UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

CAMILA NOVO DA ROCHA AMARAL

DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS PRÉ-FORMADOS À BASE DE POLIACRILAMIDA PARA O TRATAMENTO DO CONTROLE DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Rio de Janeiro 2018

CAMILA NOVO DA ROCHA AMARAL

DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS PRÉ-FORMADOS À BASE DE POLIACRILAMIDA PARA O TRATAMENTO DO CONTROLE DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dra. Claudia Regina Elias Mansur Co-orientadora: Dra. Priscila Frias de Oliveira

> Rio de Janeiro 2018

CAMILA NOVO DA ROCHA AMARAL

DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS PRÉ-FORMADOS À BASE DE POLIACRILAMIDA PARA O TRATAMENTO DO CONTROLE DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para a obtenção do grau de Mestre em Ciência, em Ciência e Tecnologia de Polimeros.

Aprovada em: 26 de fevereiro de 2018

BANCA EXAMINADORA

handro 15 la Professora Claudia Regina Elias Mansur, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Lucome Spretter Ferreire

Professora Luciana Spinelli Ferreira, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Vivian Maria Saez Martinez, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Josane Assis Costa, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

CIP - Catalogação na Publicação

AMARAL, CAMILA NOVO DA ROCHA DSENVOLVIMENTO DE HIDROGÊIS PRÉ-FORMADOS À BASE DE POLIACRILAMIDA PARA O TRATAMENTO DO CONTROLE DE CONFORMIDADES DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO / CAMILA NOVO DA ROCHA AMARAL. -- Rio de Janeiro, 2018. 155 f. Orientadora: CLAUDIA REGINA ELIAS MANSUR. Coorientadora: PRISCILA FRIAS DE OLIVEIRA. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018. 1. partículas pré-formadas. 2. poliacrilamida parcialmente hidrolizada. 3. polietilenoimina. 4. nanocompósitos. 5. controle de conformidade. I. MANSUR, CLAUDIA REGINA ELIAS, orient. II. OLIVEIRA, PRISCILA FRIAS DE, coorient. III. Título.



Dedico esta conquista à uma pessoa que não está mais na minha vida, mas me ensinou a lutar pelo que eu quero.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha co-orientadora Priscila Frias, por me chamar e me incentivar a fazer o mestrado no IMA, e além de tudo me ajudar muito a concluir essa dissertação de todas as formas, serei eternamente grata!

Em segundo lugar, gostaria de agradecer a minha amiga Priscila Frias, por sempre me apoiar e me dar forças, sempre com palavras doces e enérgicas que põem qualquer um para cima.

Gostaria de agradecer a minha orientadora Claudia Elias, pela oportunidade de trabalhar num projeto super inovador e interessante, e por estar sempre presente e disposta a ajudar.

Ao meu filhote, Enzo Novo, que apesar de ter 2 anos e meio, colaborou muito com a mamãe compreendendo que a "mamãe tinha que trabalhar". Obrigada filho, você é meu maior incentivo para continuar a querer crescer sempre mais! A mamãe te ama.

A minha estagiária Isabella Roman, que não só me ajudou muito na elaboração dessa dissertação, como foi meus dois braços, pernas e olhos no laboratório, sem você essa dissertação estaria incompleta, você é maravilhosa como profissional e amiga! Obrigada Isa!!!

A minha amiga Raquel Soares, que foi meu "presentinho" do IMA ou presentão! Amiga de todas as horas, que me fez estudar muito 24 horas antes das provas... hahahah... Te amo 'gatona'! Obrigada, por surgir e ficar na minha vida!

As meninas mais lindas do IMA, Ivaneia Beltrão e Mariana Mendes que sempre me acompanharam no Mangue/Grêmio. Além, de me prestigiarem com uma viajem com histórias incríveis, vocês são demais!

Aos 'melhores do IMA", por sempre estarem juntos nas alegrias e derrotas!

A todo corpo do LMCP, por sempre serem atenciosos e solícitos. Obrigada!!!!

E a todos, que direta ou indiretamente me ajudaram e contribuíram, com essa dissertação.

RESUMO

O controle de conformidade é um processo fundamental e pode ser definido como qualquer técnica que auxilia na recuperação do petróleo remanescente na rocha do reservatório. Neste contexto, encontram-se os reservatórios estratificados ou fraturados, cuja eficiência de recuperação de petróleo tende a ser baixa, visto que os fluidos injetados no reservatório sofrem canalização através das camadas de alta permeabilidade, deixando de recuperar parte do óleo presente, causando assim a produção de excesso de água. A fim de reduzir este problema, sistemas de géis poliméricos pré-formados à base de poliacrilamida podem ser utilizados para bloquear por tempo pré-determinado estas regiões de alta permeabilidade. Assim, o presente estudo teve por objetivo desenvolver e avaliar géis de partículas pré-formadas (PPG) à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), reticulada com polietilenoimina, com e sem adição de argila montmorilonita. O estudo foi conduzido em duas etapas: obtenção de hidrogéis padrões com posterior secagem e trituração para a obtenção das PPG, sendo ambos avaliados por meio do Código de força Sydansk e reologia e, no caso das PPGs, também por meio da determinação do grau de inchamento, sendo utilizadas condições típicas de reservatório (temperatura de 90 °C e salinidade em torno de 29.940 ppm de TDS). O Código de Sydansk é um método que fornece medidas semiquantativas, indicando a resistência do gel durante o estudo da cinética de gelificação, expressa como código alfabético de A a J, por meio da ação da gravidade. Os resultados obtidos mostraram que os sistemas, em condições prédeterminadas consideradas como ideais de 2 %m/m HPAM, 0,45 %m/m de PEI e temperatura de reticulação de 70°C, propriciaram a obtenção de PPGs com Códigos de Sydansk F ou H (gel não fluido e altamente deformável ou ligeiramente deformável, respectivamente). Por meio da reologia foi possível observar que os sistemas apresentam comportamento pseudoplastico, com características de gel forte (G'/G">10). Além disso, o grau de inchamento em condições de reservatório se mostrou independente da força do gel F ou H, ficando em torno de 19%. A adição de bentonita diminuiu o módulo elástico da PPG, no entanto a partícula pré-formada nas condições fixas pré-determinadas, passou a ser injetável na concentração de 1% m/v.

Palavras chave: partículas pré-formadas, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, polietilenoimina, nanocompósitos, controle de conformidade.

ABSTRACT

Compliance control is a fundamental process and can be defined as any technique that assists in the recovery of the remaining oil in the reservoir rock. In the context, available in stratified or fractured reservoirs, available in terms of oil recovery, for example, available for product availability, without accounting, without accounting, through high permeability cameras. production of excess water. In order to reduce this problem, polyacrylamide preformed polymer systems can be used to block for a predetermined time these high permeability regions. (PPG) based on partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), crosslinked with polyethyleneimine, with and without addition of montmorillonite clay. The study was conducted in two steps: obtaining standard hydrogels with subsequent drying and grinding to obtain the PPG, both of which were rejected using the Force Code. There are no cases of PPGs, also by determining the degree of swelling, using the typical conditions of the reservoir (temperature of 90°C and salinity around 29,940 ppm of TDS). The Sydansk Code is a method that takes semigualative measures, indicating a gel resistance during the study of the gelification kinetics, expressed as alphabetic code from A to J, by means of the action of gravity. The results obtained showed that the systems, under predetermined conditions considered as ideal of 2% m/m HPAM, 0.45% m/m PEI and crosslinking temperature of 70°C, resulted in obtaining PPGs with Sydansk Codes F or H (non-fluid and highly deformable or slightly deformable gel, respectively). (G'/G "> 10) through rheology and it is possible to observe that pseudoplastic behavior systems with strong gel characteristics. In addition, the degree of swelling under reservoir conditions was independent of the force of the gel F or H, being around 19%. The addition of bentonite decreased the elastic modulus of PPG, however, a part of the preform formed under the predetermined fixed conditions was injected at the concentration of 1% m/v.

Keywords: preformed particles, partially hydrolyzed polyacrylamide, polyethyleneimine, nanocomposites, Compliance control

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas químicas dos polímeros: a) PAtBA; (b) PAM; (c) HPAM e (d)
P(AM-AMPS)26
Figura 2: Mecanismo de formação de gel entre a PAM e a PEI27
Figura 3: Variação da viscosidade PAtBA/PAM reticulados com PEI (120 °C, 7 % de
polímero em peso, 1 % de peso de PEI, pH = 9.9)28
Figura 4: Influência da temperatura no tempo de gelificação29
Figura 5: a) O fluido de EOR circula livremente na rocha reservatório; b) o microgel é
aplicado, incha e causa o bloqueio do caminho preferencial percorrido pelo fluido; c)
o fluido reinjetado é desviado para outros caminhos na formação rochosa
Figura 6: Relação entre o grau de inchamento e concentração de sais de CaCl2 e
рН33
Figura 7: Microscopia ótica em 400x das microesferas de tamanhos similares34
Figura 8: Efeito da concentração de cloreto de sódio na expansão das microesferas à
temperatura ambiente. O grau de expansão é definido como o peso das microesferas
após a absorção de água dividida pelo seu peso inicial
Figura 9: Capacidade de deformação da PPG para entrar nos nanoporos
Figura 10: Variação da pressão de injeção antes e depois da adição de géis37
Figura 11: Influência da salinidade na redução da permeabilidade no núcleo38
Figura 12: Influência da salinidade na relação de inchamento
Figura 13: Estrutura cristalina da montmorilonita41
Figura 14: Tipos de nanocompósitos42
Figura 15: Influência do teor de argila na absorção de água em diferentes pH44
Figura 16: Variação da resistência mecânica do hidrogel em função do teor de argila.
As medições foram feitas para géis secos e inchados45

Figura 17: Alterações das propriedades mecânicas, tais como (a) resistência à tração e alongamento à ruptura e (b) módulo elástico, alterando os teores de Clay-S......46 Figura 18: Repulsões aniônicas do polímero/argila resultam em não gelificação......47 Figura 19: A razão de inchamento de equilíbrio dos hidrogéis (sendo Vi o volume do gel inchado sobre Vs o volume de gel seco) em relação a quantidade de montimorilonita e teor de sais.a) Em solução de CaCl₂ b) Solução de NaCl......48 Figura 20: a) ESEM do hidrogel sem nanomaterial. b) ESEM do hidrogel com nanomaterial......48 Figura 21: Deslocamento e desaparecimento do pico característico do plano basal para um nanocompósito intercalado e esfoliado, comparados à argila organofílica...49 Figura 22: XRD dos padrões de Na-MMT e hidrogel NC......50 Figura 23: Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico......51 Figura 24: Representação gráfica do fluido Newtoniano (A) curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e (B) curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento......52 Figura 25: Curva de tensão cisalhante pela taxa de cisalhamento que mostra o comportamento dos fluidos......54 Figura 26: Curvas de escoamento de fluidos tixotrópicos e reopético......54 Figura 27: curva do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G") em função da varredura de freqüência angular (ω)......56 Figura 28: Estrutura química da polietilenoimina ramificada (PEI)......61 Figura 29: Esquemática geral do preparo das PPGs......66 Figura 30: (a) Reômetro MARS - 60 e (b) Acessórios utilizados (Copo/Rotor-

Figura 31: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da
HPAM
Figura 32: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da
PEI77
Figura 33: Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN-
¹³ C) da HPAM78
Figura 34: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H) da PEI79
Figura 35: Cromatograma obtido para a amostra FP 3130S80
Figura 36: Curva da Viscosidade reduzida em função da concentração de PEI82
Figura 37: Difração de Raios-X da Montimorilonita84
Figura 38: A microscopia eletrônica de varredura da bentonita in natura A) com zoom
de 500x e B) com zoom de 2500x85
Figura 39: A microscopia eletrônica de varredura da Bentonita com EDS85
Figura 40: Curvas reológicas das soluções de HPAM 3130S86
Figura 41: Aspectos dos sistemas gelificantes e hidrogéis após 7 dias
Figura 42: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') e viscoso (G'') em
função da deformação para amostras de hidrogel padrão contendo 2,0% m/m de
HPAM, PEI de 0,35 A 0,6%, na temperatura de 70°C, á 25°C95
Figura 43: Curvas dos módulos elásticos (G') e módulos viscosos (G'') em função da
variação do tempo para os sistemas formados à 50 °C. Frequência de 0,1Hz e
temperatura de 25 °C95
Figura 44: Curvas dos módulos elásticos (G') viscosos (G'') em função da variação do
tempo para os sistemas formados à 70 °C. Frequência de 0,1Hz e temperatura de 25
°C94

Figura 45: Análise de reologia do tempo de reticulação do gel contendo HPAM 2% e PEI 0,45%, nas temperaturas de 50 e 70 °C.....97 Figura 46: Micrografias das dispersões contendo argila/água destilada cisalhadas: a) Figura 47: Micrografias das dispersões contendo argila/água salina cisalhadas: a) 5.000 rpm e b) 20.000 rpm com suas duplicatas.....105 Figura 48: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') e viscoso (G'') em função da deformação para amostras de hidrogel padrão contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45 %v/v, na temperatura de 70°C, código F, a 25 °C.....118 Figura 49: Análise reológica do modulo elástico (G') em função do tempo para amostras de hidrogel padrão contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, com concentrações de 2, 4 e 6% de argila, temperatura de 70°C, código F á 25°C.....102 Figura 50: Figuras de um gel de código de força A) F e B) H......108 Figura 51: Hidrogel após ser seco e triturado (Partícula pré-formada).....111 Figura 52: Curvas reológica em função da deformação para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70 °C, código F e H, 2% de PPG, á 90 °C e 0,1Hz.....106 Figura 53: Curvas reológicas em função da deformação para amostras de PPG contendo 3,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70 °C, código F e H, 2% de PPG, á 90 °C e 0,1Hz.....109 Figura 54: Curvas de variação da viscosidade em função do tempo para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F e H, 2% de PPG, fixando 0.01% de deformação á 90°C.....1098

Figura 56: Microscopia óptica (MO) da PPG (código H) em água salina após 24h: A)
25°C B) 90°C111
Figura 57: Grau de inchamento: a) gel seco b) gel inchado (imagem
representativa)121
Figura 58: Estabilidade dos geis de PPG dos códigos Fe H em água salina á
90°C123
Figura 59: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') e viscoso (G'') em
função da deformação para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de
0,45%, na temperatura de 70°C, código F, 1 e 2% de PPG, á 90°C122
Figura 60: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') em função do tempo
para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%v/v, e 6% m/v de
argila na temperatura de 70°C, código H, 1 e 2% de PPG, nas temperaturas de 25 e
90 °C de análise122
Figura 61: Microscopia óptica (MO) da PPG (código H) em água salina após 24h: A)
25°C B) 90°C116
Figura 62: Grau de inchamento: a) gel seco b) gel inchado (imagem representativa)
Figura 63: Estabilidade dos geis de PPG dos códigos Fe H em água salina á
90°C119
Figura 64: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') e viscoso (G'') em
função da deformação para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de
0,45%, na temperatura de 70°C, código F, 1 e 2% de PPG, á 90°C120
Figura 65: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') em função do tempo

argila na temperatura de 70°C, código H, 1 e 2% de PPG, nas temperaturas de 25 e
90°C de análise121
Figura 66: Curvas de variação do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') em
função da frequência para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de
0,45%, reticulados na temperatura de 70°C, código F ,1 e 2% de PPG, fixando 0,01Pa
de deformação á 90°C122
Figura 67: Curva de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para
amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de
70°C, código F, 1 e 2% de PPG, fixando 0.01% de deformação á 90°C123
Figura 68: Difratograma de XRD da argila in natura e da partícula pré-formada de
nanomaterial125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição químicas das esmectitas40
Tabela 2: Composição da água de injeção58
Tabela 3: Propriedades Físico-Químicas da argila Bentonita Argel-4058
Tabela 4: Código de força de géis por Sydansk (Sydansk, 1988)69
Tabela 5: Caracterização da massa molar da amostra comercial de HPAM81
Tabela 6: Valores de viscosidade relativa, específica e reduzida em função da
concentração da PEI, após aplicar as Equações de 1-383
Tabela 7: Valores calculados para o polímero PEI82
Tabela 8: Resultados das análises da amostra com o MEV – EDS86
Tabela 9: Concentração de PEI e tempo de gelificação a 25 °C89
Tabela 10: Concentração de PEI e tempo de gelificação a 50 °C92
Tabela 11: Concentração de PEI e tempo de gelificação a 70 °C93
Tabela 12: Classificação dos géis obtidos a partir da razão G'/G"95
Tabela 13: Correlação entre a viscosidade média relativa, módulo elástico e código de
forças de Sydansk97
Tabela 14: Valores dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio do sistema VI obtido
à 25, 50 e 70 °C98
Tabela 15: Valores de viscosidade na taxa de cisalhamento de 70s-1, códigos F e H,
nas concentrações de 2 e 3% de partícula pré-formada111
Tabela 16: Análise comparativa da influência das temperaturas (25 e 90°C) no tempo
de inchamento das PPG's115
Tabela 17: Análise do tempo de estabilidade dos géis de PPG em água salina 120

Tabela 18: Valores de viscosidade na taxa de cisalhamento de 70s-1, códigos F	⁻ e H,
nas concentrações de 2 e 3% de partícula pré-formada	124

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVO	22
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	GÉIS POLIMÉRICOS PARA O CONTROLE DE CONFORMIDADE	.24
3.2	GÉIS DE PARTÍCULAS PRÉ-FORMADAS	.30
3.3	MECANISMO DE TRANSLOCAÇÃO E PERMEAÇÃO DAS PPGS	.35
3.4	SISTEMAS GELIFICANTES COM NANOPARTÍCULAS DE ARGILA	.39
3.4.1	Compósitos de argilominerais	41
3.5	REOLOGIA DE HIDROGÉIS	.50
3.5.1	Reologia sob cisalhamento contínuo	51
3.5.2	Reologia sob cisalhamento oscilatório	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	.57
4.1	MATERIAIS	.57
4.2	EQUIPAMENTOS	.59
4.3	METODOLOGIA	.59
4.3.1	Preparo e caracterização dos sistemas gelificantes	60
4.3.1.1	Seleção e caracterização das amostras poliméricas comerciais	60
4.3.1.2	Caracterização da argila Bentonita	64
4.3.1.3	Preparo das partículas pré-formadas e avaliação das PPGs	66
5-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.76
5.1-	SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS	76

5.1.1	Caracterização química dos componentes das soluções gelificantes76
5.1.1.1	Caracterização química dos polímeros comerciais76
5.1.1.2	Caracterização química da argila Bentonita83
5.2	OBTENÇÃO DOS HIDROGÉIS PADRÕES86
5.2.1	Determinação da concentração da HPAM para a obtenção dos hidrogéis
padrõe	s86
5.2.2	Avaliação da influência da concentração da PEI e da temperatura para a
obtenç	ão dos hidrogéis padrões87
5.2.3	Avaliação dos hidrogéis padrões por reologia92
5.2.3.1	Ensaios de cisalhamento oscilatórios para géis padrões92
5.2.3.2	Ensaios de cisalhamento contínuos para os hidrogéis padrões96
5.3	OBTENÇÃO DOS HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS98
5.3.1	Esfoliação da argila bentonita98
5.3.2	Preparo do hidrogel nanocompósito100
5.3.2.1	Ensaios de cisalhamento oscilatórios para géis padrões contendo argila100
5.4	PARTÍCULAS PRÉ-FORMADAS103
5.4.1	Avaliação das PPGs (sem argila)103
5.4.1.1	Ensaios reológicos104
5.4.1.2	Capacidade de inchamento das PPGs112
5.4.1.3	Teste de estabilidade da PPG118
5.4.2	Avaliação das PPGs de nanocompósitos119
5.4.2.1	Ensaio Reológico120
5.4.2.2	Difração de Raio X (XRD)124
6	CONCLUSÕES126

7	SUGESTÕES	127
	;REFERÊNCIAS	131

1. INTRODUÇÃO

Os processos de recuperação de petróleo podem ser divididos em três tipos: recuperação primária, secundária e avançada. A recuperação primária do petróleo é, basicamente, o deslocamento natural do petróleo para fora do reservatório causado pela pressão interna do mesmo. A recuperação secundária é aplicada para a manutenção da pressão do poço com a injeção de água ou gás (Ma, *et al.*,2015). As recuperações primária e secundária resultam na produção de cerca de 30% do volume de óleo original contido no reservatório, sendo esta baixa eficiência atribuída a dois fatores principais: a alta viscosidade do óleo do reservatório (promovendo baixa eficiência de varrido) e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado, o óleo e a rocha (levando à baixa eficiência de deslocamento) (Melo, 2008).

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, por meio da injeção de fluidos deslocantes na rocha reservatório, que contém substâncias capazes de alterar as condições da formação e o mecanismo de deslocamento (Ma, *et al.*,2015).

O principal desafio em operações de EOR é permitir que os fluidos injetados entrem em contato com os hidrocarbonetos armazenados na matriz rochosa. Em reservatórios fraturados, os fluidos injetados sofrem canalização através das camadas de alta permeabilidade, deixando de recuperar parte do óleo deslocável nos volumes não varridos da matriz rochosa, onde esses permanecem presos na matriz. A canalização da fratura é definida como um problema de conformidade (Flores *et al.*,2008; Sydansk e Romero-Zeron, 2011).

O controle de conformidade é uma chave do método de EOR e é definido como qualquer técnica que permite a circulação do óleo restante ou do gás e traga à unidade a condição de conformidade mais adequada. Para tanto, a produção de água deve ser minimizada, uma vez que se torna um grande problema em reservatórios de hidrocarbonetos em campos ditos maduros (ou seja, poços antigos, cuja produção de petróleo é baixa). Tendo em vista que o tratamento da água produzida aumenta significativamente os custos de produção, o controle de sua produção tem sido uma tarefa urgente para a indústria do petróleo (Bai *et al.*,2015). Na tentativa de mitigar a produção de água e aumentar a produção de hidrocarbonetos, o tratamento com géis poliméricos à base de poliacrilamida como agente desviador é amplamente praticado, 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 de água para zonas de menor permeabilidade. Estes géis poliméricos funcionam reduzindo a capacidade de fluxo de fluido dentro da fração tratada do reservatório, podendo ser injetados perto ou longe do poço (Tongwa *et al.*, 2013a; 2013b).

Géis poliméricos contendo argilas lamelares estão sendo estudados para aplicação em ambientes com maior salinidade. Nestes géis nanocompósitos, suas redes poliméricas tridimensionais são reforçadas por nanocargas esfoliadas. Segundos alguns estudos, estes hidrogéis apresentam maior resistência térmica, menor sinerese e sensibilidade à salinidade reduzida quando comparados aos hidrogéis convencionais (Aalaie e Rahmatpour, 2007; Aalaie e Youssefi, 2012; Aalaie *et al.*, 2008a; El-Karsani *et al.*, 2014).

Os géis poliméricos podem ser para aplicações *in situ,* isto é, estes géis são gerados e reticulados dentro dos reservatórios. Embora os sistemas de gel *in situ* sejam econômicos e consequentemente atraentes, eles têm algumas desvantagens inerentes, como a falta de controle de tempo e incerteza de gelificação devido à degradação do polímero por cisalhamento, mudança de composições do sistema gelificante e diluição pela formação de água (Bai *et al.,* 2015a).

Assim, uma nova tendência nos tratamentos com géis polímeros envolve a aplicação de géis pré-formados. Esses sistemas são formados em instalações de superfície antes da injeção, e são injetados no reservatório sob a forma de partículas. Suas principais diferenças são os seus tamanhos, tempo de inchamento e condições do reservatório que podem ser aplicados (Bai *et al* 2015b).

