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

FERNANDA GARCIA CORDEIRO TESSAROLLI

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS À BASE DE POLIACRILAMIDA, BENTONITA E POLIETILENOIMINA PARA O CONTROLE DA CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Rio de Janeiro
2019

FERNANDA GARCIA CORDEIRO TESSAROLLI

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS À BASE DE POLIACRILAMIDA, BENTONITA E POLIETILENOIMINA PARA O CONTROLE DA CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Tese 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 Doutora em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof. Dra. Claudia Regina Elias Mansur
Coorientador: Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes

Rio de Janeiro
2019

CIP - Catalogação na Publicação

T338d

Tessarolli, Fernanda Garcia Cordeiro
Desenvolvimento e seleção de hidrogéis compósitos à base de poliacrilamida, bentonita e polietilenoimina para o controle da conformidade de reservatórios de petróleo / Fernanda Garcia Cordeiro Tessarolli. -- Rio de Janeiro, 2019.
368 f.

Orientadora: Cláudia Regina Elias Mansur.
Coorientador: Ailton de Souza Gomes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2019.

1. Hidrogel compósito. 2. Controle da conformidade. 3. Reologia. 4. Poliacrilamida. 5. Recuperação melhorada de petróleo. I. Mansur, Cláudia Regina Elias, orient. II. Gomes, Ailton de Souza, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Tese de Doutorado:

Desenvolvimento e seleção de hidrogéis compósitos à base de poliacrilamida, bentonita e polietilenoimina para o controle da conformidade de reservatórios de petróleo

Autora: Fernanda Garcia Cordeiro Tessarolli

Orientadora: Professora Dra. Cláudia Regina Elias Mansur

Coorientador: Professor Dr. Ailton de Souza Gomes

Data da Defesa: 25 de fevereiro de 2019

Aprovada por:

Professora Cláudia Regina Elias Mansur, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professor Fernando Gomes de Souza Junior, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

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

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Química – IQ/UFRJ

Professor Marcos Vitor Barbosa Machado, DSc
Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-RIO e Petróleo Brasileiro S.A.

Rio de Janeiro
2019

AGRADECIMENTOS

À minha família e, em especial, ao meu marido Gabriel Piton Tessarolli, pela força durante os períodos mais difíceis e pelo apoio na etapa de programação da ferramenta de otimização de composições.

À Professora Claudia Regina Elias Mansur pela orientação e disponibilização de recursos laboratoriais, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Ailton de Souza Gomes pela genialidade, simplicidade e incentivo à pesquisa na área de polímeros. Sem dúvida, suas sugestões foram fundamentais para o ineditismo deste trabalho.

À aluna de Iniciação Científica Sara Talita Santos de Souza pelo exaustivo trabalho de preparo das amostras e pela realização dos ensaios de Sydansk. Sem o seu apoio e amizade este trabalho não seria possível.

Ao colega da Petrobras André Domingues Quelhas pelo auxílio no desenvolvimento da ferramenta de otimização e disponibilidade em contribuir com este trabalho.

À técnica Hélida Vasques Peixoto Vieira pelo auxílio na caracterização das amostras e realização de ensaios reológicos.

Ao diretor e aos professores do IMA pelas diversas formas de contribuição feitas no decorrer deste trabalho. Em especial à Professora Maria Inês pela disponibilização de amostras de argila bentonítica e disposição em compartilhar os seus conhecimentos na área de nanotecnologia e à Professora Cristina Tristão de Andrade pela disponibilização de amostras de argila organicamente modificada e por emprestar o equipamento de ultrassom para o preparo das dispersões de argila.

À todos os funcionários e colaboradores do IMA, em especial ao Eduardo Miguez Bastos da Silva e ao Roberto Pinto Cucinelli Neto pela realização dos ensaios RMN, à Mariana Amorim de Almeida pela realização dos ensaios de FTIR, à Sandra Regina Albinante pela realização dos ensaios de DRX, ao Vinicius de Oliveira Aguiar pela realização dos ensaios de EDX, ao Paulo Sergio Rangel Cruz da Silva pelo apoio na execução dos ensaios de inchamento de Foster e ao Willian Hermogenes Ferreira pelo auxílio no preparo das dispersões de argila por ultrassom.

À Dona Terezinha e à toda a Equipe de Segurança que me acompanhou e garantiu o meu bem-estar durante todo o trabalho, inclusive aos sábados.

À Petrobras pela oportunidade de capacitação e desenvolvimento profissional, bem como à SNF Inc. pela doação das amostras.

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.
E para se chegar, onde quer que seja,
aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão.
É preciso, antes de mais nada, querer”.

– **Amyr Klink**–

RESUMO

Em reservatórios de petróleo com problemas de conformidade, as eficiências de varrido e de deslocamento de petróleo tendem a ser baixas visto os fluidos injetados sofrem canalização através das camadas de alta permeabilidade e/ou irregularidades do meio poroso, deixando de recuperar parte do óleo deslocável de regiões não varridas de baixa permeabilidade do reservatório. Nesses cenários, tratamentos de conformidade com polímeros reticulados (hidrogéis) podem ser utilizados para bloquear caminhos preferenciais do reservatório, melhorando a eficiência global de varrido. Este estudo teve por objetivo desenvolver e selecionar sistemas de gelificação *in situ* à base de homopolímeros e copolímeros de acrilamida e polietilenimina (PEI), com a adição de bentonita como carga de enchimento, para o controle da conformidade de reservatórios com condições extremas de temperatura e salinidade/dureza. A influência da formulação do sistema gelificante e das condições de reservatório na cinética de gelificação e na força final dos hidrogéis foi avaliada por meio de ensaios de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos. A adição de argila à formulação aumentou o tempo de gelificação, a estabilidade térmica e a resistência à sinerese, e melhorou ligeiramente a resistência final do gel formado. Além disso, formulações à base de terpolímeros de acrilamida, 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico e N-vinil-2-pirrolidona (PAM-AMPS-NVP), com frações mássicas de polímero e de PEI abaixo de 1% em massa, bentonita natural policatiônica bege, e PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e pH 11: i) apresentaram boa injetividade e parâmetros de propagação (comportamento pseudoplástico e viscosidade ~ 25 mPa.s); ii) tempos de gelificação adequados para tratamentos de zonas-alvo localizadas próximas do poço (~ 2 h) e distantes do poço (> 8 h); e iii) formaram hidrogéis compósitos fortes (módulo elástico e complexo de equilíbrio ≥ 10 Pa e código de Sydansk > G, em até 7 dias), com baixa sinerese e boa estabilidade a longo prazo (~ 6 meses) em condições extremas de subsuperficie. Portanto, formulações à base de PAM-AMPS-NVP de alta massa molar (> 1 x 10^6 kg/kmol) e PEI, com adição de bentonita natural de baixo custo como carga de enchimento ativa, mostram-se promissoras para melhorar a relação custo-benefício de sistemas de gelificação *in situ* para tratamentos de conformidade em condições extremas de temperatura e salinidade/dureza.

Palavras chave: Hidrogel compósito. Poliacrilamida. Reservatórios heterogêneos. Controle da conformidade.

ABSTRACT

In oil reservoirs with conformance problems, the sweep and oil recovery efficiencies tend to be low due to channeling of the injected oil-recovery drive fluids through high-permeability zones and/or anomalies, leaving behind part of the displaceable oil in unswept low-permeability zones. In these scenarios, conformance improvement treatments with crosslinked polymers (hydrogels) can be used to plug the main paths of the reservoir, improving the overall sweep efficiency. This study aimed to develop and select *in situ* gelling systems based on homopolymers and copolymers of acrylamide and polyethylenimine (PEI), with the addition of bentonite as a filler, for the conformance control of reservoirs with harsh conditions of temperature and salinity/hardness. The influence of the gelant formulation and reservoir conditions on the gelation kinetics and final gel strength was investigated through bottle tests and rheological tests. The addition of clay in the formulation increased the gelation time, thermal stability, and syneresis resistance, and slightly improved the final gel strength. Furthermore, samples based on acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone terpolymers (PAM-AMPS-NVP), with polymer and PEI concentrations below 1 wt %, natural polycationic beige bentonite, and PEI with molecular weight of 70,000 kg/kmol and pH of 11: i) presented good injectivity and propagation parameters (pseudoplastic behavior and viscosity ~25 mPa·s); ii) showed suitable gelation times for near wellbore (~2 h) or far wellbore (> 8 h) treatments; and iii) formed strong composite hydrogels (elastic and equilibrium complex modulus ≥ 10 Pa and Sydansk code > G, within 7 days) with low syneresis and good long-term stability (~ 6 months) under harsh conditions. Therefore, samples based on high-molecular-weight PAM-AMPS-NVP (> 1 x 10^6 kg/kmol) and PEI, with low-cost clay as active filler, seems promising to improve the cost-effectiveness of gelling systems for conformance treatments under harsh conditions of temperature and salinity/hardness.

Keywords: Composite hydrogel. Polyacrylamide. Heterogeneous oil reservoirs. Conformance control.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Síntese de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) via reação de hidrólise da poliacrilamida homopolimérica (PAM) em valores elevados de pH 40

Figura 2: Estrutura química dos principais copolímeros de poliacrilamida: (a) copolímero de acrilamida e ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (PAM-AMPS), (b) copolímero de acrilamida e N-vinil-2-pirrolidona (PAM-NVP) e (c) copolímero de acrilamida e acrilato de t-butila (PAtBA) 41

Figura 3: Representação esquemática do efeito da adição de eletrólitos monovalentes e divalentes na estrutura tridimensional dos hidrogéis 43

Figura 4: Estrutura química da polietilenoimina 49

Figura 5: Reação de reticulação de polímeros à base de poliacrilamida com PEI por meio da (a) transamidação do grupo amida da poliacrilamida e (b) da amidação do grupo éster da PAtBA 50

Figura 6: Mecanismo proposto para a formação dos hidrogéis nanocompósitos à base de PAM-AMPS e motmorilonita sódica, reticulados por íons cromo (III) 57

Figura 7: Fluxograma com as principais etapas metodológicas utilizadas para seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade 66

Figura 8: Estrutura química do modificador orgânico da argila comercial Cloisite 30B 71

Figura 9: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita 73

Figura 10: Fluxograma para seleção de amostra de argila para a formulação de sistemas gelificantes 79

Figura 11: Fluxograma para avaliação de desempenho e seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo 88

Figura 12: Metodologia utilizada para seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo 96

Figura 13: Pseudocódigo do Módulo 1 de processamento das curvas de fluxo dos sistemas gelificantes 101

Figura 14: Pseudocódigo do Módulo 2 de processamento das curvas de viscosidade em função do tempo à taxa constante de 7,3 s^{-1} dos sistemas gelificantes 103

Figura 15: Pseudo-código do Módulo 3 de processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da deformação 103

Figura 16: Pseudocódigo do Módulo 4 de processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função do tempo 104

Figura 17: Pseudocódigo do Módulo 5 das curvas de variação da força dos hidrogéis e evolução das imperfeições em função do tempo pela escala de Sydansk modificada 107

Figura 18: Estrutura da ferramenta de processamento da base de dados e otimização de formulações gelificantes para controle de conformidade de reservatórios de petróleo 109

Figura 19: Pseudocódigo do Módulo 6 de interpolação e otimização de formulações gelificantes para condições específicas de reservatório 113

Figura 20: Espectro de FTIR das amostras à base de poliacrilamida de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}, a 25 °C: (a) PAM 0 LM, (b) PAM 0 HM, (c) PHPA 5 LM, (d) PHPA 5 HM, (e) PHPA 10 LM, (f) PHPA 30 HM, (g)

PAM-AMPS 30 HM, (h) PAM-AMPS-NVP 30 HM, (i) PAM-AMPS-NVP 7 LM e (j) PAM-AMPS-NVP 1 LM 120

Figura 21: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM 0 LM 125

Figura 22: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM 0 HM 125

Figura 23: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 5 LM 126

Figura 24: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 5 HM 126

Figura 25: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 10 LM 127

Figura 26: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 30 HM 127

Figura 27: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS 30 HM 128

Figura 28: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS-NVP 1 LM 128

Figura 29: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS-NVP 7 LM 129

Figura 30: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS-NVP 30 HM 129

Figura 31: Assinalamento dos carbonos da poliacrilamida não hidrolisada (PAM) 131

Figura 32: Assinalamento dos carbonos da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) 131

Figura 33: Assinalamento dos carbonos do copolímero de acrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (PAM-AMPS) 132

Figura 34: Assinalamento dos carbonos dos terpolímeros de acrilamida, 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio e N-vinil-2-pirrolidona (PAM-AMPS-NVP) 132

Figura 35: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM 0 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 134

Figura 36: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM 0 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 135

Figura 37: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 5 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 135

Figura 38: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 5 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 136

Figura 39: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 10 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 136

Figura 40: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 30 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 137

Figura 41: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS 30 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,05, ▲ 0,1, ● 0,15 e ◆ 0,2 e ▬ 0,25 137

Figura 42: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS-NVP 1 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 138

Figura 43: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS-NVP 7 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 138

Figura 44: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS-NVP 30 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5 139

Figura 45: Curvas de viscosidade reduzida em função da concentração para soluções poliméricas diluídas à base de poliacrilamida preparadas em solução salina de NaCl 1,0 M, a 25 °C: ▲ PHPA 5 HM, ■ PAM-AMPS 30 HM, ● PAM 0 HM, △ PHPA 5 LM, ◆ PHPA 30 HM, ○ PAM-AMPS-NVP 30 HM, ◇ PAM-AMPS-NVP 7 LM, ✳ PAM-AMPS-NVP 1 LM, □ PAM 0 LM e △ PHPA 10 LM 140

Figura 46: Amostras de argila: (a) bentonita sódica comercial, (b) bentonita organicamente modificada comercial, (c) bentonita natural bege e (d) bentonita natural verde 146

Figura 47: Difratogramas de raios X das amostras de argila *in natura*: (a) bentonita natural verde, bentonita natural bege, (c) bentonita sódica comercial e (d) bentonita organicamente modificada comercial 147

Figura 48: Representação esquemática da argila organicamente modificada com sais quaternários de amônio inseridos entre as lamelas em conformação de bicamada 148

Figura 49: Representação esquemática do espaçamento interplanar de amostras secas expostas à umidade atmosférica de: (a) bentonita sódica e (b) bentonita cálcica 149

Figura 50: Grau de inchamento das argilas em diferentes meios dispersantes, a 25 °C: —□— bentonita sódica comercial, —△— bentonita natural bege, —◇— bentonita natural verde e —✳— bentonita organicamente modificada 150

Figura 51: Inchamento de Foster da bentonita natural bege após cisalhamento mecânico e 24 h de repouso em diferentes meios dispersantes: (a) água destilada e (b) água de injeção 151

Figura 52: Representação esquemática do inchamento lamelar e osmótico de bentonitas sódicas e cálcicas 153

Figura 53: Grau de dispersão das argilas preparadas em diferentes meios dispersantes, a 25 °C: —□— bentonita sódica comercial, —△— bentonita natural bege, —◇— bentonita natural verde e —✳— bentonita organicamente modificada 154

Figura 54: Dispersão das argilas em diferentes meios dispersantes: (a) bentonita natural verde em água destilada e (b) bentonita natural verde em água de injeção 155

Figura 55: Representação esquemática do espaçamento interplanar de suspensões de: (a) bentonita sódica e (b) bentonita cálcica 156

Figura 56: Representação esquemática do tamanho relativo dos cátions hidratados presentes em meios dispersantes salinos em relação a região interplanar de argilominerais sódicos e/ou potássicos 157

Figura 57: (a) Diâmetro médio equivalente de partícula e (b) potencial zeta de dispersões de argila preparadas em diferentes meios dispersantes, a 25 °C: —□— bentonita sódica comercial, —△— bentonita natural bege, —◇— bentonita natural verde e —✳— bentonita organicamente modificada 159

Figura 58: Difratogramas de raio X das argilas secas e das dispersões de argila preparadas em água destilada ou água de injeção, a 25 °C, via agitação magnética moderada: (a) bentonita natural verde *in natura*, (b) bentonita natural verde dispersa em água destilada, (c) bentonita natural verde dispersa em água salina, (d) bentonita natural bege *in natura*, (e) bentonita natural bege dispersa em água destilada, (f) bentonita natural bege dispersa em água salina, (g) bentonita sódica *in natura*, (h) bentonita sódica dispersa em água destilada, (i) bentonita sódica dispersa em água salina, (j) bentonita organicamente modificada *in natura*, (k) bentonita organicamente modificada dispersa em água destilada e (l) bentonita organicamente modificada dispersa em água salina 161

Figura 59: Condutividade elétrica em função do tempo de agitação da dispersão 1,0 %-m de bentonita natural bege preparada em água deionizada via agitação magnética moderada (método AM), a 25 °C 164

Figura 60: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200..... 166

Figura 61: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200..... 166

Figura 62: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem ajuste de pH (referência, pH 6) e em diferentes valores de pH (2, 4, 9 e 11) 167

Figura 63: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem ajuste de pH (referência, pH 6) e em diferentes valores de pH (2, 4, 9 e 11) 168

Figura 64: Cargas das faces e bordas das lamelas dos tactóides de argila em diferentes valor de pH 169

Figura 65: Representação esquemática de partículas de argila: (a) associadas em estruturas do tipo face-aresta e (b) dispersas..... 169

Figura 66: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem dispersante químico (referência) e com adição de diferentes dispersantes químicos (Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$)..... 170

Figura 67: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem dispersante químico (referência) e com adição de diferentes dispersantes químicos (Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$) 171

Figura 68: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem modificação química (referência) e modificada com PEI 172

Figura 69: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem modificação química (referência) e modificada com PEI 172

Figura 70: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C..... 174

Figura 71: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C 174

Figura 72: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C..... 176

Figura 73: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C..... 176

Figura 74: Variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (□) em função da energia total aplicada para o preparo de dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) ou via agitação magnética moderada (pontos em vermelho) 178

Figura 75: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: □ sem adição de argila e △ com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege 180

Figura 76: Módulo complexo em função da deformação de sistemas gelificantes e hidrogéis (após 24 h de gelificação) preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial de 11: □ sistema gelificante sem adição de argila, △ sistema gelificante com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege, ◇ hidrogel sem adição de argila e ✳ hidrogel com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege 182

Figura 77: Módulo complexo (—) e força do gel (- -) em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial de 11: ■□ sem adição de argila e ▲△ com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege 183

Figura 78: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com valor de pH inicial de 11 e diferentes massa molares: □ 10.000 kg/kmol, △ 70.000 kg/kmol (referência) e ◇ 750.000 kg/kmol 185

Figura 79: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com valor de pH inicial de 11 e diferentes massa molares: □ 10.000 kg/kmol, △ 70.000 kg/kmol (referência) e ◇ 750.000 kg/kmol 187

Figura 80: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e diferentes valores de pH inicial: □ pH 6, △ pH 7, ◇ pH 5, ✳ pH 4, ○ pH 8, ▽ pH 3, ▷ pH 2, ☼ pH 9, ✳ pH 10 e ◁ pH 11 189

Figura 81: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e diferentes valores de pH inicial: □ pH 6, △ pH 7, ◇ pH 5, ✳ pH 4, ○ pH 8, ▽ pH 3, ▷ pH 2, ☼ pH 9, ✳ pH 10 e ◁ pH 11 190

Figura 82: Variação do diâmetro médio (●) e do potencial zeta (□) em função do valor de pH de soluções de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol preparadas em água destilada, a 25 °C 192

Figura 83: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: □ sem pré-peneiramento (referência), △ pré-peneirada em Mesh 80 e ◇ pré-peneirada em Mesh 200 195

Figura 84: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200 196

Figura 85: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege dispersa em diferentes valores de pH: pH 2, pH 4, pH 6, pH 9, pH 11, sem ajuste de pH (referência) 198

Figura 86: Curvas de (a) força do gel força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege dispersa em diferentes valores de pH: pH 2, pH 4, pH 6, pH 9, pH 11, sem ajuste de pH (referência)..... 199

Figura 87: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege preparada com adição de diferentes dispersantes químicos: sem dispersante químico (referência), Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$ 201

Figura 88: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege preparada com adição de diferentes dispersantes químicos: sem dispersante químico (referência), Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$..... 202

Figura 89: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem modificação química (referência) e modificada com PEI 205

Figura 90: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem modificação química (referência) e modificada com PEI 206

Figura 91: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 20 % e 5 min, 30 % e 5 min, 40 % e 5 min, 20 % e 15 min, 30 % e 15 min, 20 % e 30 min, 40 % e 15 min, 30 % e 30 min, 40 % e 30 min e agitação magnética moderada (referência)..... 208

Figura 92: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em

diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 20 % e 5 min, 30 % e 5 min, 40 % e 5 min, 20 % e 15 min, 30 % e 15 min, 20 % e 30 min, 40 % e 15 min, 30 % e 30 min, 40 % e 30 min e agitação magnética moderada (referência) 209

Figura 93: Variação da viscosidade a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} ( ) e do módulo elástico de equilíbrio ( ) em função da energia total aplicada para o preparo de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) ou preparada via agitação magnética moderada (pontos em vermelho) 210

