descarga de amostra, (7) trap, (8) arranjo de 5 telas de Mesh 150 e (9) bomba de vácuo

Para a construção da curva de parâmetro TGU são utilizados pelo menos três valores de pressão diferentes. O parâmetro TGU é calculado pela razão entre a vazão do polímero pela vazão do gel. O mesmo procedimento é completo com a passagem pelo aparato do polímero base não reticulado e, só assim, pode-se obter a curva de parâmetro TGU. A pressão de transição se dá no encontro entre as curvas do parâmetro TGU com a vazão do polímero reticulado, uma vez que com o aumento da pressão, a razão entra as vazões decai e a vazão do gel aumenta, propiciando o ponto de encontro no gráfico.

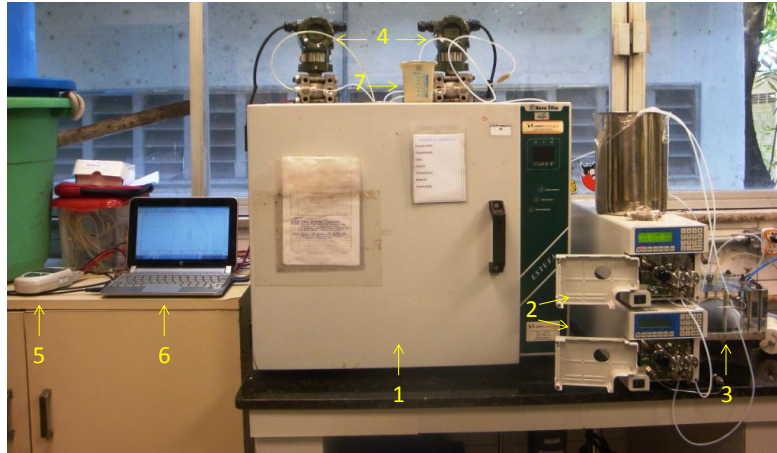
Se a pressão é aumentada além da pressão de transição, a vazão do gel continuará a aumentar e o gel tem comportamento reológico próximo ao polímero base. Se a pressão diminui abaixo da pressão de transição, o gel se “estabelecerá” e tampará as telas. Portanto, a pressão de transição representa a pressão onde as moléculas do gel mudam da configuração inchada, que lhes permitem tampar os poros, para um estado alongado, onde elas estão disponíveis para fluir.

Baseado na descrição experimental feita anteriormente, os parâmetros operacionais utilizados em nossos laboratórios para o teste em aparato TGU foram:

- Volume de fluido aferido: 25 mL
- Volume de solução preparada: 500mL
- Pressões pré fixadas: 0.6, 1, 2, 3, 4, 6, 8 10 Psi
- Número de replicatas para cada teste : 5 (dependendo da força do gel são necessárias até 12 replicatas por análise)
- Conjunto de telas: 150 mesh
- Polímeros utilizados: 3530 e 3630

### **3.6 – ELUIÇÃO EM MEIO POROSO**

Para realização dos ensaios foi construído no IMA o aparato experimental de eluição de dispersões poliméricas em meios porosos, apresentado na Figura 3.31. Nestes foram avaliadas a injetividade e a propagação das amostras no interior de uma matriz e a estabilidade química e térmica dos hidrogéis em condições de subsuperfície.



**Figura 3.31:** Aparato experimental de eluição de dispersões poliméricas em meios porosos – (1) estufa de circulação de ar contendo as células de teste, (2) bombas cromatográficas, (3) garrafa de deslocamento, (4) transdutores de pressão, (5) instrumento de medição de pressão, (6) registrador de dados e (7) coletor de amostra

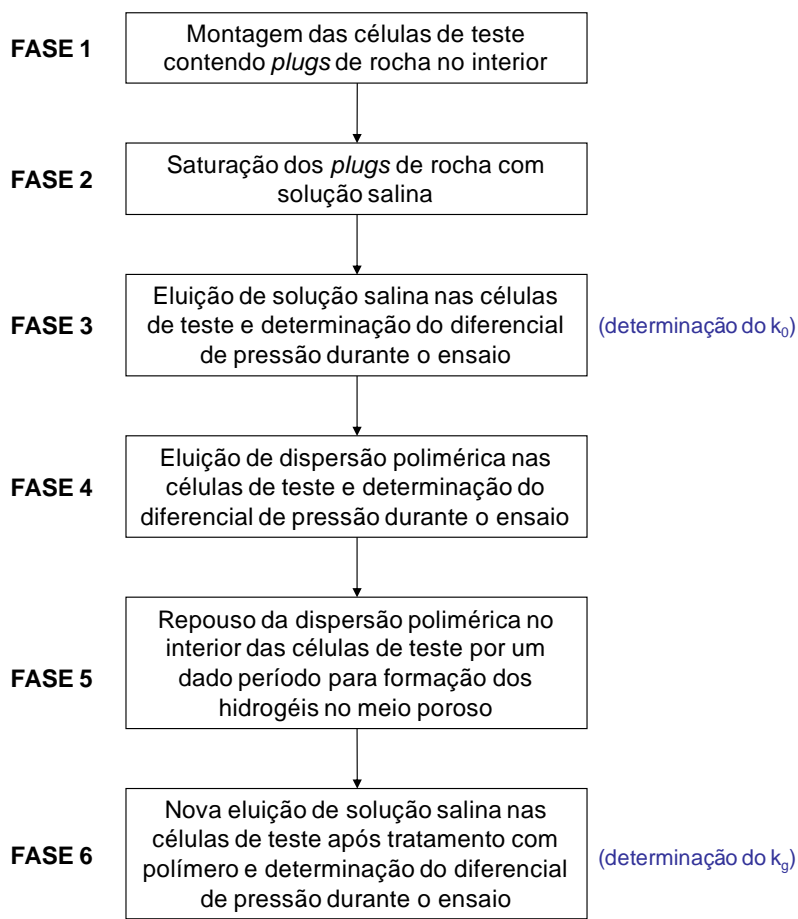
Os arenitos, com permeabilidade de 10 mD a 450 mD, são o tipo de rocha-reservatório mais frequentemente encontrados em todo o mundo [6,30].

Desta forma, para simular a eluição dos hidrogéis em camadas de elevada permeabilidade plugs de arenito consolidado Botucatu, com permeabilidade média de 3500 mD e porosidade em torno de 32%, foram selecionados para os ensaios. As dimensões, a porosidade e a permeabilidade absoluta dos plugs estão apresentadas na Tabela 3.3. A caracterização dos plugs foi realizada pelo departamento de engenharia da UNICAMP.

**Tabela 3.3:** Exemplo do *Plug* de arenito consolidado Botucatu utilizados nos ensaios de eluição

Amostra	Comp. (cm)	Diâmetro (cm)	Área (cm <sup>2</sup> )	Peso da rocha (g)	Volume da rocha (cc)	Permeabilidade N <sub>2</sub> (md)	Volume total (cc)	Porosidade da rocha (fr)	Gel Polímero/ conc./reticul.	
1	8B919	6,48	3,69	10,69	124,4	48	3558	69,26	0,32	FP3630 / 1000ppm / 5:1
2	M11	6,56	3,7	10,75	127,23	48	2980	70,50	0,32	FP3530/ 1000ppm / 5:1

A Figura 3.4 apresenta esquematicamente as seis etapas utilizadas nos ensaios experimentais descritas na sequência.

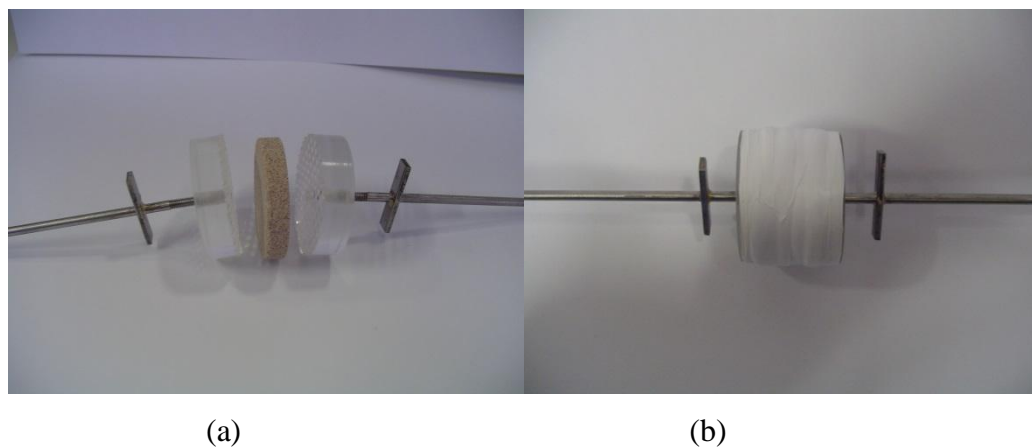


**Figura 3.4:** Metodologia utilizada nos ensaios de eluição das dispersões poliméricas em *plugs* de rocha

- **FASE 1**

O primeiro passo para a montagem da célula de teste consiste em rosquear um conjunto tubular em aço a um disco difusor confeccionado em acrílico, para melhor distribuição e homogeneização na injeção do fluido, mantendo a face corrugada do disco em contato direto com uma das faces do *plug* de rocha. O mesmo procedimento é repetido para a outra face do *plug*.

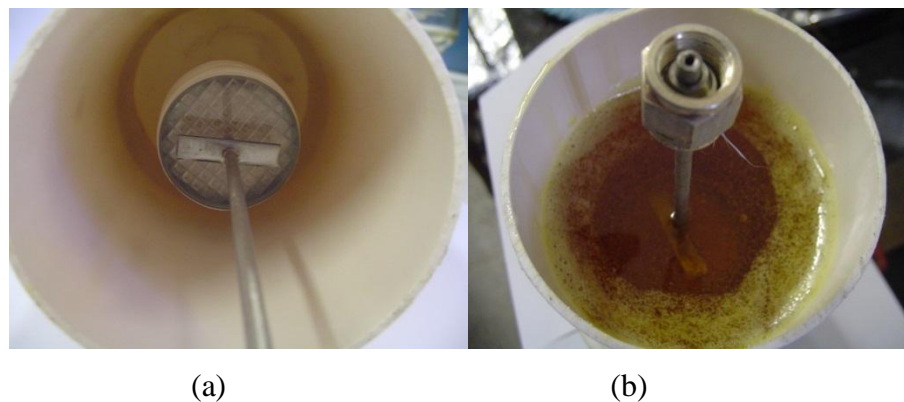
O sistema é então fixado com pasta adesiva e o cilindro formado é revestido com fita de poli(tetrafluoretileno). A Figura 3.5 apresenta estas etapas da montagem da célula de teste.



**Figura 3.5:** Montagem de uma célula de teste: (a) rosqueamento do conjunto tubular em aço no disco difusor em acrílico e (b) revestimento do sistema com fita de poli(tetrafluoretileno)

Após completa secagem do sistema, uma das extremidades do tubo em aço é transpassada no interior de um tubo de PVC. Nas extremidades dos dois tubos em aço são adaptadas conexões, porcas e anilhas em aço de 1/8”.

Na sequência, o espaço anular entre o tubo de PVC e o cilindro interno revestido com fita é preenchido com uma formulação à base de resina epoxídica. Estas etapas da montagem da célula de teste encontram-se na Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Interior da célula de teste (a) não preenchida e (b) preenchida com resina epoxídica

A cura da resina se dá em um período mínimo de 24 horas. Após concluída esta etapa a célula de teste está pronta para a Fase 2 como pode ser observado na Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Célula de teste utilizada nos ensaios de eluição

- **FASE 2**

A saturação do *plug* contido na célula de teste foi feita conectando-o a um bequer contendo solução salina dessulfatada e a um sistema contendo uma bomba de vácuo da marca Weg e um manômetro. Em ambas as conexões foram inseridas válvulas de controle de fluxo denominadas  $V_1$  e  $V_2$ , respectivamente, conforme apresentado na Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Sistema de saturação dos *plugs* de rocha contidos nas células de teste

- **FASE 3**

No interior da estufa de circulação de ar da marca Nova Ética foram posicionadas duas células de teste em série, Figura 3.9, cada uma contendo um *plug* de arenito consolidado Botucatu como meio poroso.



