

HIDROGÉIS À BASE DE POLIACRILAMIDA E QUITOSANA COM POTENCIAL APLICABILIDADE NO CONTROLE DE CONFORMIDADE EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Polyacrylamide-chitosan based hydrogels with potential applicability in conformance control of oil reservoirs

Matheus de Souza Lima Mendes^{1,2*}, Kelly Lúcia Nazareth Pinho de Aguiar², Kaique Alves Brayner Pereira², Priscila Frias de Oliveira² e Claudia Regina Elias Mansur²

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Nilópolis, Rio de Janeiro, Brasil.

² Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil.

*Autor para correspondência: matheuslima29@hotmail.com

Recebido em: 21/03/2019, Aceito em: 30/05/2019, Publicado em: 23/07/2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.01-15>.

RESUMO

As fraturas e canais de alta permeabilidade em rochas de reservatórios geram alguns problemas durante a extração do óleo, como por exemplo, eficiência de varredura não satisfatória, avanço antecipado do fluido de recuperação, sua produção excessiva e desnecessária, entre outros. Portanto, destaca-se o desenvolvimento de hidrogéis à base de poli(acrilamida) e quitosana para criarem bloqueios impermeáveis nas regiões de maior permeabilidade, evitando a canalização dos fluidos e permitindo uma maior produção de óleo.

Palavras-chave: hidrogéis, controle de conformidade, poli(acrilamida), quitosana.

ABSTRACT

Fractures and channels of high permeability in reservoir rocks generate some problems in oil extraction, such as unsatisfactory scanning efficiency, anticipated advance of the recovery fluid, excessive and unnecessary production, etc. Therefore, the development of hydrogels based on polyacrylamide and chitosan is highlighted, as they create impermeable blocks in the regions of greater permeability, avoiding the canalization of the fluids and allowing a greater production of oil.

Keywords: hydrogels, conformance control, polyacrylamide, chitosan.

INTRODUÇÃO

Uma das principais fontes de energia no atual cenário mundial é o petróleo. Os derivados do petróleo podem ser utilizados como combustível, matéria-prima para as indústrias de primeira geração, asfalto e outros produtos (SEPHTON & HAZEN, 2013). Estudos recentes demonstram que o petróleo foi fonte de produção de 34% da matriz energética mundial (GAO *et al.*, 2018). Segundo a IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017), até o ano 2030 no cenário de referência a produção de petróleo bruto irá atingir 3,7 mb/d (milhões de barris/dia), valor insuficiente para arcar com a excessiva demanda energética. Portanto, existe a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para aumentar a obtenção de petróleo, principalmente porque a descoberta de novos reservatórios está se tornando cada vez mais difícil.

À medida que a taxa de descoberta de novos reservatórios diminui, as técnicas de recuperação avançada ou aprimorada de petróleo (IOR/EOR) estão se tornando cada vez mais importantes para os campos petrolíferos maduros, isto é, que já ultrapassaram o pico de produção. Os processos IOR/EOR envolvem frequentemente a injeção de materiais não presentes nos reservatórios, como polímeros, espumas, solventes, surfactantes, entre outros com o intuito de reestabelecer a pressão no poço-reservatório visando um aumento na eficiência de varrido e consequentemente uma melhor recuperação de óleo (RAFFA *et al.*, 2016).

O controle de conformidade é um método de IOR/EOR e pode ser definido como qualquer técnica que força o movimento do óleo ou gás restante e aproxima a unidade da condição ideal. A fim de atingir a condição de conformidade preferencial e produzir mais petróleo e gás, a produção de água deve ser minimizada, uma vez que se torna um grande problema à medida que os reservatórios de hidrocarbonetos amadurecem. Tendo em vista que o tratamento da água produzida aumenta significativamente os custos de produção e o seu controle tem sido uma tarefa indispensável para a indústria do petróleo (BAI *et al.*, 2015).

De maneira geral, os tratamentos de controle de conformidade incluem ambos os tratamentos, tanto para melhorar a eficiência de varrido durante as operações de recuperação de óleo quanto reduzir a co-produção excessiva e improdutiva de água com os fluidos óleo e gás. A heterogeneidade do reservatório é uma das razões mais importantes para a baixa recuperação de petróleo e a produção de água em excesso. A formação rochosa com fraturas induzidas ou canais de alta permeabilidade, comumente chamados de *thief zones*, é bastante comum nos reservatórios maduros (BAI *et al.*, 2015).

Dentre os métodos químicos, o tratamento com géis poliméricos à base de poliácridamida como agente de bloqueio é amplamente praticado para melhorar a produção de petróleo e gás, além de ser o método mais comum e econômico, visto que o processo pode reduzir o corte de água ao selar a zona de alta permeabilidade e redistribuir a condução dos fluidos para zonas de menor permeabilidade (THOMAS, GAILLARD, FAVERO, 2013). Estes géis poliméricos funcionam reduzindo a capacidade de fluxo de fluido dentro da fração tratada do reservatório (SYDANSK, 1988), os quais, quando reticulados *in situ*, são normalmente compostos por um polímero base e um agente reticulante que formam o hidrogel no interior do reservatório de acordo com seu tempo de gelificação (ZHAO, 2006).

Neste contexto, os polímeros mais utilizados na composição destes sistemas gelificantes são à base de poliácridamida e derivados, como por exemplo, a poliácridamida parcialmente hidrolisada (HPAM) devido a sua capacidade de se solubilizar em água, baixo custo, baixa toxicidade e alta biocompatibilidade. Entre os reticulantes orgânicos mencionados estão a polietilenoimina (PEI) e quitosana (JIA *et al.*, 2012). Desta forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver hidrogéis à base de HPAM reticulados com o biopolímero quitosana, visando sua aplicabilidade no controle de conformidade de reservatórios de petróleo.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Os sistemas gelificantes foram preparados com polímeros à base de poli(acrilamida), fornecidos pela SNF-Brasil, apresentando grau de hidrólise entre 25-30% e valores de massa molar (M_w) de 2×10^6 g.mol⁻¹, 8×10^6 g.mol⁻¹ e 16×10^6 g.mol⁻¹, identificados pelos nomes comerciais FP3130S, FP3330S e FP3530S, respectivamente. O agente reticulante foi a quitosana ($M_w = 15 \times 10^3$ g.mol⁻¹) com grau de desacetilação de 85%, fornecido pela Poliscience.