Figura 94: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhadas em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 1.000 rpm e 5 min, 1.000 rpm e 15 min, 1.000 rpm e 30 min, 6.000 rpm e 5 min, 6.000 rpm e 15 min, 6.000 rpm e 30 min, 12.000 rpm e 5 min, 12.000 rpm e 15 min, 12.000 rpm e 30 min e agitação magnética moderada (referência) 212

Figura 95: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhadas em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 1.000 rpm e 5 min, 1.000 rpm e 15 min, 1.000 rpm e 30 min, 6.000 rpm e 5 min, 6.000 rpm e 15 min, 6.000 rpm e 30 min, 12.000 rpm e 5 min, 12.000 rpm e 15 min, 12.000 rpm e 30 min e agitação magnética moderada (referência) 213

Figura 96: Variação da viscosidade a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} ( ) e do módulo elástico de equilíbrio ( ) em função da energia total aplicada para o preparo de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhada em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) ou preparada via agitação magnética moderada (pontos em vermelho) 214

Figura 97: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de rinjeção, a 25 °C, por diferentes metodologias: M1, M2, M3, M4, M5, M6 e M7 (referência) 216

Figura 98: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, por diferentes metodologias: M1, M2, M3, M4, M5, M6 e M7 (referência) 217

Figura 99: Hidrogéis à base de 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de reservatório 25 % por diferentes metodologias após 48 h de gelificação em estufa a 90 °C: (a) M1 e (b) M7 (referência) 218

Figura 100: Sistema gelificante à base de 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparado em água de reservatório 25 % pela metodologia M5, a 25 °C 218

Figura 101: Difratogramas de raios X (a) da bentonita natural bege in natura e dos hidrogéis contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C: (b) pela metodologia alternativa M1 e (c) pela metodologia de referência M7 220

Figura 102: Distribuição das curvas de domínios de relaxação obtidas a partir da Transformada Inversa de Laplace das curvas de CPMG para hidrogéis contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege, preparados em água deuterada ou água de reservatório, a 90 °C, após 48 h de gelificação: (a) hidrogel convencional (sem adição de argila) preparado em água deuterada pela metodologia M7, (b) hidrogel (nano)compósito preparado em água deuterada pela metodologia M7, (c) hidrogel (nano)compósito preparado em água de reservatório 25 % pela metodologia M1 e (d) hidrogel (nano)compósito preparado em água de reservatório 25 % pela metodologia M7 221

Figura 103: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM 0 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 226

Figura 104: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM 0 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 227

Figura 105: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 5 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 228

Figura 106: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 5 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 229

Figura 107: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 10 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 230

Figura 108: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 30 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 231

Figura 109: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS 30 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 232

Figura 110: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 1 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 233

Figura 111: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 7 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 234

Figura 112: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 30 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 235

Figura 113: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 236

Figura 114: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de bentonita natural bege: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % 237

Figura 115: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM 0 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 238

Figura 116: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM 0 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 238

Figura 117: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 5 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 239

Figura 118: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 5 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 239

Figura 119: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 10 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 240

Figura 120: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 30 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 240

Figura 121: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS 30 HM função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 241

Figura 122: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS-NVP 1 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 241

Figura 123: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS-NVP 7 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 242

Figura 124: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS-NVP 30 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s 242

Figura 125: Deformações críticas que delimitam a região de viscoelasticidade linear (RVL) a frequência de 0,1 Hz para formulações gelificantes preparadas com diferentes amostras poliméricas..... 245

Figura 126: Estimativas do tempo de gelificação dos sistemas à base de poliacrilamida, PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e bentonita natural bege obtidas a partir dos ensaios visuais de Sydansk (*bottle tests*) e dos ensaios de cisalhamento oscilatórios determinadas a partir: (a) do cruzamento das curvas de módulo elástico (G') e viscoso (G") em função do tempo e (b) da inflexão da curva de módulo complexo (G*) em função do tempo..... 247

Figura 127: Correspondência entre a escala de força de gel de Sydansk e o módulo complexo para sistemas gelificantes à base de poliacrilamida-PEI-argila preparados em água destilada e águas salinas 249

Figura 128: Difratogramas de raio X (a) da bentonita natural bege *in natura* e dos hidrogéis preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de polímero, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: (b) PAM 0 LM (água destilada), (c) PAM 0 HM (água salina), (d) PHPA 5 LM (água salina), (e) PHPA 5 HM (água salina), (f) PHPA 10 LM (água salina), (g) PHPA 30 HM (água salina), (h) PAM-AMPS 30 HM (água destilada), (i) PAM-AMPS-NVP 1 LM (água salina), (j) PAM-AMPS-NVP 7 LM (água salina), and (k) PAM-AMPS-NVP 30 HM (água salina)..... 250

Figura 129: Representação esquemática da estrutura dos hidrogéis à base de poliacrilamida e argila natural bege reticulados por PEI 251

Figura 130: Frequência de aparecimento de imperfeições relacionadas à homogeneidade dos hidrogéis preparados com diferentes amostras poliméricas, após 60 dias de envelhecimento em estufa: (a) heterogeneidade e (b) floculação..... 254

Figura 131: Hidrogéis preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de polímero, 0,6 %-m de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0,4 %-m massa de bentonita natural bege: (a) PHPA 5 LM, (b) PHPA 30 HM, (c) PHPA 5 HM, e (d) PAM-AMPS-NVP 30 LM..... 256

Figura 132: Associações de partículas de argila do tipo face-face e face-aresta 257

Figura 133: Frequência de aparecimento de imperfeições relacionadas à estabilidade nos hidrogéis preparados com diferentes amostras poliméricas, após 60 dias de envelhecimento em estufa: (a) degradação e (b) espuma 259

Figura 134: Frequência de aparecimento de cada tipo de imperfeição nas formulações preparadas com diferentes amostras poliméricas: (a) precipitação, (b) sinerese e (c) colapso..... 260

Figura 135: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM e PHPA 5 HM 264

Figura 136: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI

com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM e PHPA 5 HM..... 265

Figura 137: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM..... 267

Figura 138: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM.. 268

Figura 139: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 HM, PHPA 30 HM e PAM-AMPS 30 HM... 270

Figura 140: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 HM, PHPA 30 HM e PAM-AMPS 30 HM 271

Figura 141: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM, PHPA 10 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM 274

Figura 142: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM, PHPA 10 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM..... 275

Figura 143: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,8 %-m de bentonita natural bege, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 30 HM: 0,2 %, 0,6 % e 1,0 % 279

Figura 144: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,8 %-m de bentonita natural bege, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 30 HM: 0,2 %, 0,6 % e 1,0 %..... 280

Figura 145: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege, diferentes frações mássicas de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: 0,0 %, 0,5 % e 1,0 % 282

Figura 146: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege, diferentes frações mássicas de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: 0,0 %, 0,5 % e 1,0 % 283

Figura 147: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de bentonita natural bege: 0,0 %, 0,8 % e 1,6 % 285

Figura 148: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de bentonita natural bege: 0,0 %, 0,8 % e 1,6 %..... 286

Figura 149: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água destilada ou água de injeção, a 25 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,8 %-m de diferentes tipos de argila: bentonita organicamente modificada (água salina), bentonita bege (água salina), bentonita sódica (água salina), bentonita organicamente modificada (água destilada), bentonita bege (água destilada) e bentonita sódica (água destilada) 290

Figura 150: Curvas de (a) força do gel e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,8 %-m de diferentes tipos de argila: bentonita organicamente modificada (água salina), bentonita bege (água salina), bentonita sódica (água salina), bentonita organicamente modificada (água destilada), bentonita bege (água destilada) e bentonita sódica (água destilada) 291

Figura 151: Difratogramas de raios X das argilas secas e dos hidrogéis preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP 30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,8 %-m de argila: (a) bentonita sódica *in natura*, (b) nanocompósito de bentonita sódica (água destilada), (c) compósito de bentonita sódica (água salina), (d) bentonita natural bege *in natura*, (e) compósito de bentonita bege (água destilada), (f) compósito de bentonita bege (água salina), (g) bentonita organicamente modificada *in natura*, (h) compósito de bentonita organicamente modificada (água destilada) e (i) compósito de bentonita organicamente modificada (água salina) 292

Figura 152: Representação esquemática da microestrutura de um: (a) hidrogel convencional sem (nano)carga, (b) hidrogel nanocompósito com morfologia esfoliada, (c) hidrogel nanocompósito com morfologia intercalada e (d) hidrogel compósito (microcompósito) 292

Figura 153: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de injeção, em diferentes temperaturas: 35 °C, 25°°C e 15 °C..... 296

Figura 154: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8%-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de reservatório 25 %, em diferentes temperaturas: 65 °C, 85 °C e 105 °C 297

Figura 155: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 25 °C, em diferentes salinidades: 33.489,20 mg/L TDS (água de injeção), 56.012,51 mg/L TDS (água de reservatório 25 %) e 123.582,42 mg/L TDS (água conata) .. 300

Figura 156: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8%-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 85 °C, em diferentes salinidades: 33.489,20 mg/L TDS (água de injeção), 56.012,51 mg/L TDS (água de reservatório 25 %) e 123.582,42 mg/L TDS (água conata) 301

Figura 157: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 25 °C, preparados em soluções salinas contendo 1,0 %-m de: NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$ 303

Figura 158: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8%-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 85 °C, em soluções salinas contendo 1,0 %-m de: NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$ 304

Figura 159: Hidrogéis à base de poliacrilamida, PEI e argila preparados a 85 °C em soluções salinas contendo 1,0 %-m de: (a) NaCl, (b) KCl, (c) $MgCl_2$ e (d) $CaCl_2$ 306

Figura 160: Estudo de robustez da influência do valor atribuído a variável tempo de gelificação para amostras não gelificadas na base de dados experimentais 310

Figura 161: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM 0 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 314

Figura 162: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM 0 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 315

Figura 163: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 5 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 316

Figura 164: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 5 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 317

Figura 165: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 10 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 318

Figura 166: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 30 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 319

Figura 167: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS 30 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) 320

Figura 168: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS-NVP 1 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)..... 321

Figura 169: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS-NVP 7 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)..... 322

Figura 170: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS-NVP 30 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)..... 323

Figura 171: Amostras poliméricas e número de composições interpoladas pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com diferentes condições de temperatura e salinidade: (a) formulações que atenderam simultaneamente todas as restrições de desempenho relacionadas à aplicação em reservatórios e (b) formulações ótimas que atenderam aos requisitos técnicos da aplicação e apresentaram o menor custo total..... 325

Figura 172: Amostras poliméricas comerciais selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para preparo de formulações gelificantes ótimas com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com diferentes condições de temperatura, salinidade e dureza 327

Figura 173: Amostras poliméricas e número de composições interpoladas pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade em poços ou zonas super-K para diferentes condições de temperatura e salinidade: (a) formulações que atenderam simultaneamente todas as restrições de desempenho relacionadas à aplicação em reservatórios e (b) formulações ótimas que atenderam aos requisitos técnicos da aplicação e apresentaram o menor custo total..... 329

Figura 174: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) experimentais das formulações gelificantes ótimas,preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C, selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para tratamento dos cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade: C1, C2, C3 e C4..... 331

Figura 175: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo experimentais das formulações gelificantes ótimas, preparadas em diferentes temperaturas e salinidades, selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para tratamento dos cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade: C1, água de injeção e 85 °C, C2, água salina 25 % e 90 °C, C3, água conata e 100 °C e C4, água salina 25 % e 85 °C..... 332

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras poliméricas comerciais à base de poliacrilamida utilizadas no estudo 63

Tabela 2: Composição das soluções salinas sintéticas utilizadas no estudo 65

Tabela 3: Classificação do grau de inchamento da argila 74

Tabela 4: Classificação do grau de dispersão da argila 76

Tabela 5: Classificação da estabilidade da dispersão de argila pelo diâmetro médio de partículas 77

Tabela 6: Classificação da estabilidade da dispersão de argila pelo valor de potencial zeta 78

Tabela 7: Classificação do grau de esfoliação (delaminação) da argila 79

Tabela 8: Métodos avaliados para o preparo das dispersões de argila 81

Tabela 9: Escala de força de géis utilizada para avaliação dos sistemas gelificantes 84

Tabela 10: Escala de imperfeições de géis utilizada para avaliação dos sistemas gelificantes 85

Tabela 11: Ensaios reológicos utilizados para avaliação dos sistemas gelificantes 87

Tabela 12: Métodos avaliados para o preparo dos sistemas gelificantes 94

Tabela 13: Parâmetros utilizados no CPMG para análise dos hidrogéis por RMN-BC 95

Tabela 14: Variáveis e níveis selecionados para o planejamento composto central 98

Tabela 15: Matriz do planejamento experimental 100

Tabela 16: Cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade 117

Tabela 17: Bandas de absorção características da PAM 120

Tabela 18: Bandas de absorção características da PHPA 122

Tabela 19: Bandas de absorção características do copolímero PAM-AMPS 123

Tabela 20: Bandas de absorção características do terpolímero PAM-AMPS-NVP 124

Tabela 21: Assinalamento do deslocamento químico (ppm) dos carbonos das amostras poliméricas 130

Tabela 22: Grau de hidrólise, teor molar de AMPS e teor molar de NVP das amostras poliméricas 134

Tabela 23: Equação lineares ajustadas aos dados experimentais e coeficiente de determinação (R^2) das amostras comerciais à base de poliacrilamida 141

Tabela 24: Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média das amostras poliméricas . 141

Tabela 25: Massa molar ponderal média e dispersividade das amostras poliméricas comerciais 142

Tabela 26: Composição química e massa molar das amostras poliméricas comerciais 143

Tabela 27: Classificação das massas molares das amostras poliméricas comerciais 144

Tabela 28: Composição inorgânica percentual das argilas 145

Tabela 29: Ângulo de difração e distância interplanar basal do plano (001) das amostras de argila 147

Tabela 30: Avaliação do desempenho das bentonitas em água de injeção e seleção de uma amostra de argila para o preparo dos sistemas gelificantes 163

Tabela 31: Domínios de relaxação dos hidrogéis à base de poliacrilamida e PEI, com ou sem adição de argila 222

Tabela 32: Frações mássicas mínimas e máximas de polímero, PEI e argila selecionadas para o preparo dos sistemas gelificantes 243

Tabela 33: Influência de diferentes parâmetros na injetividade, propagação e cinética de gelificação de formulações à base de poliacrilamida-PEI-argila 308

Tabela 34: Coeficientes de correlação e valores-p do modelo de estimativa de viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1} 311

Tabela 35: Coeficientes de correlação e valores-p do modelo de estimativa do tempo de gelificação 312

Tabela 36: Coeficientes de correlação e valores-p do modelo de estimativa do módulo complexo de equilíbrio 313

Tabela 37: Composições ótimas selecionadas para os quatro cenários teóricos de reservatórios com problemas de conformidade 330

Tabela 38: Composições ótimas selecionadas para os quatro cenários teóricos de reservatórios com problemas de conformidade 333

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 30
2 MOTIVAÇÃO 33
3 OBJETIVO 34
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 34
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 35
4.1 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO 35
4.2 CONTROLE DE CONFORMIDADE DE POÇOS E RESERVATÓRIOS 36
4.3 SISTEMAS GELIFICANTES *IN SITU* À BASE DE POLIACRILAMIDA 38
4.3.1 Sistemas Gelificantes Reticulados por Íons Metálicos 42
4.3.2 Sistemas Gelificantes Reticulados por Compostos Orgânicos 47
4.3.3 Sistemas (Nano)compósitos Gelificantes 54
5 MATERIAIS E MÉTODOS 62
5.1 MATERIAIS 62
5.2 EQUIPAMENTOS 64
5.3 METODOLOGIA 65
5.4 PREPARO DE SOLUÇÕES SALINAS SINTÉTICAS 65
5.5 CARACTERIZAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS 67
5.5.1 Caracterização das Amostras Poliméricas 67
5.5.2 Preparo das Soluções Poliméricas 70
5.6 CARACTERIZAÇÃO, PREPARO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE ARGILA 71
5.6.1 Caracterização das Amostras de Argila 71
5.6.2 Seleção da Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes 79
5.6.3 Preparo das Dispersões de Argila 80

5.6.4 Avaliação do Tempo Mínimo de Agitação Necessário para o Preparo de Dispersões de Argila via Agitação Magnética Moderada 80

5.6.5 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo das Dispersões de Argila 81

5.7 PREPARO, AVALIAÇÃO E SELEÇÃO DOS SISTEMAS GELIFICANTES 82

5.7.1 Preparo dos Sistemas Gelificantes 82

5.7.2 Determinação da Cinética de Gelificação e Força dos Hidrogéis..... 83

5.7.3 Avaliação de Desempenho das Formulações Gelificantes 88

5.7.4 Seleção do Agente de Reticulação para o Preparo dos Sistemas Gelificantes..... 90

5.7.5 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo da Dispersão de Argila utilizada na Formulação dos Sistemas Gelificantes 92

5.7.6 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo dos Sistemas Gelificantes..... 93

5.8 SELEÇÃO DE FORMULAÇÕES GELIFICANTES COM POTENCIAL PARA CONTROLAR PROBLEMAS DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO..... 95

5.8.1 Seleção do Teor Máximo de Polímero, Reticulante e Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes 96

5.8.2 Estruturação da Base de Dados − Planejamento Experimental 97

5.8.3 Processamento da Base de Dados Experimentais e Seleção de Formulações Gelificantes para Cenários Teóricos de Reservatórios de Petróleo com Problemas de Conformidade..... 101

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 119

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS... 119

6.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 119

6.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN-C13) 124

6.1.3 Reologia 134

6.1.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) 142

6.1.5 Características das Amostras Poliméricas Comerciais 142

6.2 CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DA ARGILA PARA PREPARO DOS HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS 144

6.2.1 Composição Química e Mineralógica das Argilas 144

6.2.2 Inchamento e Dispersão das Argilas 149

6.2.3 Estabilidade das Dispersões de Argila 158

6.2.4 Esfoliação das Amostras de Argila 161

6.2.5 Seleção da Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes 163

6.2.6 Avaliação do Tempo Mínimo de Agitação Necessário para o Preparo de Dispersões de Argila via Agitação Magnética Moderada 164

6.2.7 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo das Dispersões de Argila 165

6.3 PREPARO, AVALIAÇÃO E SELEÇÃO DOS SISTEMAS GELIFICANTES 179

6.3.1 Avaliação Geral do Comportamento Reológico e da Cinética de Gelificação dos Sistemas Gelificantes 179

6.3.2 Seleção do Agente de Reticulação para o Preparo dos Sistemas Gelificantes 184

6.3.3 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo das Dispersões de Argila 193

6.3.4 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo dos Sistemas Gelificantes.....214

6.4 SELEÇÃO DE FORMULAÇÕES GELIFICANTES COM POTENCIAL PARA CONTROLAR PROBLEMAS DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO.....224

6.4.1 Seleção da Fração Mássica Máxima de Polímero, Reticulante e Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes 225

6.4.2 Estruturação da Base de Dados − Planejamento Experimental 244

6.4.3 Correlação entre os Parâmetros Obtidos pela Escala de Força de Géis de Sydansk e por Ensaios Reológicos de Cisalhamento Oscilatório 245

6.4.4 Morfologia e Estrutura Sugerida para os Hidrogéis à Base de Poliacrilamida, PEI e Bentonita Natural Bege.....249

6.4.5 Influência das Interações Polímero-PEI-Argila na Homogeneidade e Estabilidade dos Hidrogéis 252

6.4.6 Influência da Composição e das Condições de Reservatório na Viscosidade e Cinética de Gelificação dos Sistemas Gelificantes.....262

6.4.7 Visão Geral da Influência dos Diferentes Parâmetros Estudados na Injetividade, Tempo de Gelificação e Força Final do Hidrogel.....307

6.4.8 Otimização e Seleção de Formulações Gelificantes.....308

7 CONCLUSÃO 334

8 TRABALHOS FUTUROS 337

REFERÊNCIAS 339

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DESTA TESE.....368

1 INTRODUÇÃO

Em reservatórios de petróleo formados por extratos geológicos com permeabilidades contrastantes e/ou irregularidades[1] (problemas de conformidade), a eficiência de recuperação de petróleo e/ou de varrido[2] tendem a ser baixas mesmo após a aplicação de métodos de recuperação secundária e de recuperação melhorada de petróleo (SYDANSK; ROMERO-ZERN̈, 2011).

Isto ocorre porque: i) os fluidos injetados na matriz rochosa (ex. água ou solução polimérica) tendem a percorrer as regiões mais permeáveis e/ou irregularidades do meio poroso, deixando de recuperar parte do óleo deslocável contido nos volumes não varridos do reservatório (VOSSOUGHI, 2000; MOGHADASI et al., 2004), ou ii) os fluidos concorrentes existentes no reservatório (ex. água de um aquífero atuante ou gás de uma capa de gás) são canalizados pelas camadas mais permeáveis e/ou irregularidades chegando prematuramente aos poços produtores (*breakthrough*), reduzindo a produção de petróleo e aumentando os custos de produção associados à separação, tratamento e descarte do excesso de água/gás produzido (SIMJOO et al., 2009; CHUNG et al., 2011).

Para remediar problemas de conformidade e aumentar a vida econômica de reservatórios de petróleo[3] heterogêneos estratificados e/ou fraturados, sistemas poliméricos gelificantes[4] *in situ* podem ser utilizados (SHENG, 2010; KALITA et al., 2011; BAI; ZHOU; YIN, 2015; TESSAROLLI; GOMES; MANSUR, 2018).