Diante do exposto, esta Dissertação de Mestrado teve por objetivo desenvolver e avaliar partículas pré-formadas à base de poliacrilamida, reticuladas com polietilenoimina, contendo ou não argilas (hidrogéis nanocompósitos), para atuarem como bloqueadores de permeabilidade. As propriedades de gelificação e estabilidade destes sistemas foram avaliadas em condições de temperatura de 90°C e referentes à alguns reservatório da Bacia de Campos.

2. OBJETIVO

Esta Dissertação teve por objetivo desenvolver e avaliar sistemas gelificantes de partículas pré-formadas (PPG) à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada um copolímero de poliacrilamida-poli(ácido acrílico) - reticulada com polietilenoimina, com e sem a adição de argila montmorilonita.

Para tanto, os sistemas desenvolvidos foram avaliados por meio do Código de força de Sydansk, das propriedades reológicas e do grau de inchamento das partículas pré-formadas.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral desse trabalho, foram previstos os seguintes objetivos específicos:

I. Caracterização dos polímeros:

Poliacrilamida parcialmente hidrolizada: realizada por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-¹³C), para caracterização de sua estrutura química, e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), para determinação das massas molares médias.

<u>Polietietilenoimina:</u> realizada por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), para caracterização de sua estrutura química, e reologia, para determinação da massa molar viscosimétrica média.

II. Caracterização da argila montimorilonita: por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim classificar e verificar a cristalinidade do argilomineral, bem como determinar quantitativamente os minerais que compõem a amostra.

- III. Realização das reações de reticulação da poliacrilamida parcialmente hidrolisada com a polietilenoimina, em presença ou não da argila montmorilonita, variando-se os teores dos componentes e as temperaturas de reação, para a obtenção de hidrogéis padrões.
- IV. Secagem e trituração dos hidrogéis para a obtenção das partículas e posterior obtenção dos géis de partículas pré-formadas (PPG).
- V. Avaliação dos hidrogéis a partir do código da força de géis (Sydansk 1987) e realização de ensaios reológicos para determinar o comportamento dos hidrogeís e dos géis de partículas pré-formadas (PPGs).
- VI. Avaliação da capacidade de inchamento das partículas pré-formadas, através das técnicas de reologia e microscopia óptica (MO) para a obtenção dos PPGs em condições de reservatório.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GÉIS POLIMÉRICOS PARA O CONTROLE DE CONFORMIDADE

Sistemas compostos de polímero e agente de reticulação solúveis em água podem ser utilizados para obstruir o interior dos poros de rochas reservatórios temporariamente por meio da formação de uma barreira impermeável (na forma de um hidrogel). O gel formado restringe o fluxo de fluido injetado n*a* região de alta permeabilidade, ou fraturada, fazendo com que o fluxo seja desviado para zonas de menor permeabilidade do reservatório (zonas ricas em petróleo não varrido) e assim varrendo o óleo a partir deles, levando a um aumento na sua produção (Hill *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2010).

Os tratamentos com gel, a princípio, foram desenvolvidos para sua formação *in situ* (ou seja, na região onde se deseja o bloqueio dos canais do reservatório), para controlar a produção de água, onde uma mistura de polímero e agente de reticulação é injetada na formação para formar gel nas condições do reservatório (temperatura, pH e salinidade) (Cordeiro, 2012; Bai *et al.*, 2015a). Porém, neste tipo de processo existem problemas, tais como: falta de controle no tempo de gelificação, principalmente em condições severas de temperatura do reservatório; incertezas devido ao efeito da adsorção e degradação por cisalhamento que ocorrem normalmente em sistemas de gel *in situ* convencionais, quando injetados no reservatório, e a mudança de composição do agente de reticulação por diluição pela água presente na formação rochosa (Bai *et al.*, 2015b).

Assim, uma nova tecnologia para o controle de conformidade se baseia em formar o gel em condições de superfície e injetar o gel na forma pré-formado no reservatório (referido como gel de partículas pré-formado) (Ali Goudarzi, 2015).

No entanto, apesar das vantagens dos géis pré-formados relativamente aos géis *in situ*, estes sistemas ainda não proporcionam uma solução abrangente para o problema do controle da conformidade e da heterogeneidade dos reservatórios. Algumas das limitações dos géis pré-formados incluem: (a) resistência mecânica inadequada, (b) resistência térmica inadequada para suportar condições muito extremas e (c) elasticidade inadequada do gel (Ma *et al.*, 2016).

Assim, há uma necessidade presente de proporcionar uma tecnologia que ultrapasse o desempenho da tecnologia atual de gel pré-formado (Tongwa e Baojun, 2015). Neste contexto, encontram-se a adição de argilas lamelares aos géis, (com ou sem utilização de um agente de reticulação). As argilas vêm sendo estudadas como nanomateriais a serem aplicados para melhorar as propriedades mecânicas dos géis. Dentre elas, citam-se as argilas como a hectorita (ou laponita), saponita, montmorilonita, além das argilas do grupo das micas (mica sintética), sendo a montmorilonita de sódio a mais empregada (Liu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2009).

De uma maneira geral, o sistema de gel mais predominante para ambos (*in situ* ou pré-formados) são preparados com polímeros sintéticos à base de poliacrilamida (PAM) (Al-Muntasheri, 2012). Polissacarídeos (biopolímeros), tais como: amido, goma xantana, goma guar, lignina e celulose também foram estudados para a formação destes géis. Porém, a matéria-prima, o desempenho e os custos de processamento deixavam estes polímeros em uma considerável desvantagem em relação aos géis relacionados à PAM (Bai *et al.*, 2015a).

A maioria dos microgéis é constituída por polímeros à base de poliacrilamida, sendo os mais estudados, além da própria poliacrilamida (PAM), alguns copolímeros, cujos comonômeros podem ser copolimerizados com a acrilamida, tais como: ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (AMPS) ou o respectivo sal 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (Na-AMPS) e acrilato t-butila (tBA), gerando os respectivos copolímeros: P(AM-AMPS), P(AM-Na-AMPS) e PAtBA. Além destes copolímeros, a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), ou seja, o copolímero de poli(acrilamida)-poli(ácido acrílico) também tem sido estudado (Al-Muntasheri *et al.*, 2009). O grau de hidrólise de HPAM é definido como a proporção da concentração molar dos grupos carboxilato para o número total de amida e grupos de carboxilato nas cadeias da HPAM (Kurenkov *et al.*, 2001). A Figura 1 mostra a estrutura destes materais.

Figura 1: Estruturas químicas dos polímeros: a) PAtBA; (b) PAM; (c) HPAM e (d) P(AM-AMPS).



Fonte: Al-Muntasheri et al., 2009.

Pouco foi encontrado sobre géis pré-formados reticulados por agentes inorgânicos na literatura atual, diferente para géis reticulados no mecanismo *in situ*. Segundo Jia e colaboradores (2012), reticulantes inorgânicos foram os primeiros a serem estudados (*in situ*), como por exemplo, o sal de cromo (III), e é frequentemente utilizado como o primeiro agente de ligação cruzada quando se faz necessário o uso de dois agentes. No entanto, o mecanismo de reticulação é obtido por uma ligação iônica, que é menos estável em relação a uma ligação covalente, obtida quando utilizado um reticulante orgânico. Se a temperatura na zona de produção aumenta, a eficiência dos géis obtidos com agentes de reticulação inorgânicos diminui consideravelmente, devido ao enfraquecimento dessas ligações iônicas (Al-Muntasheri *et al.*, 2009).

Liu e colaboradores (2010) afirmaram que se faz necessário um tempo de reação longo (mais de 20 horas) para a reticulação iônica, o que também pode explicar os poucos estudos encontrados nesta área. Nestes trabalhos (Chauveteau *et al.*, 2001; Moghadam *et al.*, 2012; Vargas-Vasquez *et al.*, 2008; Fletcher *et al.*, 1991.), os compostos utilizados como agentes reticulantes foram: óxido de zircônio, triacetato de cromo (III), acetato de Cr (III) e citrato de alumínio.

Em relação aos estudos conduzidos com agentes de reticulação orgânicos, os géis reticulados têm sido utilizados para controlar a produção de água em aplicações de poços com alta temperatura (>120°C) e salinidade (>30.000 ppm).

A polietilenoimina (PEI) tem sido utilizada como agente de reticulação orgânico, fornecendo géis termicamente estáveis. Por exemplo, os copolímeros PAtBA (Morgan *et al.*, 1998) e P(AM-AMPS) (Vasquez *et al.*, 2003; Vasquez *et al.*, 2005) podem ser reticulados com a PEI por meio da formação de ligação covalente, conforme mecanismo mostrado na Figura 2. (Hardy *et al.*, 1998; Zitha *et al.*, 2002; Vasquez *et al.*, 2003, 2005).

Figura 2: Mecanismo de formação de gel entre a PAM e a PEI.



Fonte: Al-Muntasheri et al., 2009.

Al-Muntasheri e colaboradores (2009) fizeram uma comparação entre os polímeros PAtBA e PAM (7% massa) reticulados com PEI (1%) em relação ao tempo de gelificação na temperatura de 120°C, como mostrado na Figura 3. O início da gelificação para as soluções de PAM/PEI e PAtBA/PEI foi de 13,5 e 28 minutos, respectivamente, mostrando que o PatBA, nesse caso, mostrou ser um polímero que prolonga mais o tempo de gelificação.





Fonte: Al-Muntasheri et al., 2009.

O copolímero PAtBA também foi estudado por ElKarsani e colaboradores, (2015), que relataram alguns problemas de compatibilidade com salmouras de alta salinidade, quando um aditivoé usado para retardar o tempo de gelificação. Para Pu e colaboradores (2016), o custo relativamente alto e a alta concentração requerida deste copolímero tornam o sistema de gel PAtBA/PEI pouco econômico, o que limita a sua aplicação. Sendo a poliacrilamida (PAM) uma boa opção para sua substituição, já que apresenta um menor custo e uma boa compatibilidade com meio salino.

Al-Muntasheri e colaboradores (2008) verificaram pela primeira vez a possibilidade de reticulação da poliacrilamida (PAM) com a PEI em altas temperaturas (até 140 °C) e pressões de até 30 bar (435 psi). Estes autores observaram que a viscosidade da solução de gelificação permaneceu constante durante o período de

indução. O tempo de gelificação diminuiu com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 4.



Figura 4: Influência da temperatura no tempo de gelificação.

ElKarsani e colaboradores (2014a) avaliaram a estabilidade térmica de um gel obtido com a PAM/PEI em água destilada, na temperatura de 150 °C. A PAM foi estudada nas concentrações de 3 a 9% m/m e a PEI nas concentrações de 0,3; 0,6 e 1% m/m. Verificaram que houve a desestabilização do gel entre 13 a 35 dias para a solução contendo 0,3% de PEI e 10 a 44 dias para a solução contendo 0,6% de PEI. Foi verificado que o aumento da concentração de PAM aumentou a resistência do gel e, consequentemente, aumentou a estabilidade térmica.

Para os sistemas formados com a PAM/PEI (9/1) e (7/1)% m/m, foi observado um gel de formação termicamente estável durante 2 meses. A resistência física do sistema PAM/PEI a (7/1) % em peso, diminuiu após 2 meses e foi observado um gel deformado com a água na superfície. Este fenômeno é chamado de sinerese e tinha sido observado nos sistemas obtidos com alta carga de PEI, portanto, espera-se menor estabilidade térmica nesses sistemas.

Além da PEI, outros reticulantes vêm sendo estudados ao longo dos anos, como compostos fenólicos (por exemplo, fenol, resorcinol e formaldeído).

Segundo Jia e colaboradores (2012), o fenol e os seus derivados, juntamente com o formaldeído, podem ser utilizados como composições para um sistema de

Fonte: Al-Muntasheri et al., 2008

reticulação de aldeído fenólico. Os sistemas de gel à base de fenol-formaldeído são frequentemente utilizados em reservatórios de alta temperatura. No entanto, como os reticulantes fenol e formaldeído são tóxicos ao meio ambiente, outros reticulantes foram testados, como o próprio resorcinol (Gommes e Roberts 2008) e hexametiltetraamina (HMTA) (Sengupta *et al.*,2012a; 2014).

3.2. GÉIS DE PARTÍCULAS PRÉ-FORMADAS

Os géis pré-formados (PPG) são preparados em instalações de superfície para então serem injetados no reservatório sob a forma de partículas secas (Elsharafi e Bai, 2016; Bai *et al.*, 2013). Além disso, um PPG tem apenas um componente durante a injeção, não requerendo assim muitas das instalações de injeção e instrumentos que são frequentemente necessários para dissolver e misturar o polímero e o agente de reticulação para géis *in situ* convencionais. Os processos simples de operação de injeção e as instalações de superfície podem reduzir os custos operacionais e de mão-de-obra, o que é especialmente importante caso a injeção prolongue por alguns meses (Bai *et al.*, 2013).

Os polímeros utilizados na formação de PPG, que têm sido aplicados em EOR no controle de conformidade, pertencem à família dos polímeros superabsorventes (SAP). Estes polímeros SAP, quando reticulados, formam redes de cadeias tridimensionais que podem absorver ou embebedar mais de 10 vezes a sua massa de água ou soluções aquosas. A capacidade de absorção depende, principalmente, da concentração de reticulações, onde polímeros ligeiramente reticulados podem absorver uma grande quantidade de solução aquosa, mas a resistência do gel é relativamente fraca (Bai *et al.*, 2015; Elsharafi e Bai, 2016).

As partículas pré-formadas (PPG) são constituídos por microgéis que possuem tamanhos de partículas compreendidos entre 10 e 1000 nm (Imqam e Bai, 2015). No entanto, quando misturados em água, incham fortemente, atingindo um tamanho de 100 µm ou mais (Chauveteau, 2000; Zaitoun, 2007). A seleção de um PPG considera principalmente a sua compatibilidade com a água produzida, a estabilidade térmica à temperatura do reservatório, a razão de inchamento (razão entre a massa do PPG antes e depois do inchaço), a força após o aumento da injeção de água e o tamanho

de partícula (Bai, 2001). As aplicações de campo de alguns géis resultaram em resultados muito positivos (Pritchett, 2003; Bai, 2008; Liu, 2006; Zaitoun, 2007; Cheung, 2007; Abbasy, 2008; Pyziak, 2007; Larkin e Creel, 2008). Suas principais diferenças são os tamanhos e os tempos de expansão.

Os PPG são altamente deformáveis e podem passar sob extrusão pelos canais dos poros. Devido ao seu tamanho, são mais adequados para reservatórios fraturados ou com alta permeabilidade (Bai *et al.*, 2015; Bai *et al.*, 2007b; Hang e Bai, 2011).

A Figura 5 mostra uma representação esquemática do mecanismo de desvio de água pelo inchamento dos géis dentro dos canais dos poros.

Figura 5: a) O fluido de EOR circula livremente na rocha reservatório; b) o microgel é aplicado, incha e causa o bloqueio do caminho preferencial percorrido pelo fluido; c) o fluido reinjetado é desviado para outros caminhos na formação rochosa.



Fonte: Bai et al., 2015b

Algumas propriedades desejáveis para os microgéis foram listadas por Chauveteau e colaboradores (2001), tais como: 1) ser injetável sem dificuldades a longas distâncias dos poços tratados; 2) ter propriedades que não sejam fortemente influenciadas pelas condições físico-químicas dos poços e 3) a camada de géis deve permanecer estável durante longos períodos de tempo, mesmo sob as condições físico-químicas severas dos reservatórios de petróleo.

Durante a última década, os esforços foram especialmente dedicados a melhorar as estabilidades de alta temperatura dos SAP (M. Abdulbaki *et al.*, 2014) para sobreviver à dura condição de formação em reservatórios de óleo de alta temperatura e alta salinidade. Durán-Valencia e outros relataram um PPG feito da AM e polivinilpirrolidona utilizando N, N-metilenobisacrilamida (NMBA), uma vez que o agente de reticulação apresentava boa estabilidade térmica (130 °C). Bai et al

estudaram extensivamente o gel de partículas pré-formadas (PPG) para controle de conformidade de água a uma temperatura de até 150 ° C Zhang e colaboradores (2015) relataram uma SAP similar usando a combinação de NMBA e PT (estrutura não divulgada) como agentes de reticulação, onde sua resistência à temperatura atingiu 160 °C.

No entanto, devido à instabilidade de hidrolisamento das ligações de amida reticulada a alta temperatura, os SAPs reticulados com NMBA perderão a sua capacidade de retenção de água a temperaturas mais elevadas. Esta desvantagem restringe as suas aplicações adicionais, como ser usado como agente de bloqueio de canal para poços de petróleo estimulados por vapor, porque a temperatura do vapor é normalmente superior a 250 ° C (X.H. Dong, e H. Liu, (2012)). Na busca de reticulantes alternativos para substituição de NMBA, o divinilbenzeno (DVB) foi relatado para a preparação de um SAP anti-hidrolisado, mas a temperatura relatada foi de apenas 70 °C (Xie, J et al., (2010). Recentemente, verificou-se que o cloreto de trialamônio era um agente de reticulação eficaz em água solúvel para a síntese de poli (ácido acrílico), o hidrogel relatado apresentou excelente estabilidade térmica atribuível à estrutura reticulada estável.

Nesse contexto Wu e colaboradores (2015) (resistentes a altas temperaturas e resistentes ao sal a partir de ácido parcialmente neutralizado (AA) e 2-acriloilamino-2metil-1-propanossulfónico (AMPS), quando TAAC foi usado como agente de reticulação, formando dois anéis de cinco membros através de uma reação de ciclização durante o processo de polimerização. Segundo os autores, isso fez com que o gel suportasse temperatura de 150°C.

O grau de inchamento é um parâmetro de extrema importância a ser estudado, pois é um dos parâmetros que definem a eficiência de bloqueio (Zhang *et al.*, 2015).

Moghadam e colaboradores (2012) estudaram o efeito do grau de inchamento em função da concentração de sais de Cacl₂ e do pH dos géis de partículas préformados dos hidrogéis de PAMPS /acetato de Cr (III). Foi observado que o grau de inchamento não é afetado pelo pH na faixa de 5-8, mas diminui em relação ao aumento da concentração de sais de Cacl₂, como mostra a Figura 6.



Figura 6: Relação entre o grau de inchamento e concentração de sais de Cacl₂ e pH.

Fonte: Adaptado de Moghadam et al., 2012

Lei e colaboradores (2011) microesferas de PPG, com tamanho e formato definido (5-30 µM). A PPG de PAM (6 a 8% em peso) foi reticulada com N, N-metileno bisacrilamida (0,05 a 0,15% em peso) em soluções com 20.000 ppm de NaCl, a 80 °C. Os resultados indicaram que estas microsferas são mais estáveis e não formam aglomerados quando possuem tamanhos semelhantes. Além disso, podem expandir até cinco vezes o seu tamanho original em água deionizada e mostrar boa elasticidade, analisada na Figura 7.

O grau de das microesferas foi estudado em temperatura ambiente, diminuindo à medida que a concentração de sal aumentou. Por exemplo, as microesferas cresceram 2,5 vezes em salmoura com 5.000 ppm de sal após 250 horas, mas expandiram-se apenas 1,3 vezes em salmoura com 20 000 ppm de sal durante o mesmo período de tempo. Como mostrado na Figura 8.



Figura 7: Microscopia ótica em 400x das microesferas de tamanhos similares

Fonte: Lei et al., 2011

Figura 8: Efeito da concentração de cloreto de sódio na expansão das microesferas à temperatura ambiente. O grau de expansão é definido como o peso das microesferas após a absorção de água dividida pelo seu peso inicial.



Fonte: Lei et al., 2011

Resultados de laboratório feitos em *plugs* de rocha demonstraram que a injeção de um grande volume de fluido aquoso contendo baixa concentração de PPG é a chave para a aplicação bem-sucedida para tratamentos com PPG (Bai *et al.,* 2007). Quando pequenos volumes (menos de 500 m³) de soluções de alta concentração de

PPG foram injetados em alguns poços, foi observado que a maioria deles falhou. Esta falha está relacionada à elevada pressão de injeção quando estas soluções concentradas foram utilizadas, além de que as soluções de baixa concentração se propagam mais facilmente através de meios porosos, permitindo que as partículas se movam mais facilmente para as profundidades do reservatório, enquanto que a solução de alta concentração costuma restringir as partículas ao redor da região do poço de injeção (Bai *et al.*, 2013).

3.3- MECANISMO DE TRANSLOCAÇÃO E PERMEAÇÃO DAS PPGS

Compreender o mecanismo de translocação de PPG através dos poros das rochas reservatórios é crucial para o tratamento com este gel durante a operação de EOR (Li, 2005). Seright e colaboradores (2011) demonstraram que o gel não pode fluir através de meios porosos após a gelificação e realçaram que o gel pré-formado pode reduzir o fluxo de água através da fratura, sem induzir danos à formação.

Um grande ponto de incerteza é se o microgel invade principalmente as camadas de alta permeabilidade da formação rochosa, como pretendido, sem afetar as camadas de baixa permeabilidade. Os defensores acreditam que os microgéis invadem principalmente as zonas de alta permeabilidade. Na teoria, a solução de microgéis é de baixa viscosidade e efeitos estéricos iriam minimizar a penetração em outras zonas menos permeáveis (Cozic *et al.*, 2009; Seright *et al.*, 2011; Abdulbaki *et al.*, 2014). Outra possível razão para a mínima penetração em camadas de baixa permeabilidade seria o tamanho do microgel (Zaitoun *et al.*, 2007; Abdulbaki *et al.*, 2014).

Bai e colaboradores (2007b) realizaram uma extensa pesquisa experimental para investigar a propagação da PPG através de meios porosos. Neste estudo, foi observado que algumas partículas passaram por gargantas de poros menores do que seus próprios tamanhos e outras foram retidas ou bloqueadas na entrada da garganta do poro. Além disso, algumas partículas também foram quebradas em partículas menores, passando através da garganta do poro. A Figura 9 mostra o mecanismo de interação do gel com o poro da rocha, onde é observado o processo de bloqueio do poro.

No início, a partícula se move para a entrada de uma garganta e tenta passar através desta (Figura 9a). Na Figura 9b, observa-se que a partícula foi quebrada em duas partes: a menor parte passou através da garganta, e então entrou no espaço dos poros, e a parte maior ainda bloqueia a garganta, como mostrado na Figura 9c. Em seguida, a maior parte restante ainda possui a capacidade de se deformar, e sua forma tornou-se, arqueada bloqueando duas entradas, como mostrado na Figura9d. As duas extremidades da partícula foram distorcidas, entrando nas duas gargantas, como mostrado na Figura9e. Finalmente, a partícula maior se dividiu em duas novamente.

Figura 9: Capacidade de deformação da PPG para entrar nos nanoporos.



Fonte: Bai, 2007b.

Segundo Abdulbaki e colaboradores (2014), nenhum modelo matemático foi proposto para a propagação de gel e muito poucos estudos de simulação têm resultados laboratoriais.

Bai e colaboradores (2013) estudaram em tempo real diretamente a resposta da PPG em relação à pressão de injeção em poços de petróleo na China, onde esta medida é um indicativo do efeito de obstrução do PPG na região de conformidade.
Injetou-se um volume grande de fluido variando de 11458 a 17625 m³ por poço, com um total de 56269 m³ (295 680 lb de PPG seco) de suspensão de PPG com concentrações de 1900-2500 mg/L e tamanhos de partícula de 0,06 a 3,0 mm em cada poço. Como mostrado na Figura 10, houve um aumento da pressão de injeção, confirmando o bloqueio da região. Os tratamentos resultaram em aumento da produção de óleo e diminuição do corte de água. Os quatro poços tratados tiveram um aumento de óleo de cerca de 5,8 toneladas/dia e uma redução média de corte de água de 3%.



Figura 10: Variação da pressão de injeção antes e depois da adição de géis

Fonte: Bai et al., 2013.