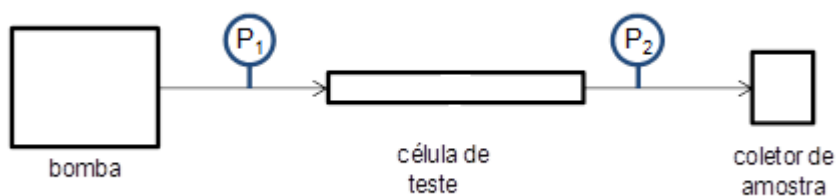
**Figura 3.9:** Células de teste posicionadas em série no interior da estufa para os ensaios de eluição

O procedimento para a eluição da solução salina nas células de teste consiste em bombear água destilada, com auxílio de uma bomba cromatográfica da marca Jasco, para o interior de uma garrafa de deslocamento previamente preenchida com a solução salina, esta solução é deslocada para o interior da célula de teste a vazão volumétrica constante de 0,5 mL/min.

Durante os ensaios, 3,0 volumes porosos (*Porous Volume – PV*) de solução salina (aproximadamente 146 mL) eluiu pelas células de teste. Ademais, duas tomadas de pressão, uma na entrada ( $P_1$ ) e uma na saída ( $P_2$ ) das células de teste em série, conforme indicado na Figura 3.10, foram realizadas com o auxílio de transdutores de pressão da marca Yokogawa conectados a um sistema de medição de pressão da marca Ahlborn. As pressões medidas



continuamente durante os testes foram monitoradas e registradas com o auxílio do aplicativo AMR WinControl 6.



**Figura 3.10:** Representação esquemática dos pontos de medição de pressão nos ensaios de eluição

Ao final desta etapa determinou-se a permeabilidade efetiva inicial dos *plugs* de rocha a eluição da solução salina ( $k_0$ ).

- **FASE 4**

O procedimento para a eluição das dispersões poliméricas nas células de teste foi análogo ao utilizado para a solução salina descrito na Fase 3.

Durante os ensaios, 2,0 volumes porosos de dispersão polimérica (aproximadamente 96 mL) eluiu pelas células de teste e o diferencial de pressão ao longo dos *plugs* de rocha foi monitorado e registrado possibilitando o acompanhamento do aumento da viscosidade da amostra durante a permeação no meio poroso.

De acordo com Lalehrokh [30] ao longo da eluição das dispersões poliméricas na matriz reações geoquímicas entre os grupamentos ácidos da cadeia polimérica e os componentes minerais da rocha elevam o pH do meio, promovendo o aumento de viscosidade.

Nesta etapa, a gelificação do hidrogel e, conseqüentemente, o tamponamento do volume poroso não é desejável, pois limita a propagação do sistema gelificante para regiões mais internas e distantes do ponto de injeção [31-32].

- **FASE 5**

Após eluir a dispersão polimérica nas células de teste o sistema todo foi mantido em repouso por períodos préfixados antes do início da Fase 6.

Segundo Lalehrokh [30] o tempo de repouso dos sistemas poliméricos na célula de teste, entre a Fase 4 e a Fase 6, é uma importante variável que afeta a gelificação das amostras no interior do meio poroso. Tempos de repouso mais longos promovem a gelificação das dispersões e o tamponamento do volume poroso e, conseqüentemente, tendem a aumentar o fator de redução de permeabilidade do *plug* de rocha.

- **FASE 6**

O procedimento para uma nova eluição de solução salina dessulfatada nas células de teste foi idêntico ao descrito na Fase 3. Durante os ensaios, cerca de 3 volumes porosos de solução salina permeou as células de teste e o diferencial de pressão ao longo dos *plugs* de rocha foi monitorado e registrado para determinar a permeabilidade efetiva da rocha a eluição da solução salina após a gelificação da dispersão polimérica no interior da matriz ( $k_g$ ). Estes testes foram realizados com aferição dos parâmetros tomados a partir do dia 7 de gelificação e subsequentemente nos dias 12, 15, 18, 21, 25, 28, 31.

O diferencial de pressão durante a permeação da solução salina, antes e após a eluição das dispersões poliméricas gelificantes, foi utilizado para o cálculo do fator de redução de permeabilidade (PFR) do *plug* de rocha através da Equação 3.7.

Para tanto, as seguintes hipóteses foram consideradas:

- em cada Fase do ensaio o fluido injetado satura 100% do meio poroso;
- o fluxo no interior do meio poroso é isotérmico, laminar e estacionário;
- os fluidos injetados são incompressíveis, homogêneos e de viscosidade invariável com a pressão;

- o meio poroso é homogêneo e a razão  $\frac{q_i \mu \cdot L}{A}$  é constante durante as Fases 3 e 6 do ensaio.

$$PFR = \frac{k_0}{k_g} = \frac{\Delta P_g}{\Delta P_0} \quad (3.7)$$

Em que:

$\Delta P_0$  é o diferencial de pressão ao longo do *plug* de rocha durante a eluição da soluna salina na Fase 3;

$\Delta P_g$  é o diferencial de pressão ao longo do *plug* de rocha durante a eluição da soluna salina na Fase 6.

Valores de PRF acima de 1 indicam que o gel polimérico formado no interior da matriz rochosa é capaz de reduzir a permeabilidade do meio poroso. Segundo Lalehrokh [30], quanto maior o valor de PFR, em condições de subsuperfície, maior é potencial de aplicação do hidrogel no controle da anisotropia de permeabilidade de reservatórios de petróleo.

Existem outros parâmetros que são capazes de acompanhar a evolução do deslocamento dos fluidos injetados no meio poroso. A viscosidade aparente, o fator de resistência e o fator de resistência residual são alguns deles.

O fator de resistência (*Fr*) mede a redução de mobilidade de um meio quando adicionado um agente viscosificante (polímero) em comparação ao meio com água salina inicial de acordo com a Equação 3.8.

Assim:

$$Fr = \frac{\lambda_w}{\lambda_p} = \frac{K_w / \mu_w}{K_p / \mu_p} = \frac{K_w \cdot \mu_p}{\mu_w \cdot K_p} \quad (3.8)$$

Onde:

$\lambda_w$  - mobilidade da água

$K_w$  - permeabilidade relativa da água

$\mu_w$  - viscosidade da água

$\lambda_p$  - mobilidade do óleo

$K_p$  - permeabilidade relativa do óleo

$\mu_p$  - viscosidade do óleo vezes maios do que a mobilidade do sistema

Assim, hipoteticamente um Fator de resistência de 8 significa dizer que a mobilidade da água em relação ao óleo será 8 vezes maior que a solução (polímero + água), ou seja o sistema polimérico será 8 vezes mais lento.

O fator de resistência residual ( $FRR$ ) é outro parâmetro de controle da mobilidade em um meio poroso. Ele representa a medida de redução de permeabilidade das rochas pela água após um fluxo de polímero. Isto significa a adsorção total ou parcial do sistema polimérico ao longo da superfície do meio poroso, diminuindo a permeabilidade da rocha, ou em alguns casos, dependendo de sua aplicação, plugueando totalmente uma determinada zona estratificada. A contribuição destes dois processos deve ser considerada na avaliação final da produção de óleo no meio poroso.

Em meios porosos fraturados o fator de resistência residual pode ser obtido pela equação 3.9:

$$FRR = \frac{k_0}{k_g} \quad (3.9)$$

Em que:

$k_0$  é a permeabilidade efetiva inicial do meio poroso a eluição de um fluido;

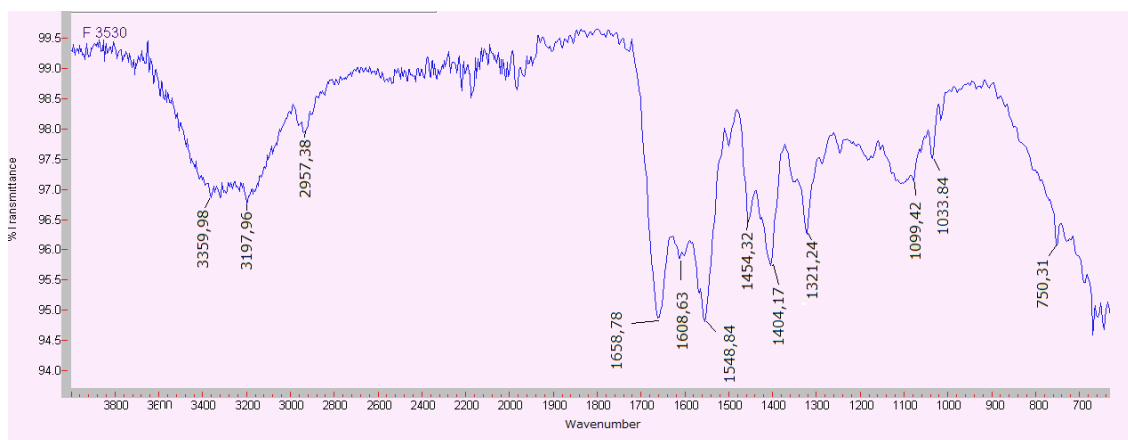
$k_g$  é a permeabilidade efetiva do meio poroso a eluição de um fluido após a eluição de dispersões poliméricas e a formação de hidrogéis no interior da matriz.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

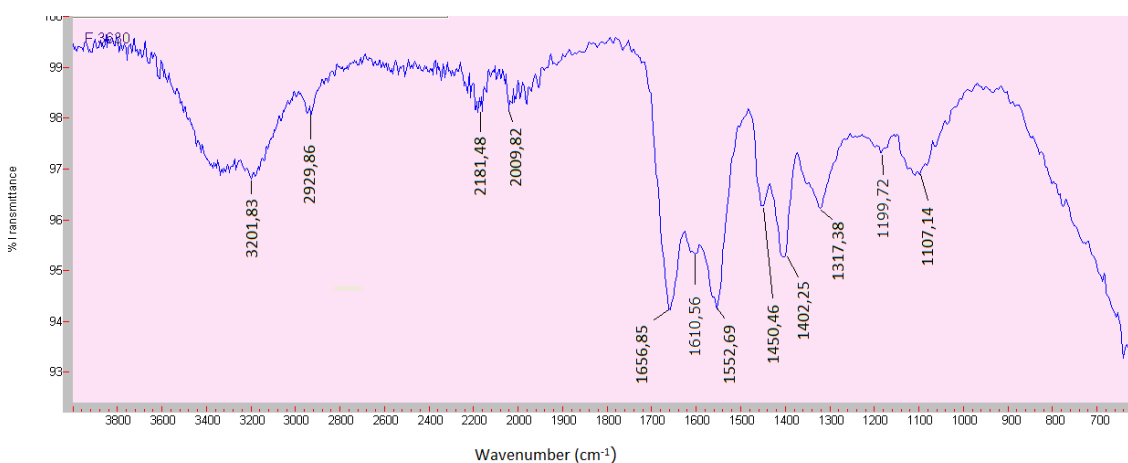
### 4.1- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COMERCIAIS

#### 4.1.1 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de poli(acrilamida) utilizadas neste trabalho foram previamente e parcialmente hidrolisadas pela Empresa fornecedora (SNF). Estas são então características de copolímeros de poli(acrilamida)-poli(ácido acrílico) e seus espectros são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. A Tabela 4.1 apresenta as bandas características obtidas para estes copolímeros.