Preparo dos sistemas gelificantes

Os sistemas gelificantes foram preparados em quatro etapas. A primeira consistiu na preparação da salmoura sintética de injeção com teor de sais dissolvidos totais de 29.940 mg.L⁻¹ (TDS) com a seguinte composição: 27.870 ppm de NaCl, 717 mg.L⁻¹ de KCl, 429 mg.L⁻¹ de CaCl₂.2H₂O e 924 ppm de MgCl₂.6H₂O.

Posteriormente, foram preparadas as soluções poliméricas de FP3130S, FP3330S e FP3530S a 1% m.v⁻¹ em salmoura de injeção, as quais foram diluídas com a mesma água salina nas concentrações de 2.000, 2.750, 3.500, 4.250 e 5.000 mg.L⁻¹ de polímero. Em seguida, a solução de agente reticulante foi preparada em água destilada a 1% m.v⁻¹ de quitosana com valor de pH controlado em 2,90 devido à solubilização da quitosana (OBEID, 2014).

Por fim, os sistemas gelificantes foram preparados utilizando as concentrações de polímero e reticulante desejadas a partir das soluções previamente estabelecidas e seus valores de pH foram controlados com o auxílio de ácido acético para se evitar a precipitação da quitosana. Estes sistemas foram colocados sob agitação magnética por 1 hora, mantendo o valor de pH e, então, foram envelhecidos na estufa sob temperatura de 70 °C, onde permaneceram por 7 dias.

Bottle-test

Os sistemas foram avaliados seguindo o código de força-gel proposto por Sydansk (1988), onde foi visualizada a capacidade de deformação do gel através de códigos alfabéticos de "A" até "I", conforme ilustrado na Figura 1. Para esta avaliação, o recipiente contendo o hidrogel é vertido em cada tempo de leitura e o seu fluxo é registrado sob a influência da gravidade de forma semiquantitativa. Por exemplo, o "código A" significa que não houve alteração nas características em relação ao estado inicial, enquanto que o "código I" indica que não houve deformação na superfície do gel na inversão do frasco. Com isso, pode-se inferir informações a respeito do tempo de gelificação, da consistência final e da força alcançada pelo hidrogel no decorrer do tempo de envelhecimento.

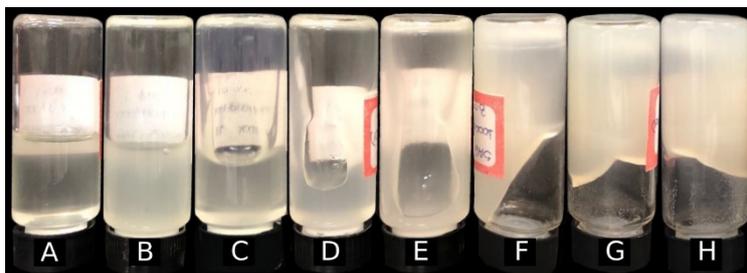


Figura 1. Imagem representativa dos códigos de força-gel de Sydanck e suas respectivas leituras (SYDANSK, 1988).

Análises reológicas

Os sistemas mais promissores na etapa anterior foram escolhidos para realização de análises reológicas em reômetro Haake MARS 60, equipado com o acessório de rotor/copo CC25 DIN/Tina, com o intuito de avaliar:

i) Injetividade: As viscosidades das soluções gelificantes foram obtidas para avaliar a capacidade de injeção dos fluidos em poços de petróleo, onde o valor limite estabelecido para que sejam injetáveis foi de 50 mPa.s a 100 s^{-1} de cisalhamento. Durante as análises, variou-se a taxa de cisalhamento entre 1 e 1.000 s^{-1} e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

ii) Viscoelasticidade: A análise do comportamento viscoelástico foi feita para obter informações a respeito da microestrutura do material, onde foram realizados ensaios oscilatórios dinâmicos, fixando a deformação correspondente ao regime viscoelástico linear (1,0%), com varredura de frequência de 1-100 Hz para os tempos de 1 e 3 dias de envelhecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises dos códigos de força-gel de Sydanck e influência do valor de pH

Foram estudados sistemas compostos por 2.000, 2.750, 3.500, 4.250 e 5.000 mg.L^{-1} de HPAM (FP3130S, FP3330S e FP3530S); a quitosana, como agente reticulante, foi utilizada nas concentrações de 250, 400, 550 e 700 mg.L^{-1} . Com isso, foram totalizados 60 sistemas, os quais foram avaliados pela técnica preliminar semiquantitativa de Força-Gel durante os dias 1, 3 e 7 de envelhecimento. Para identificação, as amostras foram nomeadas da seguinte forma: S2000P250Q = S(sistema); 2000P (concentração em mg.L^{-1} do polímero); 250Q (concentração em mg.L^{-1} do reticulante orgânico quitosana).

1. Hidrogéis à base de FP3130S/Quitosana:

Os resultados de código força-gel no intervalo de tempo estabelecido para o polímero HPAM FP3130S e todos os seus respectivos sistemas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Códigos de força-gel de Sydansk em função do tempo para o polímero HPAM FP3130S.

Amostra	HPAM FP3130S (mg.L ⁻¹)	Quitosana 15.000 (mg.L ⁻¹)	Tempo (dias)		
			1	3	7
S2000P250Q	2000	250	A	B	B
S2000P400Q	2000	400	A	B	B
S2000P550Q	2000	550	A	B	B
S2000P700Q	2000	700	A	B	B
S2750P250Q	2750	250	A	B	B
S2750P400Q	2750	400	A	B	B
S2750P550Q	2750	550	A	B	B
S2750P700Q	2750	700	A	B	B
S3500P250Q	3500	250	A	B	C
S3500P400Q	3500	400	A	B	D
S3500P550Q	3500	550	A	B	D
S3500P700Q	3500	700	A	B	D
S4250P250Q	4250	250	A	B	B
S4250P400Q	4250	400	A	A	B
S4250P550Q	4250	550	A	A	C
S4250P700Q	4250	700	A	A	B
S5000P250Q	5000	250	A	A	B
S5000P400Q	5000	400	A	A	B
S5000P550Q	5000	550	A	A	C
S5000P700Q	5000	700	A	B	D

A- Nenhum gel detectado visualmente; B- Gel altamente fluido; C- Gel fluido; D- Gel moderadamente fluido (SYDANSK,1988).