Goudarzi e colaboradores (2015) projetaram um modelo de filtração transparente para observar a compressão de partículas de gel em canais, utilizando fluidos em várias pressões diferenciais, e estudaram o efeito da concentração de salmoura sobre a eficiência de bloqueio de PPG. O teste foi realizado em fraturas com largura de1mm e pressão de 1atm. Os resultados demonstram que a pressão de injeção de PPG aumentou com a taxa de fluxo e a salinidade do fluido.

Elsharafi e colaboradores (2016) estudaram a penetração do gel em um *plug* de rocha e avaliaram a capacidade deste gel penetrar através de diferentes faixas de permeabilidade (10-15; 110-115; 300-310 mD). Esta observação foi feita após a

realização de cortes transversais a estes *plugs* das rochas e testes de filtração. Os autores observaram que a penetração do gel foi de apenas alguns milímetros, mesmo utilizando PPG de tamanho de partícula pequeno (2,54-3,04nm). A permeabilidade do gel no *plug* foi medida variando-se a concentração de sal, onde se observou que o aumento da salinidade (NaCl) levou a um aumento da permeabilidade como mostrado na Figura 11.



Figura 11: Influência da salinidade na redução da permeabilidade no núcleo.

Redução de Permeabilidade (%)

Fonte: adaptado de Elsharafi et al., 2016.

Além disso, os autores também estudaram a influência da concentração de Na China razão de inchamento das PPGs, como mostrado na Figura 12, onde foi observado que o aumento da salinidade levou a uma diminuição da relação de inchamento.

Isso ocorre devido a diferença de pressão osmótica, entre o meio e o hidrogel, onde para balancear essa diferença o gel inchado perde moléculas de água para o meio salino.



Figura 12: Influência da salinidade na relação de inchamento.

Fonte: adaptado de Elsharafi et al., 2016.

3.4. SISTEMAS GELIFICANTES COM NANOPARTÍCULAS DE ARGILA

Para melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica dos géis poliméricos, novos sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e argilas lamelares, com ou sem a adição de um agente de reticulação, vêm sendo estudados. Argilas como as do grupo das esmectitas, a sintética hectorita (laponita), saponita, montmorilonita, além das argilas do grupo das micas (mica sintética). A argila mais comumente utilizada é montmorilonita de sódio (Liu *et al.*, 2010; Xiang *et al.*, 2006) e, segundo Zang e colaboradores (2009) a laponita é muito cara para uso em escala industrial. A Tabela 1 mostra a diferença na composição química das esmectitas citadas.

As esmectitas consistem em filossilicatos com camadas constituídas por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, contendo duas folhas tetraédricas de sílica envolvendo uma folha octaédrica à base de alumina, unidas entre si por íons oxigênio comuns às duas folhas, para formar uma camada. As camadas são unidas por forças de van der Waals, podendo ser facilmente cisalhadas e separadas por moléculas de água (Clay *et al.*, 2012). As argilas esmectíticas são geralmente denominadas por "bentonitas". Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e

subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (Barbosa *et al.*, 2012).

	Fórmula química
Montimorrilonita	[Al ₅ Mg] Si ₁₂ O ₃₀ (HO) ₆ Na
Hectorita	[Mg ₈ Li] Si ₁₂ O ₃₀ (HO) ₆ Na
Saponita	[Si ₁₁ Al ₉] Mg ₉ O ₃₀ (HO) ₆ Na

Tabela 1: Composição química das esmectitas

Fonte: adaptado de Clay, 2003.

Essas argilas possuem como característica principal a formação de cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al³⁺ por Si⁴⁺ na folha de tetraedros e Mg²⁺ ou Fe²⁺ por Al³⁺ na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essas cargas negativas caracterizam as duas principais funcionalidades da argila que é o empilhamento das camadas de silicato e a capacidade de modificação superficial. Por sua vez, o empilhamento das camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals e entre essas camadas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem os cátions trocáveis como Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, fixos eletrostaticamente. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca iônica.

As montimorilonitas contendo o sódio como cátion interlamelar são as mais utilizadas na indústria, mas pode vir a ser encontrada com outros tipos de cátions inorgânicos predominantes. A Figura 13 adaptada, mostra a estrutura cristalina da montmorilonita constituinte principal das argilas esmectitícas (Ray, S., 2003).

As bentonitas apresentam um amplo uso industrial, sendo utilizadas, como viscosificantes em fluidos de perfuração, como adsorvente de moléculas orgânicas e de metais pesados em água contaminada e como material de reforço para filmes

biopoliméricos visando o melhoramento de propriedades de barreira a vapor d'água, térmica, mecânica e etc. (Ferreira *et al.,* 2013).





Fonte: Adaptado de Ferreira et al., 2013

3.4.1. Compósitos de argilominerais

Os compósitos podem ser definidos como materiais que contêm duas ou mais substâncias combinadas, que produzem um material com propriedades funcionais e estruturais diferentes daquelas de seus constituintes individuais. Para um material ser considerado um nanocompósitos, este deve apresentar pelo menos uma das dimensões na ordem de 0,1 a 100 nm, nos quais são apresentadas melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas. (LOREVICE, Marcos et al., 2014)

Argilas para serem utilizadas como carga em materiais primeiramente devem ter suas folhas esfoliadas para que o contato com a matriz, no caso polimérica, possa ser mais efetiva. Quando estes argilominerais são colocados em águas ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta ((d001) no espectro do DRX). Nessas condições, os íons interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros íons por uma reação química estequiométrica (Liu et al., 2014). Além disso, segundo Motawie *et al.,* 2014

os cátions de moléculas de sais, são capazes melhorar a molhabilidade das argilas o que facilita sua esfoliação, isso porque diminuem a tensão superficial das bentonitas (Motawie *et al.*, 2014).

Os hidrogéis reticulados por argila têm densidades de reticulação inferiores às dos hidrogéis, que são reticulados por um agente de reticulação orgânico, resultando assim em maiores proporções de inchamento (Li *et al.*, 2009).

Existem três modelos possíveis para explicar a morfologia de como o polímeropode interagir com as argilas. No modelo convencional, o mineral age como um enchimento convencional. No modelo de morfologia esfoliada (Figura 14), as lamelas de argila estão dispersas na matriz polimérica; já no modelo de morfologia intercalada, as cadeias poliméricas dos hidrogéis podem estar alternados com as camadas de argilas. Isso é o que faz com que o material apresente melhores propriedades, pois estas microestruturas favorecem a interação entre os segmentos poliméricos e as camadas de argila (Tongwa *et al.*, 2013).





Fonte: Chiu et al., 2014

O grau de intercalação/esfoliação do nanocompósito influencia diretamente na melhoria das propriedades. Sendo assim, as partículas nanoestruturadas dispersa de

maneira uniforme é capaz de melhorar as propriedades dos materiais (Chen et al., 2015).

O mecanismo de formação dos hidrogéis nanocompósitos pode ocorrer pela adsorção dos polímeros na superfície da argila por meio de ligações hidrogênio entre os átomos de oxigênio da nanopartícula e os prótons dos grupamentos amida (-CONH₂) do polímeroou pela formação de complexos entre os íons metálicos presentes na superfície da argila e os oxigênios dos grupamentos carboxilatos (-COO⁻) do polímero (Okay, Oppermann, 2007; Tongwa *et al.*, 2013).

Li e colaboradores (2009) avaliaram a influência dos teores de Laponita (25 - 43%) no inchamento de hidrogéis nanocompósitosà base de PAM, em valores de pH (2-11 soluções tampão), temperatura (25-60°C) e forças iônicas (solução salina,10⁷- 0.1 M). Os resultados mostraram que a capacidade de inchamento dos hidrogéis pode ser melhorada com o aumentoda temperatura do meio. Resultados da análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) demonstraram que o gel após inchamento total (estabilização), no decorrer de6 dias, não tem sua estrutura alterada, quando expostos à temperatura (60°C).

Diferentes resultados de inchamento foram obtidos com a variação da força iônica do meio, indicando que esta pode enfraquecer consideravelmente a capacidade de inchamento dos hidrogéis nanocompósitos (NC), podendo ser explicado pela redução da repulsão eletrostática dos grupamentos carboxilatos (-COO⁻) da poliacrilamida na presença de eletrólitos (Na⁺). O aumento do teor de argila levou a um aumento do grau de absorção de água, como mostrado na Figura 15. Isto porque, à medida que o teor de argila aumentou (onde NC15 tem: 33,3%; NC20: 40%; NC25: 45,5% de argila) a quantidade de cargas negativas nos hidrogéis aumentou e assim, a interação entre as moléculas de água e os grupos aniônicos dos hidrogéis foiaumentada. No entanto, esse teor deve ser controlado, pois ao mesmo tempo, à medida que o teor de argila no hidrogel aumentou o grau de reticulação também aumentou, o que pode levar à inibiçãoda capacidade de adsorção de água.



Figura 15: Influência do teor de argila na absorção de água em diferentes pH.

Fonte: Li et al., 2009.

Tongwa e colaboradores (2014) estudaram o comportamento reológico na incorporação de nanomateriais em géis pré-formados usando o monômero acrilamida AM (98,5%), reticulado com polietileno glicol substituído com cadeias de acrilato e utilizando a laponita (XLG) (0-3% em peso) como nanomaterial. Adicionalmente, foram feitas medições tanto para géis secos como para géis inchados em solução de NaCl a 1% (os hidrogéis foram inchados até que não pudessem aumentar mais). A razão para esta medição foi verificar o decréscimo da resistência do gel após seu inchaço. Os resultados indicaram que após o inchaço, a resistência do gel diminuiu 1,8% para os géis contendo 0.2% de XLG nanomaterial, diminuiu 11,1% para géis contendo 0,6% XLG, e por sua vez diminui 5,6% para géis contendo 3% de XLG. Para géis sem nanomaterial, a força do gel diminuiu 11,8% após o inchaço. A medida que os géis absorvem a água, a sua densidade de reticulação diminuie assim conseguem inchar. Hidrogéis sem nanomaterial tiveram maior capacidade de inchamento, uma vez que não possuem o reforço das redes de reticulações fornecidas pela adição da nanoargila. Na incorporação da argila, observou-se um aumento na resistência do gel em até 394%, quando comparado com o gel sem a carga, onde o módulo elástico com 3% de argila foi de 4000PA, de acordo com a Figura 16.



Figura 16: Variação da resistência mecânica do hidrogel em função do teor de argila. As medições foram feitas para géis secos e inchados.

Fonte: Tongwa et al., 2014.

As propriedades mecânicas dos hidrogéis nanocompósitos se tornaram melhores com o aumento do teor de laponita. Contudo, são difíceis de preparar dispersões aquosas com elevado teor de laponita, mesmo utilizando misturadores especiais, devido à elevada viscosidade da dispersão aquosa de argila. Assim, o maior teor de laponitaem hidrogéis nanocompósitos relatados foi cerca de 6,8% m/m com relação ao teor de água ea resistência à tração do hidrogel de nanocompósito foi de cerca de 270-300 kPa. Assim, aumentar o teor de laponita nos géis tornar-se a chave para aumentar a resistência à fratura ainda mais (Haraguchi *et al.*, 2005).

Liu e colaboradores (2006) preparam hidrogéis NC à base de poli(Nisopropilacrilamida), reticuladoscom argila sintética laponita (XLG) e laponita modificada pelo pirofosfato tetrassódico (XLS). Observaram que usando a hectorita sintética modificada por pirofosfato tetrassódico (XLS) como reticulador, o problema da difícil preparação de soluções pré-polímero com alto teor de argila é liquidado completamente por formar uma dispersão uniforme em água de baixa viscosidade com alta concentração de hectorita, devido à repulsão de cargas, mantendo as propriedades mecânicas (módulo, resistência a tração e alongamento). A resistência e o módulo dos géis foram muito elevados, por exemplo, a resistência e o módulo dos géis com teor de argila maior que 10% foram maiores do que 1 MPa e 74 kPa, respectivamente, como mostrado na Figura 17a e 17b.O alongamento na ruptura (Figura 17a) também foi investigado, e demostrou ser quase independentes em relação ao teor de argila, variando de 1300 a 1430%.

Figura 17: Alterações das propriedades mecânicas, tais como (a) resistência à tração e alongamento à ruptura e (b) módulo elástico, alterando os teores de Clay-S.



Tongwa e colaboradores (2013) obtiveram uma alta resistência ao controle de conformação do gel misturando HPAM (0,8% massa)e XLG (1 % a 10 % massa) sem nenhum tipo de reticulante. Os foram preparados em solução de 1% de NaCl. Os hidrogéis mostraram possuir alta resistência mecânica, talcomo, módulo e elevada resistência ao alongamento na ruptura. A temperatura de transição vítrea (Tg) para o polímero reticulado com 1% de argila aumentou cerca de 9°C. Com a adição de 10% de argila observou-se um aumento do módulo elástico (30kPa), onde com 2% de argila o módulo foi abaixo de 5kPa.

A fim de evitar a estrutura *house of card* (baixa dispersão da argila que leva a aglomerações) foram feitas várias considerações para modificar quimicamente as cargas superficiais da argila, tornando a superfície e as bordas carregadas negativamente, favorecendo assim a repulsão argila-argila, obtendo uma melhor dispersão de argila em solução. No entanto, perceberam que esta modificação era inviável, pois uma argila de superfície / borda carregada negativamente irá repelir o polímero carregado negativamente e assim a formação de gel seria impossível (Figura 18). Após uma análise mais aprofundada, os autores resolveram finalmente utilizar um misturador de alto cisalhamento, que proporcionou energia suficiente para separar completamente as lamelas de argila, formando nanoestruturas esfoliadas que formam

uma dispersão temporária até o polímero ser introduzido e a reticulação ocorre formando uma rede de gel tridimensional. O mecanismo que ilustra a interação entre o polímero e argila de forma esfoliada é mostrado na Figura 18.

Figura 18: Repulsões aniônicas do polímero/argila resultam em não gelificação



Fonte: Tongwa et al., 2013.

Aalaie e colaboradores (2012) investigaram o processo de gelificação e os efeitos da argila no sistema P(AM-AMPS)/montmorilonita de sódio (Na-MMT) utilizando o triacetato de cromo como agente de reticulação iônico. Os autores indicaram que ograu de inchamento dos hidrogéis nanocompósitos diminui em solução salina à medida que o teor de argilaaumentou na formulação do sistema gelificante. Contudo, estes hidrogéis nanocompósitos apresentaram maior resistência àsinerese e menor sensibilidade àsalinidade do meio, quando comparados aos hidrogéis convencionais (sem nanopartículas). Conforme ilustrado nas Figuras 19a e 19b, para uma determinada concentração de solução salina, os géis em solução de NaCI apresentaram maior sorção de água em relação àsolução em CaCl₂. Este resultado é devido à capacidade de complexação dos locais aniónicos das cadeias de polímero com cátions divalentes (Ca⁺²), diminuindo os locais passíveis a reticulação.

Tongwa e colaboradores (2015) estudaram a incorporação de nanomateriais em géis pré-formados de acrilamida AM (98,5%), reticulados com PEG-200 e com nanomaterial de montmorilonita de cálcio (0,2%). Através da análise da microscopia de varredura (ESEM) observaram que a estrutura de rede do hidrogel é mais espessa,

mais densa e ondulada, enquanto que em hidrogéis sem nanomaterial a estrutura da rede é mais fina, menos densa e lisa, como mostrado na Figura 20.

Figura 19: A razão de inchamento de equilíbrio dos hidrogéis (sendo Vi o volume do gel inchado sobre Vs o volume de gel seco) em relação a quantidade de montimorilonita e teor de sais: a) em solução de CaCl2 b) Solução de NaCl.



Fonte: Aalaie et al., 2012.

Figura 20: a) ESEM do hidrogel sem nanomaterial. b) ESEM do hidrogel com nanomaterial. a) ESEM do hidrogel sem nanomaterial



b) ESEM do hidroael com nanomaterial

Fonte: Adaptado de Tongwa et al., 2015

Através da técnica de XRD é possivel determinar o mecanismo de formação do nanocomposito, onde posse avaliar o pico correspondente ao plano d001 da argila. A penetração do polímero entre as camadas da argila e o conseqüente aumento no espaçamento interlamelar provoca um deslocamento do pico característico do plano d001 para ângulos menores. Se a penetração do polímero aumenta a distância entre as camadas além de um valor limite, fica impossibilitada a visualização do pico característico do plano d001. A inexistência deste pico normalmente indica a formação de uma estrutura esfoliada. Assim como alguns nanocompósitos intercalados podem apresentar diminuição no espaçamento interlamelar, a inexistência do pico característico pode não representar a obtenção de um nanocompósito esfoliado, como mostra a Figura 21 (OKAMOTO, M *et al.*, 2017).

Figura 21: Deslocamento e desaparecimento do pico característico do plano basal para um nanocompósito intercalado e esfoliado, comparados à argila organofílica.



Mohammadi e colaboradores (2015) investigaram a capacidade de inchamento e o fator de sensibilidade à salinidade dos hidrogéis utilizando o copolímero Na-AMPS com massa molar de 8.10⁶ kg/kmol e grau de sulfonação de 13%, reticulados com triacetato de cromo, preparados em água destilada e água salina da formação na temperatura de 90°C. Através da análise de difração de Raios-X (XRD), a natureza da dispersão de argila na rede de hidrogel NC foi elucidada como mostra a Figura 21. É possível observar o deslocamento do pico em 8,15°, correspondente ao espaçamento d da Na-MMT, para ângulos mais baixos, indicando a formação de uma morfologia intercalada.



Figura 22: XRD dos padrões de Na-MMT e hidrogel NC.

Fonte: Mohammadi et al., 2015.

O estudo de hidrogéis nanocompósitos para controle de conformação de reservatórios de petróleo é bem recente, no entanto esta nova classe de hidrogéis se mostrou mais efetiva em relação ás partículas pré-formadas de hidrogéis comuns. Isso porque a adição de nanopartículas de argila aumenta a capacidade de inchamento do gel, a resistência mecânica, a estabilidade térmica e a elasticidade do hidrogel.

3.5. REOLOGIA DE HIDROGÉIS

A reologia pode ser definida como uma ciência que estuda a deformação e o escoamento de matéria. (Fernández *et al.* (2014). O termo é utilizado também para indicar as propriedades reológicas de um fluido, caracterizando seu comportamento sob condições que incluem os efeitos de temperatura, pressão e taxa de deformação. Segundo Steffe (1996), os fluidos são classificados de acordo com o seu

comportamento reológico quanto à relação entre taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para condições de temperatura e pressão estabelecidas. Reologicamente, os fluidos são divididos em duas categorias: Fluidos Newtonianos e Fluidos não Newtonianos, como mostra a Figura 23.



Figura 23: Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico

Fonte: Brodkey, 1967

3.5.1. Reologia sob cisalhamento contínuo

Através de medidas de viscosidade ou parâmetros viscosos utilizando cisalhamento contínuo pode-se classificar fluidos viscosos em função do seu comportamento de fluxo ou reológico. Este comportamento envolve a relação entre a tensão cisalhante variando em relação a taxa de cisalhamento. Pode ser caracterizado também pela curva de viscosidade que é a relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002). Assim, estes podem ser divididos em newtonianos e não newtonianos.

Fenômenos Newtonianos

Os fluidos Newtonianos apresentam como principal característica a proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento em regime laminar. (ANGULO, 2012).

A viscosidade dos fluidos Newtonianos é independente do aumento da taxa ou tensão cisalhante, sendo denominada como viscosidade absoluta, apresentando viscosidade constante. Porem pode variar com os parâmetros de pressão e temperatura (MACHADO, 2002). Na Figura 24 é possível observar o comportamento do fluido Newtoniano.





Fonte: MACHADO, 2002

Fuidos não-newtonianos

Os fluidos não-Newtonianos são todos que não possuem o comportamento ideal, em qu43e a relação entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante, em escoamento laminar. A viscosidade varia conforme a variação da taxa de cisalhamento. São divididos em: dependentes da variação da taxa de cisalhamento e dependentes no tempo de ação ao cisalhamento (Pedro, 2000).

Dependentes da variação da taxa de cisalhamento

A) Pseudoplástico

Nesses fluidos é possível observar que conforme a taxa de cisalhamento aumenta sua viscosidade aparente diminui drasticamente. Com o aumento da taxa de cisalhamento as moléculas se alinham em direção ao fluxo. O cisalhamento pode induzir a quebra entre as moléculas o que auxilia o material a escoar com mais facilidade a uma determinada tensão de cisalhamento (MOTHÉ *et al.,* 2006b).

Para a maior parte dos fluidos pseudoplástico, o efeito do cisalhamento é reversível. Pois quando a taxa de cisalhamento é cessada as partículas retornam ao seu estado normal.

B) Dilatante

A viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Um fluido dilatante é imaginado como contendo somente liquido suficiente para encher os espaços vazios entre as partículas em repouso ou submetidas a velocidades de cisalhamento muito baixas (Bennett e Meyers, 1982).

C) Fluidos de Bingham ou plástico ideal

São fluidos caracterizados pela existência de um valor de tensão residual de cisalhamento que pode ser exercida para que o material apresente um fluxo viscoso (Bennett e Meyers, 1982).

D) Herschel-Bulkley

É conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, possui tensão mínima para escoamento e posterior relação não linear entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento. Esta relação depende do expoente adimensional n que é característico para cada fluido (Skelland, 1967).

De acordo com a Figura 25 é possível observar as curvas com o comportamento dos fluidos Newtonianos e Não Newtonianos.



Figura 25: Curva de tensão cisalhante pela taxa de cisalhamento que mostra o comportamento dos fluidos

```
Fonte: Skelland, 1967
```

✓ Dependentes do tempo

Fluidos que possuem viscosidades variando ao passar do tempo em uma taxa de deformação constante são chamados de tixotrópicos e reopéticos. Nos fluidos tixotrópiocos a viscosidade decresce com a taxa de deformação e nos fluidos reopéticos a velocidade aumenta com a taxa de deformação. Na Figura 26 é possível observar o comportamento desses fluidos (Machado, 2002).

Figura 26: Curvas de escoamento de fluidos tixotrópicos e reopético



3.5.2. Reologia sob cisalhamento oscilatório

A partir das propriedades reológicas podem ser obtidas informações sobre a estrutura de um material bem como o seu comportamento durante um determinado processo.

De acordo com a informação desejada, as medidas reológicas podem ser feitas em regime permanente de cisalhamento, em regime oscilatório ou dinâmico. No regime permanente, o rotor gira num único sentido com velocidade constante, de tal modo que o fluxo seja laminar, no qual a camada de material que está em contato com o rotor possui a mesma velocidade deste elemento, e a camada em contato com o copo possui velocidade zero. No regime oscilatório, o rotor gira alternadamente nos dois sentidos e, na maioria das vezes, não é desejável que haja fluxo, mas apenas a deformação do material. Os ensaios oscilatórios são utilizados na determinação das propriedades viscoelásticas do material.

O equipamento mede a variação da deformação em função do tempo (γ (t)), que também pode ser descrita como uma função senoidal, com um fator de defasagem δ em relação à τ (t)

Com isto, podem ser calculadas diversas propriedades reológicas, tais como módulo complexo em cisalhamento G^{*}, módulo de armazenamento em cisalhamento G^{*}, módulo de perda em cisalhamento G[°] e a tangente de perda ou coeficiente de amortecimento tan δ .

O teste de varredura de tensão pode ser usado para a determinação da faixa de viscoelasticidade linear. O tamanho da faixa de viscoelasticidade linear também é um indicativo da estabilidade da suspensão. Uma faixa ampla significa que o material tolera uma deformação mais elevada antes de sua estrutura se "romper". (MACHADO, 2002).

Já a varredura de frequência fornece informações estruturais de fluidos, caracterizando-os quanto a sua natureza viscoelástica. Várias propriedades reológicas podem ser obtidas neste teste, contudo um resultado especialmente útil para a avaliação de materiais é a comparação entre as curvas do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') versus frequência angular (ω) (Figura 27) (NORONHA *et al.*, 2015).