Estes sistemas gelificantes (polímero + agente de reticulação) são preparados nas instalações de superfície e injetados na matriz rochosa através do poço injetor e/ou do poço produtor fluindo seletivamente pelas regiões de maior permeabilidade e/ou irregularidades do reservatório, obstruindo-as temporariamente por meio da formação *in situ* de uma barreira (hidrogel) no interior dos poros da rocha. O gel

[1] Redes de fratura (tanto naturais como hidraulicamente induzidas), falhas, porosidade vugular interconectada, cavernas e regiões localizadas da matriz rochosa com permeabilidade superior a 2 D.
[2] A eficiência de varrido exprime a extensão do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado.
[3] Na medida em que a vida econômica dos poços de petróleo vai se esgotando, o volume de água produzida pode exceder dez vezes o volume de óleo produzido.
[4] O termo sistema gelificante é utilizado para uma solução composta por polímero e reticulante ou para uma suspensão de micro/nanogéis quando a densidade de reticulações entre as cadeias poliméricas é ainda baixa. O termo gel é utilizado quando o sistema gelificante adquire reticulação parcial ou total.

formado restringe o fluxo de fluido na região tratada: i) induzindo a divergência do mesmo para zonas de menor permeabilidade do reservatório, melhorando a eficiência de varrido e aumentando a produção de óleo, bem como ii) prevenindo (bloqueio) a canalização e a chegada prematura do mesmo nos poços produtores, reduzindo os custos operacionais associados a produção de petróleo (BAILEY et al., 2000; LIU; BAI; WANG, 2010; HILL; MONROE; MOHANAN, 2012).

A seleção do sistema polimérico gelificante mais adequado para o tratamento da anisotropia de permeabilidade de um meio poroso se dá com base na natureza do problema de conformidade e nas condições do reservatório, tais como: temperatura, valor de pH, salinidade e dureza da água conata, permeabilidade da região a ser tratada, bem como mineralogia e litologia da formação (JARIPATKE; DALRYMPLE, 2010; LIU; BAI; WANG, 2010).

Sistemas gelificantes reticulados organicamente (*Organically Crosslinked Polymer*, OCP) à base de poliacrilamida e de seus copolímeros e polietilenoimina (PEI), estão sendo estudados para controlar o perfil de permeabilidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura (> 90 ºC) e salinidade (> 30.000 mg/L TDS[5]) (AL-MUNTASHERI et al., 2007; EOFF et al., 2007; ELKARSANI et al., 2015; HU et al., 2017).

Os sistemas OCPs apresentam-se com boa injetividade e propagação, tempo de gelificação e força do gel programável, bem como estabilidade química e térmica em reservatórios com temperaturas entre 60 ºC e 120 ºC (HARDY et al., 1999; AL-MUNTASHERI, 2008; ELKARSANI et al., 2015). Entretanto, a presença de íons monovalentes e/ou divalentes no meio reduz significativamente a resistência mecânica (módulo elástico) dos hidrogéis formados, limitando a aplicação de sistemas à base de poliacrilamida e PEI em reservatórios com salinidade/dureza elevada (ELKARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014; ELKARSANI et al., 2014a, b).

Novos sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e de copolímeros de acrilamida e ácido 2-acrilamida-metilpropano sulfônico (AMPS), argilas lamelares, reticulados por íons de cromo (III) estão em fase de desenvolvimento acadêmico para aplicação em ambientes com salinidade elevada. Estes sistemas formam hidrogéis

[5] Teor de sólidos totais dissolvidos (*Total Solid Dissolved*, TDS). O valor de TDS de 1 mg/L ou 1 ppm indica que há 1 mg de sólidos dissolvidos em 1 kg de água.

(nano)compósitos − redes poliméricas tridimensionais reforçadas por (nano)cargas − com maior resistência térmica, menor sinerese[6] e menor sensibilidade à salinidade quando comparados aos hidrogéis convencionais (sem a adição de argila) (AALAIE et al., 2008; ELKARSANI et al., 2014b; SALIMI et al., 2014; MOHAMMADI et al., 2015; ZHU; BAI; HOU, 2017).

Embora promissores para o tratamento da conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade, na literatura consultada não foram encontrados relatos da formulação de sistemas gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida e bentonita reticulados com PEI para esta aplicação. Ademais, não estão disponíveis na literatura dados precisos sobre a influência da formulação – fração mássica de polímero, fração mássica de reticulante e fração mássica de argila – e das condições de subsuperfície – temperatura e salinidade – na viscosidade, no tempo de gelificação e nas propriedades viscoelásticas dos hidrogéis (nano)compósitos formados.

[6] Expulsão de água decorrente da aproximação das cadeias poliméricas durante a formação do gel (rede tridimensional). A sinerese do hidrogel pode ser resultante do aumento da densidade de ligações cruzadas devido: i) a adição em excesso de agente de reticulação na formulação e/ou ii) desenvolvimento de novos sítios de reticulação na cadeia polimérica ao longo do tempo (ex. autohidrólise de polímeros à base de poliacrilamida em temperaturas elevadas > 70 °C) (ALBONICO; LOCKHART, 1997).

2 MOTIVAÇÃO

Uma grande quantidade de sistemas poliméricos gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida está disponível no mercado ou em fase de desenvolvimento acadêmico para o tratamento conformacional de reservatórios heterogêneos de petróleo.

Para controlar a distribuição anisotrópica de permeabilidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura (> 90 °C) e de salinidade (> 30.000 mg/L TDS) sistemas gelificantes à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) e íons metálicos não se mostram adequados devido ao baixo tempo de gelificação (da ordem de poucos minutos) e a alta instabilidade dos hidrogéis formados em temperaturas superiores a 70 °C.

Em contrapartida, sistemas OCP à base de homopolímero de poliacrilamida (PAM) ou de copolímeros de poliacrilamida − copolímero de acrilamida e acrilato de t-butila (PAtBA), copolímero de acrilamida (AM) e ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (APMS) ou copolímero de acrilamida, ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico e N-vinil-2-pirrolidona (NVP) – reticulados com polietilenoimina (PEI) formam hidrogéis estáveis a temperaturas de até 120 ºC, com menor grau de hidrólise e sinerese do que hidrogéis à base de PHPA-PEI.

A adição de argilas lamelares à formulação dos sistemas OCP mostra-se promissora para reduzir: i) a sensibilidade dos hidrogéis (nano)compósitos formados à presença de íons monovalentes e/ou divalentes no meio reacional e, ii) as frações mássicas de polímero e reticulante dos sistemas gelificantes, em torno de 9 % e 1 %, respectivamente.

No entanto, a literatura consultada não apresenta estudos sobre a formulação de sistemas gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida e de seus copolímeros, bentonita e PEI para o tratamento de reservatórios *onshore* ou *offshore* com condições extremas de temperatura e salinidade.

Desta forma, há a necessidade de se realizar trabalhos experimentais que contribuam com o desenvolvimento e seleção de sistemas gelificantes *in situ* adequados e de menor custo para esta aplicação, levando em consideração a injetividade e a propagação destes novos sistemas gelificantes, o tempo de gelificação, bem como as propriedades viscoelásticas dos hidrogéis (nano)compósitos formados em condições extremas de subsuperficie.

3 OBJETIVO

O presente estudo tem por objetivo desenvolver e selecionar sistemas gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida, bentonita e polietilenoimina (PEI) para tratar problemas de conformidade específicos de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade.

Para tanto, amostras comerciais de poliacrilamida homopolímero (PAM), poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) e de copolímeros de acrilamida (AM), ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (APMS) e/ou N-vinil-2-pirrolidona (NVP) foram reticuladas com PEI, na presença ou não de bentonita, em condições de subsuperficie.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho são:

i. Caracterizar amostras poliméricas comerciais para determinação da massa molar e da composição química;
ii. Selecionar amostra de argila para preparo dos sistemas gelificantes;
iii. Avaliar a influência da formulação dos sistemas gelificantes (composição química do polímero, massa molar do polímero, massa molar e valor de pH do agente de reticulação, fração mássica de polímero, fração mássica de agente de reticulação e fração mássica de argila) e da salinidade e temperatura do meio na viscosidade, tempo de gelificação, força final (módulo) e estabilidade dos hidrogéis;
iv. Otimizar e selecionar formulações gelificantes para tratamento de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade e condições específicas de temperatura e salinidade (cenários teóricos).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Métodos de recuperação primária, secundária e/ou melhorada[7] podem ser aplicados para aumentar a recuperação global de petróleo, ao longo da vida produtiva dos reservatórios.

Durante a recuperação primária, a produção de petróleo é realizada utilizando a energia do reservatório e estimulação de poços que não afetam diretamente as energias expulsivas do meio poroso. Entretanto, ao longo do processo de produção, a energia primária do reservatório é progressivamente dissipada, devido à descompressão dos fluidos e às forças viscosas e capilares impostas ao escoamento no meio poroso, reduzindo a produtividade dos poços (THOMAS, 2001).

Para minimizar os impactos negativos da dissipação de energia primária e aumentar a recuperação de petróleo, fluidos (água ou gás natural imiscível) podem ser injetados de forma concomitante para suplementar artificialmente a energia do reservatório e deslocar mecanicamente os hidrocarbonetos contidos na matriz rochosa − recuperação secundária ou convencional.

Os métodos de recuperação primária e secundária produzem cerca de 33 % do volume de óleo inicialmente contido no reservatório. A aparente baixa recuperação destes métodos ocorre devido a tensões interfaciais elevadas entre o fluido injetado e o óleo e/ou a baixa mobilidade do óleo do reservatório em relação ao fluido injetado (THOMAS, 2001; ALMEIDA, 2004; SYDANSK; ROMERO-ZERN, 2011).

Para tanto, métodos de recuperação melhorada de petróleo (*Improved Oil Recovery* – IOR) podem ser utilizados para melhorar a eficiência de varrido e/ou a eficiência de deslocamento[8] dos fluidos injetados, aumentando a recuperação global de petróleo, tais como: operação de fraturamento hidráulico, perfuração de poços horizontais, adensamento da malha de drenagem (*infill drilling*), procedimento de acidificação para estimulação de poços e métodos de recuperação avançada (*Enhanced Oil Recovery* – EOR) (SYDANSK; ROMERO-ZERN, 2011). Entretanto,

---

[7] Estimativa da recuperação do volume de óleo inicialmente contido no reservatório por etapa: recuperação primária, de 5 % a 15 % em volume; recuperação secundária, de 15 % a 45 % em volume; recuperação melhorada, de 45 % a 65 % em volume (ALMEIDA, 2004).

[8] É a relação entre o volume de óleo deslocado pelo fluido injetado e o volume total de óleo móvel presente no meio poroso.

reservatórios de petróleo com distribuição anisotrópica de permeabilidade entre camadas (estratificação) e/ou irregularidades (ex. redes de fraturas e falhas), em geral, apresentam baixas eficiências de recuperação de petróleo e de varrido mesmo após a utilização de métodos de recuperação secundária e melhorada de petróleo (MUSTONI; DENYER; NORMAN, 2010). Para estes meios porosos recomenda-se a utilização de um tratamento de conformidade.

4.2 CONTROLE DE CONFORMIDADE DE POÇOS E RESERVATÓRIOS

O controle de conformidade refere-se ao tratamento para redução de permeabilidade que pode ser aplicado no poço ou no interior do reservatório com o objetivo de minimizar ou eliminar problemas de conformidade, tais como: i) produção excessiva e concorrente de água ou gás proveniente de vazamento no revestimento de produção (*casing*) do poço ou fluxo de fluido no espaço anular entre a coluna de produção e o revestimento de produção do poço; ii) baixa eficiência de varrido e/ou coprodução excessiva de óleo de fluido de injeção (ex. água ou solução polimérica) em reservatório heterogêneo, resultante da variação substancial de permeabilidade entre extratos geológicos e/ou presença de irregularidades (ex. fraturas); e iii) produção excessiva e concorrente de água ou gás proveniente de aquífero ou capa de gás subindo/descendo até o intervalo de produção em poço vertical (cone de água ou gás) através de regiões localizadas de elevada permeabilidade da rocha-reservatório ou irregularidades (ex. fraturas) (SYDANSK; ROMERO-ZERN̰, 2011).

O tratamento de conformidade consiste no bloqueio permanente ou temporário de caminhos preferenciais de alta permeabilidade responsáveis pela canalização de fluidos injetados ou concorrentes (ex. água ou gás) no poço ou no reservatório. Este bloqueio pode ser realizado por meio de dispositivos mecânicos ou sistemas poliméricos gelificantes capazes de restringir o fluxo de fluido na zona tratada. Dependendo do objetivo e da localização da região-alvo, o controle de conformidade pode receber diferentes denominações (TESSAROLLI; GOMES; MANSUR, 2018).

Nesse contexto, o tratamento é denominado de modificação do perfil de permeabilidade (*profile modification*) quando o controle de conformidade é aplicado em regiões próximas ao poço injetor (distâncias < 15 m) para restringir o fluxo de fluido injetado *a posteriori* na região de alta permeabilidade e induzir a divergência do mesmo para zonas de menor permeabilidade do reservatório, melhorando o perfil de

injetividade e a eficiência de varrido, bem como aumentando a produção de petróleo (ELKARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014).

Por outro lado, o tratamento é denominado bloqueio de água/gás (*water-shutoff/gas-shutoff*), quando o controle de conformidade é aplicado em regiões próximas ao poço produtor (distâncias < 15 m) para minimizar a coprodução excessiva de fluidos concorrentes (ex. água ou gás) e aumentar a produção de petróleo, reduzindo os custos operacionais associados à separação, tratamento e destinação destes fluidos concorrentes (HU et al., 2006).

Por fim, o tratamento é denominado modificação de permeabilidade em profundidade (*in-depth profile modification*) quando o tratamento é aplicado por meio do poço injetor, mas o controle de permeabilidade ocorre em regiões mais profundas do reservatório (ex. metade da distância entre um poço injetor e um produtor) para promover a divergência de fluidos injetados na matriz, impedindo a canalização e a chegada prematura nos poços produtores, especialmente em reservatórios com presença de fluxo cruzado entre camadas com permeabilidades contrastantes (SERIGHT et al., 2012).

O sucesso do controle de conformidade no campo depende: i) da seleção adequada do poço/reservatório candidato ao tratamento, ii) da correta identificação da natureza do problema de conformidade, iii) da identificação precisa da origem do fluido concorrente produzido (ex. água ou gás), iv) da adequada seleção do sistema gelificante empregado, e v) da correta alocação do sistema gelificante na zona-alvo do tratamento (CHUNG et al., 2011; BAI; ZHOU; YIN, 2015).

A seleção do sistema polimérico gelificante mais adequado para um dado tratamento de conformidade se dá com base nas condições do reservatório (temperatura, salinidade, dureza e valor de pH), em aspectos técnicos (injetividade, propagação, penetração, resistência e estabilidade), aspectos econômicos (volumes, concentrações e tempos requeridos de fechamento de poço) e requisitos da legislação ambiental. Outros parâmetros que devem ser considerados incluem: a compatibilidade com outros produtos químicos, a salinidade e o valor de pH da água conata e da água usada para a preparação dos sistemas gelificantes, a permeabilidade da zona-alvo, a litologia da formação e a presença de dióxido de carbono (CO_2) ou sulfeto de hidrogênio (H_2S) (KARMAKAR; CHAKRABORTY, 2006; LIU; BAI; WANG, 2010).

Uma grande quantidade de sistemas poliméricos gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida está disponível no mercado ou em fase de desenvolvimento acadêmico

para o tratamento conformacional de poços e reservatórios areníticos e carbonáticos, em diferentes condições de temperatura e salinidade (VOSSOUGHI, 2000; KARMAKAR; CHAKRABORTY, 2006; JARIPATKE; DALRYMPLE, 2010; LIU; BAI; WANG, 2010; VASQUEZ; EOFF, 2010; CHUNG et al., 2011; ELKARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014; BAI; ZHOU; YIN, 2015).

Os sistemas gelificantes *in situ*, embora sejam os mais utilizados pela indústria de petróleo, ainda enfrentam uma série de dificuldades operacionais relacionadas ao preparo das formulações nas instalações de superfície (mistura eficiente do polímero com o reticulante), ao controle da cinética de gelificação em condições de reservatório, à alterações na composição da formulação devido a separação/adsorção indesejável dos componentes na matriz rochosa e/ou à diluição do sistema pela água de formação, bem como ao risco de bloquear toda a formação ou obstruir regiões que contenham petróleo (SERIGHT; LIANG, 1994; CHOI, 2005).

4.3 SISTEMAS GELIFICANTES *IN SITU* À BASE DE POLIACRILAMIDA

Os sistemas gelificantes *in situ* utilizados no tratamento da conformidade de poços ou reservatórios são formulados nas instalações de superfície a partir da mistura de uma solução polimérica com um agente de reticulação. O sistema é então injetado por meio do poço injetor ou do poço produtor e flui seletivamente pela região de maior permeabilidade e/ou irregularidade formando uma rede polimérica tridimensional (hidrogel) *in situ* na região tratada (NEEDHAM et al., 1974; WHITTINGTON; NAAE, 1992; FLETCHER et al., 1992; SYDANSK; MOORE, 1990; VASQUEZ, 2004). Estes hidrogéis são formados por cadeias poliméricas reticuladas que se expandem na presença de água sem se dissolver, sendo esta expansão de volume limitada pelo grau de reticulação e/ou pelo entrelaçamento das cadeias de polímero (MORADI-ARAGHI; BEARDMORE; STAHL, 1988).

As interações moleculares (ligações cruzadas), que impedem a dissolução dos géis poliméricos retendo o solvente dentro de suas estruturas tridimensionais, podem ser ligações covalentes, formando géis químicos, bem como entrelaçamento físico, complexos iônicos, ligações hidrogênio, interações de van der Walls e/ou interações hidrofílicas entre as cadeias poliméricas e o agente de reticulação, formando géis físicos (GEHRKE, 1993; SHIBAYAMA; TANAKA, 1993; ZHAO et al., 2006).

A estabilidade térmica e química, a cinética de gelificação e as propriedades viscoelásticas do hidrogel formado dependem da composição química do sistema gelificante (polímero, solvente e agente reticulante), da concentração dos reagentes, da presença de aditivos e das condições reacionais encontradas no reservatório de petróleo (valor de pH, temperatura e salinidade) (PORTWOOD, 2005; YAVARI-GOHAR et al., 2010; DANG et al., 2014).

Um aumento na concentração de polímeros ou de agente de reticulação no sistema gelificante resulta na redução do tempo de gelificação e na formação de um hidrogel com estrutura mais rígida (maior módulo) devido ao aumento do entrelaçamento das cadeias poliméricas ou ao maior número de ligações cruzadas por unidade de comprimento de cadeia, respectivamente (ZOLFAGHARI et al., 2006).

Para aplicação no controle de conformidade de reservatórios de petróleo os sistemas gelificantes devem: i) ser formulados com baixas concentrações de compostos químicos relativamente baratos e ambientalmente aceitáveis, ii) apresentar boa injetividade e propagação (viscosidade apropriada, em geral < 30 cP), bem como baixa adsorção dos componentes em meios porosos, iii) possuir tempo de gelificação e força do gel programáveis e iv) apresentar estabilidade térmica, mecânica, química e biológica em condições do reservatório (VASQUEZ, 2004; TESSAROLLI; GOMES; MANSUR, 2018).

O tempo mínimo de gelificação do sistema gelificante deve ser de 2 h, para garantir segurança e continuidade operacional durante a modificação do meio poroso. Ademais, para tratamentos de regiões mais distantes dos poços injetores e produtores o tempo de gelificação deve ser superior a 8 h, podendo chegar a ordem de dias, semanas ou até meses (WILLHITE; PANCAKE, 2008; JOHNSON et al., 2010).

O hidrogel formado deve ter estabilidade química e térmica por um período mínimo de 6 meses (envelhecimento) em condições de reservatório (valor de pH e temperatura) e de salinidade da água conata, que contém teor elevado de cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), bem como deve apresentar elasticidade e resistência para suportar o gradiente de pressão estabelecido no meio poroso (BRYANT et al., 1997; MORADI-ARAGHI, 2000; ZOLFAGHARI et al., 2006).

Em reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade, o controle dos parâmetros de gelificação pode ser dificultado visto que, nestas condições de subsuperficie, o tempo de gelificação do sistema gelificante tende

a ser baixo e maiores são as chances de desidratação, sinerese[9] e/ou degradação térmica do hidrogel formado.

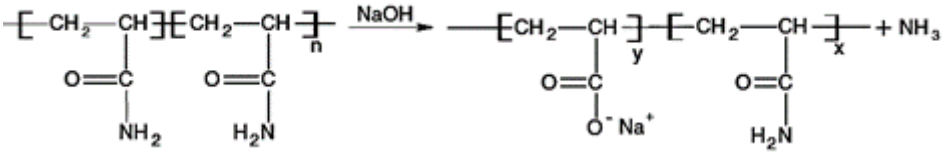
Hidrogéis submetidos à desidratação ou sinerese intensas, reduzindo significativamente o volume da estrutura ao longo do tempo, não são adequados para a modificação de reservatórios de petróleo.