Analisando a Tabela 1, pode-se verificar que os hidrogéis começaram a ser formados após o terceiro dia, pois nos dias 1 e 3 todos os sistemas apresentaram código de força-gel “A” ou “B”, indicando pouca alteração do estado inicial (SYDANSK, 1988). Portanto, isto indica que a quantidade de ligações cruzadas e entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas ainda eram insuficientes para a mudança da condição da solução gelificante. Este fato está relacionado com o tipo de interação polímero-reticulante que, no caso da quitosana, é cineticamente mais demorada e ocorre por meio da formação de ligações covalentes com os grupos acrilamidas. Por este mesmo motivo, as amostras com 2.000 ppm e 2.750 ppm de HPAM não formaram géis em nenhuma das condições avaliadas. Na Figura 2, pode-se visualizar os sistemas de 4.250 e 5.000 mg.L⁻¹ para o polímero FP3130S com concentrações crescentes de quitosana de 250 a 750 mg.L⁻¹

Sobretudo, foi verificado que todos os hidrogéis obtidos com FP3130S apresentaram desestabilização após 7 dias de avaliação, o que pode estar relacionado com a baixa massa molar que reflete em poucos pontos de interação para estabilizar a estrutura tridimensional do gel polimérico na condição estudada. Ainda, foi observado que as maiores concentrações de polímero e de quitosana foram cruciais para o avanço dos códigos destes sistemas.

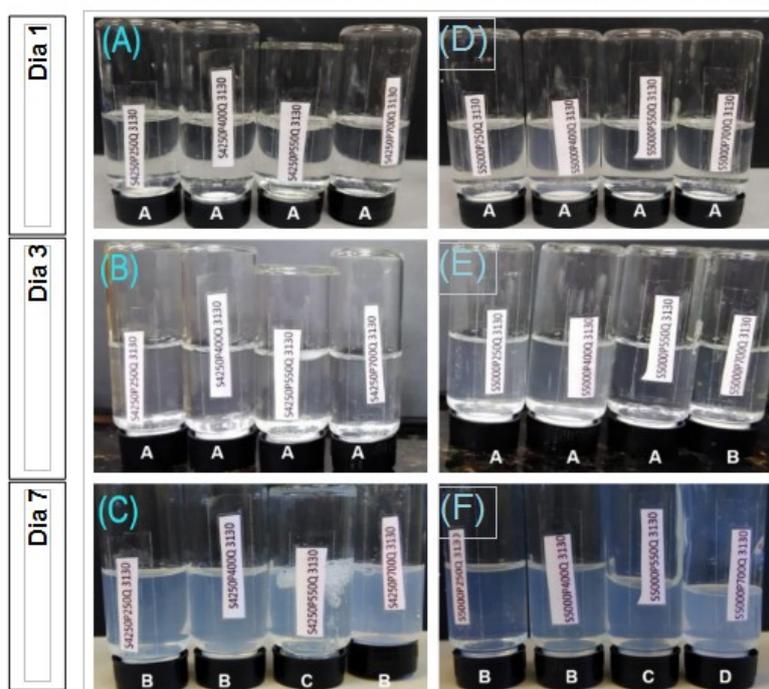


Figura 2. Evolução dos hidrogéis com concentrações de 4250 mg.L⁻¹ (A, B e C) e 5000 mg.L⁻¹ (D, E e F) de FP3130S com concentrações crescentes de quitosana de 250-700 mg.L⁻¹

2. Hidrogéis à base de FP3330S/Quitosana:

Os sistemas contendo o polímero HPAM FP3330S e seus respectivos códigos de força-gel de Sydanks podem ser visualizados na Tabela 2.

De acordo com a Tabela 2, pode-se verificar a formação do hidrogel a partir do terceiro dia. Os sistemas contendo 4.250 mg.L⁻¹ de polímero apresentaram códigos de força-gel mais elevados em relação aos outros sistemas, o que pode estar dentro da margem de erro de até dois códigos superior ou inferior.

Assim como no polímero FP3130S, todos os sistemas com FP3330S apresentaram sinerese após 7 dias de envelhecimento e a medida em que se aumentou a concentração dos componentes polímero/reticulante o código força-gel demonstrou maior evolução. No entanto, o S5000P700Q não apresentou o comportamento esperado, não sendo observada a formação do hidrogel, o que pode ser atribuído a uma falha no controle do valor de pH nesta amostra que estava em 3,06. Na Figura 3, pode-se visualizar o estado dos sistemas de 4.250 e 5.000 mg.L⁻¹ para o polímero FP3330S e, também, a divergência no sistema S5000P700Q.

Desta forma, o sistema S5000P700Q foi refeito e o valor de pH foi devidamente controlado para 2,90; sendo possível observar na figura 4 o estado em “código E” no tempo de 7 dias, demonstrando assim que existe uma influência direta do valor de pH do sistema na cinética de reticulação e formação dos hidrogéis.

Tabela 2. Códigos de força-gel de Sydansk em função do tempo para o polímero HPAM FP3330S.

Amostra	HPAM FP3330S (mg.L ⁻¹)	Quitosana 15.000 (mg.L ⁻¹)	Tempo (dias)		
			1	3	7
S2000P250Q	2000	250	A	A	B
S2000P400Q	2000	400	A	A	B
S2000P550Q	2000	550	A	A	B
S2000P700Q	2000	700	A	B	B
S2750P250Q	2750	250	A	A	B
S2750P400Q	2750	400	A	A	B
S2750P550Q	2750	550	A	B	B
S2750P700Q	2750	700	A	B	C
S3500P250Q	3500	250	A	B	C
S3500P400Q	3500	400	A	B	C
S3500P550Q	3500	550	A	C	C
S3500P700Q	3500	700	B	B	C
S4250P250Q	4250	250	A	A	D
S4250P400Q	4250	400	A	B	E
S4250P550Q	4250	550	B	D	G
S4250P700Q	4250	700	B	F	F
S5000P250Q	5000	250	A	A	B
S5000P400Q	5000	400	A	B	D
S5000P550Q	5000	550	B	C	F
S5000P700Q	5000	700	B	B	B

A- Nenhum gel detectado visualmente; B- Gel altamente fluido; C- Gel fluido; D- Gel moderadamente fluido; E- Gel pouco fluido; F- Gel não fluido altamente deformável; G- Gel não fluido altamente deformável (SYDANSK, 1988).