Fonte: Noronha et al., 2015

No ponto de cruzamento entre as curvas, ocorre uma inversão no comportamento do fluido. Caso os valores de G" sejam maiores que os de G', isto significa que a natureza viscosa do fluido está prevalecendo sobre a natureza elástica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- MATERIAIS

Os principais produtos usados na elaboração desta Dissertação estão relacionados a seguir:

- 2,2,3,3-D₄ (D 98%) 3-(trimetil-silil) propionato de sódio (TPS), DLM 48-1, da marca Cambridge Isotopic Laboratories Inc. (CIL), usado como recebido;
- Água destilada e deionizada;
- Água deuterada, DLM 4-100, da marca Cambridge Isotopic Laboratories Inc. (CIL), contendo 99,9% de óxido de deutério (D), usada como recebida;
- Água salina de injeção, cuja composição foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, e está descrita na Tabela 2. Todos os sais foram provenientes da Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, Brasil;
- Argila Bentonita Argel-40, cujas propriedades físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 3, usada como recebida;
- Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), fornecida pela SNF do Brasil Ltda, sob nome comercial de FLOPAAM[™] 3130S. Segundo classificação da Empresa, é um polímero de massa molar média ultra baixa e com média a alta anionicidade;
- Polietilenoimina (PEI) da marca Alfa Aesar, massa molar de 50.000 100.000, 30% m/m solução aquosa, diluída a 30% v/v em laboratório.

Sais	Massa molecular (g/mol)	Concentração (g/L)
CaCl ₂ .2 H2O	147,01	27,87
MgCl ₂ .6 H2O	203,3	0,717
KCI	74,55	0,324
NaCl	58,44	0,924

Tabela 2: Composição da água de injeção

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabala 2. Drop	riadadaa E	Tíning Ouíming	do orailo	Pontonito	Argol 40
Tapela 5. Prop	neuaues r	-isico-Quimicas	ua arylia	Denionila	Algel-40

Propriedades Físico-Químicas (Valores médios)				
Aspecto	Creme			
Umidade	9,0 a 13,0 %			
Inchamento (2,0 g/100 ml)	35 ml			
pH (2,0 g/100 ml)	7,5			
Capacidade de troca catiônica	110 meq/100g			
Análise Química (Valores Médios)				
SiO ₂	62%			
Al ₂ O ₃	19%			
Fe ₂ O ₃	2%			
MgO	3%			
CaO	2%			
Na ₂ O	2,5%			
TiO ₂	<1%			
K ₂ O	<1%			

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.2- EQUIPAMENTOS

Além dos instrumentos normalmente utilizados em laboratório de pesquisa, foram empregados nesta Dissertação os seguintes equipamentos:

- Balança digital Explorer Ohaus, precisão: 0,0001 g;
- Difratômetro de Raio X (XRD), XRD-6000 Shimadzu ^(a);
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, RMN, VARIAN, modelo Mercury 300;
- Estufa de aquecimento Biomatic;
- Homogeneizador Polytron PT 3100;
- Liofilizador K105 Marca Liotop;
- Medidor de pH digital Oakton Ion6 Acorn Series;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI Quanta 400, equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) Bruker Xflash 4030 com detector SDD (Silicon Drift Detector) ^(a);
- Microscópio Óptico Zeiss Axio Vert. A1;
- Moinho analítico IKA modelo A-11;
- Pipeta volumétrica Labmat (100 -1000µl);
- Placa de agitação e aquecimento da marca IKA;
- Reômetro da marca HAAKE, MARS 60 equipado com os acessórios Rotor/Copo (CC25 Din/Ti) e Cone/Placa (CC60 Din/Ti);

^(a) Localizados nos laboratórios do CETEM-UFRJ

Os demais equipamentos estão localizados nos Laboratórios do IMA/UFRJ.

4.3- METODOLOGIA

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento desta Dissertação, a qual está dividida em oito tópicos: (I) caracterização dos componentes; (II) preparo e caracterização dos sistemas gelificantes de géis padrões; (III) avaliação dos sistemas gelificantes pelo código de Força de géis (Sydansk, 1988); (IV) avaliação dos sistemas gelificantes por ensaios reológicos; (V) obtenção das partículas préformadas; (VI) avaliação dos sistemas de injeção à base de PPG pelo código de Força de géis (Sydansk, 1988); (VII) avaliação dos sistemas de injeção à base de PPG por ensaios reológicos; (VIII) avaliação da capacidade de inchamento.

4.3.1. Preparo e caracterização dos sistemas gelificantes

4.3.1.1. Seleção e caracterização das amostras poliméricas comerciais

Para o preparo dos sistemas gelificantes padrões que deram origem às PPGs foi utilizado o copolímero FLOPAAM 3130S, uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM). De acordo com informações cedidas pelo fabricante, este copolímero é da família dos copolímeros considerados "padrão" para EOR, os quais são constituídos por poliacrilamida e poli(ácido acrílico). Estes são adequados para reservatórios com temperatura até 70°C e 35000 ppm de TDS (sais dissolvidos totais) com um máximo de 1000 ppm de íons divalentes. Este polímero é classificado como de média a alta anionicidade e ultra baixa massa molar média [catálogo SNF].

A Polietilenoimina ramificada foi utilizada nesta Dissertação por ter estudos promissores na literatura sobre seus efeitos como agente reticulante de polímeros à base de poliacrilamida no controle de conformidade de reservatórios de petróleo. (Morgan *et al.*, 1998; Vasquez *et al.*, 2003; Vasquez *et al.*, 2005; Deolarte *et al.*, 2008; Al-Muntasheri *et al.* 2007, 2008; Mercado *et al.*, 2009; Gakhar e Lane, 2012; Jayakumar e Lane, 2012). A PEI tem sido uma boa opção por ter baixa toxicidade e ter sido aprovada para ter contato com alimentos nos EUA (Reddyand Eoff, 2003). A única desvantagem do uso da PEI é a necessidade de elevada concentração de polímero (2-7% em massa) para a formação de géis. Os estudos sobre copolímeros à base de poliacrilamida ou poliacrilamida reticulada com PEI têm sido focados em pesquisas teóricas e aplicações em reservatórios de temperatura moderada a alta (70-156 °C) (Allison e Purkaple, 1988). A Figura 28 mostra a estrutura química da polietilenoimina ramificada (PEI).



Figura 28: Estrutura química da polietilenoimina ramificada (PEI)

Fonte: Allison e Purkaple, 1988.

De modo a confirmar a estrutura e composição química e a massa molar destes polímeros comerciais (HPAM e PEI) foram utilizadas as técnicas: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-¹³C) e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para HPAM e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e reologia para PEI. Apesar de serem comerciais, as análises de caracterização são importantes para garantir e comparar as informações do fornecedor.

➤ FTIR – (HPAM/PEI)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar bandas características de grupos químicos funcionais presentes na estrutura das amostras de HPAM e PEI.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Excalibur 3100 da marca Varian, com resolução de 4 cm⁻¹ para 100 varreduras, na região espectral de 4000 a 600 cm⁻¹, a 30 °C, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) MIRacle[™] da Pike.

> RMN-¹³C e RMN-¹H – (HPAM/PEI)

A ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio foi usada para caracterizar a estrutura química da PEI e a composição química da HPAM. A espectrometria de ressonância magnética nuclear destaca-se como a técnica mais importante no que tange à investigação estrutural de compostos químicos. Esta permite observar os deslocamentos em diferentes ambientes químicos frente a um campo magnético intenso.

As análises foram realizadas solubilizando as amostras em água deuterada contendo 0,01 mg/mL de 2,2,3,3-D4 3-(trimetil-silil) propionato de sódio (TPS), referência interna, na concentração de 150 mg/mL, sob agitação magnética, à temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas. Os espectros foram obtidos em espectrômetro Mercury VX Plus da marca Varian, a uma frequência de 75,4 MHz.

➢ SEC – (HPAM)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi utilizada para determinar os valores de massa molar (massa molar numérica média e massa molar ponderal média) e da distribuição da massa molar da amostra comercial da HPAM. A análise foi realizada em um cromatógrafo da marca Viscotek, modelo VE 2001 GPC Solvent/Sample Module, composto por 3 colunas SB-806M com limite de exclusão 2x107 (colunas com recheio misto) da marca shodex e pelos detectores: Viscosimétrico, UV, IR, espalhamento de luz.

Para tanto, a amostra polimérica comercial foi solubilizada em água deionizada a concentração de 5 mg/mL. Em seguida a solução obtida foi microfiltrada, utilizandose uma membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,22 µm. Após esta etapa, cerca de 100 µL de solução polimérica foram injetados no cromatógrafo a uma vazão constante de 0,8 mL/min e temperatura de 40 °C.

O experimento foi conduzido à temperatura ambiente utilizando água deionizada com 0,1M de nitrato de sódio (NaNO₃) e 0,02% azida sódica como fase móvel e devido o equipamento possuir espalhamento de luz, não é necessário a utilização de curva de calibração.

Reologia para determinação da massa molar – (PEI)

A determinação da massa molar viscosimétrica média (Mv) da polietilenoimina foi realizada por reologia, através da medida da viscosidade relativa (Equação 1) em função da variação da taxa de cisalhamento (0 a 400 Pa), em reômetro MARS 60, Haake, equipado com acessório cone/placa (CC60Din/Ti). Para tanto, preparou-se uma curva de 5 pontos nas concentrações de (0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1mg/ml) com a PEI solubilizada em solução aquosa de NaCI (1M), a 35 °C. Assim, foi possível determinar as viscosidades intrínseca (Equação 5) a partir das equações (1 a 4) demonstradas a seguir (Park, H 1995):

Viscosidade Relativa:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o}$$

Equação (1)

Viscosidade específica:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_{rel} - I \qquad \text{Equação (2)}$$

Viscosidade reduzida:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{rel} - 1}{c}$$
Equação (3)

Viscosidade inerente:

$$\eta_{inh} = \frac{ln \eta_{rel}}{c}$$

Equação (4)

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} = (\eta_{int})_{c=0}$$

Equação (5)

Onde:

 η = Viscosidade da solução polimérica

 η_o = Viscosidade do solvente

c = concentração em gramas de polímero em 100 ml de solução.

Colocando-se em um gráfico ηsp/c e extrapolando-se para uma concentração igual a zero obtemos o valor da viscosidade intrínseca [η].

Através da curva de viscosidade relativa, é possível calcular a viscosidade intrínseca da solução polimérica, onde esta pode ser relacionada com a massa molar viscosimétrica média, através da equação 6 de Mark-Houvink aplicada a um polímero não fracionado segundo:

$$[\eta] = K(\overline{M}_v)^a$$

Equação (6)

Em que, **K** e **a** são constantes obtidas na literatura de valores 0,531 e 0,31, respectivamente, sendo as mesmas variantes em função do polímero analisado (PEI em 1M de NaCl), do solvente e da temperatura de análise (Park, H 1995).

4.3.1.2. Caracterização da argila Bentonita

A caracterização estrutural da argila foi realizada, através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Difração de Raios-X (XRD)

O ensaio de Difração de Raios-X (XRD) é baseado na interação das ondas de raios-x que incidem nos planos de repetição sistemático do retículo cristalino. Os

ensaios de DRX fornecem uma caracterização quantitativa dos nanocompósitos, pois é possível determinar se houve penetração do polímero entre as camadas do filossilicato através da Lei de Bragg (equação 7).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta(X)$$
 Equação (7)

Onde **n**, equivale à ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

Assim, a argila foi caracterizada por DRX, para que fosse determinado o espaçamento basal entre as camadas de argila, bem como verificar a formação do nanocompósito (Morfologia). As análises de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K α do cobre (λ = 0,178 Å), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura 20 de 2 a 40° e velocidade de varredura de 2°/min, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), no pó das argilas sem tratamento

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar a superfície da argila, foi realizada uma análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram fixadas em superfície adesiva condutora e recobertas com aproximadamente 20 nm de ouro, em *sputter coater* BAL-TEC, modelo SCD 005, de modo a torná-las condutoras, adequando-as a análise ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O MEV utilizado foi um FEI Quanta 400, equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) Bruker Xflash 4030 com detector SDD (Silicon Drift Detector), pertencente ao CETEM. As análises foram executadas com 25kV de tensão de aceleração de elétron, e analisadas no MEV através de imagens formadas pelo detector de elétrons secundários (ETD, na faixa de dados das imagens).

4.3.1.3. Preparo das partículas pré-formadas e avaliação das PPGs

O preparo das partículas pré-formadas para posterior obtenção dos PPGs, se deu em duas etapas. Etapa 1: Preparo do hidrogel padrão (Reticulação da HPAM) com ou sem argila - seguindo-se de avaliações e caracterizações; Etapa 2: Secagem e trituração do hidrogel para obtenção da partícula pré-formada, onde posteriormente também foi caracterizada observando seu comportamento (de PPG) em água salina. Como exemplificado no esquema mostrado na Figura 29.



Figura 29: Esquemática geral do preparo das PPGs.

Etapa 1: Preparo dos hidrogéis padrões, contendo ou não a argila montmorilonita

Neste tópico serão apresentadas as etapas para a obtenção dos hidrogéis padrões e padrões de nanocompósitos, os quais darão origem às partículas préformadas que serão avaliadas quanto às suas propriedades térmicas e reológicas no controle de conformidade de reservatórios.

Solução polimérica

A solução polimérica constituída por HPAM foi preparada solubilizando-se lentamente esse polímero em água destilada, à temperatura ambiente (25°C), sob agitação magnética moderada durante 24 horas para garantir a completa dissolução das cadeias poliméricas. Um estudo inicial foi realizado variando-se a concentração do polímero de 0,5 a 3,0 %m/v em água destilada para obter informações quanto à viscosidade inicial das soluções (através da reologia). A varredura de uma extensa faixa de concentração polimérica se fez necessária devido ao fato de se desconhecer uma concentração ideal de trabalho com este polímero na formação de PPG.

Solução da argila

Testes preliminares mostraram que para a argila ter uma boa dispersão na solução polimérica, contendo ou não a PEI, seria necessário que esta fosse adicionada ao sistema em forma de dispersão água/argila. Para o preparo das dispersões foi estudada a esfoliação da argila em água destilada e água salina (conforme composição apresentada na Tabela 2) como meio dispersante. Um equipamento dispersor Polytron PT 3100 com haste PT-DA 3020/2T, da Kenemática, nas rotações de 5.000 e 20.000 rpm foi usado para gerar o cisalhamento necessário para a esfoliação da argila. Estes sistemas ficaram sob agitação durante 1 hora. Em seguida, alíquotas destas dispersões foram retiradas para serem observadas em Microscópio Óptico invertido, utilizando campo escuro com lente de 20x.

Solução da PEI

A polietilenoimina (PEI), usada como agente reticulante orgânico já foi obtida em forma de solução aquosa (30% m/m) segundo o fabricante, com valor de pH próximo à 9, a qual foi diluída com auxílio de um balão volumétrico e água destilada e deionizada até a concentração de 30% m/v. A solução diluída no laboratório apresentou uma concentração final de PEI de 9 %m/v. Este agente reticulante foi utilizado no intervalo de concentração de 0,09 a 1,29% v/v para a formação do hidrogel.

Hidrogel padrão

Os sistemas gelificantes, contendo ou não a argila montmorilonita, foram obtidos pela mistura dos componentes sob agitação magnética durante 24 horas em temperaturas de 25, 50 e 70 °C. Esta etapa de agitação aconteceu a cada nova adição de um dos componentes (argila e/ou agente reticulante) à solução de HPAM.

Avaliação dos sistemas gelificantes padrões e padrões nanocompósitos

Os sistemas gelificantes, contendo ou não argila, desenvolvidos para a obtenção das PPGs foram avaliados por meio de duas metodologias: i) código de força de géis Sydansk e ii) ensaios reológicos.

Código de Força de Géis

Um método prático e muito utilizado em desenvolvimentos de hidrogéis para controle de conformidade na indústria petrolífera (Nijenhuis, 2001; Romero-Zerón, 2004; Sydansk, 2007; Romero-Zerón, 2008; Simjoo *et al.*, 2009, Tessarolli *et al.*, 2018) visando à avaliação da taxa de gelificação e a força do gel, é o teste de garrafas, metodologia desenvolvida por Sydansk, 1988. Este método fornece medidas semiquantativas e é utilizado para criar formulações de gel de forma rápida e barata em uma ampla variedade de formulações químicas, composições de salmoura e temperaturas. Esta técnica de teste foi usada para determinar tendências causadas pela variação dos parâmetros de gel (por exemplo, concentração do polímero, do agente de reticulação e da argila e temperatura). A resistência do gel durante o estudo da cinética de gelificação foi expressa como código alfabético de A a J, que é mostrado na Tabela 5. Neste teste, o frasco é invertido durante cada tempo de leitura em diferentes intervalos, e a propriedade do gel é registrada sob a influência da gravidade.

"Código A" significa que a viscosidade final é a mesma que a viscosidade da solução gelificante original. Do mesmo modo, "código I" indica que não há deformação na superfície do gel sobre a inversão do frasco. O tempo observado quando a solução gelificante passa do estado do código A para o estado de código C (gel em fluxo), pode ser chamado de força de gelificação inicial.

A estimativa da força dos hidrogéis será feita por meio do acompanhamento e registro do comportamento (fluidez) das amostras, em intervalos variáveis de tempo.

Ensaios reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados com os géis padrões no reometro MARS 60, Haake, equipado com acessório rotor/copo (CC25 Din/Ti). Utilizando-se a reologia dilatacional no sistema rotor/copo ajustando-se o espaçamento (gap) entre o copo e o rotor em 530 µm. Os ensaios foram realizados em duas etapas:

1) Ensaios de cisalhamento oscilatório

Um ensaio de cisalhamento oscilatório foi realizado para avaliar e comparar o comportamento reológico e viscoelástico dos géis padrões obtidos na faixa de concentração de PEI (de 0,35 a 0,6% v/v – código F a I) reticulados nas temperaturas de 50 e 70 °C. As análises foram realizadas medindo o módulo elástico (G') e módulo viscoso (G') em função do tempo, com frequência 0,1Hz, deformação de 0,01% e na condição de temperatura de análise 25 °C.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO DO GEL			
A	Não há a	O gel parece ter a mesma		
	formação de um	viscosidade (fluidez) da solução		
	gel detectável	polimérica original e nenhum gel é		
		visivelmente detectável.		
В	Gel altamente	O gel parece ser um pouco mais		
	fluido	viscoso (menos fluido) do que a		
		solução polimérica original.		
С	Gel fluido	A maior parte do gel, obviamente		
		detectável, flui em direção a tampa		
		da garrafa por ação da gravidade		
		após a inversão do frasco.		
D	Gel	Apenas uma pequena porção		
	moderadamente	(cerca de 5-15 %) do gel não se		
	fluido	desloca facilmente em direção à		
		tampa da garrafa por ação da		
		gravidade após a inversão da		
		garrafa. Geralmente caracterizado		
		como um <i>"tonguing gel"</i> . Isto é,		
		depois de sair do fundo da garrafa		
		após a inversão da mesma, o gel		
		pode retornar a posição inicial do		
		frasco ao girar lentamente a garrafa		
		em posição vertical.		
E	Gel pouco fluido	O gel mal pode fluir em direção a		
		tampa da garrafa e/ou uma porção		
		significativa (>15%) do gel não flui		
		por ação da gravidade após a		
		inversão.		
F	Gel não fluido	O gel não flui em direção a tampa		
	altamente	da garrafa por ação da gravidade		
	deformável	após a inversão da garrafa.		
G	Gel não fluido	O gel flui aproximadamente a meio		
	moderadamente	caminho da tampa da por ação da		
	deformável	gravidade após a inversão da		
		garrata.		
Н	Gel não fluido	Somente a superfície do gel se		
	ligeiramente	deforma ligeiramente por ação da		
	deformável	gravidade após a inversão da		
		garrafa.		
I	Gel rigido	Nao ha deformação da superfície		
		do gel pela ação da gravidade após		
		a inversão da garrafa.		
J	Gel rígido com	Vibrações mecânicas do tipo		
	emissão de som	diapasão podem ser sentidas		
		aplicando-se leves batidas na		
		garrafa.		

Tabela 4: Código de força de géis por Sydansk (Sydansk, 1988)

2) Ensaios de cisalhamento contínuos

Os ensaios de cisalhamento contínuos foram realizados para avaliar a viscosidade dos sistemas obtidos com diferentes concentrações de PEI e em diferentes temperaturas. O mesmo ensaio também foi realizado para avaliar a influência da temperatura no tempo de gelificação (início da reticulação), e para esta avaliação foi tomado o sistema VI compostos por 2,0% m/v HPAM e 0,45% v/v PEI – obtido tanto na temperatura de 50 °C quanto na temperatura de 70 °C. A análise para determinar o tempo de gelificação ocorreu durante 10 horas e para estes dois ensaios de cisalhamento foi utilizada uma taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹.

3) Análise Elementar

A análise elementar foi feita para observar se nas temperaturas de 50 e 70 °C o polímero hidrolisava e caso hidrolisasse, como este aumento no grau de hidrólise estaria influenciando no tempo de gelificação. Esta técnica consiste na combustão da amostra num forno tubular a 1500°C. A amostra é pesada em cápsula de estanho e introduzida no reator de combustão através do amostrador automático, conjuntamente com uma quantidade determinada de oxigénio. Após a combustão, os gases produzidos, N₂, CO₂, H₂O e SO₂, são transportados por corrente de Hélio através da superfície de cobre do interior do reator, separados por coluna de GC e finalmente detectados por condutividade térmica (TCD). O tempo total de análise é de 12 minutos.

Etapa 2: Preparo das PPGs a partir dos hidrogéis padrões

Para que o gel formado em água destilada fosse transformado em partículas, foi necessário realizar a retirada total de água dos hidrogéis padrões (em presença ou não da argila) e posteriormente estes sistemas secos foram triturados. Para a secagem utilizou a técnica de liofilização com o equipamento de marca Liotop e modelo K105. O gel primeiramente foi deixado por pelo menos 8h no congelador e posteriormente foi colocado na câmara de liofilização por 48h. Nesse processo a água foi removida através de sublimação. Este método é muito utilizado na indústria de alimentos por manter as propriedades e características do material.

Um triturador mecânico (Moinho analítico) marca IKA e modelo A-11, foi utilizado para transformar o gel seco em partículas bem pequenas (pó). O gel seco foi triturado por cerca de 5 min.

Avaliação das PPGs

Ensaios reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados adicionando concentrações mássicas (1, 2 e 3%) distintas das partículas pré-formadas em água salina (Tabela 2). O estudo reológico dos6 sistemas foi realizado em reometro MARS 60, Haake, equipado com acessório rotor/copo (CC25 Din/Ti). Utilizando-se a reologia dilatacional no sistema rotor/copo ajustando-se o espaçamento (gap) entre o copo e o rotor em 530 µm. Os ensaios foram realizados em duas etapas:

Ensaios de cisalhamento oscilatório

Inicialmente, um ensaio de cisalhamento oscilatório foi realizado para avaliar e comparar o comportamento reológico e viscoelástico dos PPGs (códigos F e H) na condição de temperatura (90°C) e salinidade (29.000TDS) encontrada em reservatórios de petróleo. Os PPGs foram avaliados de três foram as distindas:

 Varredura de deformação de 0,01 a 100%, a uma frequência constante de 0,1Hz para determinar a região de viscoelasticidade linear, onde G' e G" fossem independentes da variação da tensão, pois nessa região a estrutura do material é preservada.

 Varredura da frequência de oscilação de 0,01 Hz a 1 Hz (fixando 0,01% de deformação) para obter informações sobre a microestrutura dos PPGs e monitorar os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'').
Varredura do modulo elástico (G') em função do tempo, para verificar a força da PPG, obtido em água salina, fixando 0,01 % de deformação e 0,1 Hz de frequência, onde para géis fortes G'/G">10, com G' e G" independentes da frequência de oscilação.