**Figura 4.1:** Espectro de FTIR da amostra 3530 (poliacrilamida parcialmente hidrolisada)



**Figura 4.2:** Espectro de FTIR da amostra 3630 (poliacrilamida parcialmente hidrolisada)

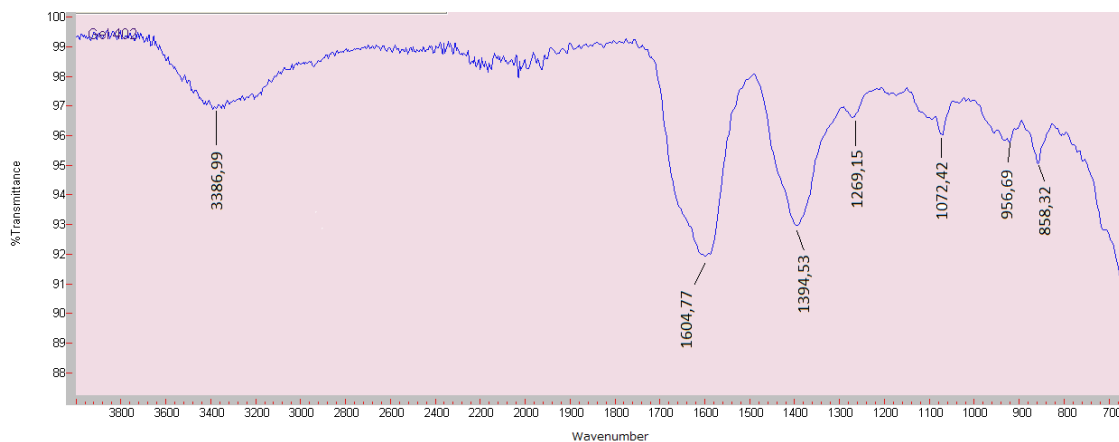
**Tabela 4.1:** Bandas de absorção características das amostras de poliacrilamida parcialmente hidrolisadas

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assinalamento das absorções
3359-3198	O-H N-H
1659	C=O N-H
1609	N-H
1549	C=O
1454	C-H
1404	C-N
1034	SO <sub>2</sub>
800-600	N-H

A absorção larga entre  $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  indica que a poliacrilamida está hidrolisada conforme observado por Peng [33].

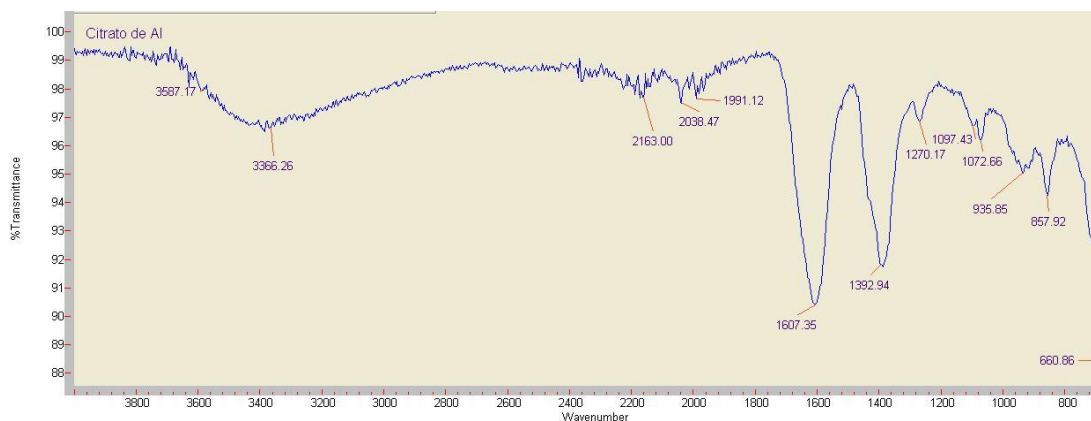
O espectro da Figura 4.1 referente à amostra de Flopaam 3530 pura apresenta bastante semelhança com o apresentado na Figura 4.2 que corresponde ao da amostra Flopaam 3630. As diferenças observadas estão restritas à região entre  $1350\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  e podem ser atribuídas às pequenas variações de estrutura das poliacrilamidas, incluindo o grau de hidrólise.

Os testes realizados com as poliacrilamidas comerciais mostraram que houve gelificação quando reagiram com o citrato de alumínio. As análises espectroscópicas foram realizadas após liofilização dos géis obtidos, uma vez que o ideal seria a análise direta do gel, o que não foi possível devido a dificuldades técnicas de utilização de alguns acessórios do espectrômetro FTIR. A Figura 4.3 apresenta o espectro do gel liofilizado, obtido com Flopaam-3530 (5000ppm):citrato de Al = 1:1.



**Figura 4.3:** Espectro FTIR-ATR do gel obtido com Flopaam-3530 S (5000 ppm):citrato de alumínio = 1:1 (gel liofilizado)

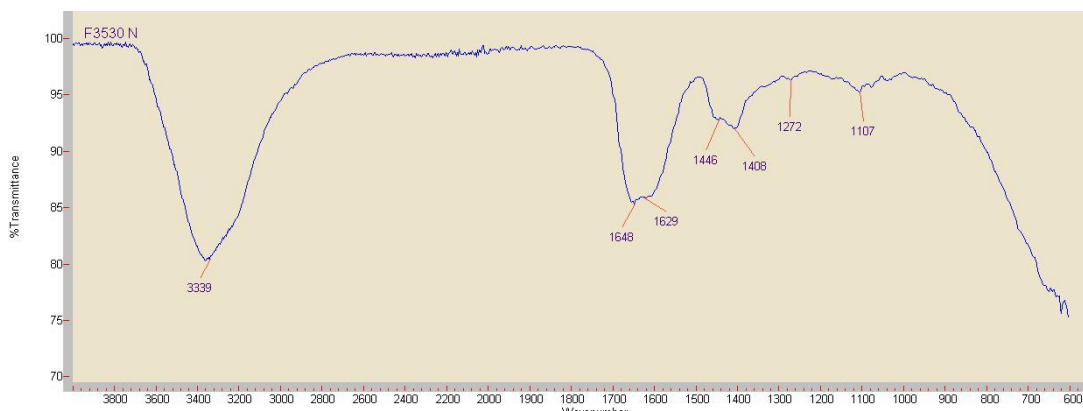
O espectro da Figura 4.3 é bastante semelhante ao do citrato de alumínio mostrado na Figura 4.4, exceto pelo alargamento das absorções do ion carboxilato registradas entre 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  que sugerem a presença de absorções sobrepostas que corresponderiam às absorções do polímero reticulado. Portanto, as possíveis diferenças estariam no deslocamento e alargamento das absorções, o que de fato ocorreu.



**Figura 4.4:** Espectro FTIR do citrato de alumínio

A Figura 4.5 registra para o gel obtido com 3000 ppm de Flopaam 3630 e relação Flopaam:citrato 10:1 observa-se que a maior razão poliacrilamida:citrato de Al, promoveu alterações significativas no espectro, que apresenta absorções mais largas. Neste espectro a

absorção larga registrada a  $3339\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da poliacrilamida que pode estar encobrendo a absorção do citrato que absorve nesta região.

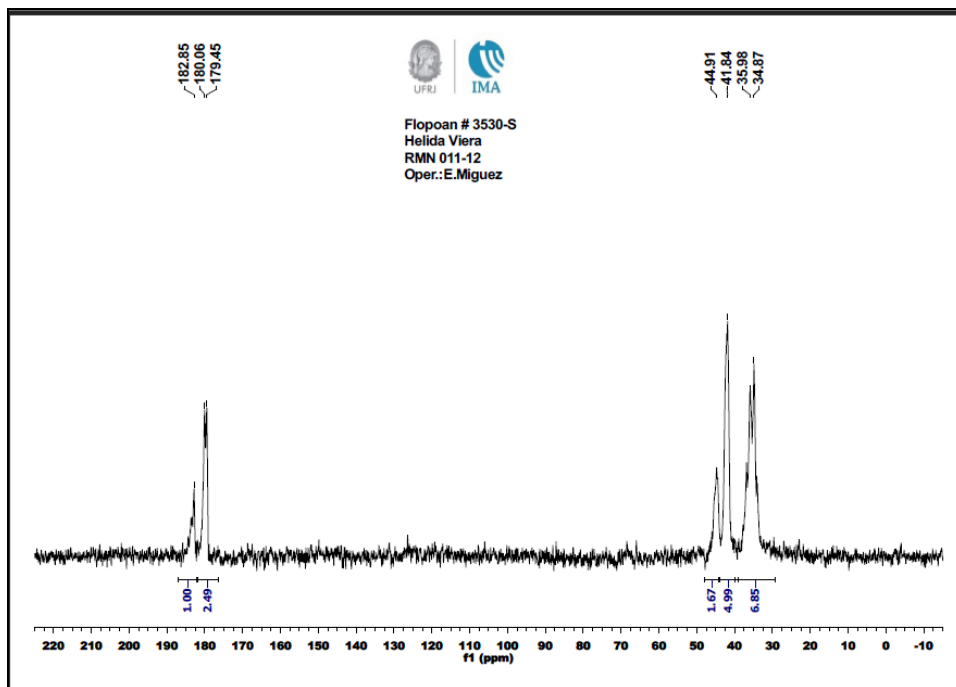


**Figura 4.5:** Espectro FTIR do gel de Flopaam 3630 3000ppm (com água dessulfatada) com relação Flopaam:citrato de alumínio = 10:1 (gel liofilizado)

#### 4.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

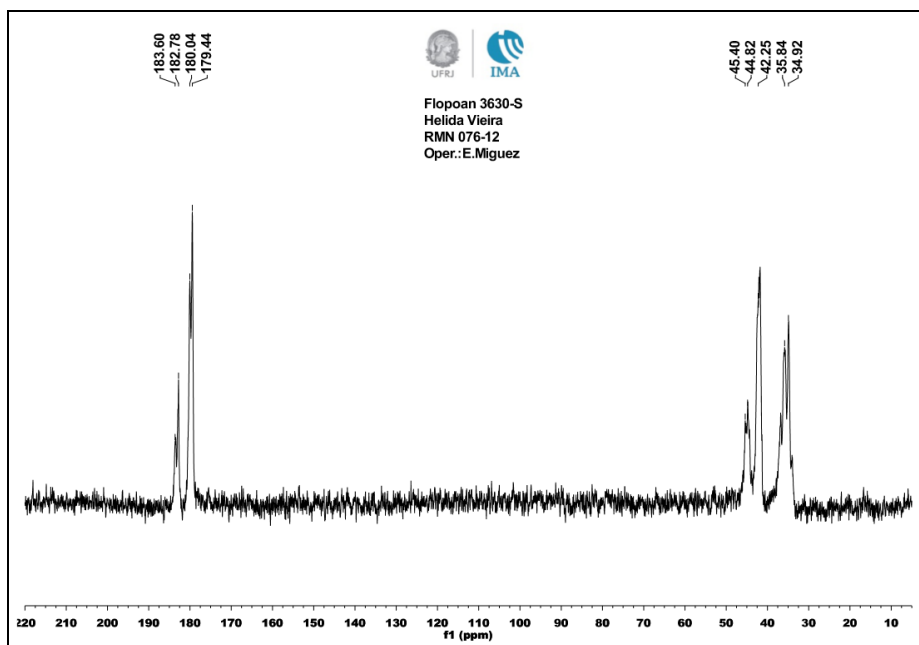
A Figura 4.6 apresenta a análise de RMN- $^{13}\text{C}$  da amostra 3530. O cálculo do grau de hidrólise desta amostra foi realizado por meio da relação entre a área do deslocamento químico relativo ao carbono (C) do grupamento ácido (localizado em 182 ppm), pela soma das áreas dos deslocamentos químicos do C do grupamento ácido e do C do grupamento amida (localizado em 180 ppm). O resultado para esta amostra foi de 29%, o qual foi concordante ao valor informado pelo fornecedor (25-30%).