Como justificativa da forte dependência do pH para a obtenção do hidrogel em melhor estado, foi sugerido que quanto mais acidificado se encontrar o meio reacional, mais protonada a HPAM fica, logo mais suscetível ao ataque da hidroxila pela quitosana. Por outro lado, quanto mais básico estiver o meio, mais hidrolisada está a estrutura da HPAM, tornando-a menos suscetível a reticulação pela quitosana. Desta maneira, um mecanismo de formação dos hidrogéis foi elaborado, conforme a figura 5.

Assim, observou-se que a mudança no valor de pH de 3,06 para 2,90 foi significativa na cinética de reticulação do hidrogel. Por mais que ambos os valores sejam bastante ácidos a concentração das espécies $[H_3O]^+$ está em maior proporção, pois se trata de uma escala logarítmica.

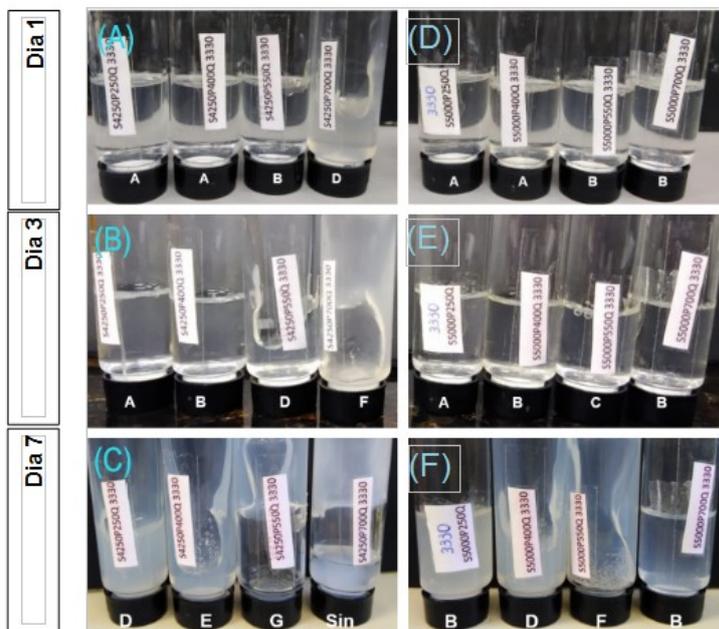


Figura 3. Evolução dos sistemas hidrogéis com concentrações de 4250 mg.L^{-1} (A, B e C) e 5000 ppm (D, E e F) de FP3330S com concentrações crescentes de quitosana de $250\text{-}700 \text{ mg.L}^{-1}$



Figura 4. Estado da amostra S5000P700Q com o polímero FP 3330 em 7 dias de envelhecimento.

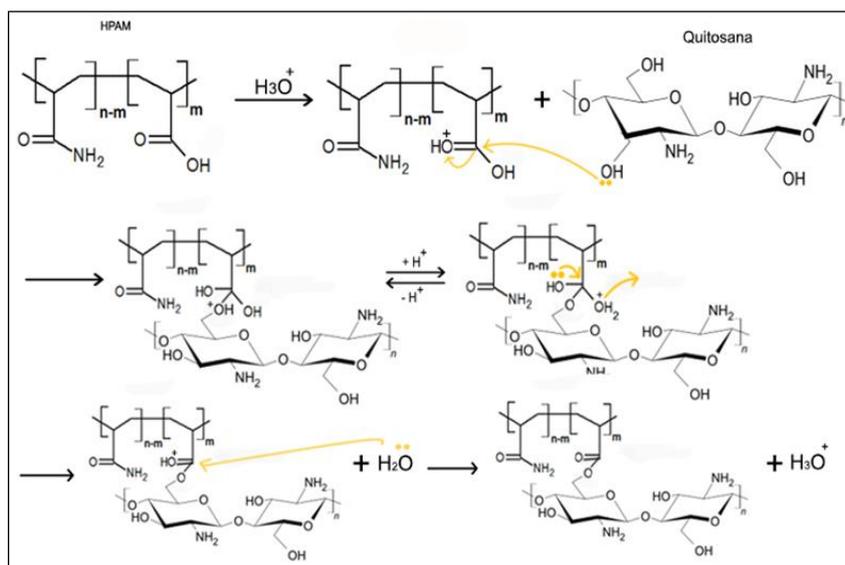


Figura 5. Proposta do mecanismo de formação dos hidrogéis HPAM-Quitosana.

3. Hidrogéis à base de FP3530S/Quitosana:

Por fim, o estudo do estado gel de Sydansk foi efetuado para o polímero HPAM FP3530S e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Códigos força-gel de Sydansk em função do tempo para o polímero HPAM FP3530S

Amostra	HPAM FP3530S (ppm)	Quitosana 15.000 (ppm)	Tempo (dias)		
			1	3	7
S2000P250Q	2000	250	A	A	C
S2000P400Q	2000	400	A	A	*
S2000P550Q	2000	550	A	C	*
S2000P700Q	2000	700	A	D	*
S2750P250Q	2750	250	A	D	D
S2750P400Q	2750	400	A	D	D
S2750P550Q	2750	550	A	D	*
S2750P700Q	2750	700	A	D	*
S3500P250Q	3500	250	A	C	D
S3500P400Q	3500	400	A	D	D
S3500P550Q	3500	550	A	D	*
S3500P700Q	3500	700	C	F	*
S4250P250Q	4250	250	A	C	D
S4250P400Q	4250	400	A	D	D
S4250P550Q	4250	550	A	E	F
S4250P700Q	4250	700	D	F	G
S5000P250Q	5000	250	C	D	E
S5000P400Q	5000	400	D	E	F
S5000P550Q	5000	550	E	F	G
S5000P700Q	5000	700	E	G	G

A- Nenhum gel detectado visualmente; B- Gel altamente fluido; C- Gel fluido; D- Gel moderadamente fluido; E- Gel pouco fluido; F- Gel não fluido altamente deformável; G- Gel não fluido altamente deformável (SYDANSK, 1988). *Ocorreu desestabilização do hidrogel.