> Ensaio de cisalhamento contínuo

O ensaio de cisalhamento contínuo foi realizado para medir a resistência ao fluxo, ou seja, para medir a viscosidade ou parâmetros viscosos do material.

Para isso ensaios avaliando valores de viscosidade em função da variação da taxa de cisalhamento (0 a 400 s⁻¹) foram realizados.

A Figura 30 apresenta o equipamento utilizado para avaliação do comportamento reológico das amostras à base de poliacrilamida.

Figura 30: (a) Reômetro MARS - 60 e (b) Acessórios utilizados (Copo/Rotor-CC25DIN/TI).



Teste de inchamento das partículas

O teste para determinar a capacidade máxima de inchamento das partículas pré-formadas, foi feito visando sua aplicação no bloqueio de fraturas e zonas de alta permeabilidade de reservatórios de petróleo. Inicialmente, a massa equivalente a 0,2 g das partículas foi colocada em proveta de 20 mL e seu volume ocupado foi obtido e chamado de Vi (volume do gel seco). Em seguida, esta proveta foi completada com solução salina de injeção (com composição conforme tabela 2), e deixada em repouso durante 24 horas em estufa à 90 °C. Após este período, o volume final do gel Vs (volume do gel molhado), foi obtido e a razão de inchamento foi calculada a partir da equação 8 (TONGWA e Bai, 2014).

$$Ci = \frac{Vi - Vs}{Vs}$$
 Equação (8)

Onde,

Ci - Capacidade de inchar Vi - volume de gel inchado

Vs - volume de gel seco.

A influência da temperatura é um fator importante a ser verificado devido às condições reais dos poços.

Microscopia óptica (MO)

A análise de microscopia óptica (OM) foi citada (Lei *et al.*, (2011) como método preliminar de observação da microestrutura das PPGs, além disso, usou-se para avaliar o grau de inchamento das partículas.

As amostras deste trabalho foram observadas em um microscópio AXIO VERT. A1, ZEISS. As observações foram feitas com aumentos de 200 a 400x e as fotomicrografias foram tiradas com uma câmera CCD acoplada ao microscópio.

Difração de Raio X (XRD)

Essa análise teve como objetivo avaliar o tipo de interação da argila com o polímero no nanocompósito, utilizando o aparelho XRD-6000 Shimadzu, com radiação K α do cobre (λ = 0,178 Å), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura 20 de 2 a 40° e velocidade de varredura de 2°/min. Utilizando a Lei de Bragg determinou-se a distância interplanar da partícula pré-formada de nanocompósito.

5. RESULTADOS

5.1- SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS

Para a obtenção de partículas pré-formadas visando atuação no controle de conformidade de reservatório de petróleo, foram selecionados: copolímero de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) conhecido como Flopaam 3130S, polietilenoimina (PEI) e argila Bentonita.

5.1.1- Caracterização química dos componentes das soluções gelificantes

5.1.1.1- Caracterização química dos polímeros comerciais

➤ FTIR (HPAM/PEI)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras comerciais HPAM e PEI foram obtidos a 30 °C e estão apresentados nas Figuras 31 e 33, respectivamente.



Figura 31: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da HPAM.

Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro obtido para HPAM detectou-se picos de absorção na região de 3300 – 2932 cm⁻¹, indicando estiramento de N—H (deformação axial) de grupos funcionais da amida presentes no polímero. Os picos das duas distintas carbonilas da HPAM, C=O em -COO⁻ e C=O em -CONH₂ estão nas regiões de 1551 e 1656 cm⁻¹, respectivamente. A existência de um ombro em 1400 e 1551 cm-1 (estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato) indicativa de hidrólise da poliacrilamida.



Figura 32: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da PEI

Fonte: Elaborado pelo autor

Já no espectro de infravermelho (FTIR) da PEI, pode ser observado um pico em 2847 cm⁻¹, indicando estiramento de N–H (deformação axial) de amina. As bandas em 1643 cm⁻¹ da ligação C-NH₂ e 1112,5 cm⁻¹ de ligação C-N-C, confirmando assim, a estrutura do polímero.

➢ RMN-¹³C (HPAM)

A técnica de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN-¹³C) foi empregada, a fim de confirmar a estrutura do polímero comercial (HPAM). Segundo o fabricante, a HPAM é um copolímero de acrilamida com ácido acrílico. Este produto é classificado com anionicidade (teor de hidrólise) em torno de 30% (média a alta). A Figura 33 apresenta o espectro de RMN-¹³C do polímero FP 3130S.





Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio da integração dos picos em 182 e 185 ppm foi possível calcular a porcentagem dos grupamentos presentes no polímero FP 3130S. Estes picos correspondem respectivamente às carbonilas dos grupamentos acrilamida e acrilato. 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 acrilato (localizado em 185 ppm) pela soma das áreas dos deslocamentos químicos do C do grupamento acrilato e do C do grupamento amida (localizado em 182 ppm). O resultado para esta amostra foi de 27%, o qual está condizente com o valor informado pelo fabricante (25-30%).

➤ RMN ¹H (PEI)

Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) foi utilizada para confirmar a estrutura química da PEI e o espectro está disposto na Figura 34.

Figura 34: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) da PEI.



Fonte: Elaborado pelo autor

Neste polímero apenas três tipos distintos de hidrogênio estão ligados a carbonos: os que são ligados a carbonos alfa de aminas primárias, os hidrogênios ligados a carbonos alfa de aminas secundárias e os hidrogênios ligados a carbonos alfa de aminas terciárias. Segundo Chamberlain (1974), usualmente os

deslocamentos químicos de hidrogênios alfa ligados a aminas primárias apresentam valores na faixa de 2,7 < δ < 3,0, enquanto que os ligados a aminas secundárias e terciárias apresentam valores que variam na faixa de 2,2 < δ < 2,8. Além disso, segundo o autor os hidrogênios ligados diretamente aos grupos aminas apresentam deslocamentos químicos que se sobrepõem aos do solvente (água deuterada).

O espectro da PEI apresentou dois deslocamentos químicos, um localizado em 2,84 ppm e outro em 2,90 ppm, sendo dos hidrogênios ligados diretamente aos grupos aminas.

➢ SEC (HPAM)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi utilizada para determinar os valores de massa molar (massa molar numérica média e massa molar ponderal média) e distribuição da massa molar da amostra comercial à base de poliacrilamida. A Tabela 5 apresenta os valores absolutos de massa molar numérica média ($\overline{M}n$), massa molar ponderal média ($\overline{M}w$) e polidispersão ($\overline{M}w/\overline{M}n$). A Figura 35 apresenta o cromatograma da amostra FP 3130S. Os valores de massa molar foram determinados com base na curva de distribuição de massa molar dentro do intervalo de volume de retenção de 15 a 33 mL. A amostra analisada apresentou polidispersão média baixa, na ordem de 1,0, e massa molar média absoluta de 4x10⁶ g/mol, como pode ser observado na Tabela 5.



Figura 35: Cromatograma obtido para a amostra FP 3130S.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5: Caracterização da massa molar da amostra comercial de HPAM

Polímero	Mn ^(a) (x10 ⁶)	Mw ^(a) (x10 ⁶)	Mw/Mn ^(a)
3130S	40	4,3	1,076

(a) Mn = massa molar numérica média; Mw = massa molar ponderal média; Mw/Mn = polidispersão.

Fonte: Elaborado pelo autor

Reologia – Massa molar da PEI

A determinação da massa molar viscosimétrica média (Mv) da polietilenoimina foi realizada inicialmente por ensaio de cisalhamento contínuo, para a obtenção das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções poliméricas diluídas de PEI, cujas concentrações foram 0,01; 0,03; 0,05; 0,07 e 0,1 mg/mI em solução de 1M de NaCI. A partir dessas curvas, foi selecionada a taxa de cisalhamento de 120 s⁻¹, região onde foi observado o comportamento newtoniano (regiões de linearidade das curvas), para a obtenção dos valores de viscosidade absoluta usados para a realização dos cálculos das viscosidades reduzidas das soluções, como mostra a Tabela 6.

Concentração (mg/ml)	η solução polimérica (Taxa=100 s⁻¹)	η Relativa	η específica	η reduzida
Solução				
(1M NaCl)	0,99	-	-	-
1,38	1,39	0,39	39,39	1,38
3,23	3,26	2,26	75,45	3,23
5,05	5,10	4,10	82,02	5,05
8,11	8,19	7,19	102,71	8,11
20,75	20,96	19,96	199,59	20,75

Tabela 6: Valores de viscosidade relativa, específica e reduzida em função da concentração da PEI, após aplicar as Equações de 1-3.

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico de viscosidade reduzida em função das soluções com diferentes concentrações de PEI, usado para a obtenção do valor da viscosidade intrínseca, está mostrado na Figura 36. Extrapolando-se a curva para concentração igual a zero, foi obtido o valor da viscosidade intrínseca do polímero PEI (η = 15,116) e com os parâmetros **K** e **a** sendo 0,531 e 0,31, respectivamente, pode-se calcular a massa molar viscosimétrica média, como demonstrado na **Tabela 7**.





Fonte: Elaborado pelo autor

Amostra	η intrínseca	Log η intrínseca	Log Visc - Log K / a	Massa Molar
PEI	15,116	1,179436883	4,691426975	49139,07474

Tabela 7: Valores calculados para o polímero PEI

Fonte: Elaborado pelo autor

A massa molar obtida através destes cálculos (49139,1g/mol) se mostrou próxima à faixa apresentada pelo fabricante, que foi entre 50.000 e 70.000 g/mol. Acredita-se que este valor tenha sido ligeiramente menor, tendo em vista que o coeficiente de correlação (R=0,8918) obtido na curva apresentada na Figura 36 não ter sido adequado.

5.1.1.2- Caracterização química da argila Bentonita

Difração de Raios-X (XRD)

A Difratometria de Raios-X foi utilizada para identificação, classificação e verificação da cristalinidade do argilomineral. Cada espécie de argilomineral é caracterizada por um tipo particular de estrutura e material interlamelar. Consequentemente, as reflexões basais oferecem o indício conveniente do argilomineral presente na amostra. Os dados de difratometria de Raios-X estão apresentados na Figura 37 onde se observa que o argilomineral apresenta um pico inicial em 6,709° correspondendo uma distância interplanar de 1,53nm e o segundo pico em 13,5° com distancia interplanar não calculada. Esses dados são concordantes com a presença de uma argila interestratificada, rica em montmorilonita e caulinita, cujos picos estão em torno de 6,709 e 13,5 indexados aos planos 001 dessas espécies, respectivamente.



Figura 37: Difração de Raios-X da Montmorilonita.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise estrutural da argila *in natura,* além disso, pode-se determinar os minerais que compõe a amostra.

Com aumentos de até 2500x, as micrografias mostram que a argila se apresenta em diferentes tamanhos de partículas e em estrutura lamelar aglomerada, como mostra a Figura 38.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38: A microscopia eletrônica de varredura da bentonita in natura, A) com zoom de 500x e B) com zoom de 2500x.



Fonte: Elaborado pelo autor

Através das análises do MEV e do sistema de microanálises pontuais pelo sistema de energia EDS (*Energy Dispersion System*), pode-se identificar e quantificar os teores dos elementos presentes nas lamelas da argila, como mostra a Figura 39 e Tabela 6.



Figura 39: A microscopia eletrônica de varredura da Bentonita com EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor

Elementos Químicos	Porcentagem Mássica (wt %)
Oxigênio	46,32
Silício	21,12
Carbono	12,49
	7,88
	4,53
	2.37
Ferro	1 91
Nitrogênio	1.95
Sódio	1,65
Magnésio	1,52

 Tabela 8: Resultados das análises da amostra com o MEV – EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2 - OBTENÇÃO DOS HIDROGÉIS PADRÕES

Neste tópico serão abordadas as avaliações e caracterização dos hidrogéis padrões, sendo esses resultados incluídos na **Etapa 1** do trabalho.

5.2.1- Determinação da concentração da HPAM para a obtenção dos hidrogéis padrões

Inicialmente, um estudo da variação da concentração de polímero em água destilada, sem agente reticulante, foi realizado. De acordo com Tongwa e Bai, (2014) para a obtenção de PPG, se faz necessário partir de uma solução polimérica com alta viscosidade, mas que fosse facilmente agitada em um agitador magnético. Então, soluções com concentração de polímero entre 0,5 e 3,0 %m/m foram obtidas e avaliadas quanto a sua viscosidade absoluta. A Figura 40 mostra as curvas reológicas das soluções de poliacrilamida em diferentes concentrações variando de 0,5 a 3,0 % m/v (5000 – 30000 ppm).

Figura 40: Curvas reológicas das soluções de HPAM 3130S



As soluções poliméricas se comportaram como fluidos não newtonianos nas taxas de cisalhamento testadas, onde a viscosidade variou de acordo com a variação da taxa de cisalhamento, apresentando comportamento de fluidos pseudoplásticos (com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre a redução da viscosidade). Por exemplo, a viscosidade da solução polimérica (2,0 %m/v) é de 2458 mPa.s à taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹, mas diminui para 257 mPa.s à taxa de cisalhamento de 300 s⁻¹. Por outro lado, como esperado, a viscosidade da solução de polímero aumentou à medida que a concentração do polímero foi aumentada.

Como mencionado anteriormente, a desvantagem do uso da PEI é a necessidade de elevada concentração de polímero (2-7% em massa) para que ocorra o processo de gelificação. Sendo assim, a concentração de solução polimérica de HPAM selecionada para continuação do estudo foi de 2% m/v, por ainda apresentar fluidez durante a agitação magnética.

5.2.2- Avaliação da influência da concentração da PEI e da temperatura para a obtenção dos hidrogéis padrões

Os polímeros HPAM são instáveis a temperaturas elevadas se estiverem presentes cátions divalentes (Ca²⁺ e Mg²⁺), pois os grupamentos carboxilatos da

poliacrilamida tendem a formar excessivas ligações cruzadas com estes cátions, provocando sinerese no gel (Choi, 2005, 2010; Bai *et. al.*, 2007; Farasaht *et. al.*, 2017). Para temperaturas acima de 60 °C, os grupamentos acrilamida (da HPAM) experimentam hidrólise para formar grupos acrilatos. O grau de hidrólise é a fração molar dos grupos amida convertidos por hidrólise (Seright *et al.*, 2009). As soluções gelificantes e hidrogéis sem argila foram obtidas fixando a concentração de polímero em 2% m/v e variando-se a concentração da solução de PEI (de 0,09 a 1,29% v/v) em temperatura ambiente (em torno de 25 °C), 50 e 70 °C. O objetivo deste estudo foi obter os hidrogéis com os códigos desejados de forma rápida usando a menor quantidade de energia.

Os hidrogéis selecionados para posterior obtenção das partículas foram aqueles que apresentaram os códigos F e H do sistema Sydansk. O código F é caracterizado como "gel não fluido altamente deformável" e o código H é caracterizado como "gel não fluido ligeiramente deformável" (

A estimativa da força dos hidrogéis será feita por meio do acompanhamento e registro do comportamento (fluidez) das amostras, em intervalos variáveis de tempo.

Ensaios reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados com os géis padrões no reometro MARS 60, Haake, equipado com acessório rotor/copo (CC25 Din/Ti). Utilizando-se a reologia dilatacional no sistema rotor/copo ajustando-se o espaçamento (gap) entre o copo e o rotor em 530 µm. Os ensaios foram realizados em duas etapas:

2) Ensaios de cisalhamento oscilatório

Um ensaio de cisalhamento oscilatório foi realizado para avaliar e comparar o comportamento reológico e viscoelástico dos géis padrões obtidos na faixa de concentração de PEI (de 0,35 a 0,6% v/v – código F a I) reticulados nas temperaturas de 50 e 70 °C. As análises foram realizadas medindo o módulo elástico (G') e módulo viscoso (G') em função do tempo, com frequência 0,1Hz, deformação de 0,01% e na condição de temperatura de análise 25 °C.

 Tabela 4). Estes códigos foram escolhidos por apresentarem características de géis de força intermediária (código F) e géis fortes (código H).

Reticulação na temperatura de 25 °C

O objetivo de estudar esta temperatura foi de avaliar a formação dos hidrogéis padrões, que dariam origem aos PPG, sem a utilização de aquecimento. Os sistemas foram deixados sob agitação e foram monitorados diariamente, sendo registrados os resultados de caracterização desses sistemas no tempo inicial (tempo 0) e após 7 e 30 dias da adição da PEI. Para estes sistemas, foi observado que no tempo de 7 dias os hidrogéis apresentaram diferentes características. Um último monitoramento foi feito em 30 dias para observar se estes sistemas mudariam de comportamento. A Tabela 9 mostra o código de força e os resultados de viscosidade absoluta (na taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹) para os sistemas de hidrogéis e a Figura 41 os aspectos obtidos para cada sistema.

Amostra	PEI (% v/v)	Tempo 0		Temp	Tempo 7 dias		Tempo 30 dias	
		Código	η (mPas)	Código	η (mPas)	Código	η (mPas)	
	0,09	A		A	11.410	А	11.212	
<u> </u>	0,13	А		В	11.890	В	11.970	
	0,18	А		С	12.470	С	12.497	
IV	0,22	А		D	16.950	E	17.020	
V	0,27	А		E	17.300	н	56.830	
VI	0,45	А	10.990	E	18.020	н	61.440	
VII	0,54	А		F	32.270	I	*	
VIII	0,57	А		F	38.640	I	*	
IX	0,69	А		н	46.590	I	*	
X	0,81	А		н	47.020	I	*	
XI	1,05	Α		Н	62.400		*	
XII	1,29	Α		н	62.430	I	*	

Tabela 9: Concentração de PEI e tempo de gelificação a 25 °C.

* Não foi possível realizar as análises devido a alta rigidez do gel



Figura 41: Aspectos dos sistemas gelificantes e hidrogéis após 7 dias.

Todos os sistemas partiram do código A, onde o valor de viscosidade obtido foi de 10.990 mPa.s, independentemente da quantidade de agente reticulante utilizado. Estes sistemas foram monitorados durante 7 dias, quando se observou mudança do aspecto do gel através do código de força dos géis. Os resultados obtidos mostraram que esse código aumentou com o aumento da concentração de PEI, quando

Fonte: Elaborado pelo autor

comparados os tempos 0 e 7 dias. A quantidade de PEI nos sistemas I e II foi insuficiente para que houvesse a formação de hidrogel no período de 30 dias, onde só foi observada uma solução coloidal cujos códigos foram A e B, respectivamente. Um aumento pouco significativo da viscosidade (de 10,990 mPas – tempo 0 – para valores próximos a 11.400 e 11.800 mPas – tempos 7 e 30 dias –), confirmou que houve reticulação no sistema, porém a quantidade de moléculas de PEI para a obtenção de hidrogel com os códigos pré-selecionados nesse trabalho foi insuficiente.

Durante 1 mês os géis e as soluções coloidais foram mantidos na temperatura ambiente e observou-se que no tempo de 30 dias a viscosidade dos sistemas V a XII foi alterada, sendo elevados os valores dos códigos e de viscosidade para valores bem acima do que o observado com 7 dias. Ficou claro que a reticulação continuou ocorrendo lentamente durante esse período. Assim, devido à demora no tempo de reticulação decidiu-se testar a reticulação sob temperatura mais alta, como pode ser observado na Figura 41.

Reticulação na temperatura de 50 °C

De modo a obter hidrogéis num tempo menor, e utilizando menores concentrações de PEI, novos sistemas foram obtidos a 50 °C (Jia, H *et al.*, 2010). Vale ressaltar, que nesta temperatura as cadeias poliméricas da HPAM não sofrem hidrólise (Kurenkov *et al.*, 2001), sendo assim qualquer mudança observada nas propriedades dos hidrogéis seriam por efeito da temperatura na aproximação das moléculas do polímero e do reticulante e não por efeito do aumento de sítios para reticulação. A avaliação da temperatura no processo de reticulação a 50 °C foi obtida para os sistemas I, III, V, C1, VI, C2 e VIII. Os sistemas II, VI e VII não foram refeitos porque dentre os códigos C, D e F, foram selecionados um de menor concentração de PEI e os sistemas de IX a XII apresentaram as maiores concentrações de PEI.

Duas novas concentrações de PEI foram estudas (0,33 e 0,51 %v/v), chamadas neste trabalho de C1 e C2, respectivamente. A Tabela 10 mostra o código de força e os resultados de viscosidade absoluta para os sistemas gelificantes e hidrogéis à 50 °C. As curvas reológicas estão apresentadas no Anexo I.

Amostra	PEI (%v/v)	Tempo (Tempo 0		Tempo 24 horas		Tempo 30 dias	
		Código	η (mPas)	Código	η (mPas)	Código	η (mPas)	
I	0,09	А		А	12.810	А	12.990	
	0,18	А		D	16.310	D	17.810	
V	0,27	А		D	18.010	F	30.010	
C1	0,35	А	10.990	F	29.230	н	51.000	
VI	0,45	А		Н	59.790	Н	75.110	
C2	0,51	А		Н	68.420	I	*	
VIII	0,60	А		I	190.500	1	*	

Tabela 10: Concentração de PEI e tempo de gelificação a 50 °C.

* Não foi possível realizar as análises devido a alta rigidez do gel

Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como para os sistemas obtidos a 25 °C, estes sistemas também foram monitorados diariamente e foi observado que com 24 horas eles já apresentaram códigos mais avançados do que os obtidos a 25 °C em 7 dias. Códigos de força dos géis H (59.790 e 68.420 m.Pas) e I (190.500 m.Pas) foram observados para os sistemas, onde a concentração de PEI estava entre 0,45 – 0,60% v/v. Com o passar do tempo (de 24 horas para 30 dias), observou-se que a reticulação continuou ocorrendo e a viscosidade continuou aumentando para todos os sistemas, ao ponto que ao atingir a concentração de PEI de 0,45% v/v em 30 dias, a rigidez do gel dificultou a análise de reologia.

Reticulação na temperatura de 70 °C

Assim como na temperatura de 50 °C, nesta temperatura de 70 °C as cadeias poliméricas da HPAM também não sofrem hidrólise, segundo a literatura (Jia H. *et al.,* 2012). A Tabela 11 mostra o código de força e os resultados de viscosidade absoluta para os sistemas gelificantes e hidrogéis à 70 °C.

Para a temperatura de 70 °C também foi observado um tempo menor de gelificação para os sistemas, porém ao comparar com a temperatura de 50 °C não foi observada diferença entre os códigos de força de géis obtidos para os sistemas, sendo este resultado confirmado pelos valores de viscosidade absoluta obtidos. Por

exemplo, para o sistema V, foi observado código D, cujas viscosidades no tempo de 24 horas à 50 e 70 °C ficaram em 18.010 e 18.510 m.Pas, respectivamente.

Amostra	PEI (%v/v)	Tempo 0		Tempo 24 horas		Tempo 30 dias	
		Código	η (mPas)	Código	η (mPas)	Código	η (mPas)
	0,09	А		А	12.900	А	12.970
III	0,18	А		D	16.400	D	17.920
V	0,27	А		D	18.510	F	29.600
C1	0,35	А	11 100	F	31.500	Н	59.100
VI	0,45	А	11.400	Н	47.020	Н	73.410
C2	0,51	А		Н	91.510	I	*
VIII	0,60	А			203.004	I	*

Tabela 11: Concentração de PEI e tempo de gelificação a 70 °C

* Não foi possível realizar as análises devido a alta rigidez do gel

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a formação de hidrogéis com os polímeros HPAM e PEI, independente da concentração de reticulante, a faixa de temperatura de 50-70 °C parece não influenciar significativamente no processo de reticulação das cadeias polímero/reticulante.