A desidratação do gel pode acontecer em fraturas do reservatório submetidas a um elevado gradiente de pressão. A sinerese, resultante do aumento da densidade de ligações cruzadas presentes na estrutura do gel ao longo do tempo, é função da composição do sistema gelificante, da salinidade, do valor de pH e da temperatura do meio. Um elevado teor de agente de reticulação na composição do sistema gelificante, visando a formação de hidrogéis com módulos elevados, pode provocar a sinerese do gel (STAVLAND; NILSSON, 1995; ALBONICO; LOCKHART, 1997).

Segundo Moradi-Araghi (2000), os sistemas gelificantes *in situ* mais utilizados para controlar o perfil de permeabilidade de reservatórios de petróleo são à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) e um agente de reticulação inorgânico ou orgânico.

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) é um copolímero de acrilamida e ácido acrílico que pode ser obtido via hidrólise da poliacrilamida homopolimérica (PAM), Figura 1.

Figura 1: Síntese de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) via reação de hidrólise da poliacrilamida homopolimérica (PAM) em valores elevados de pH



Fonte: próprio autor

O grau de hidrólise da poliacrilamida interfere na solubilidade do polímero e em propriedades como viscosidade e grau de retenção no meio poroso. Em geral, a PHPA utilizada em formulações de sistemas gelificantes possui grau de hidrólise entre 10 % e 35 % (WEVER; PICCHIONI; BROEKHUIS, 2011; GUAN et al., 2013). Quanto maior

9 Expulsão de água decorrente da aproximação das moléculas durante a formação do gel.

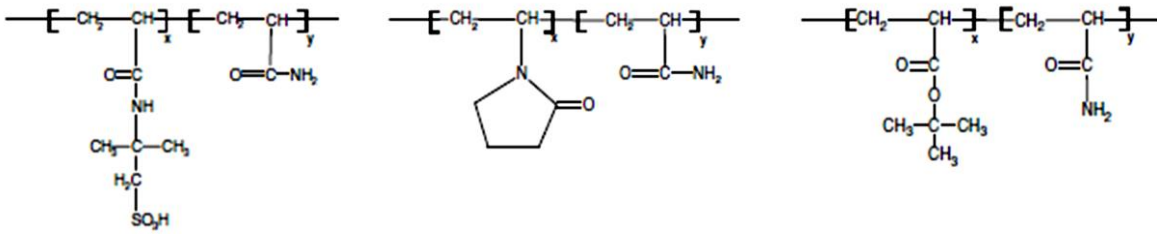
o grau de hidrólise da poliacrilamida, maior é a sua solubilidade e sensibilidade à salinidade do meio.

Na presença de cátions divalentes, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+}, os ânions carboxilatos ($-COO^-$) da PHPA formam complexos (interações iônicas) com estes íons, provocando a sinerese no hidrogel devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas (ZOLFAGHARI et al., 2006). De acordo com Moradi-Araghi e Doe (1987), a poliacrilamida com elevado grau de hidrólise pode sofrer precipitação na presença de concentrações elevadas de eletrólitos divalentes.

Em reservatório de petróleo com temperaturas elevadas (entre 100 °C e 150 °C), os grupamentos amida da poliacrilamida sofrem hidrólise térmica acelerada, provocando a desgelificação e/ou sinerese do hidrogel (GUAN et al., 2013).

Para aumentar a estabilidade térmica da poliacrilamida outros 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), N-vinil-2-pirrolidona (NVP) e acrilato de t-butila (tBA) (MORADI-ARAGHI, 2000; AALAIE et al., 2008; THOMAS; GAILLARD; FAVERO, 2012). A presença de AMPS, NVP e tBA na estrutura principal da cadeia polimérica reduz a conversão dos grupos amida em grupamentos carboxilato (hidrólise térmica) e a sinerese do hidrogel formado. A Figura 2 apresenta a estrutura química dos principais copolímeros de poliacrilamida.

Figura 2: Estrutura química dos principais copolímeros de poliacrilamida: (a) copolímero de acrilamida e ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (PAM-AMPS), (b) copolímero de acrilamida e N-vinil-2-pirrolidona (PAM-NVP) e (c) copolímero de acrilamida e acrilato de t-butila (PAtBA)



(a) (b) (c)

Fonte: próprio autor

Segundo Moradi-Araghi e Doe (1987), 0,1 % em massa de poliacrilamida homopolimérica (PAM) não desencadeia hidrólise térmica e/ou precipitação na presença de 2.000 mg/L TDS de íons divalentes quando exposta a temperaturas de

até 75 °C. Quando a acrilamida é copolimerizada com ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (AMPS) na proporção mássica de 40 % / 60 %, a estabilidade térmica de 0,1 % em massa do copolímero formado é aumentada para 93 °C em salinidade em torno de 33.500 mg/L TDS.

A estabilidade térmica da poliacrilamida pode ser aumentada até 121 °C em salinidade em torno de 33.500 mg/L TDS, copolimerizando N-vinil-2-pirrolidona (NVP) com a acrilamida na proporção mássica de 50 % / 50 % (DOE et al., 1987). Segundo Chung e colaboradores (2011), copolímeros de acrilamida e acrilato de t-bultila (PAtBA) são estáveis até temperaturas de 156 °C em salinidade em torno de 30.000 mg/L TDS.

Outras formas de minimizar a hidrólise térmica da poliacrilamida são: i) utilizar maior teor mássico de polímero nas formulações dos sistemas gelificantes, ii) selecionar poliacrilamidas de menor massa molar cujos géis formados não apresentam sinerese (CHANGA, 1983) ou iii) adicionar agentes complexantes de baixa massa molar, tais como citrato, oxalato, salicilato, lactato e tartarato, que impeçam a sinerese de géis à base de poliacrilamida (PAOLA; GIOVANNI; DI LULLO, 1993).

Os principais sistemas de reticulação polimérica *in situ* à base de poliacrilamida disponíveis comercialmente ou em fase de desenvolvimento acadêmico para controle da conformidade de reservatórios de petróleo serão apresentados na sequência.

4.3.1 Sistemas Gelificantes Reticulados por Íons Metálicos

Uma grande variedade de íons metálicos pode ser utilizada para reticular copolímeros de poliacrilamida com grupamentos carboxilatos ($-COO^-$) e/ou sulfonatos ($-SO_3^-$), tais como: cromo (III), alumínio (III), zircônio (IV) e titânio (III). Os íons de cromo (III) são os agentes de reticulação metálicos mais utilizados para o tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo. A aplicação de íons de titânio, zircônio e alumínio como agente reticulante *in situ* de poliacrilamida tem como principal vantagem a menor toxicidade quando comparados aos sistemas de cromo (VOSSOUGHI, 2000).

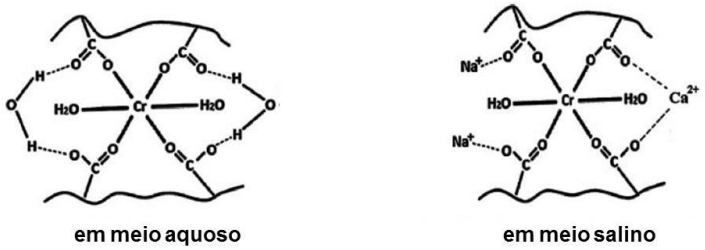
Sistemas gelificantes à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) e íons cromo (III) foram extensivamente estudados e testados, em laboratório e em campo. Tipicamente, estes sistemas gelificantes possuem teores mássicos em torno de 0,5 % a 1,0 % de PHPA de baixa massa molar (~ 10^5 kg/kmol) e 0,05 % a 0,2 %

íons cromo (III) (SYDANSK; SMITH, 1988; MORADI-ARAGHI, 2000; WILLHITE; PANCAKE, 2008; SU et al., 2012; KARIMI; ESMAEILZADEH; MOWLA, 2014).

Estes sistemas formam hidrogéis estáveis por meio de interações iônicas entre os cátions metálicos do agente de reticulação e os ânions carboxilatos da PHPA (TACKETT, 1991). Contudo, na presença de eletrólitos monovalentes, as ligações iônicas formadas entre o reticulante metálico e as cadeias poliméricas são enfraquecidas aumentando o tempo de gelificação do sistema e reduzindo a força (módulo) do gel formado devido a diminuição de ligações hidrogênio entre as cadeias poliméricas, conforme apresentado na Figura 3.

Na presença de íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), tipicamente encontrados na água conata de reservatórios de petróleo, o tempo de gelificação dos sistemas gelificantes à base de PHPA diminui significativamente visto que estes íons divalentes formam complexos com os grupos carboxilatos do polímero limitando a aplicação destes hidrogéis como agente de bloqueio em reservatórios de petróleo com elevada dureza (DOE et al., 1987; VOSSOUGHI, 2000).

Figura 3: Representação esquemática do efeito da adição de eletrólitos monovalentes e divalentes na estrutura tridimensional dos hidrogéis



Fonte: próprio autor

Routson e Caldwell (1972) foram os primeiros a observar que ao se injetar em um meio poroso uma solução diluída de hidróxido de cromo (III) misturada à poliacrilamida parcialmente hidrolisada, formava-se um gel capaz de reduzir a permeabilidade do meio.

Diversos autores propuseram modificações na formulação desenvolvida por Routson e Caldwell (1972) visando melhorias no controle do tempo de gelificação e na propagação de sistemas gelificantes à base de PHPA e íons metálicos em reservatórios de petróleo.

A utilização de íons metálicos na forma de complexos tais como acetato, propionato, citrato ou malonato do íon metálico mostrou-se eficiente para aumentar o tempo de gelificação dos sistemas à base de PHPA (NEEDHAM; THRELKELD; GALL, 1974; GHAZALI; WILLHITE, 1985; MUMALLAH; SHIOYAMA, 1987; SYDANSK; SMITH, 1988; FLETCHER et al., 1992).

Needham e colaboradores (1974), Ghazali e Willhite (1985) e Fletcher e colaboradores (1992) estudaram um sistema gelificante à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada e citrato de alumínio. Segundo os autores, a gelificação deste sistema ocorre em uma faixa estreita de valor de pH, entre 6 e 7, formando um hidrogel estável capaz de reduzir a permeabilidade de um dado meio poroso por um fator de 10.

Mumallah e Shioyama (1987) usaram propionato de cromo (III), ao invés de hidróxido de cromo (III), como agente de gelificação para poliacrilamida parcialmente hidrolisada.

Sydansk e Smith (1988) avaliaram o uso de acetato de cromo (III) como agente gelificante para polímeros hidrossolúveis com carboxilatos, como por exemplo: poliacrilamida e goma xantana. Nestes sistemas, os íons acetato são deslocados pelo grupo carboxilato do polímero em uma reação de substituição formando géis estáveis em um curto período de tempo. Estes hidrogéis podem ser aplicados para a divergência de fluidos em regiões próximas aos poços injetores ou em reservatórios fraturados (VOSSOUGHI, 2000; WANG; LIU; GU, 2003; LU et al., 2010).

Paola e Giovanni (1993) e Stavland e Nilsson (1995) avaliaram o uso de vários agentes retardantes, tais como acetatos, glicolatos, salicilatos, malonatos e ascorbatos para redução da velocidade de gelificação de PHPA de elevada massa molar e de copolímeros de poliacrilamida com íons cromo (III).

Lockhart e Albonico (1994) estudaram a gelificação de poliacrilamidas de elevada massa molar com malonato de cromo (III) em temperaturas elevadas. Os resultados experimentais indicaram que o tempo de gelificação destes sistemas gelificantes é maior do que com acetato de cromo (III).

De acordo com Paola e Giovanni (1993), os íons malonato são 33 vezes mais lentos do que os íons acetato na gelificação da PAM-AMPS a 120 °C. Nas mesmas condições, os íons ascorbato mostram-se 51 vezes mais lentos do que os íons acetato. Entretanto, apesar destes agentes retardantes melhorarem a propagação dos íons cromo (III) na formação rochosa, a sua adição resulta na formação de géis fracos.

Grattoni e colaboradores (2001) estudaram o comportamento reológico de hidrogéis de poliacrilamida (com massa molar de 340.000 kg/kmol e grau de hidrólise inferior a 5 %) reticulados com 0,02 % em massa de acetato de cromo (III), preparados em solução salina 2 % em massa de NaCl a 70 °C. Para baixos tempos o valor do módulo viscoso (G'') é superior ao do módulo elástico (G') e o sistema gelificante de poliacrilamida e acetato de cromo (III) se comporta como um fluido viscoso. Após o início do processo de gelificação, o valor de G'' se mantêm baixo durante todo o processo, enquanto que o valor de G' aumenta significativamente atingindo um platô assim que a estrutura tridimensional do hidrogel é completamente desenvolvida. Os valores de G' e G'' dos hidrogéis formados aumentam com a adição de uma maior quantidade de polímero na formulação do sistema gelificante.

Cordova e colaboradores (2008) aprisionaram acetato de cromo (III) em nanopartículas polieletrolíticas de polietilenoimina (PEI) e sulfato de dextrana (DS). Neste sistema gelificante o agente de reticulação é injetado no meio reacional somente quando as ligações entre a PEI e a DS são quebradas liberando as moléculas retidas no interior da partícula. A liberação controlada dos íons metálicos retarda as reações de reticulação das cadeias de poliacrilamida proporcionando tempos de gelificação da ordem de 5 h a 80 °C, em água deionizada.

Johnson e colaboradores (2010) estudaram um sistema de liberação controlada de cloreto de cromo (III) retido em nanopartículas de polietilenoimina e sulfato de dextrana em água destilada e em soluções salinas sintéticas contendo íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) em concentrações tipicamente encontradas na água do mar e na água conata de reservatórios de petróleo do Alaska. De acordo com os autores, o sistema gelificante à base de PHPA com agente de reticulação encapsulado apresenta tempo de gelificação em torno de 7 dias a 40 °C e de 6 h a 80 °C, enquanto que o tempo de gelificação da PHPA pelo cloreto de cromo (III) não encapsulado é inferior a 30 min a 40 °C. Na presença de íons divalentes, o tempo de gelificação do sistema com cloreto de cromo (III) encapsulado é extendido para 35 dias a 40 °C e para 35 h a 80 °C.

Guan e colaboradores (2013) desenvolveram nanogéis degradáveis à base de poli(álcool vinílico-co-succinato) e outros polímeros para controlar a liberação de íons metálicos multivalentes e diminuir o tempo de gelificação de polímeros com grupamentos carboxilatos, em especial a PHPA. Nestes sistemas gelificantes a alta temperatura do reservatório promove a ruptura ou a degradação dos polímeros que compõe os nanogéis, liberando o agente de reticulação metálico no meio reacional. O

tempo de gelificação destes sistemas pode variar de 5 dias a 30 dias, dependendo da composição do nanogel e da temperatura do reservatório.

O grau de hidrólise da poliacrilamida também pode ser usado para controlar o tempo de gelificação destes sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e íons metálicos. Poliacrilamidas com baixos graus de hidrólises (< 10 %) são reticuladas mais lentamente pelos íons cromo (III), por possuírem menor número de grupos carboxilatos reativos, apresentando maior taxa de sucesso em aplicações em campo (GUAN et al., 2013). Contudo, em temperaturas elevadas de reservatório (> 100 °C), os hidrogéis de PHPA e cromo (III) (com baixo teor mássico de polímero) possuem baixa estabilidade térmica, o que leva à hidrólise térmica e degradação da cadeia polimérica, intensificando a sinerese do hidrogel na presença de íons divalentes (MORADI-ARAGHI, 1994).

Hidrogéis à base de poliacrilamida reticulada por íons metálicos com maior estabilidade mecânica e térmica podem ser obtidos utilizando-se: i) maiores teores mássicos de polímero na formulação do sistema gelificante, e/ou ii) copolímeros de acrilamida com maior tolerância à temperatura e salinidade.

De acordo com Sydansk e Southwell (2000), hidrogéis de PHPA (com massa molar em torno de 2 x 10^6 kg/kmol), com teor mássico de polímero de 7,0 %, reticulados com íons cromo (III), mostraram-se estáveis em temperaturas de até 148,9 °C, em meios de baixa salinidade.

Morgan e colaboradores (1997) estudaram a formação de géis a partir de copolímeros de acrilamida e éster t-butílico, nos quais os grupamentos ésteres são hidrolisados a ácidos acrílicos e reticulados com íons cromo (III). Em testes experimentais, os hidrogéis formados permaneceram estáveis por meses a temperaturas em torno de 90 °C.

Zareie e colaboradores (2018) avaliaram a influência da temperatura e da pressão na cinética de gelificação de sistemas à base de PHPA e acetato de cromo (III) e constataram que essas formulações são promissoras para bloquear temporariamente poços com condições extremas de temperatura (90 °C) e salinidade (211.688 mg/L TDS).

Hajipour e colaboradores (2018) avaliaram a cinética de gelificação de formulações à base de PAM-AMPS reticuladas com acetato de cromo (III) para controle de permeabilidade de regiões localizadas próximas aos poços. Os autores

verificaram também que a completa desgelificação do sistema pode ser feita em até 4 h com ácido cítrico.

Apesar de todos os avanços e melhorias realizadas ao longo de mais de 40 anos de pesquisa, os sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e íons metálicos apresentam diversas limitações para serem aplicados no tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade.

Os sistemas gelificantes à base de PHPA e íons metálicos exibem baixos tempos de gelificação a temperaturas superiores a 60 °C formando hidrogel precocemente no meio poroso, prejudicando a eficiência do tratamento de conformidade. Em temperaturas superiores a 70 °C as ligações iônicas formadas tornam-se instáveis (MORADI-ARAGHI, 2000). Em valores elevados de pH, alguns íons metálicos (ex. cromo III) sofrem precipitação no meio reacional (LOCKHART; ALBONICO, 1994). Ademais, na presença de íons divalentes, os hidrogéis formados podem sofrer sinerese e, em alguns casos, precipitação.

4.3.2 Sistemas Gelificantes Reticulados por Compostos Orgânicos

Em reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade, sistemas gelificantes reticulados com compostos orgânicos (*Organically Crosslinked Polymer*, OCP) mostram-se promissores para controlar a conformidade do meio poroso (AL-MUNTASHERI et al., 2007; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; AL-MUNTASHERI, 2008, 2012; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2008).

Nestes sistemas, o agente de reticulação forma ligações covalentes com as cadeias poliméricas gerando hidrogéis mais estáveis e com maior tempo de gelificação, se comparados aos sistemas gelificantes reticulados por íons metálicos. Em geral, estas ligações covalentes envolvem os grupamentos amida da cadeia principal (MORADI-ARAGHI, 1991; HUTCHINS; DOVAN; SANDIFORD, 1996; HARDY et al., 1999; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2008).

Os sistemas gelificantes OCP são compostos por uma solução polimérica de PAM, PHPA, PAtBA, PAM-AMPS, PAM-NVP ou PAM-AMPS-NVP e um agente de reticulação orgânico, tais como: fenol-formaldeído, hidroquinona-hexametilenotetramina ou polietilenoimina (PEI) (HUTCHINS; DOVAN; SANDIFORD, 1996; HARDY et al., 1999; VASQUEZ, 2004; JAYAKUMAR; LANE, 2012).

Quando injetado no reservatório, o sistema OCP (solução polimérica + agente reticulante) flui seletivamente pelas zonas de maior permeabilidade da matriz. As elevadas temperaturas encontradas no meio poroso fornecem condições favoráveis para o início das reações de reticulação entre os componentes do sistema gelificante.

A adequada formulação do sistema OCP possibilita modificar o perfil de permeabilidade de reservatórios com condições extremas de temperatura e salinidade em regiões próximas ao poço injetor/produtor ou em maiores profundidades da matriz rochosa.

Algumas publicações (HSIEH et al., 1992; CLAMPITT; AL-RIKABI; DABBOUS, 1993; ALBONICO et al., 1995; BRYANT et al., 1997; MORADI-ARAGHI, 2000) reportaram a gelificação de polímeros à base de acrilamida com fenol e formaldeído. Nestes sistemas os géis são formados por meio de ligações cruzadas entre os grupos acrilamida e o produto da reação fenol-formaldeído. Em ensaios laboratoriais de envelhecimento realizados a 121 °C, estes hidrogéis mantiveram-se estáveis por um período de 13 anos. Estes sistemas gelificantes já foram aplicados com sucesso no tratamento da conformidade de reservatórios de petróleo areníticos e carbonáticos (MORADI-ARAGHI, 2000).

Os sistemas de reticulação *in situ* à base de fenol-formaldeído, apesar de apresentarem boa estabilidade em ambientes de reservatório de petróleo, têm como grande desvantagem a toxicidade do fenol e, especialmente, a carcinogenicidade do formaldeído.

Desta forma, Moradi-Araghi (1994) buscou agentes de reticulação alternativos ao fenol e ao formaldeído, capazes de produzir géis estáveis com a poliacrilamida para aplicações em reservatórios de petróleo. Neste estudo, diversos compostos foram identificados como substitutos para o fenol, dentre os quais se destacam: ácidos orto e para-aminobenzóico, m-aminofenol, acetato de fenila, salicilato de fenila, salicilamida, ácido salicílico e álcool furfurílico. Entretanto, apenas a hexametilenotetramina mostrou-se adequada para substituir o formaldeído na produção de géis estáveis.