Nos sistemas contendo polímero FP3530S foi verificada a formação de hidrogéis com código superior ao “Código E” já no primeiro dia de envelhecimento (vide sistemas 4250 e 5000 mg.L⁻¹), demonstrando que a reticulação ocorreu bastante rápida no polímero FP3530S, o que é atribuído a maior quantidade de sítios de reação disponíveis e a maior quantidade de nós físicos entre as macromoléculas. Além disso, as amostras de menores concentrações (2000, 2750 e 3500 mg.L⁻¹) exibiram menor estabilidade quanto as dos polímeros anteriores, o que pode ser justificada pela alta quantidade de reticulações associada à pouca quantidade de espécies de HPAM no meio, o que pode ter promovido a formação de uma rede tridimensional que fosse incapaz de englobar a água em seu interior. Nos casos anteriores, como não houve géis em estado avançado, não se observou este efeito.

De maneira geral, foi possível visualizar um efeito sinérgico entre a massa molar da HPAM, concentração de polímero e de reticulante. Pois com um aumento na massa molar, eleva-se a quantidade de sítios ativos para reagir com o agente reticulante, então códigos de força-gel elevados são atingidos mais rapidamente, o que é atribuído a maior quantidade de interações intermoleculares.

Análises reológicas de cisalhamento contínuo

Os sistemas selecionados para a realização das análises reológicas de cisalhamento contínuo foram os sistemas de 4.250 e 5.000 mg.L⁻¹ de polímero com as faixas de menor e maior concentrações de reticulante (250 e 700 mg.L⁻¹) para os polímeros FP3130S, FP3330S e FP3530S, pois apresentaram maior estabilidade e maior evolução no código de força-gel ao decorrer do tempo de envelhecimento dos hidrogéis.

Ao submeter os hidrogéis a um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude a resposta do polímero a este estresse se encontra numa extensão entre a de um líquido viscoso e a de um sólido elástico, por isso estes materiais possuem um comportamento viscoelástico. Supondo um líquido viscoso ideal, a energia de deformação se dissipa na forma de calor e não pode ser recuperada ao cessar a ação das forças externas, enquanto que o mesmo não ocorre em um sólido elástico, onde a deformação é totalmente recuperada quando as forças atuantes são liberadas. Portanto, esta técnica é de grande valia para entender o comportamento viscoelástico dos hidrogéis formados, pois através da obtenção do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') se faz possível compreender indiretamente de que forma ocorre a perda (G') ou armazenamento (G'') da energia e consequentemente estudar o comportamento viscoelástico dos hidrogéis, sendo eles se comportando próximos a um líquido viscoso ideal ou a um sólido elástico (SHENOY e SAINI, 1996).

As curvas de fluxo obtidas nas análises de cisalhamento contínuo para os sistemas contendo 4.250 ppm de polímero estão apresentadas na Figura 6, onde correspondem (a) S4250P250Q e (b) S4250P700Q. Enquanto que para os sistemas contendo 5.000 ppm de HPAM estão ilustradas na Figura 7, onde (a) S5000P250R e (b) S5000P700R. A viscosidade de injetividade dos sistemas foi observada nas taxas de cisalhamento de 100, 200 e 400 s⁻¹.

Os resultados obtidos em todas as análises demonstraram que os fluidos possuem um comportamento pseudoplástico não-Newtoniano, isto é, ocorre a diminuição da viscosidade aparente na medida em que se aumenta a taxa de cisalhamento, como descrito pelo modelo de Ostwald-de-Waele ou pela lei da potência (BAILEY e WEIR, 1998). Esta observação está relacionada com o direcionamento das macromoléculas em sentido do fluxo aplicado.

Os valores de viscosidades obtidos em todos os sistemas analisados nas taxas de cisalhamento de 100, 200 e 400 s⁻¹ para os polímeros FP 3130, 3330 e 3530 estão apresentados na Tabela 4. Estes dados demonstram que todos os sistemas poderiam ser injetados nos poços reservatórios, pois apresentaram a viscosidade abaixo de 50 mPa.s, que é o valor limite estimado para que um fluido, ao ser injetado, não cause problemas operacionais. Além disso, pode-se concluir que na medida em que se aumentava a massa molar dos polímeros, também se aumentava a viscosidade; o mesmo foi observado ao aumentar as concentrações de reticulante e polímero nos sistemas. Como justificativa, pode ter ocorrido um acréscimo na quantidade de interligações moleculares e nós-físicos que promoveram a maior resistência ao fluxo do material.

Tabela 4. Viscosidade dos sistemas selecionados nas taxas de cisalhamento de 100, 200 e 400 s⁻¹

Sistemas	Viscosidade (mPa.s)								
	3130			3330			3530		
	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	400 s ⁻¹	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	400 s ⁻¹	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	400 s ⁻¹
S4250P250Q	6,7	5,7	5,4	7,2	6,2	5,7	9,2	6,4	6,0
S4250P700Q	7,1	6,4	6,2	9,4	7,3	6,8	10,5	7,8	7,5
S5000P250Q	9,2	8,3	8,1	11,1	8,8	8,3	11,5	10,1	9,8
S5000P700Q	11,7	9,6	9,3	11,9	10,2	9,7	12,1	11,7	11,3

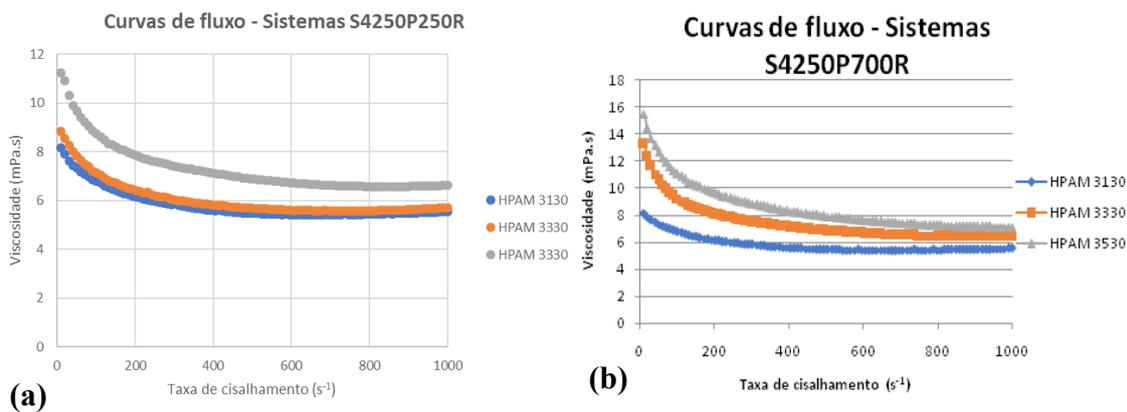


Figura 6. Curvas de fluxo das soluções gelificantes para os polímeros FP3130S, FP3330S e FP3530S.