**Figura 4.6:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN da amostra de poliacrilamida 3530

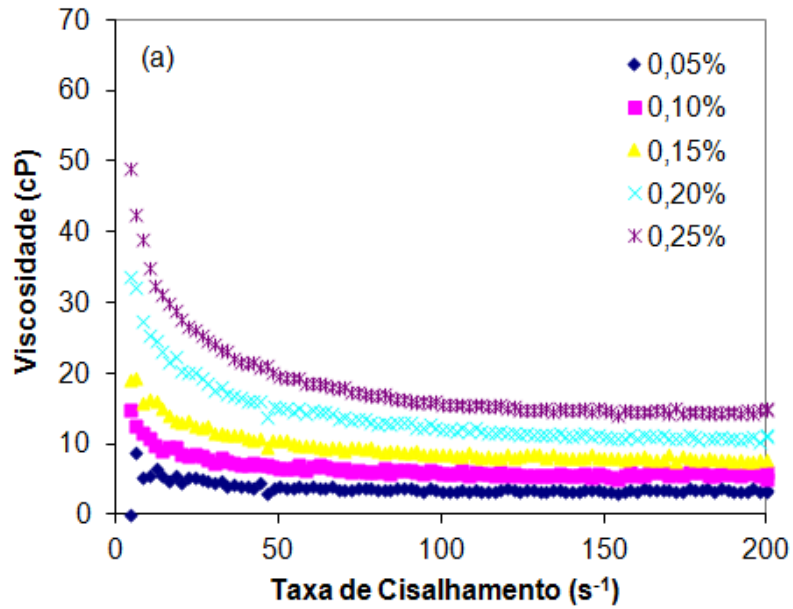
A Figura 4.7 apresenta a análise de RMN- $^{13}\text{C}$  da amostra 3630. O cálculo do grau de hidrólise desta amostra seguiu o mesmo padrão da amostra citada anteriormente, com a relação entre a área do deslocamento químico relativo ao carbono (C) do grupamento ácido (localizado em 183 ppm), pela soma das áreas dos deslocamentos químicos do C do grupamento ácido e do C do grupamento amida (localizado em 180 ppm). O resultado para esta amostra foi de 29%, o qual foi concordante ao valor informado pelo fornecedor (25-30%).



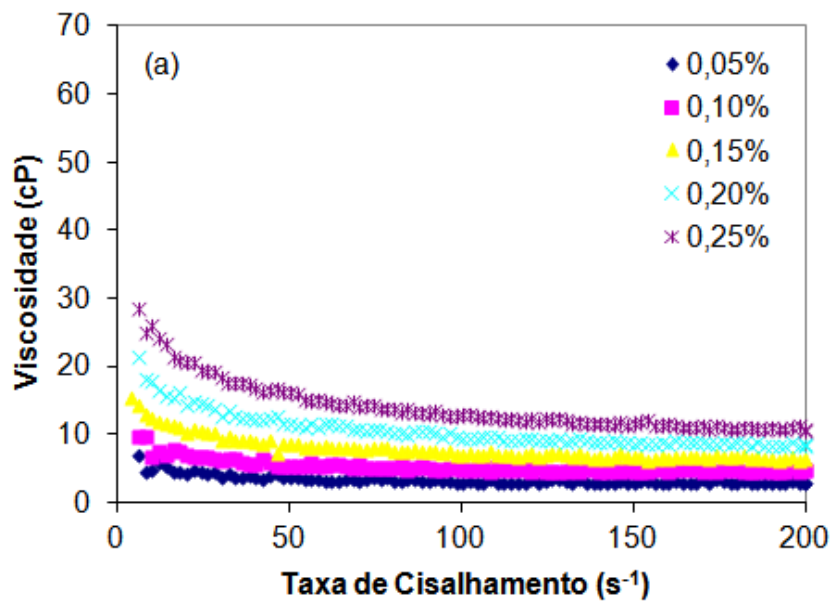
**Figura 4.7:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN da amostra de poliacrilamida 3630

#### 4.1.3 – Análise reológica

Todas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as soluções preparadas com diferentes concentrações das amostras de PAM e estão apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, vale ressaltar que todas as análises foram feitas em duplicata.

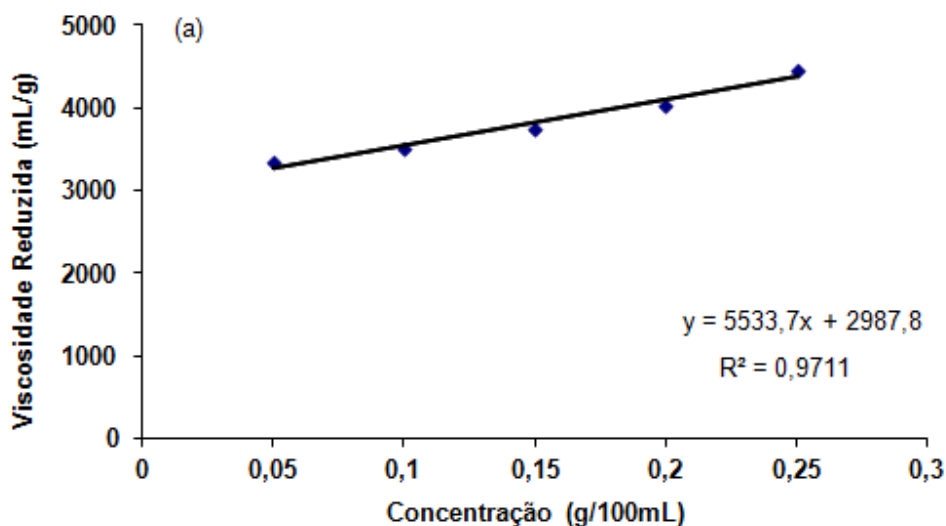


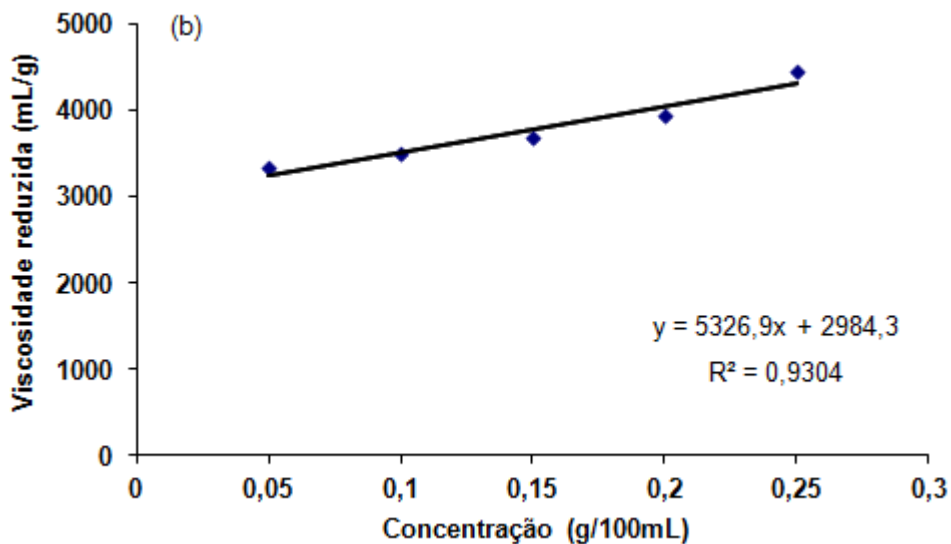
**Figura 4.8:** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 3530S, nas concentrações 0,25%; 0,20%; 0,15%; 0,10% e 0,05% p/v. Acessório utilizado: cilindros coaxiais Z20.



**Figura 4.9:** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 3630, nas concentrações 0,25%; 0,20%; 0,15%; 0,10% e 0,05% p/v. Acessório utilizado: cone-placa C60.

Os gráficos de viscosidade *versus* concentração de amostra nos permite visualizar que para taxas de cisalhamento inferiores a  $50s^{-1}$  as soluções poliméricas apresentam comportamento pseudoplástico, o qual é acentuado com o aumento da concentração. Para taxas superiores a  $50s^{-1}$  o fluido passa a ter um comportamento newtoniano e é justamente esse ponto (taxa de cisalhamento  $150s^{-1}$ ) que foi tomado como base. Com o auxílio das equações 3.2 a 3.5 e com uma taxa de cisalhamento fixada, pode-se obter uma correlação linear entre a viscosidade reduzida e concentração de amostra, como pode ser observada na figura 4.10 (a e b), em que a equação da reta gerada fornece através do coeficiente linear a viscosidade absoluta (extrapolação ou  $X= 0$ ) para as amostras estudadas. Com a equação 3.6 e com os valores de  $K$  e  $a$  obtidos na literatura [24] calcula-se ao valor da massa molar viscosimétrica (Tabela 4.2).





**Figura 4.10:** Viscosidade reduzida em função da concentração da amostra: (a) 3530; (b) 3630

**Tabela 4.2:** Valores de viscosidade absoluta e massa molar média das amostras

ID Amostra	$[\eta]$	$(\bar{M}_v) 10^6$ (Da)
3530	2987,8	20,6
3630	2984,3	20,1

Os resultados obtidos mostram que é possível a determinação de massa molar viscosimétrica média para as amostras de poliacrilamida, mesmo utilizando os valores das constantes  $k$  e  $a$  calculados para amostras de massas molares menores [24]. Os valores encontrados para massa molar viscosimétrica média das amostras estão de acordo com os valores fornecidos pela Empresa que as doou, os quais são da ordem de  $10^6$  Da.

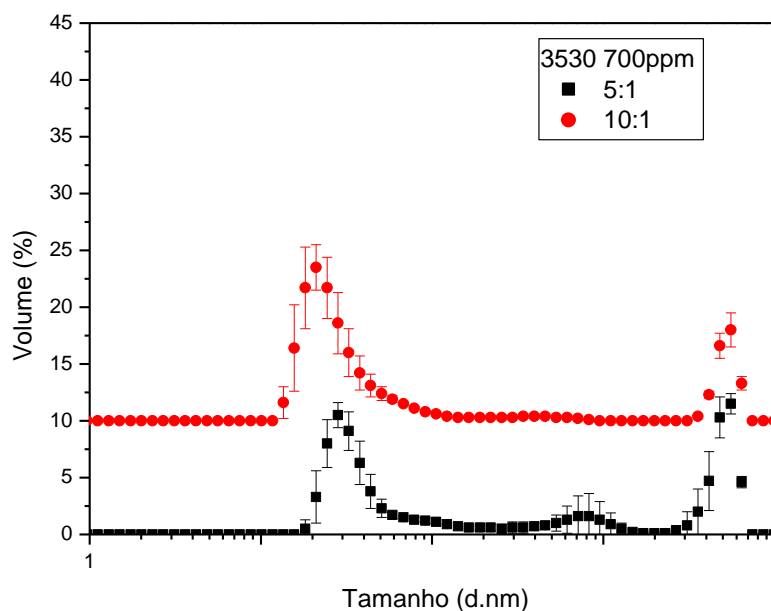
#### 4.2- ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Não foram obtidos resultados no ensaio no Mastersizer devido ao equipamento possuir um range de operação entre 3 a 300 micras, com isso não foi possível a visualização gráfica dos ensaios, o que confirma a presença de quantidades significativas de partículas de menores tamanhos no sistema.

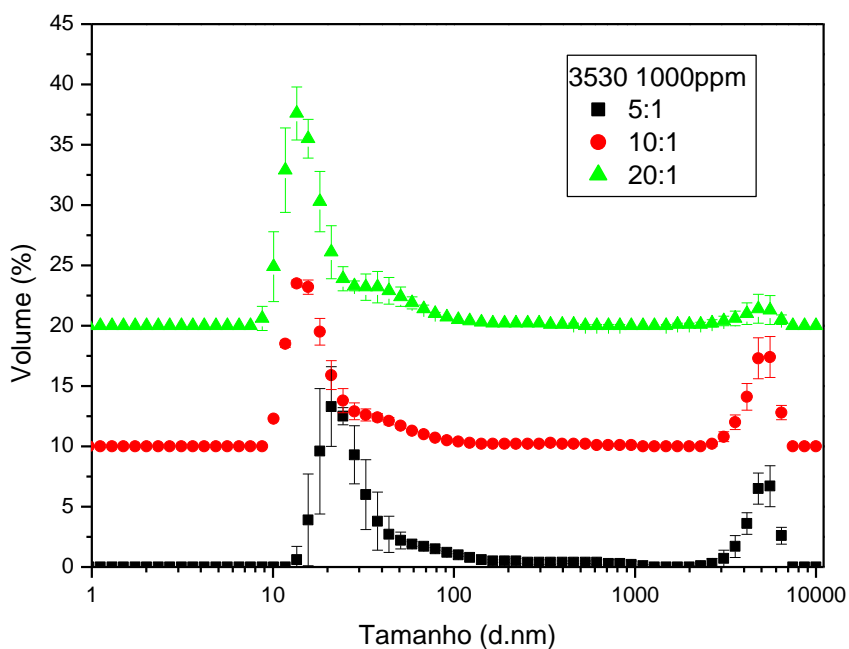
Os polímeros utilizados no ensaio de Nanosizer são mostrados na Tabela 4.3. As Figuras 4.11 a 4.14 mostram os gráficos obtidos para cada amostra analisada, os quais foram analisados após 2 semanas de seu preparo.