Sistemas gelificantes à base de poliacrilamida reticulados com hidroquinona e hexametilenotetramina foram desenvolvidos por Hutchins e colaboradores (1996) e Sengupta e colaboradores (2011, 2012a, b, 2014).

Hutchins e colaboradores (1996) avaliaram um sistema de reticulação *in situ* alternativo para a poliacrilamida composto por hidroquinona, hexametilenotetramina e

bicarbonato de sódio. A adição de bicarbonato de sódio e o controle do valor de pH do meio promovem a precipitação de cátions divalentes presentes na água salina utilizada para a preparação do sistema gelificante. Os hidrogéis resultantes mantiveram-se estáveis por 12 meses a 149 °C e por 5 meses a 176,7 °C.

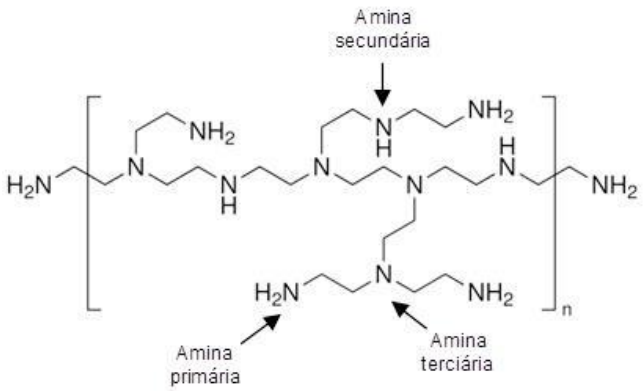
O sistema gelificante desenvolvido por Hutchins e colaboradores (1996) foi aplicado com sucesso em regiões de alta permeabilidade próximas ao poço produtor de reservatórios de gás natural no Novo México e no Canadá. O tratamento da conformidade com o hidrogel foi capaz de reduzir a produção de água em 60 %, sem incremento na produção de gás, no reservatório mexicano, e de reduzir em 65 % a produção de água e aumentar em 315 % a produção de gás no reservatório canadense.

Sengupta e colaboradores (2011, 2012a, b, 2014) estudaram um sistema gelificante à base de poliacrilamida reticulado com hidroquinona e hexametilenotetramina capaz de formar um hidrogel com boas propriedades mecânicas e estável termicamente a 120 °C.

Yadav e Matho (2013a, b, c) avaliaram as propriedades reológicas dos hidrogéis e o efeito de diversos parâmetros na cinética de gelificação dos sistemas gelificantes de poliacrilamida reticulados com hidroquinona e hexametilenotetramina.

Outro agente de reticulação utilizado para o tratamento de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade é a polietilenoimina (PEI), Figura 4 (MORGAN; SMITH; STEVENS, 1997; AL-MUNTASHERI, 2012; ELKARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014; ELKARSANI et al., 2015).

Figura 4: Estrutura química da polietilenoimina



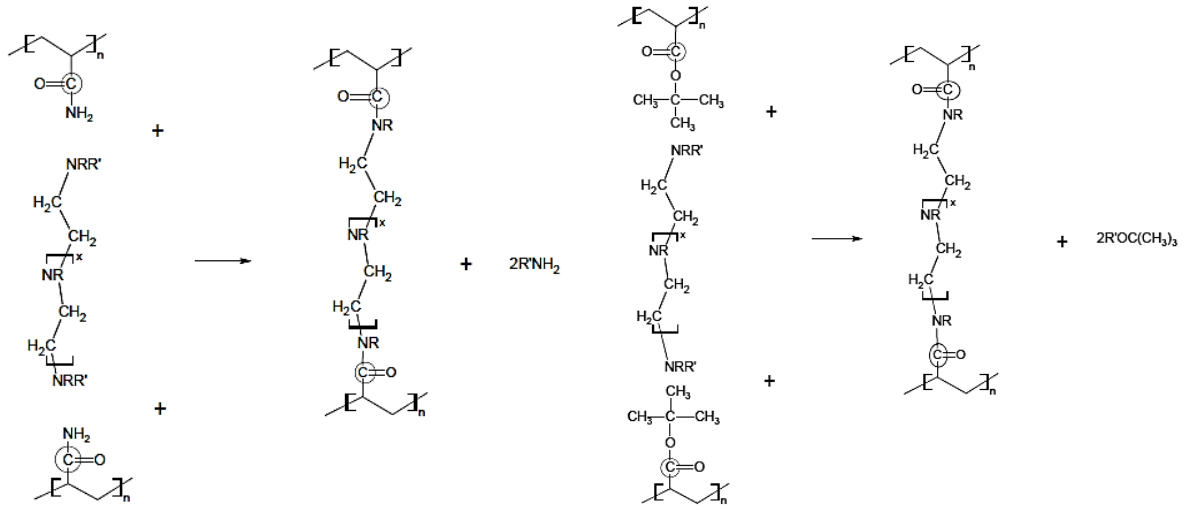
Fonte: próprio autor

Quando em solução aquosa, a PEI apresenta-se como um polieletrólito com carga positiva, devido ao equilíbrio ácido-base dos grupos amina. Dependendo do valor de pH do meio a PEI pode estar parcialmente ou completamente ionizada devido à presença de grupamentos amínicos. Segundo Man e colaboradores (2016), cerca de 73 %, 50 %, 33 %, 25 % e 4 % dos grupamentos amínicos da PEI encontram-se protonados em valores de pH 2, 4, 5, 8 e 10, respectivamente.

Em temperaturas inferiores a 90 °C, polímeros aniônicos com grupamentos carboxilatos ($-COO^-$) e sulfonatos ($-SO_3^-$) e/ou partículas carregadas negativamente interagem eletrostaticamente com os íons amônio ($-NH_3^+$) da PEI. Estas ligações iônicas são enfraquecidas em condições elevadas de temperatura e salinidade e não são observadas em temperaturas acima de 105 °C (HARDY et al., 1999).

Em temperaturas acima de 90 °C, a PEI forma ligações cruzadas com polímeros à base de poliacrilamida por meio de reações de transamidação (Figura 5a) e com PAtBA por reações de amidação (Figura 5b). Nestas reações os nitrogênios aminicos do agente reticulante atacam nucleofilicamente o carbono da carbonila do grupamento amida da poliacrilamida ou o carbono da carbonila do grupamento éster da PAtBA formando ligações covalentes com as cadeias poliméricas (HARDY et al., 1999; REDDY et al., 2003a).

Figura 5: Reação de reticulação de polímeros à base de poliacrilamida com PEI por meio da (a) transamidação do grupo amida da poliacrilamida e (b) da amidação do grupo éster da PAtBA



(a) (b)

Fonte: (HARDY et al., 1999; REDDY et al., 2003a)

Sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e PEI, quando preparados em solução salina, possuem teor mássico em torno de 1,0 % a 9,0 % de polímero de baixa massa molar (< 1 x 10^6 kg/kmol) e 0,3 % a 1,2 % de PEI com massa molar em torno de 70.000 kg/kmol (AL-MUNTASHERI et al., 2007; AL-MUNTASHERI, 2012; ELKARSANI et al., 2015).

No estudo de Al-Muntasheri e colaboradores (2008), a PEI foi utilizada como agente de reticulação de uma poliacrilamida (PAM) de baixa massa molar (250 kg/kmol a 500 kg/kmol). O tempo de gelificação deste sistema variou de 20 min a 100 min em uma faixa de temperatura de 140 °C a 100 °C.

El-Karsani e colaboradores (2014a, b) estudaram a cinética de gelificação do sistema gelificante poliacrilamida e PEI por meio de calorimétrica diferencial de varredura (DSC), bem como avaliaram o efeito da salinidade no grau de hidrólise das cadeias poliméricas. Os autores observaram um pico endotérmico em torno de 60 °C, relacionado à hidrólise alcalina da PAM e, um pico exotérmico a 70 °C, relacionado ao início das reações de reticulação entre a PAM e a PEI. A presença de eletrólitos monovalentes reduziu a taxa de gelificação em torno de 75 % e aumentou o tempo de gelificação dos sistemas PAM/PEI. O aumento do grau de hidrólise das cadeias poliméricas aumentou a força do gel formado e reduziu o tempo de gelificação.

Vasquez e colaboradores (2003, 2005) avaliaram as propriedades dos hidrogéis formados a partir da reticulação de poli(acrilamida-co-ácido 2-acrilamida-metilpropano sulfônico) (PAM-AMPS) e de poli(acrilamida-co-ácido 2-acrilamida-metilpropano sulfônico-co-N,N-dimetil acrilamida) com PEI para modificação de regiões de alta permeabilidade próximas ao poço produtor (*water shut-off*).

Jia e colaboradores (2010, 2012) formularam sistemas gelificantes à base de PHPA e PEI, em diferentes concentrações, para a modificação da conformidade de reservatórios com condições menos extremas de temperatura. A 40 °C, a gelificação de sistemas contendo 1,5 % em massa de PHPA e 0,3 % a 0,8 % em massa de PEI ocorreu entre 15 h e 9 dias; a 65 °C, sistemas preparados com 1,0 % a 2,0 % de PHPA e 0,2 % e 0,35 % de PEI gelificaram entre 18 h e 72 h.

A avaliação do potencial de aplicação de um sistema à base de poli(acrilamida-co-acrilato t-butila) (PAtBA) reticulado com polietilenoimina em reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade foi apresentada nos estudos de Al-Muntasheri e colaboradores (2007; 2008; 2009; 2012).

A cinética de gelificação do sistema PAtBA/PEI foi estudada por diversos autores (HARDY, 1998; HARDY et al., 1999; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2008).

O desempenho do sistema PAtBA/PEI em meios porosos foi avaliado em condições típicas de reservatório (HARDY, 1998; OKASHA; NASR-EL-DIN; AL-KHUDAIR, 2001; ZITHA et al., 2002; VASQUEZ et al., 2003).

Testes laboratoriais revelaram que o sistema gelificante PAtBA/PEI formou um hidrogel estável a 156 °C por um período de 3 meses (MORGAN; SMITH; STEVENS, 1997; VASQUEZ, 2004; VASQUEZ et al., 2005) e que pode se propagar em um meio poroso a uma distância oito vezes maior do que os sistemas reticulados com íons de cromo (III) (HARDY et al., 1999).

O sistema gelificante PAtBA/PEI foi aplicado com sucesso em reservatórios carbonáticos com temperatura em torno de 130 °C e em reservatórios areníticos com 75 °C (HARDY et al., 1999) e 82 °C (ORTIZ POLO et al., 2004).

As propriedades reológicas e viscoelásticas dos hidrogéis de PAtBA/PEI foram avaliadas por Al-Muntasheri e colaboradores (2007; 2007) em diferentes condições de temperatura e salinidade. No estudo, sistemas gelificantes contendo de 3 % a 7 % em massa de polímero (com massa molar em torno de 5 x 10^5 kg/kmol) e 0,3 % a 1,2 % de agente de reticulação foram preparados em água destilada, em soluções salinas com 5.000 mg/L de sais (NaCl ou KCl) ou em água de injeção de campos de petróleo. Os hidrogéis foram formados expondo o sistema gelificante a 150 °C durante 12 h.

Segundo Al-Muntasheri e colaboradores (2007), o aumento do teor de agente de reticulação no sistema gelificante PAtBA/PEI eleva o módulo elástico (G') do hidrogel formado e diminiu o tempo de gelificação do sistema. O aumento da salinidade do meio (íons monovalentes e/ou divalentes) reduz G' e aumenta o tempo de gelificação. O maior módulo elástico foi alcançado para o sistema PAtBA/PEI com 7 % em massa de polímero e 1,2 % em massa de agente de reticulação preparado em água destilada. No entanto estes hidrogéis formados sofreram sinerese e tiveram uma redução de 53 % no módulo elástico quando foram mantidos a 150 °C durante o período de 1 mês.

O tempo de gelificação dos sistemas PAtBA/PEI acima mencionados é da ordem de poucos minutos até 100 min em temperaturas superiores a 100 °C (AL-MUNTASHERI et al., 2007; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2008). Contudo, para o tratamento de regiões próximas ao poço em reservatórios com

temperaturas elevadas, o tempo de gelificação deve ser em torno de 6 h (JAYAKUMAR; LANE, 2012).

Para aumentar o tempo de gelificação de sistemas à base de poliacrilamida e PEI, nanopartículas polieletrolíticas de polietilenoimina e sulfato de dextrana (DS) (CORDOVA et al., 2008) podem ser utilizadas como agentes de reticulação. Neste sistema a PEI é liberada no meio reacional somente quando as ligações entre a PEI e o DS são rompidas (JAYAKUMAR, 2012).

Embora o DS tenha um efeito retardante na gelificação da poliacrilamida o mesmo é muito caro para ser utilizado em larga escala pela indústria petrolífera. Para tanto, Jayakumar e Lane (2012) desenvolveram um sistema gelificante à base de PHPA e PEI específico para o tratamento de reservatórios fraturados de gás não convencional com baixa permeabilidade (*shale gas* e *tight gas*).

Este sistema gelificante, com teor mássico de 0,4 % de PHPA (de massa molar de 5 x 10^6 kg/kmol e grau de hidrólise de 10 %), 0,2 % de PEI e 0,25 % de ácido 2-acrilamida-metilpropano sulfônico (utilizado como agente retardante), apresentou um tempo de gelificação mais longo e controlável para a propagação até a zona problemática do meio poroso, bem como estabilidade térmica e química a elevada temperatura e salinidade.

De acordo com Jayakumar e Lane (2012), o tempo de gelificação do sistema PHPA, PEI e AMPS foi de 120 h a 100 °C e salinidade de 10.000 mg/L TDS de NaCl. Em contrapartida, formulações reticuladas com acetato de cromo (III) e PEI sem adição de AMPS aprentaram tempos de gelificação de 7 min e 13 h, respectivamente.

O desempenho dos sistemas gelicantes PHPA/PEI em meios porosos foi examinado em condições típicas de reservatório fraturados hidraulicamente por Zhao e colaboradores (2011). Nos ensaios experimentais, hidrogéis formulados com 2,0 % em massa de PHPA (com massa molar de 8 x 10^6 kg/kmol) e 0,35 % de PEI resistiram a gradientes de pressão de até 54,41 kPa em meios porosos com fraturas de 0,080 cm a 0,200 cm.

ElKarsani e colaboradores (2015) avaliaram o potencial de aplicação de sistemas gelificantes PAM/PEI para o tratamento de reservatórios de petróleo com elevada temperatura (150 ºC). Para tanto, sistemas OCP contendo 9 % em massa de PAM, 1 % em massa de PEI e agentes retardantes de gelificação (NaCl ou NH_4Cl) foram preparados utilizando água de formação (com salinidade de 221.673 mg/L TDS)

e avaliados por meio de ensaios reológicos e ensaios de eluição em meios porosos (arenitos e calcarenitos).

Os ensaios experimentais indicaram que os sistemas PAM/PEI contendo NaCl como agente retardante apresentaram tempo de gelificação inferior a 120 min, mostrando-se inapropriados para o tratamento de reservatórios de petróleo. Em contrapartida, os sistemas PAM/PEI contendo 6.000 mg/L de NH_4Cl apresentam: i) baixa viscosidade (~ 40 mPa.s), o que garante a boa injetividade do sistema no meio poroso, ii) tempo de gelificação (150 min) e módulo de armazenamento (1.017 Pa) adequados para atuar como agente de bloqueio em matrizes rochosas e, iii) capacidade de gelificação *in situ* em meios porosos saturados com óleo a 150 ºC reduzindo a permeabilidade das matrizes tratadas em 94 % durante 2 semanas (para arenitos) e em 99,8 % durante 5 meses (para calcarenitos).

Os sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e reticulantes orgânicos, em especial a PEI, mostram-se promissores para o tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade. Para tanto, sistemas gelificantes com elevados teores mássicos de polímero e/ou de agente de reticulação são necessários para a formação de hidrogéis com boas propriedades mecânicas (módulo) em meios de elevada salinidade.

Contudo, elevados teores mássicos de polímero encarecem os sistemas OCP, podendo inviabilizar sua aplicação para o tratamento de reservatórios de petróleo. Ademais, um grande número de pontos de reticulação reduz a capacidade de inchamento e a tenacidade dos hidrogéis formados podendo provocar sinerese (HARAGUCHI, 2007a). Para superar estas limitações dos géis convencionais, hidrogéis (nano)compósitos estão em fase de desenvolvimento acadêmico e se mostram promissores para o tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade.

4.3.3 Sistemas (Nano)compósitos Gelificantes

Sistemas (nano)compósitos gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida são preparados por meio da mistura física de soluções poliméricas e dispersões de (nano)carga, com adição ou não de reticulantes orgânicos ou metálicos, à temperatura ambiente (AALAIE et al., 2008; TONGWA; NYGAARD; BAI, 2012).

As (nano)cargas podem ser adicionadas para reduzir os custos dos sistemas gelificantes (cargas de enchimento), melhorar as propriedades mecânicas dos

hidrogéis (cargas de reforço), conferir novas propriedades à formulação (térmica, ótica, elétrica, barreira, magnética, etc.), bem como atuar como agente reticulante multifuncional das cadeias poliméricas (SCHEXNAILDER; SCHMIDT, 2009).

Uma grande variedade de argilas com estruturas lamelares pode ser utilizada para a produção de hidrogéis (nano)compósitos à base de poliacrilamida, tais como: as argilas do grupo das esmectitas (ex. hectorita, saponita, montmorilonita) e as argilas do grupo das micas (ex. mica sintética). A hectorita sintética (ou laponita) tem sido o tipo de argila mais utilizado para a formulação de hidrogéis nanocompósitos devido ao alto grau de esfoliação das lamelas, a alta pureza, as pequenas dimensões lamelares (com diâmetro em torno de 30 nm e espessura de aproximadamente 1 nm) e a boa interação com polímeros hidrossolúveis (LIU et al., 2006; HARAGUCHI, 2007b; ZHANG et al., 2009; DU et al., 2016).

Tongwa e colaboradores (2012) prepararam hidrogéis nanocompósitos a partir da mistura de soluções de PHPA (teor mássico de 0,8 % e 30 % de grau de hidrólise) com dispersões de laponita esfoliada (teor mássico de 1 % a 10 %), sem o uso de reticulante. As soluções poliméricas e as dipersões de argila foram preparadas em solução salina contendo 1,0 % em massa de NaCl. O módulo elástico do hidrogel nanocompósito formado aumentou com a adição de teores mais elevados de laponita. As lamelas de argila atuaram como zonas de junção efetivas no hidrogel formado. Ensaios de difração de raios-X indicaram que os hidrogéis nanocompósitos de PHPA com teores mássicos de laponita de 3 % a 10 % apresentaram morfologia intercalada, evidenciada pelo aumento na distância entre as lamelas de argila pelo polímero. A esfoliação completa da argila foi observada apenas nos hidrogéis contendo 1 % em massa de laponita.

Zolfaghari e colaboradores (2006) prepararam hidrogéis nanocompósitos por meio da mistura de 0,4 % em massa de PHPA (com massa molar de 8×10^5 kg/kmol e 20 % a 25 % de grau de hidrólise) em dispersões de montmorilonita sódica esfoliada (teor mássico de 0,03 % a 0,1 %) preparadas em soluções salinas sintéticas com composições típicas encontradas em poços e reservatórios de petróleo iranianos, com a posterior adição de acetato de cromo (III) (teor mássico de 0,1 % a 0,2 %). Neste estudo foram obtidos hidrogéis nanocompósitos com boas propriedades mecânicas (módulo, elasticidade e deformabilidade) utilizando-se uma pequena quantidade de reticulante, resultando em um gel com maior resistência a sinerese.

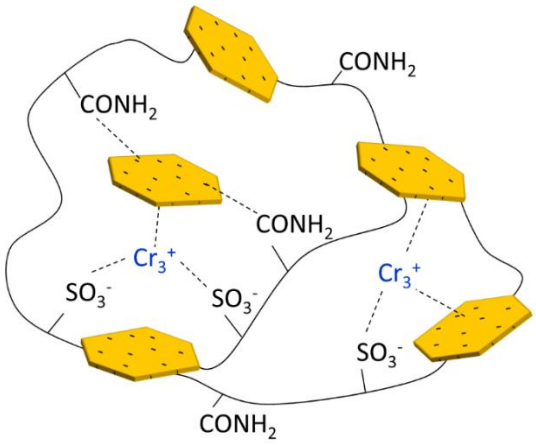
Ehsan e colaboradores (2017) formularam hidrogéis nanocompósitos fracos (módulo em torno de 1 Pa) contendo 0,7 % em massa de PAM-AMPS (massa molar de 8 x 10^6 e grau de sulfonação de 25 %) e 0,05 % a 0,4 % em massa de laponita reticulados por 0,01 % em massa de acetato de cromo (III) para recuperação melhorada de petróleo em reservatórios com temperatura de 90°C e salinidade de 7.700 mg/L TDS.

Aalaie e colaboradores (2008) avaliaram a microestrutura de hidrogéis nanocompósitos à base de 0,5 % em massa de PAM-AMPS – com massa molar de 8 x 10^6 kg/kmol e grau de sulfonação de 25 % – reticulados por acetato de cromo (III) (teor mássico de 0,03 % a 0,08 %) na presença de montmorilonita hidrofílica sódica (teor mássico de 0,03 % a 0,4 %) e observaram a esfoliação completa da argila em todas as formulações avaliadas.