5.2.3 – Avaliação dos hidrogéis padrões por reologia

5.2.3.1- Ensaios de cisalhamento oscilatórios para géis padrões

O método mais utilizado para monitorar o processo de gelificação é através da medida da força do gel por viscosidade. A resistência mecânica de um gel pode ser representada por suas propriedades viscoelásticas, como módulo elástico (G') e módulo viscoso (G''). As vantagens deste método são que a estrutura do gel não será danificada durante a medição e que a repetibilidade dos dados é satisfatória. Este estudo foi realizado para os géis padrões formados com 2 %m/m HPAM e com concentração de PEI de 0,35 a 0,6% v/v (código F a I –Tabela 10 e Tabela 11 - 50 e 70 °C, respectivamente). Nas outras concentrações de reticulante o gel aparentou comportamento de gel fraco, sendo os códigos obtidos até D. Código D - "Gel moderadamente fluido – apenas uma pequena porção (cerca de 5-15%) do gel não se desloca facilmente em direção à tampa da garrafa por ação da gravidade após a inversão da garrafa. Geralmente caracterizado como um "tonguing gel". Isto é, depois de sair do fundo da garrafa após a inversão da mesma, o gel pode retornar à posição inicial do frasco ao girar lentamente a garrafa em posição vertical "

Inicialmente, um ensaio de cisalhamento oscilatório com variação da deformação foi realizado de 0,01 a 100 %, a uma frequência constante de 0,1Hz para determinar a região de viscoelasticidade linear (para os géis, onde G' e G" fossem independentes da variação da deformação, pois nessa região a estrutura do material é preservada, como mostrado na Figura .





Fonte: Elaborado pelo autor

Para determinar a força dos géis nas diferentes concentrações, foi realizada uma varredura, do módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G") em função do tempo, com frequência fixa de 0,1 Hz, deformação de 0,01% e na condição de temperatura de análise 25 °C. As Figuras 43 e 44 mostram os gráficos obtidos com os valores de G' e G", para os sistemas contendo diferentes concentrações de PEI em função do tempo de 5 minutos para os sistemas formados a 50 e 70 °C no tempo de 24 horas.

Figura 43: Curvas dos módulos elásticos (G') e módulos viscosos (G'') em função da variação do tempo para os sistemas formados à 50 °C. Frequência de 0,1Hz e temperatura de 25 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44: Curvas dos módulos elásticos (G') viscosos (G'') em função da variação do tempo para os sistemas formados à 70 °C. Frequência de 0,1Hz e temperatura de 25 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados indicaram pouca diferença nos valores dos módulos elásticos e viscosos quando comparados. Os géis formados a 70 °C apresentaram o módulo elástico em torno de 10 a 20 Pa a mais do que quando reticulado a 50 °C, para todas as concentrações de PEI. Além disso, observa-se um aumento de G' quando a concentração de PEI é aumentada também, sendo esse aumento da força do gel atribuída ao aumento do grau de reticulação.

Alguns estudos (Wang *et al.* 2003, Vega *et al.* 2010, Tokita and Nishinari, 2009) relataram que os hidrogéis devem se comportar como géis fortes em condições de subsuperfície, ou seja, devem apresentar razão G'/G">10. Sendo assim, ao avaliarmos a força dos géis (Tabela 12), chegamos a conclusão que todos os géis obtidos neste estudo apresentaram comportamento de gel forte. Percebeu-se também que a força do gel (G'/G") aumentou com o aumento da concentração de PEI e com o aumento da temperatura.

Concentração da PEI (%)	%) G'/G"				
	Temperatura 50 °C	Temperatura 70 °C			
0,35	14,13	18,58			
0,45	17,45	21,14			
0,51	19,04	24,60			
0,60	19,50	28,60			

Tabela 12: Classificação dos géis obtidos a partir da razão G'/G"

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados obtidos pela reologia oscilatória também foi possível fazer uma correlação entre os valores de viscosidade média relativa (utilizando as Tabela 10 e Tabela 11) com o código Sydansk usados, de uma forma aproximada, como mostrado na Tabela 13.

Código Sydansk	Faixa de viscosidade (mPa)	Faixa de G' (Pa)
Código C	>15.000	>10
Código D	15.000 – 30.000	10 – 30
Código F	30.000 – 50.000	30 – 50
Código H	50.000 - 90.000	50 – 80
Código I	90.000 – 200.000	80 – 140

Tabela 13: Correlação entre a viscosidade média relativa, módulo elástico e código de forçasde sydansk.

Fonte: Elaborado pelo autor

Diante desses resultados, foi possível restringir a faixa de trabalho a fim de desenvolver e otimizar a síntese de PPG para solucionar problemas quanto ao controle de conformidade de reservatórios de petróleo.

5.2.3.2- Ensaios de cisalhamento contínuos para os hidrogéis padrões

O objetivo desta etapa foi verificar a influência da temperatura no tempo de gelificação (início da reticulação) de sistemas compostos por HPAM e PEI, através da técnica de reologia. Para este teste, o sistema VI (2,0% m/v HPAM e 0,45% v/v PEI) foi selecionado e avaliado nas temperaturas de 50 e 70 °C durante 10 horas a uma taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹. Como todos os resultados obtidos anteriormente foram para os sistemas após 24 horas nas diferentes temperaturas, fez-se necessário avaliar o progresso das reticulações e assim obter resultados mais específicos sobre o tempo inicial da gelificação, isto é, quando o sistema deixa de apresentar comportamento de fluido viscoso e passa a apresentar comportamento de gel. A Figura 45 mostra as curvas reológicas do sistema VI em diferentes temperaturas.



Figura 31: Análise de reologia do tempo de reticulação do gel contendo HPAM 2% e PEI 0,45%, nas temperaturas de 50 e 70 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados indicaram um aumento na velocidade de reticulação à medida que a temperatura aumenta. Para o sistema a 50 °C foi observado tempo de gelificação em torno de 8 horas e a 70 °C o tempo de gelificação foi mais rápido (em torno de 4 horas).

A aceleração no tempo de gelificação com o aumento da temperatura poderia ter ocorrido por dois motivos: 1) aumento das vibrações das moléculas devido ao aumento de energia do sistema que facilita o choque entre a HPAM e a PEI; 2) a HPAM poderia estar hidrolisando, convertendo os grupos amidas em carboxilatos devido ao aumento de temperatura, apesar de ter sido citado (Jia *et al.*, 2012) que nesta temperatura a HPAM, não sofre hidrólise.

Sendo assim, uma análise elementar foi realizada para verificar se com o aquecimento (50 e 70 °C) o polímero estaria sofrendo hidrólise e com isso acelerando o processo de reticulação devido ao aumento de sítios ativos na molécula. Os resultados quanto aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos e estão apresentados na Tabela 14.

Temperatura (°C)	Peso (mg)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
25 °C	2,5	38,1	7,2	10,2
50 °C	2,1	37,4	8,2	10,0
70 °C	2,5	36,6	7,8	9,7

Tabela 14: Valores dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio do sistema VI obtido a 25, 50 e 70 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor

Através dos valores percentuais de cada elemento obtidos pela técnica de análise elementar, pode-se sugerir que o polímero não sofreu hidrólise nestas temperaturas e no tempo de 24 horas (tempo de análise). Pois os teores de nitrogênio ficaram muito próximos uns dos outros. Logo, a reticulação foi acelerada a 70°C apenas devido ao aumento da energia vibracional das moléculas do sistema.

5.3 - OBTENÇÃO DOS HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS

Ainda na **Etapa 1**, serão abordadas as avaliações e caracterização dos hidrogéis nanocompósitos, obtidos com a argila bentonita.

Alguns estudos indicam que hidrogéis convencionais contendo argilas esfoliadas, sendo então chamados de hidrogéis nanocompósitos, apresentam maior resistência térmica, menor sinerese e sensibilidade à salinidade (Aalaie e Rahmatpour, 2007; Aalaie e Youssefi, 2012; Aalaie *et al.*, 2008a; El-Karsani *et al.*, 2014). A fim de observar estas melhoras, foi avaliada a influência da argila bentonita em um sistema de gel padrão obtido nos estudos anteriores.

5.3.1 Esfoliação da argila bentonita

Inicialmente um estudo para avaliar a esfoliação da argila bentonita foi feito para uma concentração de 30.000 ppm de argila tanto em água destilada quanto em água salina (composição segundo a Tabela 2). As Figuras 45 e 46 mostram micrografias das dispersões contendo argila/água destilada e argila/salmoura cisalhadas nas rotações de 5.000 e 20.000 rpm, sendo todas as análises feitas em duplicatas.

Dentre as micrografias apresentadas, pode-se observar uma melhor dispersão da argila em sistemas contendo água salina e quando utilizada maior velocidade de cisalhamento, 20.000 rpm, conforme Figura 47 (b). Sendo assim, o hidrogéis nanocompósitos foram obtidos com a dispersão da argila nestas condições.

Figura 46- Micrografias das dispersões contendo argila/água destilada cisalhadas: a) 5.000 rpm e b) 20.000 rpm com suas duplicatas



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 47- Micrografias das dispersões contendo argila/água salina cisalhadas: a) 5.000 rpm e b) 20.000 rpm com suas duplicatas.



Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.2- Preparo do hidrogel padrão de nanocompósito

A argila esfoliada foi avaliada na formulação que deu origem ao sistema VI dos estudos anteriores dos hidrogéis padrões (2% de HPAM e 0,45% de PEI à 70 °C). Avaliou-se a esta composição concentrações de argila de 2, 4 e 6 %m/v, porém foi observado que nas concentrações de 2 e 4 %m/v a argila atrapalhou de alguma forma o processo de reticulação. Este fato foi observado após o tempo de 24 horas (tempo usado para a obtenção do gel padrão) onde estes sistemas contendo 2 e 4%m/v de argila apresentaram uma fluidez muito semelhante à fluidez da solução no tempo 0, onde a classificação por meio do código foi A.

Porém com a concentração de argila de 6 %m/v, já foi observada a formação de gel. O código obtido (F) ainda foi menor do que o do sistema formado sem argila (H), mas por apresentar a formação de um gel esta concentração foi selecionada para a obtenção das PPG à base de nanocompósitos.

Também foi observado em outros testes preliminares que acima desta concentração de 6 %m/v, a argila não foi capaz de se dispersar de forma eficiente no polímero, formando grúmulos.

5.3.2.1- Ensaios de cisalhamento oscilatórios para géis padrões contendo argila

Primeiramente foi realizado uma varredura módulos elástico (G') e viscoso (G"), em função da variação da deformação (0,001 a 100 %) para determinar a região de viscoelasticidade linear, para isso G' e G" devem se manter constantes durante a variação da deformação. Posteriormente, dentro dessa região foram realizadas análises oscilatórias para determinar o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G") em função do tempo, com frequência fixa de 0,1 Hz, deformação de 0,01 e na condição de temperatura de análise 25 °C. Este estudo foi realizado para os géis padrões formados com 2 %m/m HPAM, com concentração de PEI de 0,45 % v/v e 6 %m/v de argila. Vale ressaltar que para as amostras com 1000 e 2000ppm de argila, não houve formação de gel, onde G" se apresentou maior que G'.

Figura 32: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') e viscoso (G'') em função da deformação para amostras de hidrogel padrão contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45 %v/v, na temperatura de 70°C, código F, a 25°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 49: Análise reológica do modulo elástico (G') em função do tempo para amostras de hidrogel padrão contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, com concentrações de 2, 4 e 6% de argila, temperatura de reticulação de 70°C, código F á 25°C



Fonte: Elaborado pelo autor

5.4 - PARTÍCULAS PRÉ-FORMADAS

Na **Etapa 2** desse trabalho foram obtidas e avaliadas as partículas préformadas, bem como o estudo envolvendo as PPGs.

5.4.1- Avaliação das PPGs (sem argila)

As PPGs foram obtidas a partir do hidrogel padrão do sistema VI (2,0% m/v de HPAM e 0,45% v/v de PEI) envelhecido a 70 °C. Este sistema mostrou-se interessante por ser composto por uma menor concentração de PEI e apresentar o código H (código desejado) no período de 24 horas. Então, este sistema gelificou de forma mais rápida e apresentando um hidrogel forte, conforme mostrado anteriormente.

Sendo assim, o sistema VI foi refeito visando a obtenção de um gel com o comportamento de código F, para que fosse possível avaliar a força e o comportamento dos PPGs com diferentes valores de densidade de reticulação. Para isso, foi necessário reduzir o tempo de gelificação, para gerar um gel nas mesmas condições, porém com menor densidade de ligações cruzadas.

O tempo para a obtenção do código F foi de 12 horas e o código H de 24 horas. O código F é caracterizado como "*gel não fluido altamente deformável*" e o código H é caracterizado como "*gel não fluido ligeiramente deformável*", **Figura**. Estes códigos foram escolhidos por apresentarem características de géis fracos (código F) e géis fortes (código H), estas características foram estudadas nas propriedades reológicas das soluções contendo as PPG.

Após a obtenção dos hidrogéis padrões de código de força F e H, seguiram-se para as etapas de liofilização e trituração, dando origem às partículas pré-formadas (Figura 51).



Figura 50: Figuras de um gel de código de força A) F e B) H

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 51: Hidrogel após ser seco e triturado (Partícula pré-formada).



Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.1.1- Ensaios reológicos

Segundo Bai e colaboradores (2007), em poços da China veem sendo aplicados com sucesso concentrações de 0,5 a 3 %m/m de PPG para o controle de conformidade em reservatórios de petróleo devido à boa injeção da partícula. No entanto, se faz necessário a realização de um estudo mais aprofundado para conhecer sobre o poço de aplicação, pois diversas variáveis podem influenciar na injeção como: pressão, temperatura, tipo de rocha, permeabilidade, tipo do poço e salinidade.

Ensaios de cisalhamento oscilatório

Nessa Dissertação, os testes foram realizados com as concentrações de PPG entre 1 e 3 % em massa, onde estas foram adicionadas ao copo do reômetro contendo água salina com composição simulando uma água de injeção (composição conforme Tabela 2), à temperatura de 90 °C.

Foi observado que, abaixo da concentração de 2% de PPG, não era possível a formação de gel (onde G' foi menor do que G") em um período de até 24 horas de análise. Esse resultado, não se mostra condizente com o que vem sendo aplicado na China, onde concentrações baixas de PPG (0,5%) são usadas. Para formar um gel forte, apesar do polímero ser reticulado, este ainda é influenciado pela temperatura do sistema e da salinidade. Quanto maior a temperatura, menor será o G', tendendo a não formação de gel ou a formar géis fracos. A salinidade pode afetar no fechamento da cadeia polimérica mesmo essa estando reticulada, levando a uma diminuição da viscosidade e consequentemente a força do gel (Bai, *et al.*, 2007; Jia *et al.*, 2012).

Sendo assim, foram estudadas as concentrações de 2 e 3% de PPG. Primeiramente, foram avaliadas as curvas de variação do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') em função da deformação, com frequência fixa de 0,1Hz. Com a realização desse teste foi possível determinar a região de viscoelasticidade linear do PPG, isto é, região onde o módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') permanecem constantes durante a variação da deformação.

A Figura 52 mostra uma queda das curvas dos módulos elásticos e viscosos para o sistema formado com a PPG de código de força H ao atingir uma deformação em torno de 0,1% e em torno de 0,5% para o sistema formado com a PPG de código de força F. Sendo assim, este alongamento na região de linearidade para o código F, mostra ser mais resistente à deformação. Isso pode estar acontecendo devido a menor densidade de reticulações desta PPG quando comparada a PPG obtida com o código H, que dá maior flexibilidade (mobilidade) à molécula.



Figura 52: Curvas reológica em função da deformação para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70 °C, código F e H, 2% de PPG, á 90 °C e 0,1Hz.

Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo foi observado para a Figura 53, quando analisado o comportamento viscoelástico do gel obtido com 3% de PPG. Sendo assim, para as próximas análises foi fixada a condição de frequência de 0,1 Hz e deformação de 0,01% para manter a região de viscoelasticidade linear.

O módulo elástico dos géis de PPG de código de força F e H foi avaliado em função do tempo para verificar a força dos géis formados com estas PPGs. De acordo com a Figura 54 é possível notar que o gel da PPG de código F, estando de acordo com a tabela de força gel realizada por Sydansk. E também pode ser observado que quanto maior a concentração de PPG maior está sendo o valor de módulo elástico, sendo esta diferença melhor observada para a PPG de código de força H.



Figura 53: Curvas reológicas em função da deformação para amostras de PPG contendo 3,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70 °C, código F e H, 2% de PPG, á 90 °C e 0,1Hz

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura **54**: Curvas reológicas em função do tempo para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70 °C, código F e H, 2 e 3% de PPG, à 90°C, 0,1 % de formação e 0,1 Hz de frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor

Segundo Kim e colaboradores (2003) o módulo elástico (G') depende do entrelaçamento das cadeias poliméricas, da densidade de ligações cruzadas, ligações
hidrogênio intermoleculares e com o solvente do meio. Já o módulo viscoso (G") depende dos movimentos intermoleculares. Sendo assim, é possível comparar o perfil viscoelástico característico dos sistemas formados fazendo uma varredura de frequência.

A varredura de frequência foi realizada de 0,01 – 100 Hz (Figuras 55 e 56) à 90°C, dentro da região de viscoelasticidade linear (0,1% de deformação).

Figura 55: Curvas de variação do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') em função da frequência para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F e H, 2% de PPG, fixando 0,1% de deformação á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o gel ser considerado forte G' deve-se manter constante quando submetido a uma determinada frequência, uma queda no módulo elástico significa que este teve sua estrutura química rompida.

As Figuras 55 e 56 indicaram que o gel formado com 2% e 3% de PPG de código de forca F e H apresentaram-se estáveis (mesma estrutura molecular) até aproximadamente 40 Hz. Sendo mantidos pelo entrelaçamento polimérico, pela ligação hidrogênio com a água e reticulações, evitando rearranjos na configuração das moléculas. Assim, após 40 Hz para todos os géis, G' e G" se apresentaram dependentes da frequência, pois sua estrutura tridimensional inicial foi destruída. **Figura 56:** Curvas de variação do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') em função da frequência para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F e H, 3% de PPG, fixando 0,0% de deformação á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Ensaios de cisalhamento contínuo para PPG

Segundo Stalker *et al.*(2004), para controlar a conformação de reservatórios os geis de bloqueio devem possuir comportamento de um fluido moderadamente pseudoplástico, com valores de viscosidade compreendidos entre 0,01 Pa s e 0,02 Pa s, a taxas de cisalhamento em torno de 70 s⁻¹, para garantir boa injetividade no meio poroso. Assim, a fim de avaliar o comportamento reológico dos géis de PPG de código F e H, foram realizadas medidas das curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, (Figuras 57 e 58) realizadas a 90°C.

Figura 57: Curva de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F e H, 2% de PPG, á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 58: Curva de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F e H, 3% de PPG, á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir das Figuras 57 e 58, é possível observar que a viscosidade aparente dos sistemas gelificantes permaneceu constante em altas taxas de cisalhamento, e crescente até um valor máximo com a diminuição das taxas, característico de fluidos não newtonianos pseudoplásticos (Levy, B. S., 1998) para os códigos de força gel analisados. Para fins de comparação, pode-se observar que os valores de viscosidade aparente para os fluidos de mesma concentração e códigos de força gel distintos apresentaram valores próximos.

Quando a taxa de cisalhamento é nula o gel forma uma rede tridimensional entre as cadeias poliméricas que conferem ao sistema resistência ao escoamento, gerando viscosidade aparente máxima. À medida em que a taxa de cisalhamento aumenta, é gerado um desenovelamento e alinhamento das cadeias poliméricas e da rede tridimensional dos hidrogéis na direção do fluxo, resultando na redução da viscosidade aparente. Este comportamento é reversível, onde ao cessar a taxa de cisalhamento o gel retoma sua viscosidade inicial, sem alterar as propriedades da PPG.

Na taxa de cisalhamento de 70s⁻¹, que é a taxa citada como de injeção de fluidos, independente do código (F e H) e concentração (2 e 3%), a partícula préformada não se mostrou passível de injeção, já que ultrapassa o limite máximo de viscosidade de 40mPa, como mostrado na Tabela 15 (valores retirados do gráfico).

	Código F	Código H	
	Viscosida	Viscosidade (mPa.s)	
Concentração 2%	58,5	102,1	
Concentração 3%	180,2	418,9	

Tabela 14: Valores de viscosidade na taxa de cisalhamento de 70s-1, códigos F e H, nas concentrações de 2 e 3% de partícula pré-formada.

Fonte: Elaborado pelo autor

Comparado com o hidrogel padrão, as PPG's (hidrogéis em água salina) apresentaram viscosidade aparente levemente menor. De acordo com Simjoo e colaboradores (2007), tanto a concentração de sais quanto a carga dos íons afetam a viscosidade aparente das dispersões de hidrogéis à base de poli(ácido acrílico).

A presença de íons no meio protege os grupamentos aniônicos do hidrogel reduzindo as forças repulsivas eletrostáticas intramoleculares dos grupamentos carboxílicos (Patel, 2005). Consequentemente, a rede tridimensional é mantida mais enovelada, as ligações hidrogênio intermoleculares são dificultadas e a viscosidade aparente das dispersões poliméricas é reduzida. No entanto, a viscosidade só não é drasticamente afetada devido à presença de pré-reticulações, antes do contato com os íons salinos, onde a mobilidade molecular é baixa. Além disso, a rede tridimensional dificulta o fechamento da cadeia do polímero.

5.4.1.2- Capacidade de inchamento das PPGs

Para o estudo da capacidade de inchamento das PPGs, o mesmo sistema selecionado para os testes de caracterização reológicas (o sistema VI - 2,0% m/v de HPAM e 0,45% v/v de PEI) com códigos de força F e H em água salina de injeção (Tabela 2). Para o presente estudo foi avaliado: i) o tempo de inchamento em função do código de força (F e H); ii) a influência das temperaturas (25 e 90 °C) no inchamento. As análises foram realizadas: i) por reologia e ii) por reologia e microscopia óptica (MO), sendo ambas avaliadas por meio da Equação 9 (grau de inchamento).

i) o tempo de inchamento em função do código de força (F e H).

A capacidade de inchamento nos dois códigos (F e H) foi avaliada fixando-se a concentração de 2 % de PPG e por meio da viscosidade do sistema em função do tempo, obtida na taxa de cisalhamento de 7s⁻¹ (aproximadamente o cisalhamento sofrido pelo fluido próximo às rochas no fundo do poço), como mostrado na Figura 59.

Figura 59: Curvas de variação da viscosidade em função do tempo para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F e H, 2% de PPG, fixando 0.01% de deformação á 90°C



Fonte: Elaborado pelo autor

O tempo de inchamento (início e fim) se mostrou independente do código do gel, onde em aproximadamente 3 h o gel começou a inchar, sendo observado pelo aumento da viscosidade do sistema. Devido o aspecto das curvas obtidas, não se pode concluir se existem diferenças significativas nos valores de viscosidade dos sistemas avaliados.

ii) a influência das temperaturas (25 e 90°C) no inchamento

Reologia – cisalhamento contínuo

Segundo SHENG, (2011) tanto a viscosidade do hidrogel quanto a força (G´) são altamente dependentes da temperatura aplicada. Além disso, o contato com a alta temperatura do meio pode gerar a quebra de ligações cruzadas lábeis reduzindo a densidade de reticulações e, assim, elevando a absorção de água. Neste cenário, foi realizado análise da força do gel (Tabela 16) e grau de inchamento nas temperaturas

de 25 e 90°C a fim de comparação. Em relação ao grau de inchamento observou-se um retardamento do tempo de inchamento da PPG, como mostrado na Tabela 16:

	Temperatura 25°C	Temperatura 90°C
Tempo de		
inicio de	4	3
inchamento		
(h)		
Tempo do		5
termino do	7	
inchamento		
(h)		
Viscosidade		
(mpa)	110012	62310
Final		
Eanto: Elaborad	la polo próprio quitor	

Tabela 15: Análise comparativa da influência das temperaturas (25 e 90°C) no tempo de inchamento das PPGs

Fonte: Elaborado pelo proprio autor

A Tabela 15, mostra que a viscosidade depende da temperatura de aplicação, onde a 25 °C numa mesma concentração sua viscosidade é aumentada em aproximadamente 2x em relação a temperatura de 90°C.