**Tabela 4.3:** Sistemas avaliados em analisador de tamanho de partícula, Nanosizer

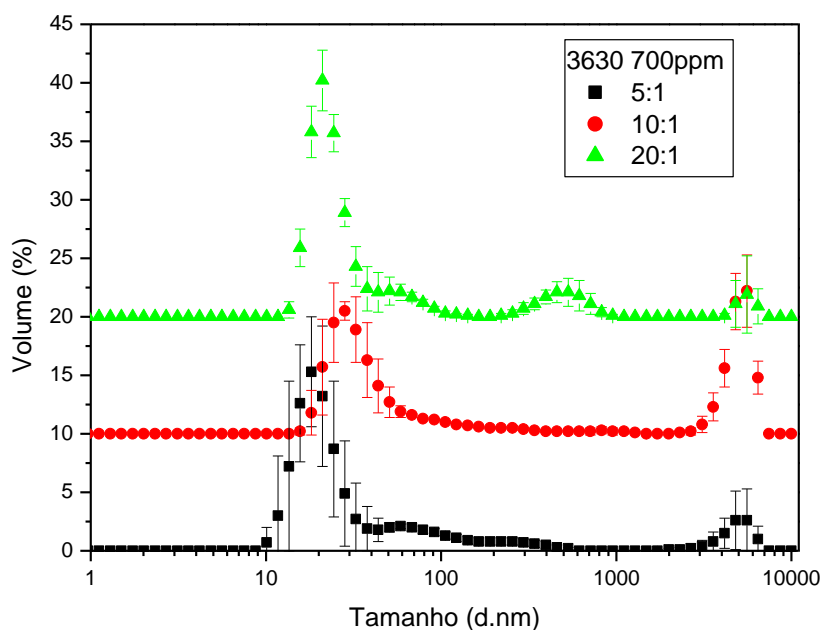
POLÍMERO COMERCIAL	CONCENTRAÇÃO (ppm)	RAZÃO MÁSSICA (Polímero:Alumínio)
Flopaam 3530	700	5:1/10:1
Flopaam 3530	1000	5:1/10:1/20:1
Flopaam 3630	700	5:1/10:1/20:1
Flopaam 3630	1000	5:1/10:1/20:1



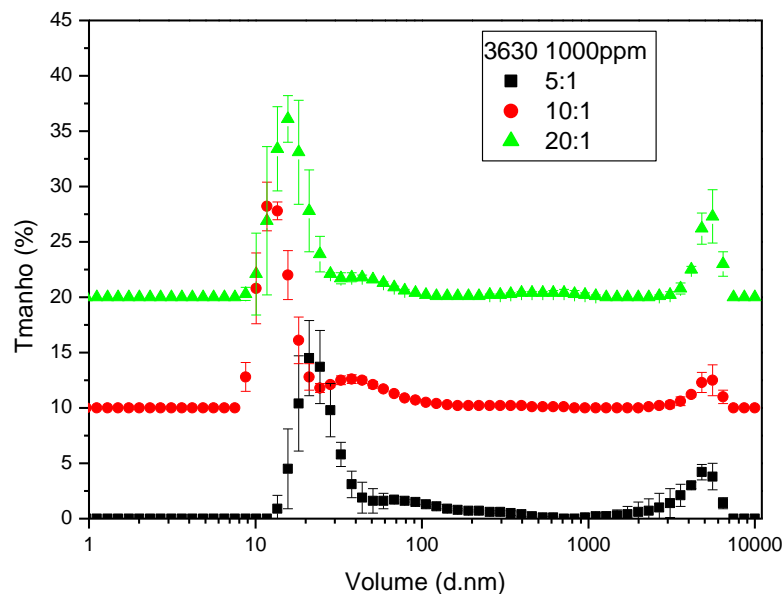
**Figura 4.11:** Análise do tamanho de partícula em nanosizer dos sistemas FP 3530 700 ppm, com razões polímero/reticulante 5:1 e 10:1, após duas semanas de preparo



**Figura 4.12:** Análise do tamanho de partícula em nanosizer dos sistemas FP 3530 1000 ppm, com razões polímero/reticulante 5:1, 10:1 e 20:1, após duas semanas de preparo



**Figura 4.13:** Análise do tamanho de partícula em nanosizer dos sistemas FP 3630 700 ppm, com razões polímero/reticulante 5:1, 10:1 e 20:1, após duas semanas de preparo



**Figura 4.14:** Análise do tamanho de partícula em nanosizer dos sistemas FP 3630 1000 ppm, com razões polímero/reticulante 5:1, 10:1 e 20:1, após duas semanas de preparo

Estes testes servem como acompanhamento das análises de TGU ao longo do período de formação das micropartículas. Uma análise superficial e isolada de tamanho de partículas inferiria que em todos os sistemas poliméricos que foram sintetizados, houve a geração de dispersões coloidais em gel (CDG's). Isto, de fato é verdade, em todos os sistemas foram obtidos partículas com tamanhos, predominantemente, abaixo de 50 nm, o que ratifica a presença de sistemas reticulados do tipo CDG. Uma população maior nesta faixa indica que após duas semanas o gel se encontra disperso no meio e uma pequena população acima de 1000 nm mostra a tendência de uma pequena faixa populacional ter sofrido degradação e ou sinerese e ter saído de fase, devido a tal fato há necessidade de se formar sistemas reticulados e em quantidade suficiente para gerar uma variação da pressão de transição desse meio. E para isso, uma rota sintética deve obedecer a critérios severos que gerem, mantenham e aumentem a formação de agregados pré-gel.



### 4.3- ENSAIOS EM APARATO DE TRANSIÇÃO DE GEL

A escolha do critério de como separar e qualificar os materiais para avaliação em aparato TGU poderia ser bastante diversa. Isto é, poderia se elencar os resultados, agrupando-os ou dividindo-os por tipo de polímero, por concentração ou por razão polímero/reticulante. Os testes realizados foram feitos em telas de 150 mesh, valor médio entre os arranjos disponíveis, a mudança de conjunto de telas, aumentada pelo número do mesh das telas (isto é diminuindo o espaçamento da malha) tenderia a aumentar a resistência do meio e se poderia correlacionar este parâmetro com a permeabilidade de sistemas rochosos previamente existentes.

A seguir os materiais foram agrupados respeitando o tipo de polímero, a concentração do polímero e a proporção polímero/agente de reticulação em uma dada abertura de malha (150 mesh)

Conforme dito anteriormente, os testes prévios de desempenho dos sistemas gelificados foram realizados no aparato TGU com polímeros reticulados com citrato em diferentes concentrações e razões de reticulantes. As amostras reticuladas utilizadas no ensaio do TGU para a tela de 150 mesh são mostradas na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Sistemas gelificados preparados para teste em TGU - 150 mesh

<b>POLÍMERO COMERCIAL</b>	<b>CONCENTRAÇÃO (ppm)</b>	<b>RAZÃO MÁSSICA (Polímero:Alumínio)</b>
Flopaam 3530	600	5:1/10:1
Flopaam 3530	800	5:1/10:1
Flopaam 3530	1000	5:1/10:1
Flopaam 3630	600	5:1/10:1
Flopaam 3630	800	5:1/10:1
Flopaam 3630	1000	5:1/10:1

A avaliação em aparato TGU dos géis foi feita periodicamente e seguiu a seguinte terminologia: avaliação imediata denominada como marco zero, isto é, no dia em que se

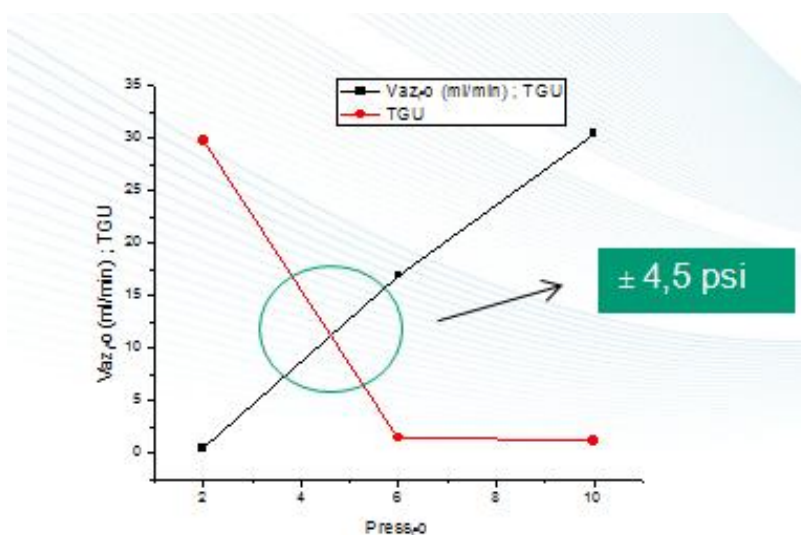
preparou o sistema gel; após uma semana de preparo; após duas semanas de preparo e três semanas de preparo do material.

Os gráficos de vazão do gel reticulado/ parâmetro TGU pela pressão dos materiais avaliados são mostrados a seguir.

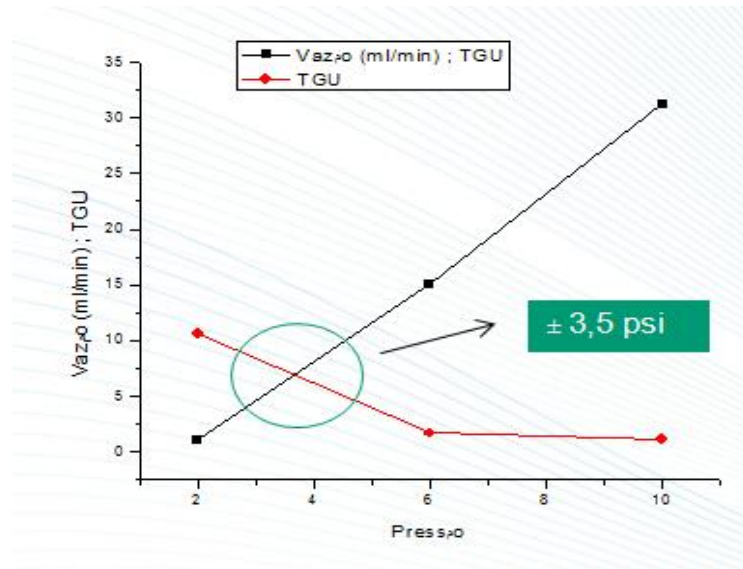
Todos os polímeros foram acompanhados durante 3 semanas e houve uma pequena variação do TGU dos mesmos.

A família FP 3530 apresentou resultados animadores, atingindo na terceira semana de análise o valor de 4,5 psi para concentração de 600 ppm e razão de reticulante 5:1, para a concentração de 800 ppm e razão de reticulante 10:1 um valor de 5,5 psi, enquanto que para concentração de 1000 ppm e razão de reticulante 5:1 um valor de 5,0 psi, o que em condições de salinidade do teste apresenta um indicativo de boa performance.