Aalaie e Vasheghani-Farahani (2012) avaliaram a influência da salinidade (presença de NaCl e $CaCl_2$) no módulo elástico e na densidade de reticulação dos hidrogéis formados a partir de um sistema gelificante à base de 0,5 % em massa de PAM-AMPS – com massa molar de 8 x 10^6 kg/kmol e grau de sulfonação de 25 % – reticulado por 0,05 % de acetato de cromo (III) na presença de montmorilonita sódica (teor mássico de 0,05 % a 0,4 %). Os autores propuseram um mecanismo de formação destes hidrogéis nanocompósitos em que os cátions metálicos cromo (III) formam complexos com grupamentos aniônicos sulfonatos ($-SO_3^-$) e/ou carboxilatos ($-COO^-$) da cadeia polimérica e adsorvem na superfície aniônica da montmorilonita via interação iônica. Ademais, as cadeias poliméricas ligam-se às partículas de argila por meio de ligações hidrogênio entre os átomos de oxigênio dos grupamentos silanol (−SiOH) e aluminol (−AlOH) das nanocargas e os prótons dos grupos amida do polimero ($-CONH_2$), Figura 6.

Moghadam e colaboradores (2014) avaliaram a influência da adição de montmorilonita sódica (1 % em massa), do valor de pH (3 ou 11), da temperatura (60 °C ou 90 °C) e da salinidade (presença de 1,5 % em massa de NaCl, $CaCl_2$, KCl ou $MgCl_2$) no tempo de gelificação de hidrogéis contendo 2,634 % em massa de PAM-AMPS − com massa molar de 2 x 10^6 kg/kmol e grau de sulfonação de 25 % − e razão acetato de cromo(III)/polímero de 0,12. Segundo os autores, nas condições avaliadas, a adição de argila e íons monovalentes ou divalentes no meio aumentou o tempo de gelificação das amostras. Em contrapartida, o aumento do valor de pH e da temperatura reduziram o tempo necessário para a formação do hidrogel.

Figura 6: Mecanismo proposto para a formação dos hidrogéis nanocompósitos à base de PAM-AMPS e motmorilonita sódica, reticulados por íons cromo (III)



Fonte: próprio autor

Salimi e colaboradores (2014) prepararam hidrogéis à base de PHPA − com massa molar de 13 x 10^6 kg/kmol e grau de hidrólise de 30 % − argila (caolinita organicamente modificada e montmorilonita sódica) e acetato de cromo (III), em água de formação (com salinidade de 172.145 mg/L TDS). Segundo os autores, a 90 ºC, a adição de 15 % em massa de caolinita ou de montmorilonita no sistema reduziu em 20 % e 10 %, respectivamente, o grau de sinerese do hidrogel formado. A adição de argila (caolinita e montmorilonita) na composição do sistema gelificante promoveu também o aumento do módulo elástico e da estabilidade térmica dos hidrogéis. Entretanto, teores de montmorilonita acima de 3 % levaram ao decaimento do valor de G' devido à formação de aglomerados. Este comportamento não foi observado para os hidrogéis compósitos de caolinita.

Em seus estudos, Aalaie e colaboradores (2008) e Aalaie (2016) analisaram a influência do teor de argila e da força iônica (teor de sais entre 2.500 mg/L e 125.000 mg/L TDS) no processo de gelificação de hidrogéis nanocompósitos de PHPA reticulados por íons metálicos cromo (III), com a adição de montmorilonita sódica e laponita modificada. Segundo os autores, a adição de argila e de agente de reticulação metálico no sistema gelificante aumentou significativamente G' dos hidrogéis formados, sugerindo a existência de interações fortes entre as cadeias poliméricas e as lamelas de argila de modo que as nanopartículas sejam fixadas na estrutura tridimensional do hidrogel formando pontos de junção efetivos adicionais. Entretanto, a adição de argila elevou a dissipação de energia viscosa (G'') do hidrogel devido à fricção entre as cadeias poliméricas e a argila resultante da adsorção do

polímero na superfície das lamelas de nanopartículas. Este comportamento não foi observado quando agente de reticulação convencional (metálico ou orgânico) foi adicionado no sistema gelificante.

Mohammadi e colaboradores (2015) avaliaram o grau de inchamento e a sensibilidade à salinidade de hidrogéis convencionais PAM-AMPS reticulados com triacetato de cromo e de hidrogéis nanocompósitos à base de PAM-AMPS (com massa molar de 8 x 10^6 kg/kmol e grau de sulfonação de 13 %), montmorilonita sódica e acetato de cromo (III) formados, preparado em água destilada e água de formação a 90 ºC. Os nanocompósitos hidrogéis contendo entre 2,38 % e 3 % em massa de polímero, razão reticulante/polímero de 0,28 e teor de montmorilonita sódica entre 0,05 % a 0,08 %, apresentaram maior grau de inchamento e menor sensibilidade à salinidade do que os hidrogéis convencionais. Ensaios em meios porosos confirmaram que os hidrogéis nanocompósitos, por apresentarem maior capacidade de inchamento, foram capazes de reduzir de forma mais pronunciada a permeabilidade da matriz porosa.

Rajaee e colaboradores (2017) estudaram a adsorção de hidrogéis nanocompósitos esfoliados à base de PAM-AMPS, com 25 % de sulfonação e massa molar de 2 x10^6 kg/mol, e montmorilonita sódica reticulados com acetato de cromo (III) em arenito por meio de testes estáticos e dinâmicos realizados a 80 °C e pressões de 1.000 psi a 4.000 psi. Os autores observaram que a pressão de ensaio pouco influenciou a adsorção do hidrogel no arenito. Em contrapartida, o aumento do teor de argila na formulação (até 1,0 % em massa) elevou a capacidade de adsorção do hidrogel nanocompósito. Teores de argila acima de 1,0 % apresentaram menor adsorção em arenito devido a formação de aglomerados lamelares e floculação da nanocarga.

Xu e colaboradores (2015), Singh e Mahto (2016), Pu e colaboradores (2016) e Amiri (2018) prepararam novos sistemas gelificantes à base de nanocompósitos esfoliados de montmorilonita (organicamente modificada ou não) e poliacrilamida obtidos via polimerização intercalativa de acrilamida em água destilada, reticulados com acetato de cromo (III) ou PEI.

Xu (2015) avaliou as propriedades reológicas e de bloqueio de sistemas à base de nanocompósitos esfoliados pré-formados de PAM-argila organicamente modificada, preparados na presença de cloreto de hexadeciltrimetilamônio, etanolamina e ácido fosfórico, reticulados com acetato de cromo (III). Os hidrogéis

formados com 0,4 % em massa de nanocompósito pré-formados, 0,1 % em massa de reticulante e 0,02 % de tioureia apresentaram maior tolerância à temperatura, à salinidade e ao cisalhamento, bem como maior elasticidade do que os hidrogéis convencionais a 80 °C e salinidades de 5.000 mg/L de NaCl, tornando-os interessantes para a modificação de regiões de elevada permeabilidade distantes do poço injetor.

Singh e Mahto (2016) prepararam sistemas gelificantes esfoliados contendo 1,0 % em massa de nanocompósito pré-formado de PAM-argila não modificada, reticulado com 0,2 % em massa de acetato de cromo (III), com boas propriedades de bloqueio de acordo com resultados de eluição em meio poroso.

Pu e colaboradores (2016) avaliaram a cinética de gelificação e a microestrutura de sistemas à base de nanocompósitos esfoliados pré-formados de PAM-argila organicamente modificada, preparados na presença de brometo de hexadeciltrimetilamônio, reticulados por PEI. Os hidrogéis formados com 4,0 % em massa de nanocompósito pré-formado argila e 0,3 % ou 0,6 % em massa de PEI apresentaram maiores tempos de gelificação, maior estabilidade térmica e maior resistência a sinerese do que os hidrogéis convencionais a 120 °C e salinidades de 5.000 mg/L de NaCl, antes e após a eluição em meio poroso sintético.

Amiri (2018) avaliou a cinética de gelificação de sistemas à base de nanocompósitos esfoliados pré-formados de PAM-argila modificada e acetato de cromo (III) em diferentes condições de temperatura e salinidade. A adição de argila aumentou a estabilidade térmica dos hidrogéis formados, bem como reduziu o tempo de gelificação do sistema por atuar como agente reticulante adicional na formulação gelificante.

A adição de outras (nano)cargas de baixo custo também tem sido avaliada para a produção de hidrogéis (nano)compósitos para controle da conformidade de reservatórios de petróleo.

Adewunmi e colaboradores (2017; 2018) avaliaram as propriedades viscoelásticas e de eluição em meio poroso de sistemas à base de PAM/PEI com adição de cinzas de carvão como carga de reforço. Os hidrogéis compósitos formados com adição de 2 % em massa de carga apresentaram tempos de gelificação, módulo, resistência térmica e propriedade de bloqueio superiores aos dos hidrogéis convencionais, à temperatura de 90 °C e salinidade de 20.000 mg/L de NaCl,

mostrando-se promissores para bloquear a produção de água de fraturas localizadas próximas aos poços produtores.

Singh e colaboradores (2018) avaliaram a cinética de gelificação e a propriedade de bloqueio de nanocompósitos à base cinzas de carvão modificada via polimerização intercalativa de acrilamida, reticulados com acetato de cromo (III). Os hidrogéis formados com 1,0 % em massa de nanocompósito pré-formados de PAM-cinza modificada e 0,2 % em massa de reticulante apresentaram tempos de gelificação mais longos (~10 h) e formaram géis mais fortes (módulo de até 0,045 MPa) capazes de bloquear mais efetivamente *plugs* de arenito do que os hidrogéis convencionais a 90 °C e salinidades de 10.000 mg/L de NaCl.

Hu e colaboradores (2017) e Zheng e colaboradores (2017) avaliaram as propriedades reológicas e viscoelásticas de sistemas à base de PHPA e sílica não modificada e organicamente modificada, respectivamente, sem a adição de reticulante, em condições extremas de temperatura (80 °C) e salinidade (acima de 5.000 mg/L TDS). Os autores observaram que a adição da nanocarga aumentou a estabilidade térmica, a viscosidade e a resistência à salinidade da PHPA e que a sílica atuou como agente reticulante no sistema – os grupos silanol da nanocarga formaram ligações hidrogênio com os grupamentos amida da cadeia polimérica.

Ma e colaboradores (2017), Jia e Yang (2018) e Chen e colaboradores (2018) prepararam hidrogéis nanocompósitos à base de PHPA e sílica coloidal reticulados com 0,65 % em massa de PEI. Os sistemas nanocompósitos gelificantes formados apresentaram maior viscosidade, menor tempo de gelificação, e formaram hidrogéis com maior módulo, maior propriedade de bloqueio de *plugs* de arenito e maior resistência à sinerese do que as formulações convencionais PAM/PEI, a temperaturas de até 130 °C e salinidades de 5.000 mg/L de NaCl.

De acordo com Dijvejin e colaboradores (2018), hidrogéis nanocompósitos à base de PHPA e nanosílica reticulados com acetato de cromo (III) apresentam módulos elásticos dez vezes superiores àqueles preparados com adição de montmorilonita sódica.

Na literatura consultada não foram encontrados relatos de aplicações industriais de hidrogéis (nano)compósitos para o tratamento de reservatórios de petróleo. Contudo, esta nova classe de hidrogéis tem potencial para atuar como agente de bloqueio em regiões de alta permeabilidade localizadas próximas aos poços injetor/produtor, bem como para modificar o perfil de permeabilidade de regiões mais

profundas de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade (ZOLFAGHARI et al., 2006), visto que a adição de (nano)cargas às formulações gelificantes aumenta a resistência mecânica, a resistência ao cisalhamento, a estabilidade térmica, a elasticidade e a extensibilidade do hidrogéis (nano)compósitos formados (XU et al., 2015). Ademais, a quantidade de polímero e/ou agente de reticulação (íons metálicos ou compostos orgânicos) no sistema gelificante pode ser reduzida resultando em hidrogéis mais baratos e com maior resistência à sinerese (AALAIE et al., 2008; AALAIE; YOUSSEFI, 2012).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Os materiais e equipamentos utilizados, a metodologia de preparo, avaliação, caracterização e seleção de formulações gelificantes, com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade, estão descritos a seguir.

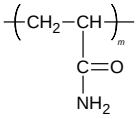
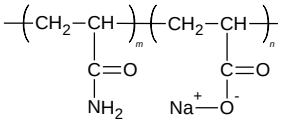
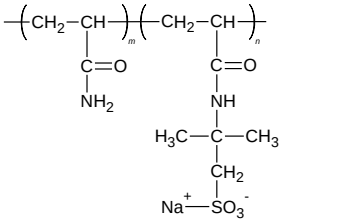
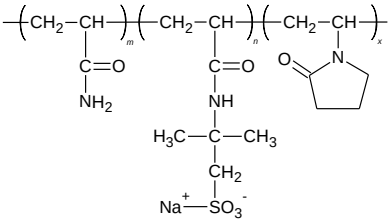
5.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Água destilada e deionizada;
- Água deuterada contendo 99,9 % de óxido de deutério (D), DLM 4-100, da marca Cambridge Isotopic Laboratories Inc. (CIL), usada como recebida;
- 2,2,3,3-D_4 (D 98 %) 3-(trimetil-silil) propionato de sódio (TPS), DLM 48-1, da da marca Cambridge Isotopic Laboratories Inc. (CIL), usado como recebido;
- Cloreto de sódio (NaCl) da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Cloreto de potássio (KCl) da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Cloreto de cálcio ($CaCl_2$) anidro da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Cloreto de magnésio ($MgCl_2$) hexahidratado da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Ácido clorídrico (HCl) da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Hidróxido de sódio (NaOH) em micropérolas ACS da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) da marca Vetec Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Pirofosfato ácido de sódio ($Na_2H_2P_2O_7$) da marca Sigma-Aldrich, usado como recebido;

- Quatro amostras de argila: i) bentonita natural bege, fornecida pela Bentonit União do Nordeste Ltda (Brasil), ii) bentonita natural verde, fornecida pela Mineração Delta (Brasil), iii) bentonita sódica comercial Cloisite Na^+, fornecida pela Southern Clay Products (EUA) e iv) bentonita organicamente modificada comercial Cloisite 30B, fornecida pela Southern Clay Products (EUA). Todas as amostras foram usadas como recebidas;
- Três amostras comerciais de polietilenoimina ramificada (PEI), com valor de pH em torno de 11, e valores de massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) de 10.000 kg/kmol, 70.000 kg/kmol e 750.000 kg/kmol, da marca Polysciences Inc. Todas as amostras foram usadas como recebidas;
- Dez amostras comerciais à base de poliacrilamida da marca SNF Inc., com diferentes massas molares e composições químicas, Tabela 1. Todas as amostras foram usadas como recebidas.

Tabela 1: Amostras poliméricas comerciais à base de poliacrilamida utilizadas no estudo

Categoria	**Fórmula estrutural**	**Denominação das amostras**
Poliacrilamida não hidrolisada (PAM)		PAM 0 LM PAM 0 HM
Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA)		PHPA 5 LM PHPA 5 HM PHPA 10 LM PHPA 30 HM
Copoli(acrilamida-co-ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico)		PAM-AMPS 30 HM
Copoli(acrilamida –co-ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico-co-N-vinil-2-pirrolidona)		PAM-AMPS-NVP 1 LM PAM-AMPS-NVP 7 LM PAM-AMPS-NVP 30 HM

Fonte: SNF Inc.

5.2 EQUIPAMENTOS

Além dos instrumentos tradicionalmente disponíveis nos laboratórios de pesquisa, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) Pike Miracle, modelo Excalibur Series 3100, fabricante Varian;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) de alto campo, modelo Mercury VX 300 MHz, fabricante Varian;
- Reômetro equipado com acessório do tipo cone-placa (C60), modelo RheoStress 600 (RS600), fabricante HAAKE;
- Cromatógrafo de exclusão por tamanho (SEC), modelo GPC Max VE 2001, fabricante Viscotek;
- Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), modelo 720, fabricante Shimadzu;
- Difratômetro de raios X, modelo Ultima IV, fabricante Rigaku;
- Balança digital, precisão 0,0001 g, modelo Explorer, fabricante OHAUS;
- Placa de agitação magnética e aquecimento multiposição, RT 10 Power IKAMAG, fabricante IKA;
- Medidor de pH digital, modelo Ion6 Acorn Series, fabricante Oakton;
- Peneiras granulométricas, Mesh 80 (abertura de 180 mm) e Mesh 200 (abertura de 75 mm), modelo Tamis, fabricante Bertel Indústria Metalurgica Ltda;
- Homogeneizador e dispersor ultrassônico do tipo sonda, modelo Ultrasonic Processor de 750 W, fabricante Cole-Parmer;
- Homogeneizador e dispersor de alta rotação, modelo Polytron PT 10-35 GT com a haste F de 1200 W, fabricante Kinematica;
- Condutivímetro, modelo CON 510, fabricante Oakton;
- Analisador de tamanho de partícula e de potencial zeta, modelo Zetasizer Nano ZS, fabricante Malvern;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo, modelo MARAN Ultra 23 MHz, fabricante Oxford Instruments;
- Estufa de circulação da marca Biomatic;
- Estufas de circulação da marca Nova Ética;

- Reômetro equipado com acessórios do tipo placa-placa (P35), cone-placa (C60) e cilindros concêntricos (CC25), modelo MARS 60, fabricante HAAKE.

Todos os equipamentos acima relacionados estão localizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ).

5.3 METODOLOGIA

A Figura 7 apresenta as principais etapas metodológicas utilizadas para seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade específicos de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade.

5.4 PREPARO DE SOLUÇÕES SALINAS SINTÉTICAS

Seis soluções salinas sintéticas foram preparadas em água deionizada, à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm) e utilizadas como meios dispersantes durante o preparo das soluções poliméricas, dispersões de argila e sistemas gelificantes[10], Tabela 2.

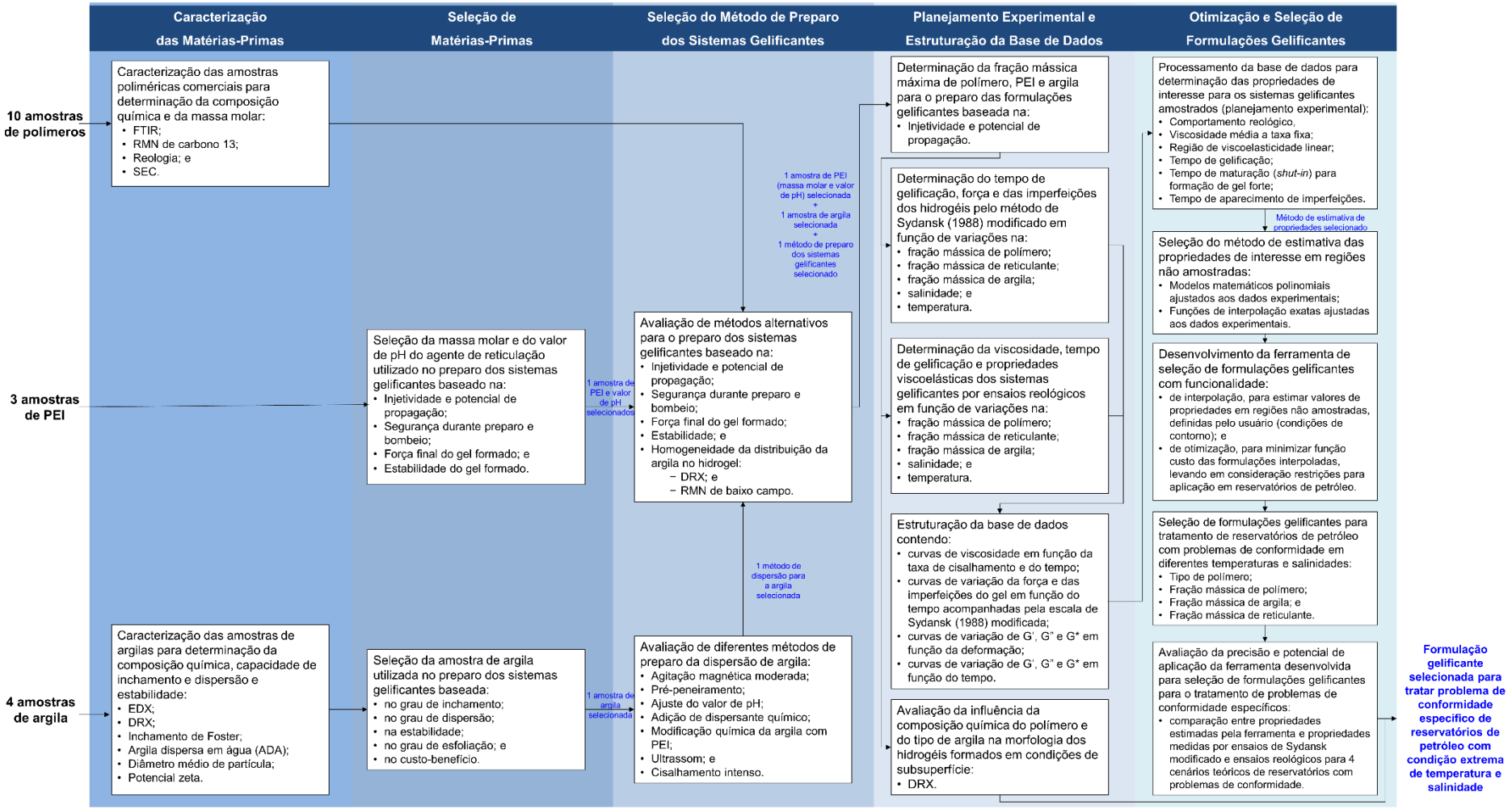
Tabela 2: Composição das soluções salinas sintéticas utilizadas no estudo

Íons (mg/L)	Água do mar dessulfatada diluida	Água do mar dessulfatada (água de injeção)	Água de reservatório 25 %	Água de reservatório 50 %	Água de reservatório 75 %	Água de formação (água conata)
Sódio (Na^{+})	4.526,24	11.589,35	18.736,32	25.883,28	33.030,25	40.177,22
Potássio (K^{+})	88,21	225,86	943,90	1.661,94	2.379,98	3.098,02
Cálcio (Ca^{+2})	133,24	341,16	1.430,07	2.518,98	3.607,88	4.696,79
Magnésio (Mg^{+2})	264,43	677,06	669,48	661,91	654,33	646,75
Cloreto (Cl^{-})	8.067,14	20.655,78	34.232,74	47.809,71	61.386,68	74.963,65
Salinidade TDS (mg/L)	**13.079,25**	**33.489,20**	**56.012,51**	**78.535,81**	**101.059,12**	**123.582,42**
Cálcio (mEq/mL)	0,01	0,02	0,07	0,13	0,18	0,23
Magnésio (mEq/mL)	0,02	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
Total de cátions divalentes (mEq/mL)	**0,03**	**0,07**	**0,13**	**0,18**	**0,23**	**0,29**

Fonte: próprio autor

[10] Neste estudo denominar-se-á sistema gelificante a formulação composta por uma solução polimérica e pelo agente de reticulação, com ou sem a adição de argila, antes do inicio do processo de gelificação (formação do hidrogel).