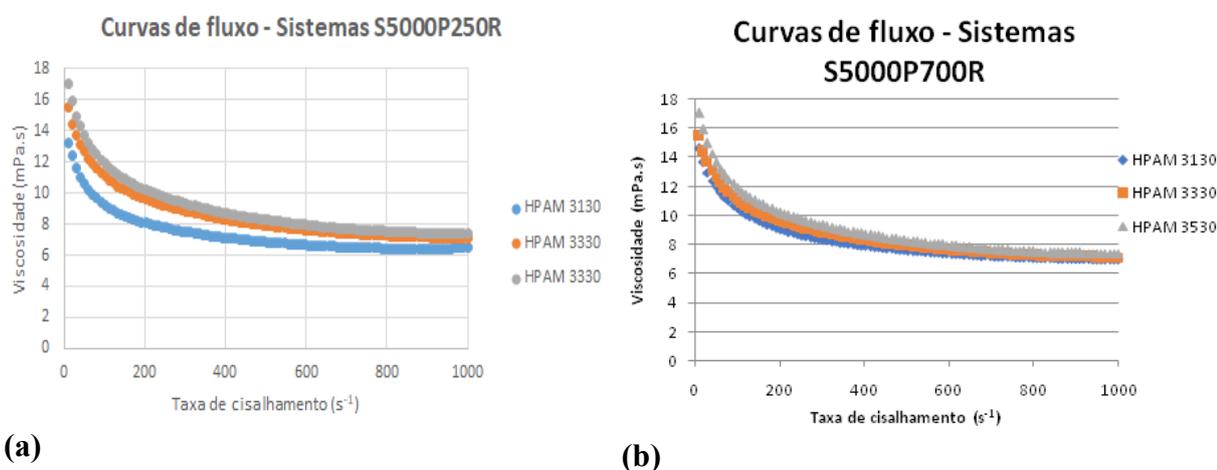


Figura 7. Curvas de fluxo das soluções gelificantes para os polímeros FP3130S, FP3330S e FP3530S.

Análises reológicas de cisalhamento oscilatório

Os sistemas selecionados para a realização das análises reológicas de cisalhamento oscilatório foram os mesmos utilizados para obtenção das curvas de fluxo nas análises reológicas de cisalhamento contínuo, pois todos os géis estudados foram injetáveis nas condições desejadas.

Influência da massa molar dos polímeros no comportamento viscoelásticos dos hidrogéis

Um estudo comparativo entre as amostras S5000P700Q obtidas com os polímeros FP3130S, FP3330S e FP3530S foi feito para se verificar a influência da massa molar nas propriedades dos hidrogéis, onde os resultados obtidos nas análises com 1 e 3 dias de envelhecimento podem ser observados na Figura 8.

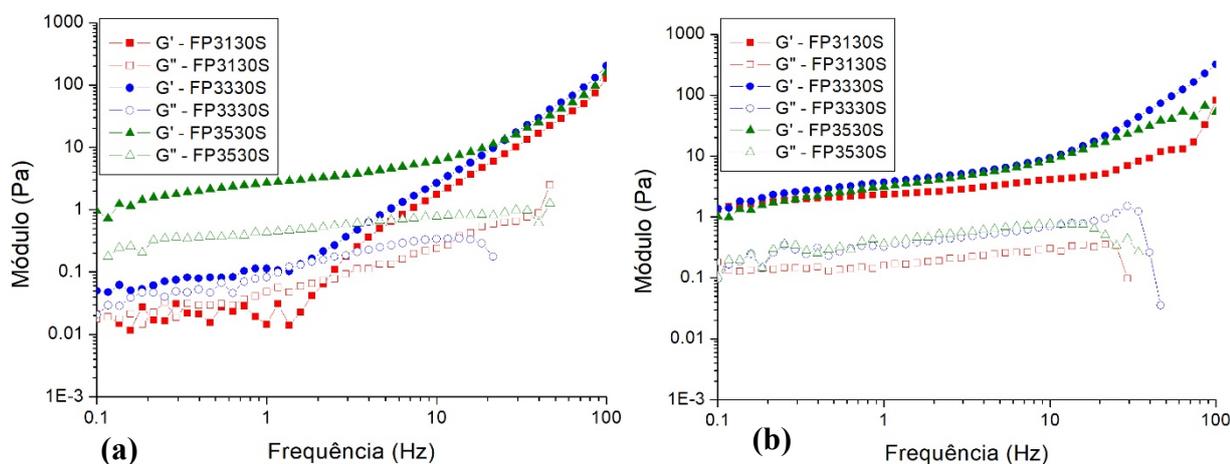


Figura 8. Análise de cisalhamento oscilatório para o sistema S5000P700Q obtidas com os polímeros FP3130S, FP3330S e FP3530S nos tempos de: (a) 1 dia e (b) 3 dias

Para o envelhecimento de 1 dia, não foi detectada característica de gel no sistema formado pelo polímero FP3130S, por não ser possível uma relação muito bem definida entre as porções elásticas e viscosas. Isso ocorre porque o sistema gelificante não teve tempo de envelhecimento suficiente para aumentar a densidade de ligações cruzadas e promover um material com menor fluidez e maior elasticidade. Além disso, como se trata do polímero de menor massa molar, a quantidade de nós-físicos e entrelaçamentos promovidos pela aleatoriedade das macromoléculas em solução foi baixa, o que resultou em valores de G' e G'' dependentes da frequência. Já no tempo de envelhecimento de 3 dias, foi observado o módulo elástico (G') superior ao módulo viscoso (G'') durante a faixa de frequência, o que é característico de materiais em estado gel.

O polímero FP3530S é o que possui a maior massa molar ponderal média da família das HPAM avaliadas neste estudo. Para este polímero, portanto, esperava-se um menor tempo de gelificação e uma maior força-gel. Estas análises apresentaram o mesmo comportamento observado para o FP3330S. O sistema envelhecido com 1 e 3 dias apresentaram valores de G' superiores aos valores de G'' e se caracterizaram como géis mais fortes do que os produzidos com os polímeros de menores massas molares. Ainda, verificando o primeiro dia de análise, pode-se observar a formação de géis no estado mais avançado devido ao maior caráter elástico comparado aos demais.