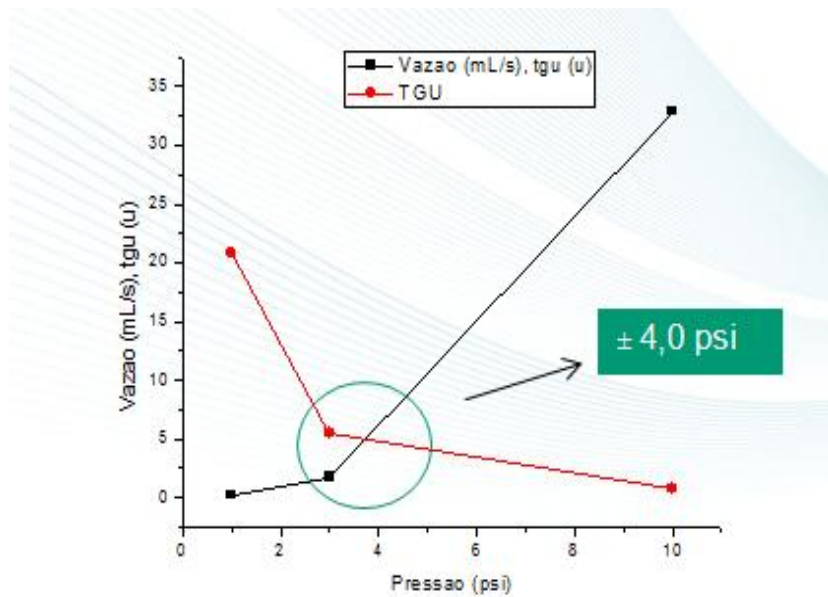
- **FP 3530**



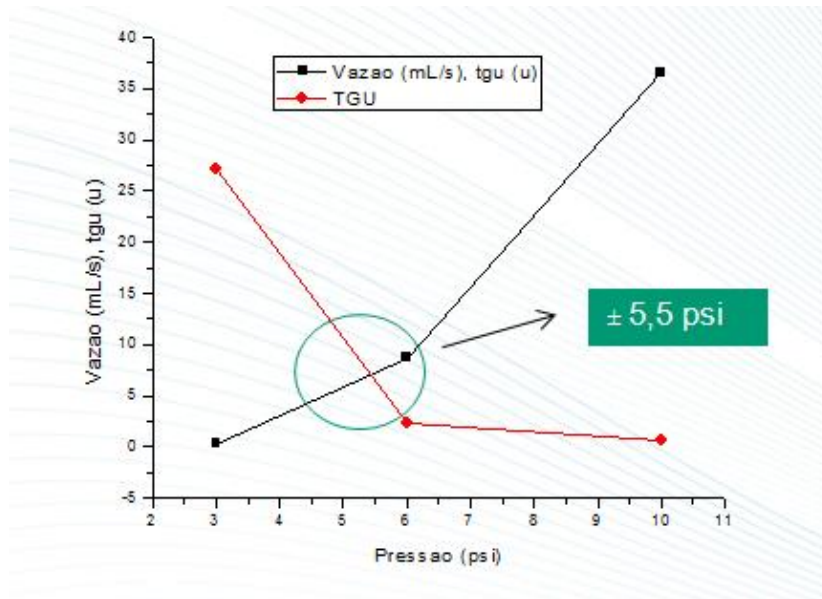
**Figura 4.15:** Análise de fluidez do gel FP 3530, 600 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 5:1, em ensaio de envelhecimento – 3ª semana.



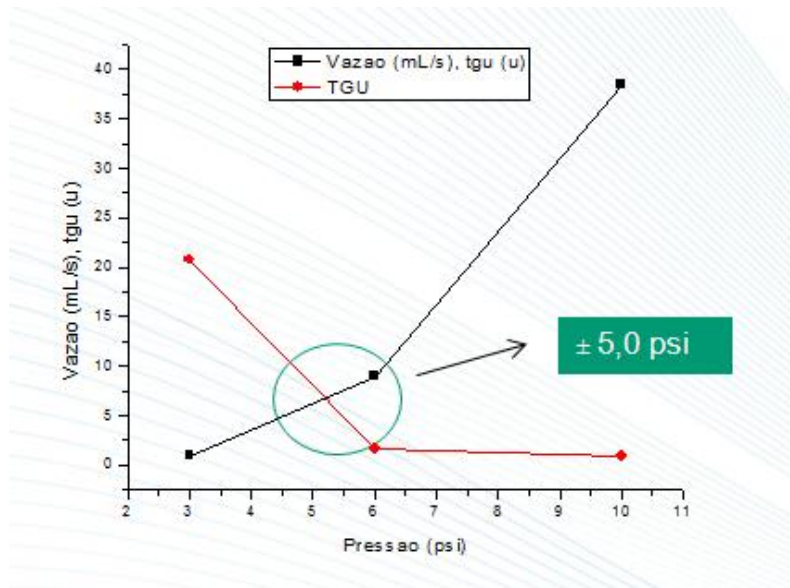
**Figura 4.16:** Análise de fluidez do gel FP 3530, 600 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 10:1, em ensaio de envelhecimento - 3<sup>a</sup> semana



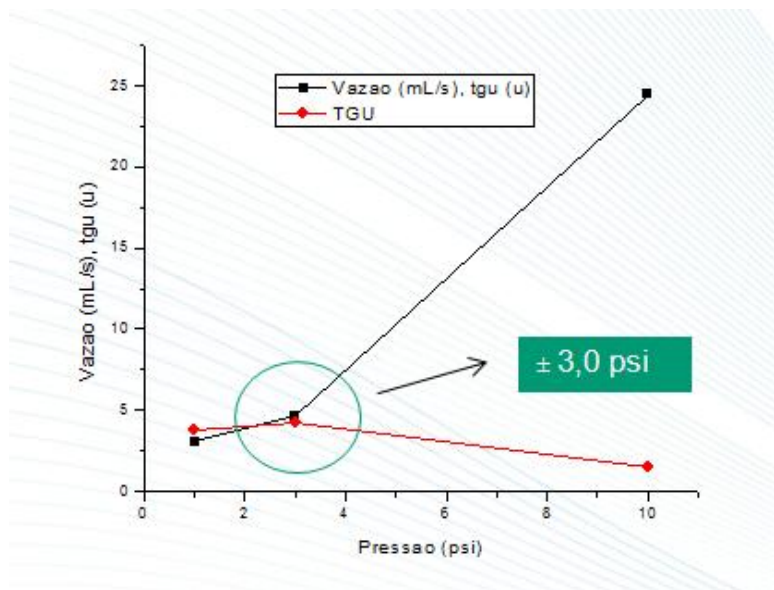
**Figura 4.17:** Análise de fluidez do gel FP 3530, 800 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 5:1, em ensaio de envelhecimento - 3<sup>a</sup> semana.



**Figura 4.18:** Análise de fluidez do gel FP 3530, 800 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 10:1, em ensaio de envelhecimento – 3<sup>a</sup> semana



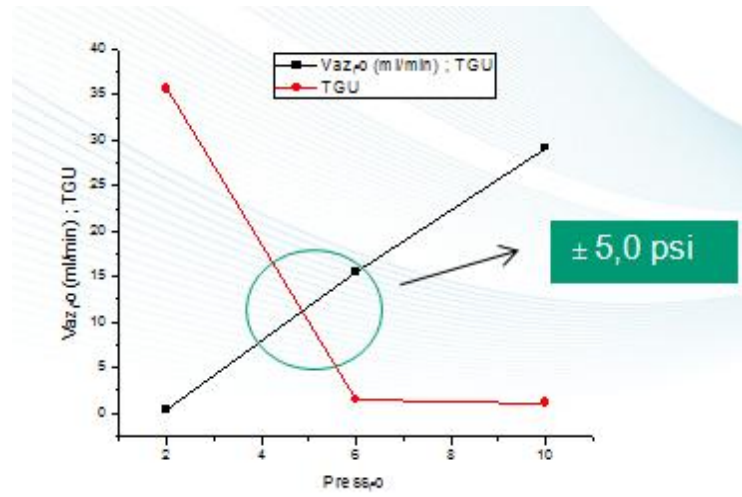
**Figura 4.19:** Análise de fluidez do gel FP 3530, 1000 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 5:1, em ensaio de envelhecimento – 3<sup>a</sup> semana



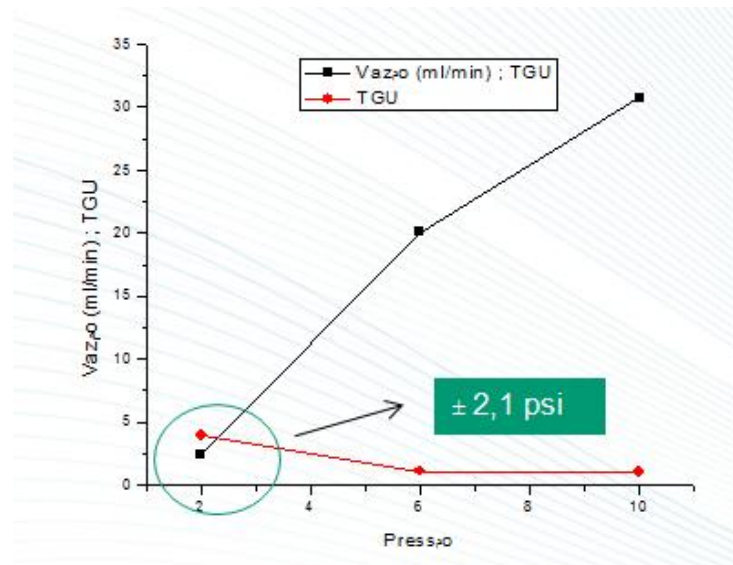
**Figura 4.20:** Análise de fluidez do gel FP 3530, 1000 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 10:1, em ensaio de envelhecimento – 3<sup>a</sup> semana

A família FP 3630 apresentou os melhores resultados nas concentrações testada. E apresentou as maiores pressões de transição, isto pode ser verificado na concentração de 600 ppm e razão de reticulante 5:1, na concentração de 800 ppm e razão de reticulante 5:1 e na concentração de 1000 ppm e razão de reticulante 5:1

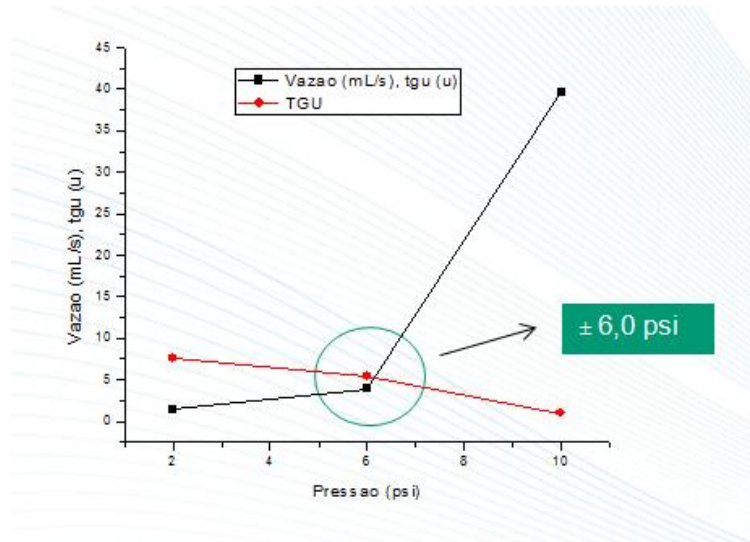
- FP 3630



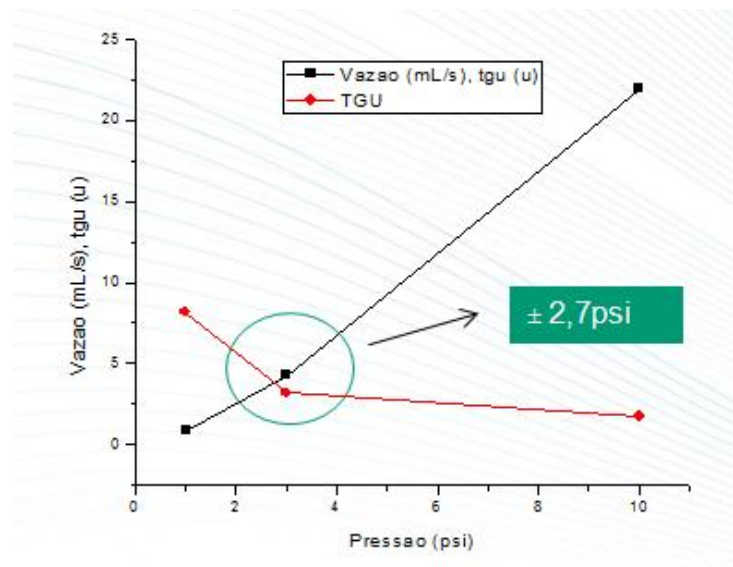
**Figura 4.21:** Análise de fluidez do gel FP 3630, 600 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 5:1, em ensaio de envelhecimento - 3ª semana