Figura 7: Fluxograma com as principais etapas metodológicas utilizadas para seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade



Fonte: próprio autor

As soluções salinas sintéticas foram formuladas com composições químicas típicas: i) da água do mar dessulfatada (água de injeção), meio dispersante utilizado para preparo de sistemas gelificantes em instalações de superfície *offshore* para injeção em meios porosos; ii) da água de formação, água conata de reservatório de petróleo *offshore* com elevada salinidade; e iii) de misturas da água de injeção e da água de formação em diferentes proporções (soluções salinas 25 %, 50 % e 75 %), condições de salinidade encontradas durante o processo de formação do hidrogel *in situ* no reservatório (decorrente do contato gradual com a água de formação).

5.5 CARACTERIZAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS

Dez amostras poliméricas comerciais à base poliacrilamida e de copolímeros de acrilamida (AM), ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico (APMS) e/ou N-vinil-2-pirrolidona (NVP) foram utilizadas no estudo.

As amostras foram caracterizadas e utilizadas para o preparo de soluções poliméricas e sistemas gelificantes sem quaisquer purificações.

5.5.1 Caracterização das Amostras Poliméricas

As condições experimentais utilizadas para caracterização das amostras poliméricas − composição química e massa molar – estão descritas na sequência.

5.5.1.1 Determinação da composição química das amostras poliméricas

A composição química das amostras poliméricas foi determinada por dois métodos: espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-C13).

5.5.1.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar as bandas de absorção características de grupos químicos funcionais presentes nas amostras poliméricas.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Excalibur Series 3100, Varian, com resolução de 4 cm^{-1} para 100 varreduras, na região espectral de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}, a 25 °C, utilizando o acessório de refletância total

atenuada (ATR) MIRacleTM da Pike equipado com cristal de seleneto de zinco. A obtenção dos espectros foi realizada diretamente nas amostras em pó.

5.5.1.1.2 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-C13)

A ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-C13) foi usada para caracterizar a composição química e para determinar o teor de acrilato (grau de hidrólise), o teor de AMPS (grau de sulfonação) e/ou o teor de NVP presentes nas estruturas das amostras poliméricas.

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de alto campo Mercury VX 300 MHz, Varian, a uma frequência de 75,4 MHz, adquirindo-se cerca de 48.000 transientes, a 40 °C.

As análises foram realizadas solubilizando-se as amostras poliméricas 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 moderada (330 rpm), à temperatura ambiente (25 °C) por 72 h.

Alíquotas das amostras solubilizadas foram transferidas para tubos de 10 mm de diâmetro. O espectro de RMN de carbono-13 das amostras foi calibrado utilizando-se como referência a metila do TPS (zero ppm).

5.5.1.2 Determinação da massa molar das amostras poliméricas

A massa molar das amostras poliméricas foi determinada por dois métodos: reologia e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

5.5.1.2.1 Reologia

Análises reológicas das soluções poliméricas diluídas foram utilizadas para determinar a massa molar viscosimétrica média ($\overline{M_v}$) das amostras comerciais à base de poliacrilamida e obter informações sobre o comportamento das cadeias poliméricas em solução, bem como das interações polímero-solvente.

Para tanto, soluções-mãe foram preparadas em balões volumétricos, na concentração de 0,75 g/L, solubilizando as amostras poliméricas em solução 1 M de NaCl sob agitação magnética moderada (330 rpm), durante 72 h à temperatura ambiente (25 °C).

Na sequência, foram preparadas diluições das soluções-mãe em balões volumétricos com auxílio de pipetas volumétricas em concentrações variando entre 0,05 g/L e 0,50 g/L.

As viscosidades absolutas do solvente (solução 1 M de NaCl) e das soluções poliméricas foram determinadas em um reômetro RheoStress 600, HAAKE, utilizando um acessório do tipo cone-placa (C60), com diâmetro de 60 mm e ângulo de 1° e ajustando-se o espaçamento (*gap*) entre o cone e a placa em 52 µm.

Ensaios de cisalhamento contínuo com taxa de cisalhamento variando de 1 s^{-1} a 400 s^{-1} (curva de fluxo ascendente) e de 400 s^{-1} a 1 s^{-1} (curva de fluxo descendente) foram realizados a 25 °C para determinar a região em que as soluções poliméricas diluídas apresentam comportamento pseudo-newtoniano (viscosidade constante).

A taxa de cisalhamento selecionada para a obtenção dos valores de viscosidade absoluta do solvente (η_s) e das soluções poliméricas (η) foi de 350 s^{-1} para todas as amostras analisadas.

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das amostras poliméricas – viscosidade da solução quando a concentração polimérica tende a zero (c=0) e não há interações entre as moléculas de polímero – foi determinada com o auxilio das Equações 1 a 4.

Para tanto, gráficos de viscosidade reduzida (η_{red}) em função da concentração da solução polimérica (c) foram construídos e equações de reta foram ajustadas aos dados experimentais. As viscosidades intrínsecas ($[\eta]$) das amostras são numericamente iguais aos coeficientes lineares das equações de reta ajustadas.

Viscosidade relativa: $$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s}$$ Equação 1

Viscosidade específica: $$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$$ Equação 2

Viscosidade reduzida: $$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$ Equação 3

Viscosidade intrínseca: $$[\eta] = \lim_{c \to 0} \eta_{red}$$ Equação 4

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) é um parâmetro que depende do volume hidrodinâmico, da massa molar, da conformação molecular das cadeias poliméricas, bem como das condições do sistema polímero-solvente-temperatura.

Desta forma, as massas molares viscosimétricas médias ($\overline{M_v}$) das amostras poliméricas comerciais foram estimadas por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 5). As constantes empíricas da equação *k* e *a*, específicas para as condições de temperatura de análise do par polímero-solvente, foram estimadas a partir de dados publicados na literatura por McCarthy e colaboradores (1987).

$$[\eta] = k.\overline{M_v}^{a} \qquad \text{Equação 5}$$

5.5.1.2.2 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho foi usada para determinar a massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$), a massa molar numérica média ($\overline{M_n}$) e a dispersividade (D=$\overline{M_w}$ / $\overline{M_n}$) das amostras poliméricas comerciais.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo GPC Max VE 2001, GPC Solvent/Sample Module, Viscotek, equipado com detectores viscosimétricos, de ultravioleta (UV), de índice de refração (IR) e de espalhamento de luz.

Três colunas de recheio misto SB-806M, com limite de exclusão de 2 x 10^7, foram colocadas em série. A calibração das colunas foi feita com poli(óxido de etileno) ($\overline{M_w}$=19.000) e Dextran foi utilizado como referência.

As amostras foram solubilizadas em água deionizada contendo 0,1 M de $NaNO_3$ e 0,02 % de azida sódica (fase móvel). As soluções poliméricas, com concentração de 1 mg/mL a 5 mg/mL, foram injetadas no cromatógrafo a uma vazão de 0,8 mL/min. A temperatura de análise foi de 40 ºC e o volume total injetado e o volume de exclusão foram, respectivamente 100 mL e 45 mL.

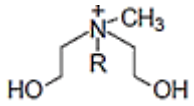
5.5.2 Preparo das Soluções Poliméricas

As soluções poliméricas utilizadas no estudo foram preparadas conforme orientação do fabricante, solubilizando lentamente o polímero em água deionizada, água destilada ou solução salina (Tabela 2), à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm), durante 72 horas, para garantir a completa dissolução das cadeias poliméricas no meio dispersante. Após este período, as soluções poliméricas permaneceram em repouso durante 6 horas para eliminação de bolhas de ar incorporadas ao longo do preparo.

5.6 CARACTERIZAÇÃO, PREPARO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE ARGILA

Quatro amostras de argilas bentoníticas[11] foram avaliadas para o estudo: duas bentonitas naturais, uma bentonita sódica comercial e uma bentonita comercial organicamente modificada com sal quaternário de amônio, Figura 8, cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina, em que R representa um grupo alquila com aproximadamente 65 % de $C_{18}H_{33}$, 30 % de $C_{16}H_{33}$ e 5 % de $C_{14}H_{29}$ (LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008).

Figura 8: Estrutura química do modificador orgânico da argila comercial Cloisite 30B



Fonte: (LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008)

As quatro amostras de bentonita foram secas em estufa a 50 °C durante 30 min previamente aos ensaios e/ou ao preparo das dispersões para remoção de água livre adsorvida nos poros, superfície e arestas das partículas, evitando problemas de rehidratação (AMORIM, 2007).

As amostras foram caracterizadas e utilizadas para o preparo das dispersões e argila e sistemas gelificantes sem quaisquer purificações.

5.6.1 Caracterização das Amostras de Argila

As condições experimentais utilizadas para caracterização das amostras de argila estão descritas na sequência.

5.6.1.1 Determinação da composição química e mineralógica das amostras de argila

A composição química e mineralógica, bem como o espaçamento basal das amostras de argila foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) e difração de raios X (DRX).

[11] As argilas bentoníticas são rochas sedimentares constituídas por uma grande proporção de argilominerais com estrutura de três camadas (esmectitas) como a montmorilonita, a beidilita, a nontronita, etc., minerais acessórios como a caulinita, o quartzo, o feldspato, carbonatos e óxidos metálicos e matéria orgânica (DE LIMA, 2008; MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2014).

5.6.1.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) foi utilizada para determinar o percentual dos principais óxidos que compõem as camadas tetraédricas e octaédricas das argilas bentoníticas, bem como para identificar possíveis cátions presentes no espaçamento interlamelar dos argilominerais que equilibram a carga global da estrutura.

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX 720, Shimadzu. Os espectros foram obtidos de 0 keV a 20 keV, com resolução de 0,01 keV para Na-Sc e de 0 keV a 40 keV com resolução de 0,02 keV para Ti-U equipado com tubo de Rh, feixe de 10 mm de diâmetro e detector de Si (Li). O tempo de irradiação das amostras foi de 320 s, em atmosfera a vácuo.

5.6.1.1.2 Difração de raios X (DRX)

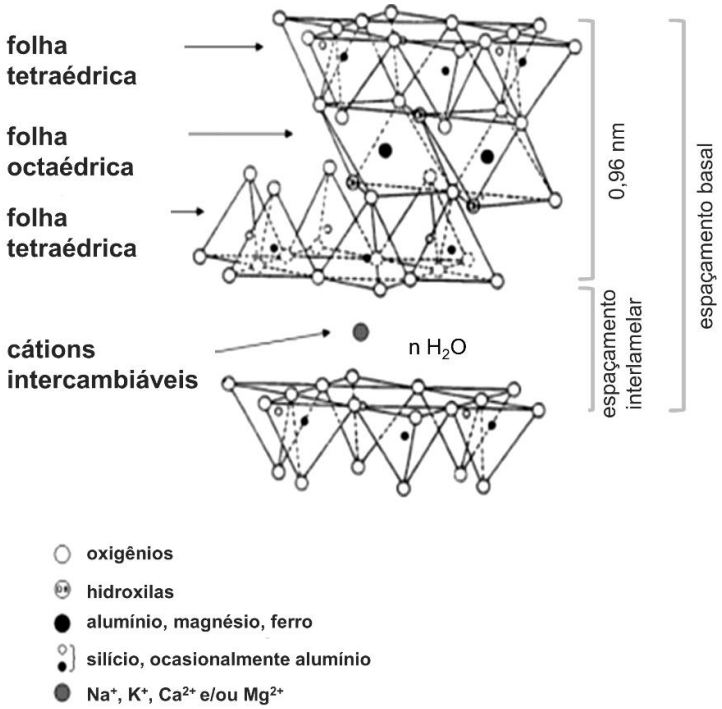
A difração de raios X foi utilizada para identificar a presença de argilominerais do grupo da esmectita, em especial da montmorilonita[12], bem como para determinar o espaçamento basal deste argilomineral, plano (001), nas amostras de bentonita (Figura 9).

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X Ultima IV, Rigaku, equipado com fonte de radiação gerada a 40 kV e 20 mA, com comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å, correspondente à radiação K_α do cobre (CuK_α). As análises foram realizadas com um passo de 0,05° em uma faixa de varredura angular (2θ) compreendida entre 1° e 20°.

A lei de Bragg, Equação 6, foi utilizada para o cálculo do espaçamento cristalográfico basal (d) a partir do valor de 2θ do pico de correspondente ao plano de difração (d001) do argilomineral montmorilonita.

[12] A montmorilonita é um filossilicato constituído por partículas cristalinas e lamelares, com arranjo estrutural do tipo 2:1, facilidade de intercalação e expansão (capacidade de inserção reversível de íons, sais, moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas, aumentando o espaçamento interlamelar com manutenção da estrutura do argilomineral). A montmorilonita é constituída por duas camadas tetraédricas de silicato (SiO_2) separadas por uma camada octaédrica de alumina (Al_2O_3). No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e cátions livres trocáveis, que podem ser Na^+, K^+, Ca^{2+} e/ou Mg^{2+}. Quando o cátion predominante é o Na^+, a argila é denominada sódica. Quando o cátion predominante é o K+, a argila é denominada potássica. Quando o cátion predominante é o Ca^{2+}, a argila é denominada cálcica. Quando o cátion predominante é o Mg^{2+}, a argila é denominada magnesiana (pouco comum). Quando há predominância de um tipo de cátion trocável, a argila é denominada homocatiônica. Quando dois ou mais tipos de cátions estão presentes, a argila é denominada policatiônica (tipo mais comumente encontrado no Brasil) (SANTOS, 1992).

Figura 9: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita



Fonte: (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009)

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta$$ Equação 6

Em que:

n é a ordem de difração;

λ é o comprimento de onda da radiação incidente;

d é a distância interplanar basal do cristal;

θ é o ângulo de difração.

5.6.1.2 Determinação do inchamento e dispersão das amostras de argila

O grau de inchamento e dispersão das quatro amostras de argila foram determinados por meio do teste de inchamento de Foster e medidas de argila dispersa em água (ADA).

5.6.1.2.1 Teste de inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster (FOSTER, 1953) foi utilizado avaliar a afinidade, compatibilidade e interação entre as argilas e diferentes meios dispersantes (solventes): i) água destilada, ii) água do mar dessulfatada (água de injeção), iii) água de reservatório 25 % e iv) água conata (Tabela 2).

Para tanto, inicialmente adicionou-se, lentamente e sem agitação, 50 mL de solvente em uma proveta graduada de 100 mL contendo 1 g de argila. Na sequência, o sistema foi agitado mecanicamente durante 10 min com o auxílio de um bastão de vidro e deixado em repouso por 24 h.

A leitura do volume ocupado pela argila (inchamento de Foster com agitação) foi realizada para avaliar a interação entre os íons intercambiáveis (argilas naturais e argila sódica comercial) ou intercalante (argila organicamente modificada comercial). Nesta medida considerou-se apenas a variação do volume ocupado pela argila inchada localizada no fundo da proveta, desprezando-se quaisquer partículas sobrenadantes dispersas no meio dispersante.

O grau de inchamento (GI) das argilas nos diferentes meios dispersantes (com e sem agitação) foi determinado por meio da Equação 7.

$$GI = \frac{V_{argila}}{m_{argila}} \qquad \text{Equação 7}$$

Em que:

V_{argila} é a variação do volume ocupado pela argila inchada, em mL;

m_{argila} é a massa de argila seca colocada na proveta, em g.

A avaliação do grau de inchamento (GI) das argilas nos diferentes meios dispersantes (com e sem agitação) foi realizada de acordo com a classificação proposta por Valenzuela-Diaz (1994), apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação do grau de inchamento da argila

Classificação do inchamento	**Grau de inchamento (GI), mL/g**
Não-inchamento / inchamento nulo	0 a 2
Inchamento baixo	3 a 5
Inchamento médio	6 a 8
Inchamento alto	> 8

Fonte: (VALENZUELA-DIAZ, 1994)

5.6.1.2.2 Teor de argila dispersa em água (ADA)

O teor de argila dispersa em água (ADA) foi utilizado para avaliar e quantificar o grau de dispersão das argilas estudadas em diferentes meios dispersantes: i) água

destilada, ii) água do mar dessulfatada (água de injeção), iii) água de reservatório 25 % e iv) água conata (Tabela 2).

Para tanto, inicialmente dispersões contendo 0,4 % em massa de argila foram preparadas em água destilada e soluções salinas, a temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h.

Na sequência, 25 mL de dispersão de argila foram transferidos para uma proveta graduada de 50 mL e o volume da proveta foi completado com a adição de água destilada, conforme metodologia proposta por Freitas (2011).

Com o auxílio de um bastão de vidro, a dispersão de argila contida na proveta foi agitada durante 20 s. A dispersão foi então mantida em repouso para sedimentação de partículas com diâmetro superior a 0,002 mm nos 0,5 cm superiores da proveta. O tempo de repouso de cada amostra foi calculado pela Lei de Stokes (Equação 8).

$$D = \left\{\left[\frac{18.H.\eta}{g.t.(\rho_p - \rho_f)}\right]\right\}^{1/2} \qquad \text{Equação 8}$$

Em que:

D é o diâmetro da partícula;

H é a altura;

η é a viscosidade do fluido;

g é a aceleração da gravidade;

ρ_p é a densidade da partícula;

ρ_f é a densidade do fluido.

Decorrido o tempo de repouso, uma pipeta graduada foi inserida até a profundidade de 0,5 cm da proveta e uma alíquota de 2,5 mL de dispersão de argila foi coletada e colocada em um béquer previamente pesado.

A alíquota de dispersão de argila contida no béquer foi então seca em estufa a 100 °C durante 24 h. Na sequência, o béquer contendo a argila seca foi retirado da estufa, colocado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesado novamente para determinação da massa de argila dispersa contida na alíquota coletada da proveta. Para as amostras preparadas em soluções salinas a massa do sal foi descontada da massa de argila dispersa seca.

O grau de dispersão (GD) das argilas em água foi determinado por meio da Equação 9.

$$GD = 100.\left(\frac{M_{ADA}}{M_{AT}}\right)\left(\frac{V_T}{V_c}\right) \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

M_{AT} é a massa total de argila contida na proveta;

M_{ADA} é a massa de argila dispersa contida na alíquota coletada da proveta;

V_T é o volume total da dispersão contida na proveta;

V_c é o volume da alíquota coletada da proveta.

A avaliação do grau de dispersão (GD) das argilas nos diferentes meios dispersantes foi realizada de acordo com a classificação apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação do grau de dispersão da argila

Classificação da dispersão	**Grau de dispersão (GD), %**
Floculada com separação de fases	< 28
Parcialmente floculada	28 a 65
Homogênea e desfloculada	> 65

Fonte: próprio autor

5.6.1.3 Determinação da estabilidade das dispersões de argila

Medidas de tamanho de partículas e potencial zeta foram realizadas para avaliar a estabilidade das dispersões de argila preparadas em diferentes meios dispersantes.

5.6.1.3.1 Diâmetro médio de partículas

O diâmetro médio equivalente de partículas foi utilizado para avaliar o potencial de sedimentação das argilas em diferentes meios dispersantes (solventes): i) água destilada, ii) água do mar dessulfatada (água de injeção), iii) água de reservatório 25 % e iv) água conata (Tabela 2).

Para tanto, dispersões contendo 0,4 % em massa de argila foram preparadas em água destilada e soluções salinas, à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h.