Desta forma, pode-se constatar a grande influência da massa molar nas propriedades dos hidrogéis e conclui-se que os sistemas mais promissores eram os produzidos com HPAM FP3530S.

Influência da concentração do polímero FP3530S no comportamento viscoelásticos dos hidrogéis

Foi efetuado um segundo estudo, fixando a concentração de reticulante em 700 mg.L^{-1} e avaliando a influência da concentração de HPAM de 4250 e 5000 nas propriedades reológicas dos hidrogéis. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9.

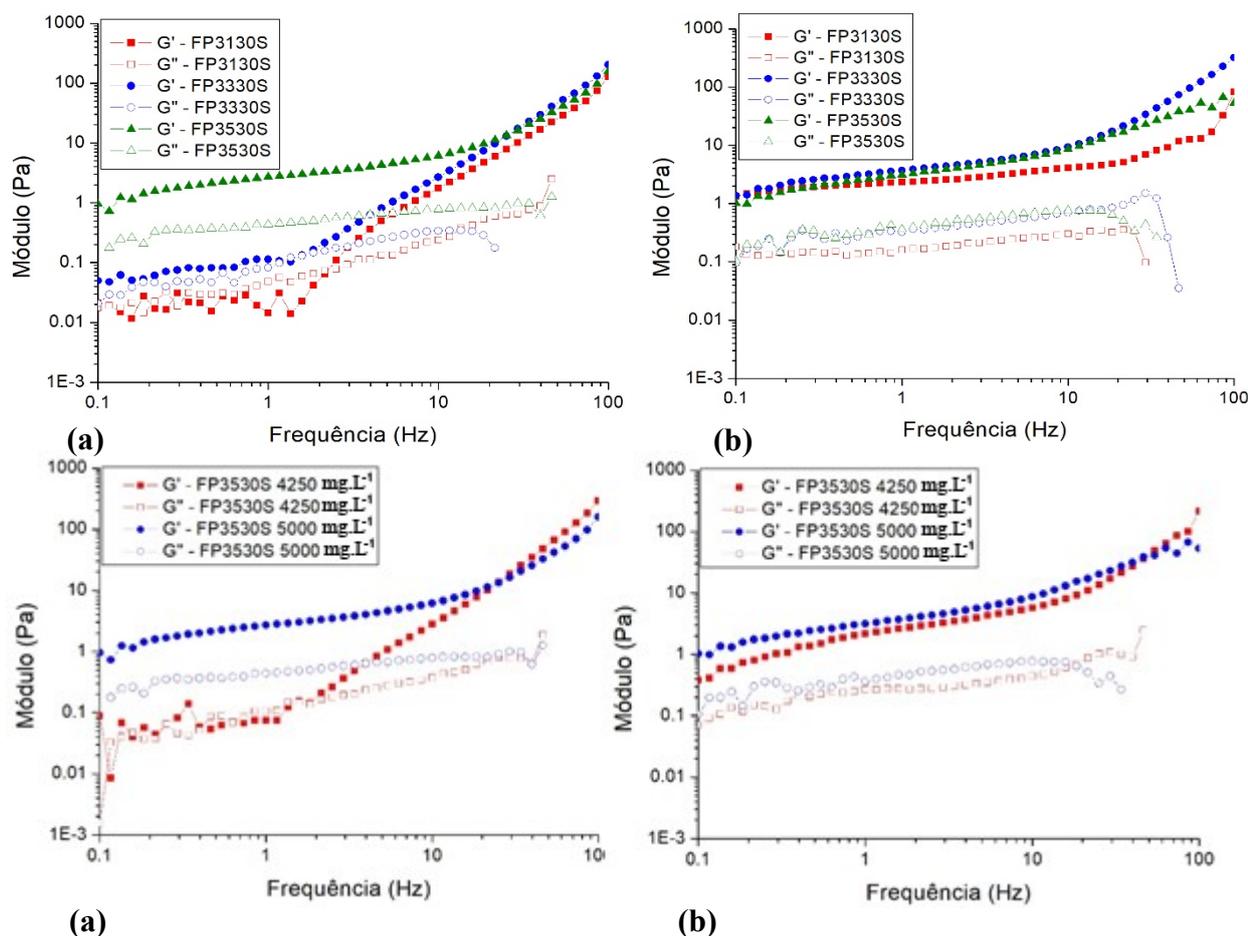


Figura 9. Análise de cisalhamento oscilatório para os sistemas S4250P700Q e S5000P700Q formados pelo polímero FP3530S nos tempos de: (a) 1 dia e (b) 3 dias.

Claramente, a concentração da HPAM utilizada na composição dos hidrogéis poliméricos governou a característica do material. Por exemplo, em 1 dia de envelhecimento, a amostra de maior concentração exibiu a componente elástica (G') superior a componente viscosa G'' , o que indica a predominância da estrutura do material gel. Por outro lado, neste tempo, a menor concentração estudada (4250 mg.L^{-1}) exibiu as curvas G' e G'' características de uma solução viscosa. Isto ocorre, pois uma maior quantidade de macromoléculas de HPAM favorece o encontro dos sítios ativos entre polímero-reticulante, ocorrendo a formação de ligações intermoleculares na microestrutura. Além disso, promovem o maior choque molecular que geram os nós-físicos, os quais aumentam os pontos de junção na rede polimérica. Em 3 dias de envelhecimento, foi evidenciado a evolução no estado dos hidrogéis comparado ao dia 1 (Figura 9a). Ainda, a concentração de espécies HPAM dispersas no meio interferiram na força do material obtido, onde o G' da amostra de 5000 mg.L^{-1} se manteve superior a amostra de 4250 mg.L^{-1} .

Influência da concentração do agente reticulante no comportamento viscoelásticos dos hidrogéis contendo o polímero FP3530S.

Para avaliar a concentração do agente de reticulação, realizou-se um estudo comparando os sistemas S5000P250Q e S5000P700Q do polímero FP3530S, onde os resultados foram demonstrados na Figura 10.

Neste caso, o que governou a diferença entre os hidrogéis foi a concentração da quitosana, onde pode-se observar que uma maior quantidade destas espécies promoveram géis com maior módulo elástico (G'), tanto para (Figura 10a) 1 dia, quanto para (Figura 10b) 3 dias. Isto indica que nos sistemas S5000P700Q houve a formação de uma rede polimérica mais densa em reticulações, o que pode ter promovido o aumento da força deste material, comparado ao S5000P250Q.