**Figura 4.22:** Análise de fluidez do gel FP 3630, 600 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 10:1, em ensaio de envelhecimento - 3ª semana

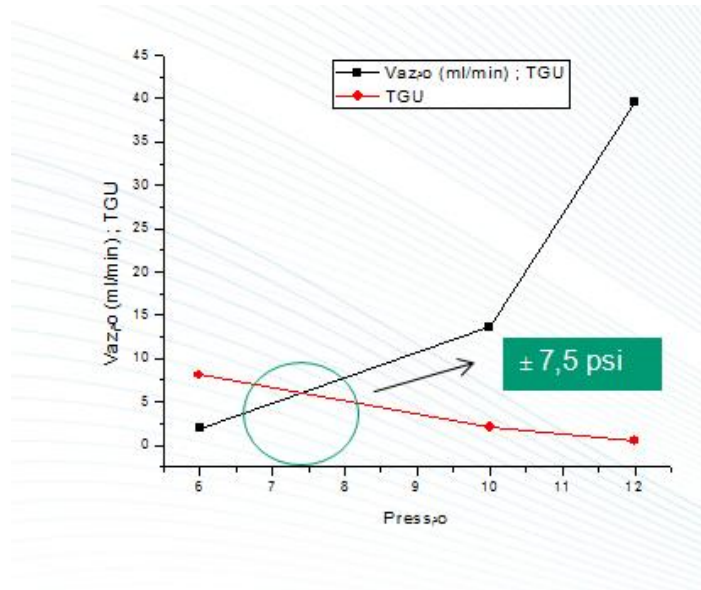


**Figura 4.23:** Análise de fluidez do gel FP 3630, 800 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 5:1, em ensaio de envelhecimento - 3ª semana

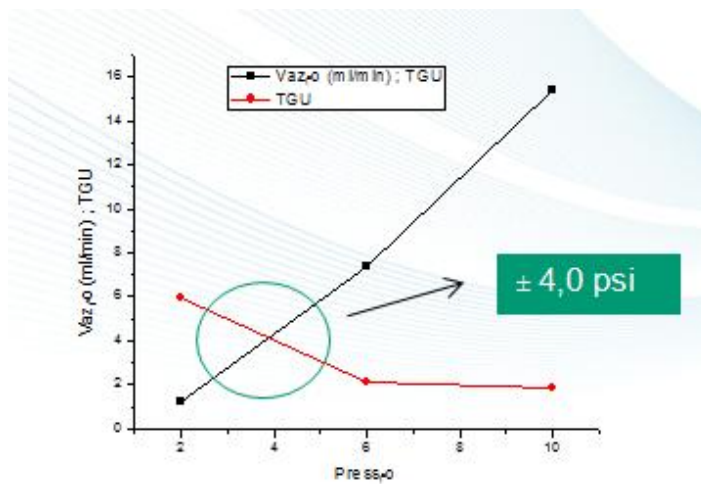


**Figura 4.24:** Análise de fluidez do gel FP 3630, 800 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 10:1, em ensaio de envelhecimento - 3ª semana





**Figura 4.25:** Análise de fluidez do gel FP 3630, 1000 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 5:1, em ensaio de envelhecimento - 3ª semana



**Figura 4.26:** Análise de fluidez do gel FP 3630, 1000 ppm, razão polímero/ $Al^{3+}$ , 10:1, em ensaio de envelhecimento - 3ª semana



A família FP 3630 apresentou os melhores resultados no teste de fluidez em aparato TGU com conjunto de telas de 150 mesh. O gel formado em concentração de 1000 ppm e razão de reticulação polímero/reticulante 5:1, teve um crescimento significativo em sua pressão de transição ao longo do período de duas semanas, atingindo um valor aproximadamente de 7,5 psi. Este sistema é, sem sombra de dúvidas, um dos sistemas indicados para teste em meio poroso.

Outro aspecto que deve ficar bem claro neste trabalho é que a obtenção dos sistemas reticulados implica na formação dos CDG's (dispersões coloidais em gel), isto é, sistemas microgéis capazes de formar pequenos sítios gelificados dispersos em um meio. Desta forma, o sistema é constituído de pequenas partículas gelificadas dispersas no meio fluido que são capazes de se modificar devido às condições do meio, inchando até um determinado limite permitido pelas suas ligações cruzadas geradas entre o polímero e o reticulante, que neste caso é o alumínio. Aparentemente o sistema deve ser fluido e com o passar do tempo as partículas tendem a inchar, aumentando a sua viscosidade e, por conseguinte, sua resistência ao fluxo até um determinado ponto em que não mais poderiam permear por um meio poroso. Não obstante a isso, este sistema CDG não deve possuir uma viscosidade extremamente elevada, capaz de ficar completamente estático, isto é, mesmo na presença de uma força compressiva elevada, o mesmo não flui. Neste caso, não estaríamos mais nos referindo a microgéis dispersos e sim a géis ou macrogéis no meio.

A Tabela 4.5 apresenta resumidamente os sistemas que apresentaram os melhores resultados para os testes de fluidez ao longo do tempo no aparato TGU. Alguns testes precisam ainda de ratificação e um estudo de maior longevidade para saber, com maior precisão, qual o máximo de pressão de transição que estes sistemas podem atingir.

Com base em todos esses dados, decidiu-se fazer uma nova série de polímeros com mais baixos teores de massa ativa, com o objetivo de diminuir a cinética de produção do CDG aumentando sua estabilidade e diminuindo os custos do produto final.

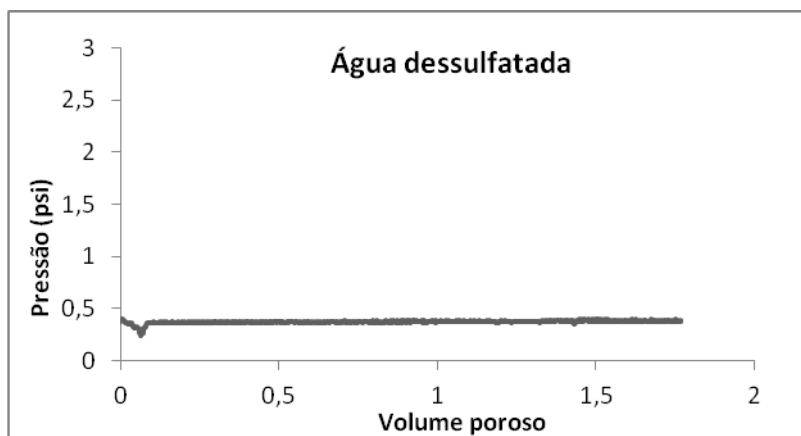
**Tabela 4.5:** Resultados da análise em TGU para os géis produzidos

Flopaam	Concentração (ppm)	Razão (pol/cit)	Pressão de Transição (psi)	Dia
3530	600	5:1	4,5	29
		10:1	3,5	31
3530	800	5:1	4,0	29
		10:1	5,5	31
3530	1000	5:1	5,0	27
		10:1	3,0	29
3630	600	5:1	5,0	27
		10:1	2,1	28
3630	800	5:1	6,0	29
		10:1	2,7	27
3630	1000	5:1	7,5	29
		10:1	4,0	28

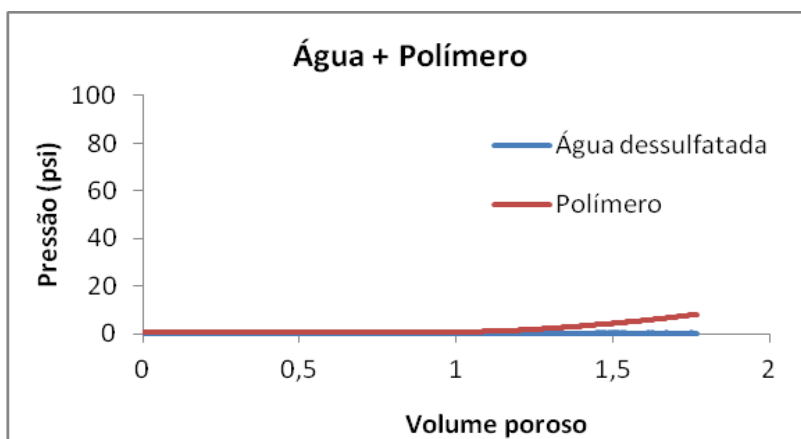
#### 4.4- ELUIÇÃO EM MEIO POROSO

Foram realizado testes completos com o sistema FP 3530 1000 ppm razão polímero/reticulante de 5:1 e com o FP 3630 1000 ppm razão de polímero/reticulante de 5:1. O meio poroso foi inicialmente permeado com água salina dessulfatada e a variação de pressão foi acompanhada ao longo deste processo. A seguir, foram injetados aproximadamente 3 volumes porosos da solução polimérica a uma vazão constante com o mesmo acompanhamento da variação de pressão instantânea. Nesse momento o sistema já forneceria parâmetros para a tomada do fator de resistência  $F_r$ , a partir daí o sistema foi fechado e periodicamente o meio poroso era reconectado ao sistema sendo procedida a injeção de água salina com meio com acompanhamento da variação de pressão e a obtenção do fator de resistência residual  $F_{rr}$ .

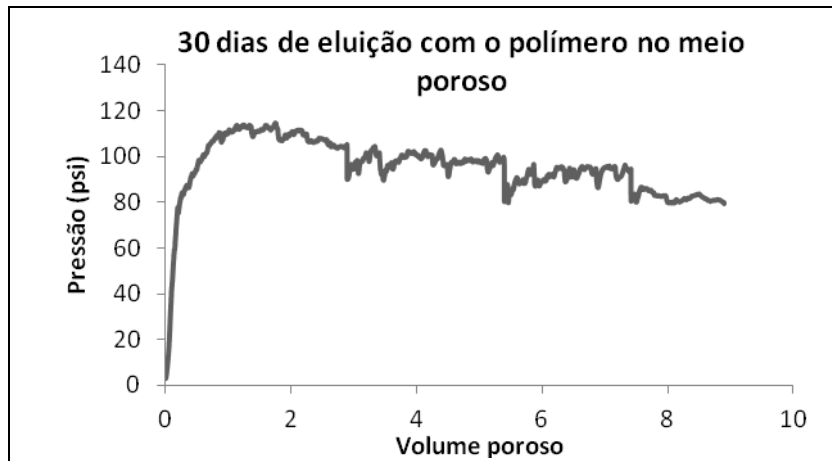
A avaliação preliminar do gel injetado é mostrada na Figura 4.28. Estes gráficos representam a injeção prévia de água salina, com a subsequente injeção do gel FP 3530 1000 ppm 5:1. A compilação destas duas ações foi tomada para melhor visualização das ações e compreensão do procedimento. Pode-se observar um decréscimo nítido na mobilidade do sistema polimérico no meio poroso, observado pelo aumento no gradiente de pressão, onde o fator de resistência foi aferido para uma ordem de 25 ratificando a modificação da mobilidade do meio deslocado.