Microscopia óptica (MO)

Para esse estudo, o mesmo sistema selecionado para os testes de caracterização reológicas (o sistema VI - 2,0% m/v de HPAM e 0,45% v/v de PEI) com códigos de força F e H em água salina de injeção (tabela 2). Avaliou-se a influência da temperatura e do tempo no tamanho final das PPG, sistemas estudados foram: A) a partícula pré-formada B) a PPG após o tempo de 24h de inchamento e nas temperaturas de 25 e 90 °C.

As amostras deste trabalho foram observadas em um microscópio AXIO VERT. A1, ZEISS. As observações foram feitas com aumentos de 200 a 400x e as fotomicrografias foram tiradas com uma câmera CCD acoplada ao microscópio.

Na Figura 60 refere-se às análises obtidas das partículas secas, sendo observados tamanhos muito distintos de partículas pré-formadas de 22 a 165 µm; as partículas de tamanhos maiores podem ser atribuídas à formação de aglomerados de partículas. A separação destes aglomerados se torna complexa, devido ao fato de serem um pó muito fino.



Figura 60: Microscopia óptica (MO) da partícula pré-formada (código H)

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 61, por meio da média dos tamanhos dos PPGs nas temperaturas de 25 e 90°C, tem-se os valores de 256 e 327 µm, respectivamente. Na temperatura de 90°C, observa-se que, após 24h, a PPG apresentou maior capacidade de inchamento do que na temperatura de 25°C, o que indica que a temperatura é um fator que influencia na absortividade de água.

Figura 61: Microscopia óptica (MO) da PPG (código H) em água salina após 24h: A) 25°C B) 90°C



Considerando-se a faixa de tamanhos obtida para as partículas secas (Figura 55), pode-se sugerir que 25°C a partícula pode ter absorvido ligeiramente menos água do que a 90°C.

iii) Grau de inchamento - Equação

As partículas pré-reticuladas foram caracterizadas quanto sua capacidade de inchamento (peso de água absorvida por grama). Este método pode ser calculado avaliando o volume do gel inchado V_i (após a adição de água) e comparando com o volume de gel seco V_s (partícula seca) por meio da Equação 9. Assim, 1,0mL (0,4g) de partícula pré-formada, foi posicionado em uma proveta de 20 mL e em seguida esta proveta foi preenchida com água salina (segundo composição apresentada na Tabela 2) até completar 20 mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas nas temperaturas ambiente ± 25°C e 90°C (temperatura que representa alguns reservatórios da Bacia de Campos) e observou-se o seu inchamento ao longo do tempo.

$$Ci = \frac{Vi - Vs}{Vs} \times 100$$
 Equação (9)

Onde: C_i- Capacidade de inchar V_i - volume de gel inchado V_s- volume de gel seco.

A ilustra o grau de inchamento da PPG, voltando ao seu estado de hidrogel, onde foi possível obter capacidade de inchamento em torno de 19% para a temperatura de 25°C e 26% para a temperatura de 90°C.

Figura 62: Grau de inchamento: a) gel seco b) gel inchado (imagem representativa)



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos mostraram que nas temperaturas avaliadas (25 e 90 °C), observou-se que a 90°C o inchamento se deu mais rapidamente, cerca de 1h. Já na temperatura ambiente o gel demorou aproximadamente 4h para inchar completamente. No entanto a temperatura não influenciou significativamente no grau de inchamento da partícula e sim na velocidade de inchamento.

5.4.1.3 - Teste de estabilidade da PPG

Como a maioria dos projetos EOR são projetos de longo prazo, a estabilidade dos hidrogéis poliméricos é um parâmetro importante. Este deve-se manter estável na

temperatura do poço de aplicação, ou seja, não deve sofrer o processo de sinerese que é o processo de fechamento da cadeia seguido de perda de moléculas de água.

A degradação de um material polimérico consiste na alteração irreversível das propriedades do material, através de reações químicas propiciadas por determinados agentes físicos. Qualquer que seja a forma de degradação, a primeira etapa está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo (PAOLI, 2008).

Dessa forma, a estabilidade térmica é principalmente uma função da energia de ligação. Quando a temperatura aumenta ao ponto em que a energia vibracional causa a ruptura da ligação, o polímero degrada (STEVENS, 1990). Esta energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de co-monômeros (PAOLI, 2008).

O teste de estabilidade térmica foi realizado com 2 %m/m de PPG em água salina (Tabela 2), para o sistema VI (contendo 0,45 % v/m de PEI e 2% m/m de HPAM 2% m/m). Os testes foram realizados na temperatura ambiente ± 25 °C e 90 °C (estufa), durante o período de 90 dias.

A estabilidade dos géis foi verificada ao longos dos dias (Tabela 16), onde foi observado que na temperatura ambiente os geis possuem alta estabilidade, onde não sofreram alteração em sua coloração durante 90 dias. Aparentemente o sal não influenciou na degradação do hidrogel de PPG sob baixa temperatura, considerando o periodo de 90 dias.

No entanto, quando expostos a altas temperaturas (90 °C), esta estabilidade caiu consideravelmente para no máximo 5 dias, independente do código de força dos geis (F e H). Isso provavelmente ocorreu devido ao efeito do sal que acelerou o processo de fechamento da cadeia do polímero em combinação com a temperatura, que pode ter desencadeado um aumento do grau de hidrolise do polímero (HPAM).

	Tempo (dias)	Tempo (dias)
	á 25°C	á 90°C
PPG F	90	5
PPG H	90	5

 Tabela 16:
 Análise do tempo de estabilidade dos géis de PPG em água salina.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Além disso, após 5 dias se tornaram amarelados e craqueados (não homogêneos) a 90°C, como mostra a Figura 63. A PPG – H aparentemente apresentou coloração amarelada mais clara do que a PPG – F, apesar de apresentarem G' bem próximos (Figura 58). Provavelmente a PPG – H apresentou-se resistir mais ao efeito da temperatura, por possuir uma densidade de ligações cruzadas maior devido à reticulação ter ocorrido em um tempo maior.



Figura 63: Estabilidade dos geis de PPG dos códigos Fe H em água salina á 90°C.



5.4.2- Avaliação das PPGs de nanocompósitos

Com o sistema previamente otimizado, para formação do hidrogel padrão fixouse 2% de HPAM, 0,45% de PEI e 6% m/v de argila. Obteve-se o hidrogel classificado como código F no sistema Sydansk, onde este foi seco formando as partículas préformadas de nanocompósito.

5.4.2.1- Ensaio Reológico

Ensaios oscilatórios

Para os ensaios reológicos oscilatórios foram avaliados 1 e 2 %m/m de PPG, nas temperaturas de 90 °C (Figura 64).

Figura 64: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') e viscoso (G'') em função da deformação para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F, 1 e 2% de PPG, á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Através da Figura 65, foi possível determinar a região de viscoelasticidade do gel onde G' e G" são constantes enquanto é aplicada diferentes valores de deformação. O limite da deformação a ser aplicado foi de 0,5 %, no entanto, a fim de manter as condições de análise da PPG na ausência de argila, fixou-se as mesmas condições (0,01 % de deformação e 0,1 Hz de frequência). Além disso, foi possível

observar que a PPG-NANO apresentou uma região de viscoelasticidade linear mais extensa comparada à PPG preparada na ausência de argila.

Foi realizado um teste do modulo elástico (G') pelo tempo, para verificar a força da PPG. De acordo com a Figura 65 é possível notar que a PPG formada do gel de código H apresenta maior modulo elástico (G') do que a de código F, estando de acordo com a tabela de força gel realizada por Sydansk.

Figura 65: Análise reológica das curvas de modulo elástico (G') em função do tempo para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%v/v, e 6% m/v de argila na temperatura de 70°C, código H, 1 e 2% de PPG, nas temperaturas de 25 e 90°C de análise.



Fonte: Elaborado pelo autor

Diferente do esperado, a PPG - NANO se mostrou mais fraca, com menor G' (na faixa de 108 mPa), quando comparado com mesmo código e concentração (F e 2 % de amostra) da PPG preparada na ausência de argila, com G´ de 340 mPas. Esperava-se que adição de argila deixasse o hidrogel com módulo elástico maior o que não ocorreu. Isso pode ter sido ocasionado por uma má interação entre polímero e a carga (argila), podendo ser devido à esfoliação não efetiva da argila.

A varredura de frequência (Figura 66) foi realizada a 90 °C, com uma variação de frequência de 0,01 Hz até 100 Hz, dentro da região viscoelástica linear (0,01 Pa de

deformação). Como resultados foram obtidos os valores dos módulos elástico (G'), viscoso (G") em função da frequência.

Figura 66: Curvas de variação do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') em função da frequência para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, reticulados na temperatura de 70°C, código F ,1 e 2% de PPG, fixando 0,01Pa de deformação á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o gel ser considerado forte G' deve-se manter constante quando submetido a uma determinada frequência, uma queda no modulo elástico significa que este teve sua estrutura química rompida, como já dito anteriormente. A Figura 66 mostra que o gel formado com 1% e 2% de PPG de código de forca F até aproximadamente 10 Hz apresentaram-se estáveis (mesma estrutura molecular), sendo mantidos pelo o entrelaçamento polimérico, pela ligação hidrogênio com a água e reticulações evitando rearranjos na configuração das moléculas, e assim G' e G" se mantem constantes. Comparando-se com a PPG sem montmorilonita, observa-se uma diminuição na faixa de frequência que o gel suporta de 40 Hz para PPG sem nanocompósito para 10 Hz para PPG de nanocompósito.

Ensaio de cisalhamento contínuo

Como dito anteriormente, a aplicação de cisalhamento contínuo e oscilatório sobre as amostras foi utilizada para medir a resistência ao fluxo e a viscoelasticidade dos materiais. Esses sistemas devem apresentar valores de viscosidade compreendidos entre 0,01 Pa s e 0,02 Pa s (ou seja, 10 a 20 mPa.s), a taxas de cisalhamento em torno de 70 s⁻¹, para garantir boa injetividade no meio poroso. Assim, a fim de avaliar o comportamento reológico dos géis foram realizadas medidas das curvas de viscosidade aparente em relação a taxa de cisalhamento, analisada na Figura 67, abaixo:

Figura 67: Curva de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para amostras de PPG contendo 2,0% m/m de HPAM, PEI de 0,45%, na temperatura de 70°C, código F, 1 e 2% de PPG, fixando 0.01% de deformação á 90°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Pelo aspecto das curvas de viscosidade aparente, na figura 62, as partículas de géis pré-formadas de nanomaterial, podem ser classificadas como fluidos não newtonianos pseudoplásticos, assim como as partículas de géis pré-formados sem argila.

Com taxa de cisalhamento nula, as cadeias poliméricas conferem maior resistência ao escoamento, devido ao entrelaçamento das cadeias. A medida em que a taxa aumenta, ocorre desnovelamento e alinhamento das cadeias, reduzindo assim a viscosidade.

Na taxa de cisalhamento de 70s⁻¹, que é a taxa citada como de injeção de fluidos, a PPG se mostrou próxima à faixa de viscosidade limite passível de injeção, 20mPa, como mostrado na Tabela 18 (valores retirados do gráfico).

Tabela 17: Valores de viscosidade na taxa de cisalhamento de 70s-1, códigos F e H, nas concentrações de 2 e 3% de partícula pré-formada.

	Viscosidade	
	(mPa.s)	
Concentração 1%	21,1	
Concentração 2%	28,5	

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.2.2- Difração de Raio X (XRD)

Essa análise teve como objetivo avaliar o tipo de interação da argila com o polímero no nanocompósito de partícula pré-formada, utilizando o aparelho de difração de Raio X, XRD-6000 Shimadzu, com radiação K α do cobre (λ = 0,178 Å), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura 20 de 2 a 40° e velocidade de varredura de 2°/min. Vale ressaltar que as condições de preparo do gel se manteve a mesma (2% de HPAM, 0,45% PEI e 6% de argila).

Inicialmente, foi obtido o difratograma da nanopartícula pura para comparar a distância interlamelar inicial "d001" com a distância interlamelar "d" apresentada pelo nanocompósito. Através do pico referente ao plano d001, pode-se observar e avaliar a estrutura do nanocompósito, ou seja, o estado da dispersão da argila em relação a matriz polimérica, como observado na Figura 68.

Se houver um aumento no espaço interlamelar, o que caracteriza a entrada do polímero entre as camadas da argila, haverá um deslocamento do pico do plano d001 para ângulos menores. Entretanto, a ausência desse pico indicará a formação de uma

estrutura esfoliada e a não alteração do pico d001 indicará que não houve qualquer tipo de interação entre a argila e o polímero (Oliveira, 2013).



Figura 68: Difratograma de XRD da argila in natura e da partícula pré-formada de nanomaterial.

O difratograma da argila bentonita indicou um ângulo referente ao plano d001, de $2\theta = 6,709$ com distância interplanar de d001= 3,07 Å. Observa-se o deslocamento do pico para ângulos menores da partícula pré-formada de nanocomposito para 2 θ =5,553 e distâncias interlamelares de 3,7 Å. O deslocamento do pico d001, para valores de ângulos menores, indicou que o polímero entrou entre as camadas de argila, ou seja, modelo da interação argila/polímero é intercalado (OKAMOTO, M. *et al.*, 2017). Além disso, observa-se apesar de ligeiro, uma aumento da distancia interplanar. Isso pode ser devido a baixa eficiência do método utilizado para esfoliação.

Fonte: Elaborado pelo autor

6. CONCLUSÕES

A metodologia para reticulação e avaliação dos hidrogeis de HPAM com PEI se mostrou eficiente. Onde a 70 °C, o tempo para inicio da reticulação foi reduzido para 5h(sem hidrolizar o polimero) e o gel apresentou-se mais forte (G'/G' maior)

O código de força de géis de Sydanks se mostrou um método de avaliação preliminar simples e prático, além disso, foi possível fazer referência com a densidade de ligações cruzadas e assim determinar uma faixa de viscosidade para os códigos analisados.

Observou-se que a densidade de reticulação, seguindo o código de força (de F a H) não influenciou no grau de inchamento, sendo aproximadamente 19% para os dois códigos. No entanto a parâmetro temperatura teve influência sob a velocidade de inchamento.

As PPGs a base de poliacrilamida se mostraram estáveis na temperatura ambiente (25°C), mesmo na presença de água salina por 90 dias, no entanto na temperatura de 90°C, essa estabilidade caiu para 5 dias e foi independente do código de força (F e G)

A PPG de nanocompósito apresentou módulo elástico (G') menor, quando comparado, nas mesmas condições, a PPG sem bentonita. Além disso, a análise no XRD, mostrou que o tipo de interação entre a argila e o polímero foi intercalada, mostrando assim que houve baixa eficiência na esfoliação da argila utilizando o dispersor PolytronPT 3100, nas condições: rotação de 20.000rpm e tempo de 1h.

Através da reologia, avaliando a taxa de cisalhamento em função da viscosidade, na concentração de 1% m/v, a PPG de nanocompósito se mostrou adequada para injeção, já que apresenta viscosidade na faixa de 20mPa.s na taxa de cisalhamento de 70s⁻¹.

7. SUGESTÕES

Trabalhar com códigos de gel mais fracos;

Testar modificação da montimorilonita com sal quaternário de amônio afim de verificar uma melhor esfoliação e consequentemente melhor interação argila/polímero. Testar outras formas de esfoliação da argila como ultrasom de ponteira

Testar outros copolimeros para desenvolvimento de PPG's reticulados com PEI como: ácido 2-acrilamido-3-metilpropano-sulfônico (AMPS), acrilato de terc-butila (PAtBA). Estes são indicados pela literatura por serem mais resistentes a alta salinidade.

Testes dinâmicos de adsorção em sistema de eluição em meio poroso também conhecido como *core flooding, para avaliar* o comportamento das PPGs em plugs de rocha carbonáticas, em condições especificas (temperatura, pressão e salinidade) de poços de petróleo

REFERÊNCIAS

AALAIE, J.; VASHEGHANI-FARAHAN, E.; RAHMATPOUR, A.; SEMSARZADEH, M. Effect of montmorillonite on gelation and swelling behavior of sulfonated polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 44, n. 7, p. 2024-2031, jul. 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.04.031. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305708002000>. Acesso em: 22 abr. 2017.

AALAIE, J.; VASHEGHANI-FARAHANI, E. Swelling behavior of sulfonated polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions: comparison of theoretical and experimental results. **Iranian Polymer Journa**l, Irã, v. 21, n. 3, p. 175-183, mar. 2012. DOI: https://doi.org/10.1007/s13726-012-0016-3. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-012-0016-3. Acesso em: 20 abr. 2017.

ABDULBAKI, M.; HUH, C.; SEPEHRNOORI, K.; DELSHAD, M.; VARAVEI, A. A critical review on use of polymer microgels for conformance control purposes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Austin, v. 122, n. 1, p. 741-753, out. 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.06.034. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514002307. Acesso em: 18 mar. 2017.

AÇIŞLI, Ö.; KARACA, S.; GÜRSES, A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 142, p. 90–99, jun 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2016.12.009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716305440>. Acesso em: 11 jun. 2017.

AL-MUNTASHERI, G. A. Conformance control with polymer gels: what it takes to be successful. **Arabian Journal for Science and Engineering**, Arábia Saudita, v. 37, n. 4, p. 1131-1141, jun. 2012. DOI: 10.1007/s13369-012-0234-1. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s13369-012-0234-1. Acesso em: 12 mar. 2018.

AL-MUNTASHERI, G. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; AL-NOAIMI, K.; ZITHA, P. L. J. A Study of polyacrylamide-based gels crosslinked with polyethyleneimine. **SPE Journal**, [S.I.], v. 14, n. 2, p. 245-251, jun. 2009. DOI: https://doi.org/10.2118/105925-PA. Disponível em: https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-105925-PA. Acesso em: 25 mar. 2017.

AL-MUNTASHERI, G. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; PETERS, J. A.; ZITHA, P. L. J. Thermal decomposition and hydrolysis of polyacrylamide-co-tert-butyl acrylate. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 44, n. 4, p. 1225-1237, abr. 2008a. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305708000426>. Acesso em: 08 mar. 2017.

AL-MUNTASHERI, G. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; ZITHA, P. L. J. Gelation kinetics and performance evaluation of an organically crosslinked gel at high temperatures and pressure. **SPE Journal**, [S.I.], v. 13, n. 3, p. 337-345, set. 2008b. DOI: 10.2118/104071-PA. Disponível em: https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-104071-PA>. Acesso em: 08 mar. 2018.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.I.], v. 95, p. 215–225, mai. 2015. DOI: 10.1016/j.psep.2015.03.003. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582015000518. Acesso em: 21 jun. 2017.

AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. Phosphonium salt intercalated montmorillonites. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 43, n. 1, p. 27–32, jan. 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2008.07.008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913170800149X>. Acesso em: 22 mar. 2017.

BAI, B.; ZHOU, J.; YIN, M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Petroleum Exploration and Development**, China, v. 42, n. 4, p. 525-532, ago. 2015a. DOI: 10.1016/S1876-3804(15)30045-8. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187638041530045-8. Acesso em: 01 mar. 2017.

BAI, Y.; XIONG, C.; WEI, F.; LI, J.; SHU, Y.; LIU, D. Gelation Study on a hydrophobically associating polymer/polyethylenimine gel system for water shut-off treatment. **Energy Fuels**, Washington, v. 29, n. 2, p. 447-458, jan. 2015b. DOI: 10.1021/ef502505k. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef502505k>. Acesso em: 02 mar. 2017.

BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. 57 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde, Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016. Disponível em: https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/7044>. Acesso em: 14 jun. 2017.

BELTRÁN, M. I.; BENAVENTE, V.; MARCHANTE, V.; MARCILLA, A. The influence of surfactant loading level in a montmorillonite on the thermal, mechanical and rheological properties of EVA nanocomposites. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 83–84, p. 153–161, out. 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.028. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131713002718. Acesso em: 20 mai. 2017.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 4. Ed. Nova lorque: Interscience Publishers, 1999. 2250 p.

CAI, W.; HUANG, R. Study on gelation of partially hydrolyzed polyacrylamide with titanium (IV). **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 37, n. 8, p. 1553-1559, ago. 2001. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00041-6. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305701000416). Acesso em: 01 mar. 2017.

CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, M. R. Thermally stable phosphoniummontmorillonite organoclays. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 40, n. 1-4, p. 90–98, jun. 2008. DOI: 10.1016/j.clay.2007.08.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131707001470>. Acesso em: 28 jun. 2017.

CHAMBERLAIN, N.F. The Practice of NMR Spectroscopy with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1. 1 Ed. Nova lorque: Plenun Press, 1974. 399 p.

CHANG, Ping; GRUETZMACHER, Gordon; MELTZ, Clifford; TOTINO, Rocco. Enhanced hydrocarbon recovery by permeability modification with phenolic gels. US n. 4708974A, 01 out. 1984. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US4708974>. Acesso em: 02 mar. 2017.

CHUNG, T.; BAE, W.; NGUYEN, N. T. B.; DANG, C. T. Q.; LEE, W.; JUNG, B. A review of polymer conformance treatment: a successful guideline for water control in mature fields. **Energy Sources,** Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, Londres, v. 34, n. 2, p. 122-133, dez. 2011. DOI: 10.1080/15567030903567683. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567030903567683. Acesso em: 21 mar. 2017.

DANG, T. Q. C.; CHEN, Z.; NGUYEN, T. B. N.; BAE, W.; CHUNG, T.; TU, T. N. The development and optimization of a polymer conformance control technology in mature reservoirs: laboratory experiments vs. field scale simulation. **Energy Sources**, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Londres, v. 36, n. 11, p. 1219-1233, abr. 2014. DOI: 10.1080/15567036.2010.551259. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567036.2010.551259. Acesso em: 04 mar. 2017.

EL-HOSHOUDY, A. N.; DESOUKY, S. E. M.; ELKADY, M. Y.; AL-SABAGH, A. M.; BETIHA, M. A.; MAHMOUD, S. Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery – Article review. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 26, n. 3, p. 757-762, set. 2017. DOI: 10.1016/j.ejpe.2016.10.008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062116300228>. Acesso em: 14 mar. 2017.

EL-KARSANI, K. S. M.; AL-MUNTASHERI, G. A.; HUSSEIN, I. A. Polymer Systems for water shutoff and profile modification: a review over the last decade. **SPE Journal**, Texas, v. 19,

n. 1, p. 135-149, fev. 2014a. DOI: 10.2118/163100-PA. Disponível em: https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-163100-PA. Acesso em: 06 mar. 2017.

EL-KARSANI, K. S. M.; AL-MUNTASHERI, G. A.; SULTAN, A. S.; HUSSEIN, I. A. Gelation kinetics of PAM/PEI system: DSC investigation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.I.], v. 116, n. 3, p. 1409-1415, jan. 2014b. DOI: 10.1007/s10973-014-3754-y. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-014-3754-y. Acesso em: 07 mar. 2017.

EZQUERRO, C. S.; RIC, G. I.; MIÑANA, C. C.; BERMEJO, J. S. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 111, n. 1, p. 1-9, jul. 2015. DOI: 10.1016/j.clay.2015.03.022. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715001246. Acesso em: 16 mar. 2017.

FANG, J.; ZHANG, X.; HE, L.; ZHAO, G.; DAI, C. Experimental research of hydroquinone (HQ)/hexamethylene tetramine (HMTA) gel for water plugging treatments in high-temperature and high-salinity reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 134, n. 1, p. 44359-44367, jan. 2017. DOI: 10.1002/app.44359. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.44359. Acesso em: 19 abr. 2017.