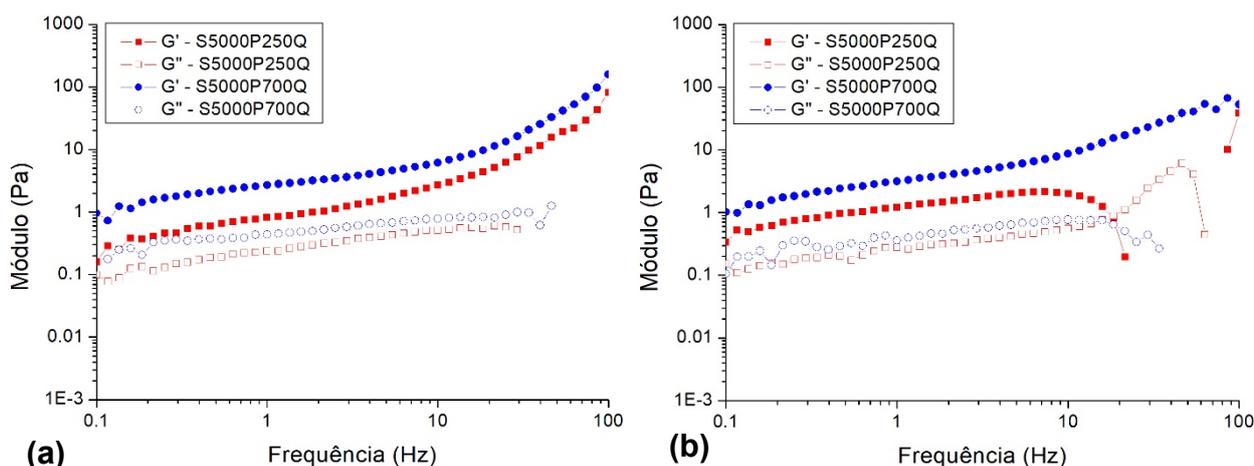


Figura 10. Análise de cisalhamento oscilatório para os sistemas S5000P250Q e S5000P700Q formados pelo polímero FP 3530S nos tempos: (a) 1 dia e (b) 3 dias.

CONCLUSÕES

Os hidrogéis a base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) reticulada pelo biopolímero quitosana foram sintetizados com sucesso e através dos resultados obtidos foi possível traçar um perfil reológico para estes hidrogéis através das técnicas reológicas de cisalhamento contínuo e oscilatório.

Através da técnica semiquantitativa de código força-gel de Sydansk foi possível constatar um efeito sinérgico na medida em que se aumenta a concentração de HPAM e reticulante, obtendo-se códigos mais avançados, enquanto que em concentrações baixas não ocorre uma mudança significativa na viscosidade do sistema, o que ocorre devido a uma menor densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente menor formação de rede macroreticular.

Os hidrogéis possuem comportamento pseudoplástico e foi possível confirmar através da técnica reológica de cisalhamento contínuo que estes géis podem ser injetados em poços-reservatórios de petróleo tendo em vista que a viscosidade dos mesmos é considerada baixa e menor que 50 mPa.s, valor desejável para injeção, porém, uma característica primordial observada para que ocorra a formação dos hidrogéis com sucesso foi o baixo valor de pH.

O comportamento viscoelástico dos géis foi observado através da técnica reológica de cisalhamento oscilatório, onde foi possível observar que em concentrações maiores de quitosana a porção elástica, e conseqüentemente a perda de energia ao serem submetidos a um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, aumentou em detrimento a porção viscosa, observando-se a formação de géis com caráter elástico mais fortes em massas molares de HPAM e com concentrações maiores de quitosana.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao CNPq, CAPES, FAPERJ e PETROBRAS pelo suporte financeiro cedido para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAI, B; ZHOU, J; YIN, MA comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Petroleum Exploration and Development**, **42**(4), 525–532, 2015.
- BAILEY, WJ., WEIR, IS. Investigation of Methods for Direct Rheological Model Parameter Estimation, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **21**, 1-13, 1998.
- GAO, D; LI, Z; LIU, P; ZHAO, J; ZHANG, Y; LI, C. A coordinated energy security model taking strategic petroleum reserve and alternative fuels into consideration. **Energy**, **145**, 171-181, 2018. DOI: 10.1016/j.energy.2017.11.097. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217319552>>. Acesso em: 20 jun. 2018.
- International Energy Agency, IEA Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/brazil.pdf>> Acesso em 23/09/2018.
- JIA, H; PU, WF; ZHAO, JZ; LIAO, R. Experimental investigation of the novel phenol-formaldehyde cross-linking HPAM gel system: based on the secondary cross-linking method of organic cross-linkers and its gelation performance study after flowing through porous media. **Energy Fuels**, **25**, 727–736, 2011.
- JIA, H; ZHAO, JZ; JIN, FY; PU, WF; LI, YM; LI, KX; LI, MJ New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels. **Ind. Eng. Chem. Res.** **51**, 12155–12166, 2012.
- OBEID, LG. **Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux**. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Pierre et Marie Curie, 2014.
- RAFFA, P; BROEKHUIS, AA; PICCHIONI, F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: a review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **145**, 723–733, set. 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.07.007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516302674>>. Acesso em: 7 jul. 2017.
- SEPHTON, MA, HAZEN. RM. On the Origins of Deep Hydrocarbons. **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**, **75**, 449-465, 2013. DOI: 10.2138/rmg.2013.75.14. Disponível em: <https://sci-hub.tw/10.2138/rmg.2013.75.14>. Acesso em: 6 jun. 2018.
- SHENOY, AV; SAINI, DR. **Thermoplastic Melt Rheology and Processing**. Marcel Dekker Inc., 1996.
- SYDANSK, RD. New Conformance-Improvement-Treatment Chromium(III) Gel Technology. **SPE Enhanced Oil Recovery Symposium**, 16–21, 1988.
- THOMAS, A.; GAILLARD, N.; FAVERO, C. Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies Nouvelles**, **67**(6), 887-902, 2013. DOI: 10.2516/ogst/2012065. Disponível em: <<https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2012/06/ogst120021/ogst120021.html>>. Acesso em: 5 jun. 2018.
- ZHAO, F. **Principle of EOR**; China University of Petroleum Press: Dongying, 2006.