**Figura 4.27:** Injeção de água dessulfatada no meio poroso, sistema FP 3530, 1000, 5:1



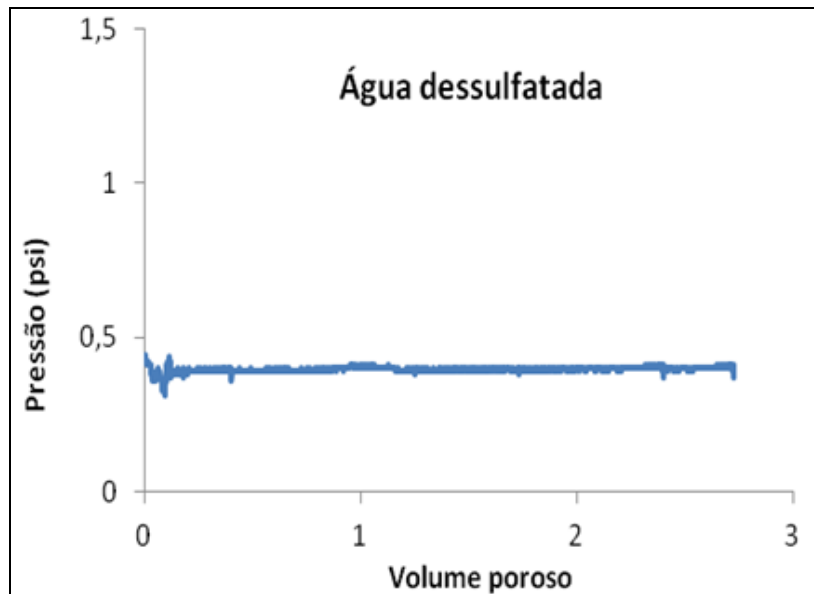
**Figura 4.28:** Injeção de polímero no meio poroso, sistema FP 3530, 1000, 5:1



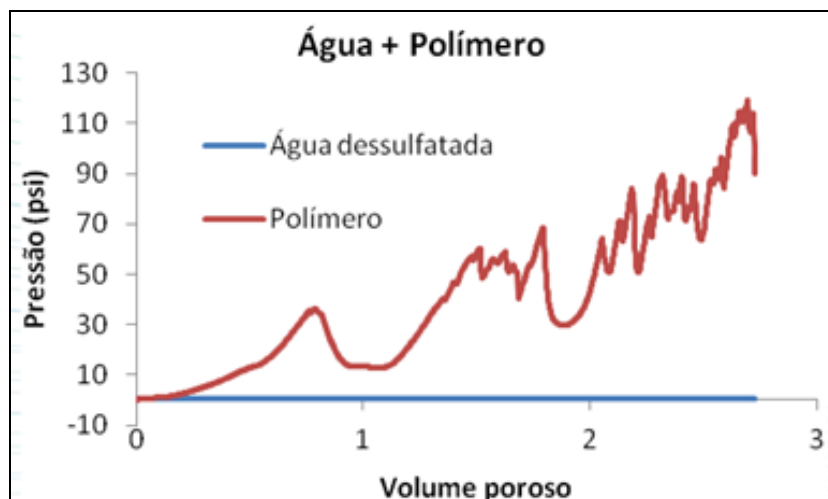
**Figura 4.29:** Compilação das injeções água no meio poroso, sistema FP 3530, 1000, 5:1

A análise deste primeiro sistema ao longo de um período de um mês revelou a variação do fator de resistência residual onde ao final dos 30 dias de avaliação foi observado um  $F_{Tr}$  de aproximadamente 250 este valor indica mudança significativa na permeabilidade do meio poroso quando comparado ao sistema inicial.

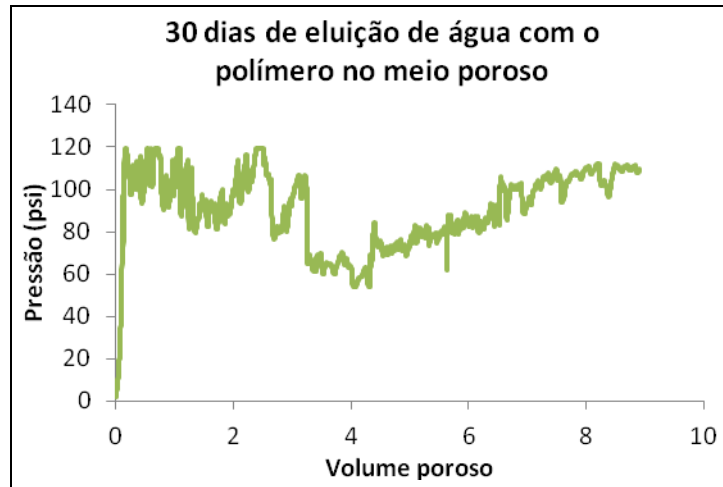
Avaliando a injeção prévia de água salina, com a subsequente injeção do gel FP 3630 1000 ppm 5:1 na figura 4.31. Pode-se observar um decréscimo nítido na mobilidade do sistema polimérico no meio poroso, observado pelo aumento no gradiente de pressão, onde o fator de resistência foi aferido para uma ordem de 125 ratificando a modificação da mobilidade do meio deslocado.



**Figura 4.30:** Injeção de água dessulfatada no meio poroso, sistema FP 3630, 1000, 5:1



**Figura 4.31:** Injeção de polímero no meio poroso, sistema FP 3630, 1000, 5:1



**Figura 4.32:** Compilação das injeções água no meio poroso, sistema FP 3630, 1000, 5:1

A análise deste sistema ao longo de um período de um mês revelou a variação do fator de resistência residual onde ao final dos 30 dias de avaliação foi observado um  $F_{rr}$  de aproximadamente 250 este valor indica mudança significativa na permeabilidade do meio poroso quando comparado ao sistema inicial.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

A metodologia empregada no estudo para aplicação de um novo produto polimérico a base de dispersões coloidais de gel (CDG) a partir de amostras comerciais disponíveis no mercado mostrou-se bastante promissora. A modificação química de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas através do citrato de alumínio produziu géis reticulados de dimensões nanométricas. O sucesso da modificação realizada foi corroborado através das técnicas de caracterização, confirmando presença de reticulações intramoleculares e através da análise do tamanho de partículas.

Isto pode ser bastante útil na injeção de materiais em reservatórios heterogêneos, onde o gel pode permear zonas de baixa permeabilidade, modificando a permeabilidade da rocha e impedindo a perda de fluido injetor para zonas já exploradas, direcionando o fluxo de água para regiões de menor porosidade e, assim, aumentando o arraste e a recuperação de óleo.

O desempenho dos vários géis foi comprovado pelas análises em aparato de transição de gel (TGU), esta técnica foi bastante útil, uma vez que a mesma simula os deslocamentos em meios porosos pela associação de telas de aço. Este artifício permitiu a avaliação dos géis de modo extremamente rápido, onde seria praticamente impossível a execução deste mesmo número de testes em um meio poroso tradicional. Todos os géis testados apresentaram pressões de transição (2.1 – 7,5 psi). Os géis que apresentaram as melhores pressões de transição foram o FP3530 800 ppm 10:1, o FP3530 1000 ppm 5:1, FP3630 800 ppm 5:1 e o FP3630 1000 ppm 5:1.

A avaliação em meio poroso indicou que o gel FP3530 1000 ppm 5:1, apresentou um fator de resistência (Fr) na ordem de 25, enquanto que o fator de resistência residual (Frr) foi de 250. O gel FP3630 1000 ppm 5:1, exibiu um fator de resistência (Fr) na ordem de 125, e de resistência residual (Frr) de 250. Portanto, estes géis podem ser aplicados na modificação de permeabilidade em meios rochosos estratificados, com promissora eficiência na recuperação avançada de petróleo.

## **CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para a melhoria e continuação do trabalho, as recomendações encontram-se a seguir:

- Testar novas variações na concentração da solução polimérica incluindo diferentes razões de polímero/reticulantes.
- Testar novos tipos de polímeros, incluindo grupamentos que possam melhorar sua estabilidade.
- Executar novos testes, em diferentes tipos de malhas, simulando permeabilidades diferentes de meio poroso.
- Testar novo tipo de modificação química, em substituição ao citrato.



## CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Editora Interciências, Rio de Janeiro, 2001.
- 2- ROSA, A.J.; CARVALHO, R.S.; XAVIER, J.A.D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Editora Interciências, Rio de Janeiro, 2006.
- 3- CORREIA, D. Z. Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo Tese de Doutorado, Instituto de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
- 4- MONTALVO, M.E.D.A. Escoamento de emulsões óleo em água através de micro-capilares. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008
- 5- THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Editora Interciências, Rio de Janeiro, 2001
- 6- SHENG, J.J. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Elsevier, 2011.
- 7- CORREIA, J. Estudo da Interface água/óleo no Âmbito da Indústria do Petróleo com Ênfase em Software de Simulação Fluidodinâmica (CFD), UFSC, Rio de Janeiro, 2009.
- 8- ALMEIDA, A.S. – Seminário de Recursos Energéticos do Brasil: petróleo, gás, urânio e carvão, Rio de Janeiro, 2004.
- 9- DONALSON, E. C. Enhanced Oil Recovery I: Fundamentals and Analyses, Elsevier Science Publishers B. V., 1985.
- 10- SORBIE, K.S. Polymer-improved oil recovery. CRC Press Inc., 1991.
- 11- GHARBI, R.B.; PETERS, E.J.; ELKAMEL, A.; AFZAL, N. The effect of heterogeneity on the performance of EOR processes with horizontal wells. Paper SPE 38320-MS apresentado no SPE Western Regional Meeting, California, 1997

- 12-BARILLAS, J.L.M.; DUTRA JR, T.V.; MATA, W. Reservoir and operational parameters influence in SAGD process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 54 (1-2), 2006.
- 13-JAMALOEI, B.Y. Chemical flooding in naturally fractured resevoirs: fundamental aspects and field-scale practices. *Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP Energies nouvelles*, 2011.
- 14-Kelland, M. A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Boca Raton, Florida, 2009.
- 15-Maleki, A.L- Kjøniksen, B. J. *Phys. Chem. B* 109, 11504 - 11514 (2005).
- 16-Bjørsvik, M., Høiland, H.; Skauge, A. - *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 317, 504-511 (2008).
- 17-Lockhart T. P., - *Chemical properties of chromium/polyacrylamide gels*, SPE 20998, 1991.
- 18-Smith J. E., Liu H., Guo Z. D. - SPE 62610, *Laboratory studies of in-depth colloidal dispersion gel technology for daqing oil field* 19-23, 2000.
- 19-Stavland A., Carlsen H. - *New Insight into Aluminium Citrate/Polyacrylamide Gels for Fluid Control*, SPE 35381, 1996.
- 20-MACK, J.C., SMITH, J.E. *In-depth colloidal dispersion gels improve oil recovery efficiency*. SPE/DOE 27780, 1994.
- 21-Rocha, C. A., Green, D. W., Willhite, G. P. and Michnick, J. J. - *An Experimental Study of the Interactions of Aluminum Citrate Solutions and Silica Sand*, SPE 18503, 1989.
- 22-Cai W., Haung R. – *European Polymer Journal* 37,1553-1559, 2001.
- 23-Wever et al - *Progress in Polymer Science* 36, 1558– 1628, 2011.
- 24-SMITH, J. *Quantitative evaluation of polyacrylamide crosslinked gels for use in enhanced oil recovery*. International ACS Symposim, Anaheim, California, 1986.

- 25-SMITH, J. The Transition Pressure: A quick method for quantifying polyacrylamide gel strength. SPE Paper 18730 apresentado no SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, 1989.
- 26-RANGANATHAN, R.; LEWIS, R.; MCCOOL, C.S.; GREEN, D.W.; WILLHITE, G.P. Experimental study of the gelation behavior of a polyacrylamide/aluminum citrate colloidal-dispersion gel system. SPE Journal, Paper SPE 52503, 1998.
- 27-MACK, J.C.; SMITH, J.E. In-depth colloidal dispersion gels improve oil recovery efficiency. Paper SPE 27780-MS apresentado no SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 17-20 April, Tulsa, Oklahoma, 1994.
- 28-LUCAS, E.F., SOARES, B.C., MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros- Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro, 384, 263. Editora e-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
- 29-Brandup, J., Immergut, E. H., Polymer Handbook, 3rd Edition, Cap. VII/8, John Wiley & Sons, 1989.
- 30-LALEHROKH, F. Applicability of pH-triggered polymers to increase sweep efficiency in fractured reservoirs. Tese de doutorado, University of Texas, Austin, 2010.
- 31-AL-ANAZI, H.A.; SHARMA, M.M. Evaluation of a pH-sensitive polymer for gravel-packing operations. SPE Drilling & Completion 17 (1): 27-35. Paper SPE 76813-PA, 2002a.
- 32-CHOI, S.K. A study of a ph-sensitive polymer for novel conformance control applications. Dissertação de mestrado, Department Petroleum Geosystem Engineering, University of Texas, Austin, 2005.
- 33-Peng, B. et al. - J. Vinyl Add.Technol. 84-89, 2010.