FLORES, J. G.; ELPHICK, J.J; LOPEZ, F.; ESPINEL, P. The Integrated Approach to formation Water Management: From Reservoir Management to the Protection of the Environment. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition.Denver**, CO, Society of Petroleum Engineers, 2008. DOI: 10.1016/j.clay.2016.12.009. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716305440. Acesso em: 11 jun. 2017.

FROST, R. L.; RINTOUL, L. Lattice vibrations of montmorillonita: an FT Raman and X-ray diffraction study. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 11, n. 4, p. 171-183, dez. 1996. DOI: <u>10.1016/S0169-1317(96)00017-8</u>. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131796000178. Acesso em: 10 jul. 2017.

GOUDARZI, A.; ZHANG, H.; VARAVEI, A.; TAKSAUDOM, P.; HU, Y.; DELSHAD, M.; BAI, B.; SEPEHRNOORI, K. A laboratory and simulation study of preformed particle gels for water conformance control. **Fuel**, [S.I.], v. 140, p. 502-513, jan. 2015.DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.081. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114009508>. Acesso em: 07 abr. 2017.

GUAN, H.; BERKLAND, C.; MORADI-ARAGHI, A.; LIANG, J.; CHRISTIAN, T.; NEEDHAM, R.; CHENG, M.; SCULLY, F.; HEDGES, J.. **Nanogels for delayed** gelation. US n. 20140202693 A1, 30 dez. 2013, 24 jul. 2014. Disponível em: https://patents.google.com/patent/US20140202693/en_2. Acesso em: 26 mar. 2017.

HARDY, M.; BOTERMANS, W.; HAMOUDA, A.; VALDAL, J.; WARREN, J. The first carbonate field application of a new organically crosslinked water shutoff polymer system. **Society of Petroleum Engineers**, Texas, p. 16-19, fev. 1999. DOI: 10.2118/50738-MS. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-50738-MS. Acesso em: 10 mar. 2017.

HASHMAT, M. D.; SULTAN, A. S.; RAHMAN, S.; HUSSAIN, S. M. S. Crosslinked polymeric gels as loss circulation materials: an experimental study. **Society of Petroleum Engineers**, Arábia Saudita, 2016. DOI: 10.2118/182740-MS. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-182740-MS. Acesso em: 15 mar. 2017.

HE, H.; MA, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. **Applied Clay Science,** [S.I.], v. 48, n. 2, p. 67–72, mar. 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131709003202>. Acesso em: 22 mar. 2017. HIBINO, T. New nanocomposite hydrogels containing layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 50, n. 2, p. 282–287, out. 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2010.08.008. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131710002486>. Acesso em: 09 jun. 2017.

IMQAM, A.; BAI, B. Optimizing the strength and size of preformed particle gels for better conformance control treatment. **Fuel**, [S.I.], v. 148, p. 178-185, mai. 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.01.022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115000368>. Acesso em: 17 mar. 2017.

JAYAKUMAR, S.; LANE, R. H. Delayed crosslink polymer flowing gel system for water shutoff in conventional and unconventional oil and gas reservoirs. **Society of Petroleum Engineers**, Luisiana, 2012. DOI: 10.2118/151699-MS. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-151699-MS. Acesso em: 18 mar. 2018.

JAYAKUMAR, S.; LANE, R. H. Delayed crosslink polymer gel system for water shutoff in conventional and unconventional oil and gas reservoirs. **Society of Petroleum Engineers**, Texas, 2013. DOI: 10.2118/164046-MS. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-164046-MS>. Acesso em: 29 mar. 2018.

JIA, H.; CHEN, H. Using DSC technique to investigate the non-isothermal gelation kinetics of the multi-crosslinked chromium acetate(Cr³⁺)-Polyethyleneimine (PEI)-polymer gel sealant. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 165, n. 1, p. 105-113, jan. 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.01.082. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518300949>. Acesso em: 17 mai. 2017.

JIA, H.; PU, W.; ZHAO, J.; JIN, F. Research on the gelation performance of low toxic PEI cross-linking PHPAM gel systems as water shutoff agents in low temperature reservoirs. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 49, n. 20, p. 9618-9624, set. 2010. DOI: 10.1021/ie100888q. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie100888q. Acesso em: 29 mar. 2017.

JIA, H.; ZHAO, J.; JIN, F.; PU, W.; LI, Y.; LI, K.; LI, J. New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 51, n. 38, p. 12155-12166, ago. 2012. DOI: 10.1021/ie301818f. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie301818f>. Acesso em: 07 abr. 2017. JOHNSON, S.; TREJO, J.; VEISI, M.; WILLHITE, G. P.; LIANG, J.; BERKLAND, C. Effects of divalent cations, seawater, and formation brine on positively charged polyethylenimine/ dextran sulfate/chromium(III) polyelectrolyte complexes and partially hydrolyzed polyacrylamide/chromium(III) gelation. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 115, n. 2, p. 1008-1014, jan. 2010. DOI: 10.1002/app.31052. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.31052. Acesso em: 21 mar. 2017.

KEDIR, A. S.; SELAND, J. G.; SKAUGE, A.; SKAUGE, T. Nanoparticles for enhanced oil recovery: influence of pH on aluminum-cross-linked partially hydrolyzed polyacrylamideinvestigation by rheology and NMR. **Energy Fuels**, Washington, v. 28, n. 4, p. 2343-2351, mar. 2014. DOI: 10.1021/ef402376q. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef402376q. Acesso em: 01 jan. 2018.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 51, p. 127-187, dez 2015. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670015001057?via%3Dihub>. Acesso em: 27 jan. 2018.

LAKATOS, I.; LAKATOS-SZABÓ, J. Global oil demand and role of chemical EOR methods in the 21st century. **International Journal of Oil, Gas and Coal Technology**, [S.I.], v. 1, n. 1-2, p. 46-64, 2008. DOI: 10.1504/IJOGCT.2008.016731. Disponível em: https://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJOGCT.2008.016731. Acesso em: 13 jan. 2018.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Efeito do tipo e do teor de argila na estabilidade térmica de compósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 53, p. 05-11, dez. 2010. ISSN 1809-8797. Disponível em: https://www.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/164/169. Acesso em: 10 jan. 2018.

LIU, Y.; BAI, B.; WANG, Y. Applied technologies and prospects of conformance control treatments in China. **Oil & Gas Science and Technology**, França, v. 65, n. 6, p. 859-878, 2010. DOI: 10.2516/ogst/2009057. Disponível em:

https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2010/06/ogst09046/ogst09046.html Acesso em: 21 jun. 2018.

LIU, Y.; DAI, C.; WANG, K.; ZHAO, M.; ZHAO, G.; YANG, S.; YAN, Z.; YOU, Q. New insights into the hydroquinone (HQ)-hexamethylenetetramine (HMTA) gel system for water shutt-off treatment in high temperature reservoirs. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Coreia, v. 35, n. 1, p. 20-28, mar. 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.09.032. Disponível em:

<a>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15004414>. Acesso em: 21 mai. 2018.

MA, Q.; SHULER, P. J.; AFTEN, C. W.; TANG, Y. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 121, n. 1, p. 69-77, nov. 2015. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.012. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015300677>. Acesso em: 1 fev. 2017.

MA, L.; WANG, S.; LONG, Y.; ZHU, C.; YANG, H.; YANG, T.; LIU, X.; LI, X.; BAI, B.; KANG, W. Novel environmentally benign hydrogel: nano-silica hybrid hydrolyzed polyacrylamide/polyethyleneimine gel system for conformance improvement in high temperature high salinity reservoir. **Society of Petroleum Engineers**, Abu Dhabi, 2017. DOI: 10.2118/188654-MS. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-188654-MS. Acesso em: 20 dez. 2017.

MANRIQUE, E. J.; GARMEH, G.; IZADI, M.; SALEHI, M.; ROMERO, J. L.; AYE, N. M.; THOMAS, C.; SHEVELEV, P. In-depth sweep efficiency improvement: screening criteria and engineering approach for pattern evaluation and potential field implementation. **Society of Petroleum Engineers**, Moscou, 2012. DOI: 10.2118/160749-RU. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-160749-MS>. Acesso em: 02 mar. 2017.

MELO, M.A. Simulação física e matemática do processo de recuperação de petróleo com fluidos de base polimérica, 2008. Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de polímeros) – Instituto de macromoléculas professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MANSOORI, Y.; ATGHIA, S. V.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G. H.; SIROUSAZAR, M. Polymer–clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 46, n. 9, p. 1844–1853, set. 2010. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.07.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305710002570> . Acesso em: 11 mai. 2017. MITTAL, V. Modification of montmorillonites with thermally stable phosphonium cations and comparison with alkylammonium montmorillonites. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 56, p. 103–109, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.clay.2011.11.029. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131711003954>. Acesso em: 21 jan. 2018.

MOGHAGAM, A. M.; SEFTI, M. V.; SALEHI, M. B.; NADERI, H. Bulk and rheological properties of polyacrylamide hydrogels for water shutoff treatment. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Coreia, v. 31, n. 3, p. 532-539, mar. 2014. DOI: 10.1007/s11814-013-0242-1. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0242-1. Acesso em: 07 abr. 2017.

MORADI-ARAGHI, A. A review of thermally stable gels for fluid diversion in petroleum production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 26, n. 1-4, p. 1-10, mai. 2000. DOI: 10.1016/S0920-4105(00)00015-2. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041050000015-2. Acesso em: 21 mar. 2017.

MURRAY, H. H. Overview – clay mineral applications. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 5, n. 6, p. 379–395, mar. 1991. DOI: 10.1016/0169-1317(91)90014-Z. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016913179190014-Z. Acesso em: 23 mar. 2017.

OKAY, O.; OPPERMANN, W. Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization. **Macromolecules**, [S.I.], v 40, n. 9, p. 3378–3387, abr. 2007. DOI: 10.1021/ma062929v. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma062929v>. Acesso em: 13 mai. 2017.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 42, n. 1-2, p. 8-24, dez. 2008. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708000495. Acesso em: 12 jun. 2017.

PARK, I. H.; CHOI, E. J. Characterization of branched polyethyleneimine by laser light scattering and viscometry. **Polymer**, [S.I.], v. 37, n. 2, p. 313-319, fev. 1996. DOI: 10.1016/0032-3861(96)81104-9. Disponível em: https://www.sciencedirect.comscience/article/pii/0032386196811049. Acesso em: 20 mai. 2017.

REICHENBACH-KLINKE, R.; LANGLOTZ, B.; WENZKE, B.; SPINDLER, C.; BRODT, G. Associative copolymer with favorable properties for the application in polymer flooding. **Society of Petroleum Engineers**, Texas, 2011. DOI: 10.2118/141107-MS. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-141107-MS. Acesso em: 26 fev. 2017.

REZAEI, A.; ABDI-KHANGAH, M.; MOHEBBI, A.; TATAR, A.; MOHAMMADI, A. H. Using surface modified clay nanoparticles to improve rheological behavior of hydrolized polyacrylamide (HPAM) solution for enhanced oil recovery with polymer flooding. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v. 222, p.1148-1156, out. 2016. DOI: 10.1016/i.mollig.2016.08.004, Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/304383030_Using_Surface_Modified_Clay_N anoparticles_to_Improve_Rheological_Behavior_of_Hydrolized_Polyacrylamid_HPAM_S olution_for_Enhanced_Oil_Recovery_with_Polymer_Flooding>. Acesso em: 15 mai. 2017.

ROMERO-ZERÓN, L. B.; HUM, F. M.; KANTZAS, A. Characterization of crosslinked gel kinects and gel strength by use of NMR. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, Texas, v. 11, n. 3, p. 439-453, jun, 2008. DOI: 10.2118/86548-PA. Disponível em: https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-86548-PA. Acesso em: 25 mar. 2017.

ROUTSON, Willis; CALDWELL, Albert. **Method and composition on for controlling flow through subterranean formations**. US n. 3701384A, 11 mar. 1971, 31 out. 1972. Disponível em: https://patents.google.com/patent/US3701384. Acesso em: 18 mar. 2017.

SANTOS, A. S. **Avaliação da eficiência da polietilenoimina no tratamento de água oleosa por meio de flotador por ar dissolvido**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SCIENCE DIRECT. **Gel system conformance control**, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/search?qs=gel%20system%20conformance%20control & show=25&sortBy=relevance>. Acesso em: 01 jun. 2017.

SENGUPTA, B.; SHARMA, V. P.; UDAYABHANU, G. Gelation studies of an organically cross-linked polyacrylamide water shut-off gel system at different temperatures and pH. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 81, n. 1, p. 145-150, jan. 2012. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.12.016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511002932>. Acesso em: 16 mar. 2017.

SENGUPTA, B.; SHARMA, V. P.; UDAYABHANU, G. In-situ gelation studies of an ecofriendly cross-linked polymer system for water shut-off at high temperatures. **Energy Sources,** Part A: Recovery, Utilization and Environmental effects, Londres, v. 36, n. 13, p. 1445-1467, mai. 2014. DOI: 10.1080/15567036.2011.553661. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567036.2011.553661>. Acesso em: 01 mar. 2017.

SHENG, J. J. **Modern chemical enhanced oil recovery**. 1. Ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2010. 648 p. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/book/9781856177450>. Acesso em: 27 fev. 2017.

SHIROMA, P. H. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCI. 2012. 130 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-10062013-152743/en.php. Acesso em: 10 jul. 2017.

SINGH, R.; MAHTO, V. Synthesis, characterization and evaluation of polyacrylamide graft starch/clay nanocomposite hydrogel system for enhanced oil recovery. **Petroleum Science**, China, v. 14, n. 4, p. 765-779, nov. 2017. DOI: 10.1007/s12182-017-0185-y. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s12182-017-0185-y. Acesso em: 12 abr. 2017.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay Modification by the Use of Organic Cations. **Green and Sustainable Chemistry**, [S.I.], v. 2, n. 1, p. 21–25, fev. 2012. DOI: 10.4236/gsc.2012.21004. Disponível em:

https://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=17245>. Acesso em: 11 mai. 2017.

SNF FLOERGER, **Enhancing Polymer Flooding Performance**, 2012. Disponível em: https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/EOR-Oil-30-Years-of-EOR1.pdf. Acesso em: 02 mai. 2017.

SOOKYUNG, U.; NAKASON, C.; VENNEMAN, N.; THAIJAROEND, W. Influence concentration of modifying agent on properties of natural rubber/organoclay nanocomposites. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 54, p. 223–232, set. 2016. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.07.009. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294181630530X>. Acesso em: 16 jun. 2017.

SUN, F.; LIN, M.; DONG, Z.; ZHU, D.; WANG, S. L.; YANG, J. Effect of composition of HPAM/chromium (III) acetate gels on delayed gelation time. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.I.], v. 37, n. 6, p. 753-759, fev. 2016. DOI: 10.1080/01932691.2015.1041034. Disponível em:

https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2015.1041034?journalCode=ldis20>. Acesso em: 17 abr. 2017.

SYDANSK, R. D. A new conformance-improvement-treatment chromium(III) gel technology. **Society of Petroleum Engineers**, Oklahoma, 1988. DOI: 10.2118/17329-MS. Disponível em: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-17329-MS. Acesso em: 24 fev. 2017.

TESSAROLLI, F. G. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E. Evaluation oh pH-Sensitive hydrogels to control the permeability anisotropy of oil reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 131, n. 17, p. 40665-40676, mar. 2014. DOI: 10.1002/app.40665. Disponível em:

https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.40665>. Acesso em: 29 mai. 2018.

TESSAROLLI, F. G. C.; SOUZA, S. T. S.; VIEIRA, H. V. P.; GOMES, A. S.; MANSUR, C. R. E. **Desenvolvimento e seleção de hidrogéis nanocompósitos para controle da conformação de reservatórios de petróleo utilizando a escala de força de géis de Sydansk e ensaios reológicos**. In: 9° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. Anais do 9° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017. ISSN: 2179-3182. Disponível em:

http://www.portalabpg.org.br/site_portugues/anais/anais9/repositorio/trabalho/0543082 00920178908.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2017.

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**, França, v. 67, n. 6, p. 887-902, 2012. DOI: 10.2516/ogst/2012065. Disponível em:

https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2012/06/ogst120021/ogst120021.ht ml>. Acesso em: 16 abr. 2017.

TONGWA, P.; BAOJUN, B. A more superior preformed particle gel with potential application for conformance control in mature oilfields. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, Missouri, v. 5, n. 2, p. 201-210, jun. 2015. DOI: 10.1007/s13202-014-0136-8. Disponível em:

https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-014-0136-8>. Acesso em: 03 mar. 2017.

TONGWA, P.; NYGAARD, R.; BAI, B. Evaluation of a nanocomposite hydrogel for water shut-off in enhanced oil recovery applications: design, synthesis, and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 128, n. 1, p. 787-794, jul. 2012. DOI: 10.1002/app.38258. Disponível em:

https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.38258>. Acesso em: 03 mar. 2017.

VARGAS, VASQUEZ, S. M.; ROMERO-ZERÓN. A review of the partly hydrolyzed polyacrylamide Cr(III) acetate polymer gels. **Journal Petroleum Science and technology**, Londres, v. 26, n. 4, p. 481-498, fev. 2008. DOI: 10.1080/10916460701204594. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916460701204594. Acesso em: 11 mar. 2017.

TYAGI B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonita clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, [S.I.], v. 64, n. 2, p. 273-278, jan. 2006. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.018. Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16635584>. Acesso em: 10 jul. 2017.

WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 36, n. 11, p. 1558-1628, nov. 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000682. Acesso em: 21 mar. 2017.

XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H.; KLOPROGGE, T.; BOSTROM, T. Modification of Wyoming Montmorillonite Surfaces Using a Cationic Surfactant. **Langmuir**, [S.I.], v. 21, n. 19, p. 8675–8680, ago. 2005. DOI: 10.1021/la051454i. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la051454i>. Acesso em: 19 abr. 2017.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979-2990, 2001. DOI: 10.1021/cm010305s. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm010305s. Acesso em: 10 jul. 2017.

YADAV, U. S.; MAHTO, V. Modeling of partially hydrolyzed polyacrylamide-hexaminehydroquinone gel system used for profile modification jobs in the oil field. **Journal of Petroleum Engineering**, [S.I.], v. 2, n. 1, p. 1-11, jan. 2013a. DOI: 10.1155/2013/709248. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jpe/2013/709248/>. Acesso em: 03 mar. 2017.

YADAV, U. S.; MAHTO, V. Rheological study of partially hydrolyzed polyacrylamidehexamine-pyrocatechol gel system. **International Journal of Industrial Chemistry**, [S.I.], v. 4, n. 1, p. 1-8, fev. 2013b. DOI: 10.1186/2228-5547-4-8. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/2228-5547-4-8>. Acesso em: 16 mar. 2017.

YADAV, U. S.; MAHTO, V. Investigating the effect of several parameters on the gelation behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide-hexamine- hydroquinone gels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 28, p. 9532-9537, jun. 2013c. DOI: 10.1021/ie400488a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie400488a>. Acesso em: 14 abr. 2017.

YAN, F.; ZHANG, X.; REN, H.; MENG, X.; QIU, D. Reinforcement of polyacrylamide hydrogel with patched laponite-polymer composite particles. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I], v. 529, p. 268–273, set. 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.005. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717305666>. Acesso em: 11 jun. 2017.

YAVARI-GOHAR, M. R.; KABIRI, K.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; HASHEMI, S. A. Thermo-hydrolytic stability of swelling capacity of superabsorbing composite hydrogels based on AMPS and acrylamide. **Journal of Polymer Research**, [S.I.], v. 17, n. 2, p. 151-159, mar. 2010. DOI: 10.1007/s10965-009-9301-z. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-009-9301-z>. Acesso em: 02 abr. 2018.

YEH, J. M.; LIOU, S. J.; CHANG, Y. W. Polyacrylamide-clay nanocomposite materials prepared by photopolymerization with acrylamide as an intercalating agent. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 91, n. 6, p. 3489–3496, mar. 2004. DOI: 10.1002/app.13555. Disponível em:

https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.13555>. Acesso em 30 mai. 2017.

ZHANG, J; MANIAS, E ; WILKIE, C, A. Polymerically modified layered silicates: an effective route to nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Califórnia, v. 8, n. 4, p. 1597-1615, abr. 2008. DOI: 1533-4880/2008/811597/019. Disponível em:

">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publication/5283000_Polymerically_Modified_Layered_Silicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites>">https://www.researchgate.net/publicates_An_Effective_Route_to_Nanocomposites"

ZHANG, Q., LI, X., CHEN, Y. Z. L. Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay. Applied Clay Science, [S.I.], v. 46, n. 4, p. 346-350, dez. 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2009.09.003. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131709002312. Acesso em: 22 mar. 2017.

ZHANG, Y.; LI, X.; ZHAO, Y.; CHEN, L. Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. Journal of Environmental Sciences, [S.I.], v. 24, n. 8, p. 1525–1532, ago. 2012. DOI: 10.1016/S1001-0742(11)60950-9. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074211609509. Acesso em: 03 jul. 2017.

ZHANG, L.; PU, C.; SANG, H.; ZHAO, Q. Mechanism study of the cross-linking reaction of hydrolyzed polyacrylamide/Ac₃Cr in formation water. Energy Fuels, Washington, v. 29, n. 8, p. 4701-4710, jun. 2015a. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00149. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b00149>. Acesso em: 26 mar. 2017.

ZHANG, G.; CHEN, L.; GE, J.; JIANG, P.; ZHU, X. Experimental research of syneresis mechanism of HPAM/Cr³⁺ gel. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. 483, n. 1, p. 96-103, jul. 2015b. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.048. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715301278. Acesso em: 28 mai. 2017.

ZHANG, L.; JING, C.; LIU, J.; NASIR, K. A Study on a copolymer gelant with high temperature resistance for conformance control. Journal of Energy Resources Technology, [S.I.], v. 140, n. 3, p. 32907-32914, out. 2017. DOI: 10.1115/1.4038196. Disponível em:

<http://energyresources.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=2658274>. Acesso: em 21 jan. 2018.

ZHAO, J.; JIA, H.; PU, W.; LIAO, R. Influences of fracture aperture on the water-shutoff performance of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels in hydraulic fractured reservoirs. Energy Fuels, Washington, v. 25, n. 6, p. 2616-2624, mai. 2011. DOI: 10.1021/ef200461m. Disponível em:

https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef200461m>. Acesso em: 19 abr. 2017.

ZHU, D.; HOU, J.; WEI, Q.; CHEN, Y.; PENG, K. Development of a high-temperature resistant polymer gel system for conformance control in Jidong oilfield. Society of Petroleum Engineers, Indonésia, 2017a. DOI: 10.2118/186235-MS. Disponível em: ">https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-186235-MS>. Acesso em: 22 mar. 2017.

ZHU, D.; BAI, B.; HOU, J. Polymer gel systems for water management in hightemperature petroleum reservoirs: a chemical review. **Energy Fuels**, Washington, v. 31, n. 12, p. 13063-13087, nov. 2017b. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02897. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.7b02897. Acesso em: 02 jan. 2018.

ZHU, D.; HOU, J.; WEI, Q.; WU, X.; BAI, B. Terpolymer gel system formed by resorcinolhexamethylenetetramine for water management in extremely high-temperature reservoirs. **Energy Fuels**, Washington, v. 31, n. 2, p. 1519-1528, jan. 2017c. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03188. Disponível em:

https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b03188>. Acesso em: 11 jan. 2018.

ZHU, D.; HOU, J.; CHEN, Y.; ZHAO, S.; BAI, B. In-situ surface decorated polymer microsphere technology for enhanced oil recovery in high-temperature petroleum reservoirs. **Energy Fuels**, Washington, v. 32, n. 3, p. 3312-3321, jan. 2018. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00001. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.8b00001. Acesso em: 29 jan. 2018.