Os diâmetros médios equivalentes das partículas das argilas foram obtidos em um analisador de tamanho de partículas ZetaSizer Nano ZS, Malvern, com comprimento de onda de 632,8 nm e ângulo de detecção de 173°. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

Para análise dos resultados, foram utilizados os seguintes parâmetros: índice de refração da água de 1,33, índice de refração da argila de 1,56 e viscosidade da água a 20 °C de 0,890 cP (SCHURECHT; DOUDA, 1923).

De acordo com Ebrahimi e colaboradores (2006), partículas com dimensões superiores a 1.000 nm, em geral, são instáveis e sofrem sedimentação em até 24 h. Em contrapartida, partículas com diâmetros inferiores a 1.000 nm produzem dispersões coloidais estáveis (não sofrem sedimentação por efeito da gravidade em períodos superiores a 24 h).

A avaliação da estabilidade das argilas nos diferentes meios dispersantes de acordo com o diâmetro médio equivalente de partículas foi realizada conforme a classificação apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Classificação da estabilidade da dispersão de argila pelo diâmetro médio de partículas

Classificação da estabilidade	Diâmetro médio de partículas, nm
Estável	< 1.000
Parcialmente estável	1.000 a 1.500
Instável	> 1.500

Fonte: próprio autor

5.6.1.3.2 Potencial zeta

O valor de potencial zeta[13] foi utilizado para avaliar estabilidade das dispersões coloidais de argila com base na magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas de nanocarga em diferentes meios dispersantes (solventes): i) água destilada, ii) água do mar dessulfatada (água de injeção), iii) água de reservatório 25 % e iv) água conata (Tabela 2).

Para tanto, dispersões contendo 0,4 % em massa de argila foram preparadas em água destilada e soluções salinas, a temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h.

[13] O potencial zeta corresponde ao potencial elétrico no plano de cisalhamento (limite de separação entre os contra-íons que conseguem ou não se manter ao redor da partícula em movimento, devido à aplicação de um campo elétrico) (MARSALEK, 2012).

Os potenciais zetas das dispersões de argila foram obtidos em um analisador de tamanho de partículas ZetaSizer Nano ZS, Malvern. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

De modo geral, dispersões coloidais com potencial zeta entre -40 mV e +40 mV não formam dispersões coloidais estáveis, pois não possuem carga elétrica suficiente para promover repulsão eletrostática entre as partículas em suspensão e impedir a agregação e sedimentação natural das mesmas em até 24 h (SILVA, 1999; MARSALEK, 2012).

A avaliação da estabilidade das argilas nos diferentes meios dispersantes de acordo com o valor de potencial zeta absoluto foi realizada conforme a classificação apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Classificação da estabilidade da dispersão de argila pelo valor de potencial zeta

Classificação da estabilidade	**Valor absoluto de potencial zeta, mV**
Estável	> 40
Parcialmente estável	11 a 39
Instável	0 a 10

Fonte: próprio autor

5.6.1.4 Determinação da esfoliação das amostras de argila

O espaçamento interlamelar (d) foi utilizado para avaliar e quantificar o grau de esfoliação (delaminação) das amostras de argilas dispersas em água destilada e água do mar dessulfatada (água de injeção).

Para tanto, dispersões contendo 0,4 % em massa de argila foram preparadas em água destilada e água de injeção, a temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h. Na sequência, as dispersões de argila foram secas a 100 °C, durante 24 h, em estufa de circulção de ar.

As amostras de argilas dispersas secas foram caracterizadas por difração de raios X, seguindo o mesmo procedimento utilizado para caracterização das amostras de argilas (seção 5.6.1.1.2).

A avaliação do grau de esfoliação das argilas nos diferentes meios dispersantes foi realizada a partir da distância interlamelar (d) da argila dispersa seca de acordo com a classificação apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Classificação do grau de esfoliação (delaminação) da argila

Classificação da esfoliação	Distância interlamelar, Å
Não esfoliada	≤ 40
Esfoliada	> 40

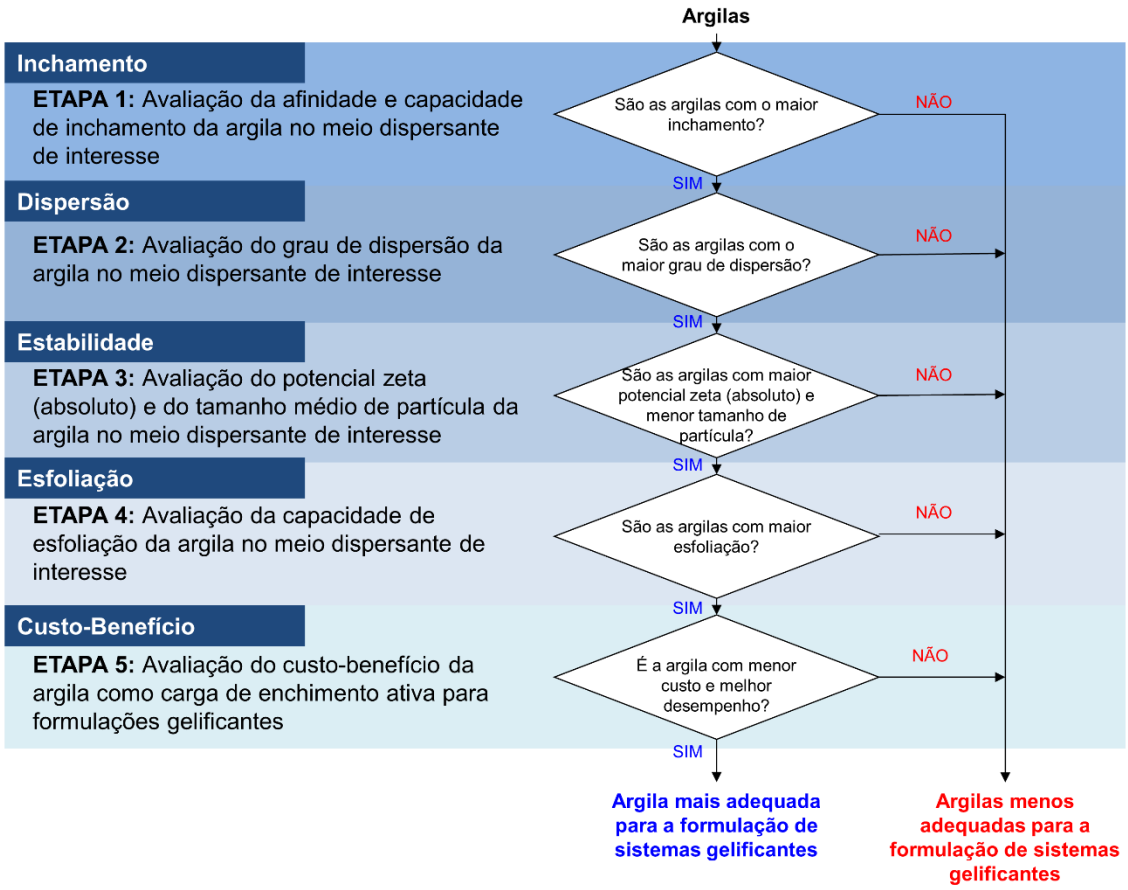
Fonte: próprio autor

5.6.2 Seleção da Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

A análise conjunta dos resultados de caracterização e de avaliação das dispersões de argila foi utilizada para selecionar uma amostra de bentonita para a formulação dos sistemas gelificantes do estudo.

A seleção da amostra de argila foi realizada de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 10.

Figura 10: Fluxograma para seleção de amostra de argila para a formulação de sistemas gelificantes



Fonte: próprio autor

5.6.3 Preparo das Dispersões de Argila

As dispersões de argila utilizadas no estudo foram preparadas dispersando lentamente a argila em água deionizada, água destilada ou solução salina (Tabela 2), à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm), durante 48 horas.

A agitação magnética moderada (AM) foi selecionada para o preparo das dispersões de argila por ser um método simples, requerer menor quantidade de recursos laboratoriais e ser amplamente utilizado para o preparo de formulações gelificantes, permitindo a comparação dos resultados deste estudo com trabalhos publicados na literatura por Zolfaghari e colaboradores (2006), Aalaie e Vasheghani-Farahani (2012), Ma e colaboradores (2017) e Adewunmi e colaboradores (2018).

5.6.4 Avaliação do Tempo Mínimo de Agitação Necessário para o Preparo de Dispersões de Argila via Agitação Magnética Moderada

O tempo mínimo de agitação da argila selecionada (seção 5.6.2) necessário para o preparo de dispersões via agitação magnética moderada (método AM) foi determinado via condutivimetria por meio da avaliação da transferência dos íons intercambiáveis da argila para o meio dispersante (água deionizada).

Para tanto, uma dispersão 1,0 % em massa de argila foi preparada em água deionizada, a temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética moderada (330 rpm), durante 48 h.

A condutividade elétrica do meio dispersante (água deionizada) foi medida antes da adição de argila com o auxílio de um condutivímetro CON 510, Oakton. Na sequência, a argila foi adicionada ao meio dispersante e a condutividade elétrica da dispersão foi acompanhada durante 48 h, em intervalos variáveis de tempo.

O tempo mínimo de agitação necessário para o preparo das dispersões de argila via agitação magnética moderada (método AM) foi determinado quando o valor de condutividade elétrica do sistema permaneceu constante, seguindo metodologia proposta por Neto (2010).

5.6.5 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo das Dispersões de Argila

Seis métodos alternativos foram avaliados para o preparo de dispersões para a argila selecionada (seção 5.6.2), Tabela 8, e comparados ao método de referência do estudo (agitação magnética moderada, AM). Para tanto, dispersões 1,0 % em massa de argila foram preparadas em água destilada, a temperatura ambiente (25 °C).

Tabela 8: Métodos avaliados para o preparo das dispersões de argila

Método	Metodologia de preparo
Agitação magnética moderada (AM, referência)	A dispersão de argila (40 mL) foi colocada em béquer de 50 mL e mantida sob agitação magnética moderada em placa de agitação RT 10 Power IKAMAG, IKA, a velocidade de rotação de 330 rpm durante 48 h.
Pré-peneiramento da argila + agitação magnética moderada (P+AM)	A argila seca foi classificada em peneiras granulométricas Tamis, Bertel Indústria Metalurgica Ltda, Mesh 80 (abertura de 180 mm) ou Mesh 200 (abertura de 75 mm). Na sequência, as dispersões de argila pré-peneirada (40 mL) foram colocadas em béqueres de 50 mL e mantidas sob agitação magnética moderada em placa de agitação RT 10 Power IKAMAG, IKA, a velocidade de rotação de 330 rpm durante 48 h.
Ajuste do valor de pH + agitação magnética moderada (pH+AM)	O valor de pH das dispersões de argila foi ajustado em 2, 4, 6, 9 e 11 com soluções 1,0 M de HCl e 1,0 M de NaOH. Na sequência, as dispersões de argila (40 mL) foram colocadas em béqueres de 50 mL e mantidas sob agitação magnética moderada em placa de agitação RT 10 Power IKAMAG, IKA, a velocidade de rotação de 330 rpm durante 48 h.
Adição de dispersante químico + agitação magnética moderada (AQ+AM)	As dispersões de argila (40 mL) foram colocadas em béqueres de 50 mL e à elas foram adicionados de 0,4 % a 0,7 % em massa de dispersantes químicos (NaCl, Na_2CO_3 e $Na_2H_2P_2O_7$), mantendo a concentração de ions Na^+ constante. Os sistemas foram mantidos sob agitação magnética moderada em placa de agitação RT 10 Power IKAMAG, IKA, a velocidade de rotação de 330 rpm durante 48 h.
Agitação magnética moderada + modificação química da argila com PEI (MQ+AM)	A dispersão de argila (40 mL) foi colocada em béquer de 50 mL e mantida sob agitação magnética moderada em placa de agitação RT 10 Power IKAMAG, IKA, a velocidade de rotação de 330 rpm durante 48 h. Na sequência 1,0 % em massa de modificador químico polietilenoimina ramificada (PEI), com Mw de 70.000 kg/kmol e pH em torno de 11, foi adicionado à dispersão de argila e o sistema foi mantido sob agitação magnética moderada (330 rpm) por mais 15 min.
Ultrassom (US)	As dispersões de argila (40 mL) foram colocadas em béqueres de 50 mL e sonificadas em dispersor ultrassônico do tipo sonda Ultrasonic Processor, Cole-Parmer, em três amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) durante três intervalos de tempo (5 min, 15 min ou 30 min).
Cisalhamento intenso (CI)	As dispersões de argila (40 mL) foram colocadas em béqueres de 50 mL e cisalhadas em dispersor de alta rotação do tipo sonda Polytron PT 10-35 GT, Kinematica, em três velocidades de rotação (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) durante três intervalos tempos (5 min, 15 min ou 30 min).

Fonte: próprio autor

A influência do método de preparo na estabilidade, grau dispersão e grau de esfoliação (delaminação) da argila foi avaliada por meio de medidas à umido de diâmetro médio equivalente de partícula, potencial zeta, teor de argila dispersa em água (ADA), bem como de medidas a seco do espaçamento interlamelar (d) das amostras por difração de raios X.

5.7 PREPARO, AVALIAÇÃO E SELEÇÃO DOS SISTEMAS GELIFICANTES

Formulações gelificantes à base de poliacrilamida, PEI, com ou sem adição da argila selecionada (seção 5.6.2), foram preparadas e avaliadas por meio da associação de dois métodos: ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos.

A metodologia de preparo e os critérios utilizados para avaliação e seleção dos sistemas gelificantes estão apresentados na sequência.

5.7.1 Preparo dos Sistemas Gelificantes

Os sistemas gelificantes convencionais (sem adição de argila) foram preparados em duas etapas: i) preparo da solução polimérica, de acordo com a metodologia apresentada na seção 5.5.2, e ii) adição do agente de reticulação à solução polimérica mantendo o sistema sob agitação magnética moderada (330 rpm), a temperatura ambiente (25 °C), por um período de 15 min.

Os sistemas (nano)compósitos gelificantes foram preparados em quatro etapas, conforme metodologia proposta por Aalaie e colaboradores (2008), Aalaie e Vasheghani-Farahani (2012) e Rajaee e colaboradores (2015): i) preparo da solução polimérica, de acordo com a metodologia apresentada na seção 5.5.2, ii) preparo da dispersão de argila, de acordo com a metodologia apresentada na seção 5.6.3, iii) adição da dispersão de argila à solução polimérica mantendo o sistema sob agitação magnética moderada (330 rpm) à temperatura ambiente (25 °C), por um período de 1 h e iv) adição do agente de reticulação à dispersão de polímero e argila mantendo o sistema sob agitação magnética moderada (330 rpm), à temperatura ambiente (25 °C), por um período de 15 min.

O valor de pH das formulações gelificantes não foi ajustado previamente a realização dos ensaios.

5.7.2 Determinação da Cinética de Gelificação e Força dos Hidrogéis

Ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos de cisalhamento contínuo e oscilatório foram utilizados para avaliar:

- a viscosidade e a consistência inicial das formulações gelificantes;
- a cinética de gelificação dos sistemas em desenvolvimento,
- o tempo de gelificação das formulações,
- a força final dos hidrogéis formados,
- o tempo de maturação (*shut-in*) necessário para formação de gel forte; e
- a estabilidade dos hidrogéis em condições tipicamente encontradas em reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade.

5.7.2.1 Ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado

O ensaio de força de géis proposto por Sydansk (1988), também conhecido como teste da garrafa (*Bottle Test*), é um método semiquantitativo rápido e barato amplamente utilizado na indústria de petróleo para estimar o tempo de gelificação de formulações gelificantes e, principalmente, para avaliar a força dos hidrogéis (consistência) ao longo do tempo (envelhecimento).

Para realização do ensaio, 20 mL dos sistemas gelificantes foram colocados em frascos de vidro (60 mL) com tampa. Após uma etapa de desgaseificação e de purga com nitrogênio para remoção do oxigênio, os recipientes de vidro foram vedados e a consistência inicial das formulações foi avaliada a temperatura ambiente (25 °C). Na sequência os sistemas gelificantes foram colocados em estufas de circulação de ar com temperaturas ajustadas em 65 °C; 70 °C, 85 °C, 90 °C ou 105 °C, por no mínimo 60 dias.

Em intervalos variáveis de tempo, os frascos de vidro contendo as formulações gelificantes foram invertidos verticalmente e códigos de força de géis propostos por Sydansk (1988) (escala de A a J, Tabela 9) e códigos de imperfeições (escala de 1 a 7, Tabela 10) foram atribuídos às amostras de acordo, respectivamente, com o comportamento (fluidez) e imperfeições observados. A classificação dos sistemas tanto pela escala de força de géis de Sydansk quanto pela escala de imperfeições de géis proposta neste estudo foi realizada para subsidiar a seleção de formulações adequadas para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo.

Tabela 9: Escala de força de géis utilizada para avaliação dos sistemas gelificantes

Escala de força de géis de Sydansk	Tipo de comportamento (fluidez) observado	Descrição do comportamento (fluidez) observado	Escala visual de força de gel
A	Nenhum gel detectado visualmente	O gel parece ter a mesma viscosidade (fluidez) do sistema gelificante original e nenhum gel é visualmente detectável.	
B	Gel altamente fluido	O gel parece ser apenas um pouco mais viscoso (menos fluido) do que o sistema gelificante original.	
C	Gel fluido	A maior parte do gel visualmente detectável flui em direção a tampa do frasco de teste mediante inversão do recipiente.	
D	Gel moderadamente fluido	Apenas uma pequena porção (cerca de 5 % a 15 %) do gel não flui prontamente em direção a tampa do frasco de teste mediante inversão do recipiente.	
E	Gel pouco fluido	O gel mal consegue fluir em direção a tampa do frasco de teste e/ou uma porção significativa (> 15 %) do gel não flui mediante inversão do recipiente.	
F	Gel não fluido altamente deformável	O gel não flui em direção a tampa do frasco de teste mediante inversão do recipiente, mas sofre deformação.	
G	Gel não fluido moderadamente deformável	O gel sofre deformação até metade do frasco de teste mediante inversão do recipiente.	
H	Gel não fluido ligeiramente deformável	A superfície do gel sofre ligeira deformação mediante inversão do recipiente de teste.	
I	Gel rígido	A superfície do gel não sofre deformação mediante inversão do recipiente de teste.	
J	Gel rígido com diapasão	Vibrações mecânicas do tipo diapasão podem ser sentidas quando leves batidas são aplicadas no recipiente de teste.	

Fonte: (SYDANSK, 1988; TESSAROLLI; GOMES; MANSUR, 2018)

Tabela 10: Escala de imperfeições de géis utilizada para avaliação dos sistemas gelificantes

Escala de imperfeições de géis	Tipo de imperfeição observada	Descrição da imperfeição observada	Escala visual de imperfeições
1	Heterogeneidade	Formação de gel com duas ou mais fases visualmente identificáveis. Neste sistema a carga encontra-se distribuida de maneira não uniforme na estrutura do gel, estando parcialmente ou totalmente sedimentada. A sedimentação da carga ao longo da estrutura do gel dificulta a amostragem deste tipo de sistema, prejudicando a repetitibilidade e reprodutibilidade das análises.	
2	Sinerese	Expulsão gradativa do solvente da estrutura do gel devido à contração da rede tridimensional pelo excesso de ligações cruzadas. Quando intensa, a sinerese pode provocar o colapso do gel.	
3	Espuma	Aprisionamento de ar e/ou gases na superfície do gel.	
4	Degradação	Amarelamento do gel devido a degradação térmica e quebra de cadeias poliméricas.	
5	Precipitação	Acúmulo de material esbranquiçado precipitado (polímero e/ou sais) no fundo do recipiente e/ou precipitação total do polímero.	
6	Floculação	Formação de agregados de partículas finas (flocos) dispersos heterogeneamente pelo gel. Os flocos podem estar parcialmente ou totalmente sedimentados. A presença de flocos ao longo da estrutura do gel dificulta a amostragem deste tipo de sistema, prejudicando a repetitibilidade e reprodutibilidade das análises.	
7	Colapso	Destruição ou colapso da estrutura do gel com possível formação de mili e/ou microgéis dispersos no solvente. O colapso do hidrogel pode ocorrer devido a sinerese intensa e/ou degradação térmica ou química.	

Fonte: próprio autor

O tempo de gelificação de cada formulação foi determinado quando o código de força de géis passou da classificação B para C (JIA et al., 2010; ADEWUNMI et al., 2017; SINGH; MAHTO, 2017). Ademais, a força e a estabilidade dos hidrogéis formados foram acompanhadas ao longo do tempo. Segundo Al-Muntasheri (2008) e Salehi e colaboradores (2014), sistemas gelificantes adequados para tratamento da conformidade de reservatórios de petróleo devem formar hidrogéis fortes (código ≥ G) e estáveis (que não sofram sinerese intensa ou colapso) por um período mínimo de 2 meses em condições de subsuperfície.

Apesar de Sydansk (1988) assegurar ser pouco provável que dois pesquisadores classifiquem o comportamento (fluidez) de uma mesma amostra com uma diferença de duas ou mais letras (ex. B *versus* D), para garantir a correta classificação da consistência (fluidez) e das imperfeições observadas nas formulações gelificantes, os recipientes de vidro utilizados nos ensaios foram padronizados e as escalas visuais de força de géis e de imperfeições foram estruturadas para os frascos de teste padrão.

5.7.2.2 Ensaios reológicos

Ensaios reológicos de cisalhamento contínuo e de cisalhamento oscilatório, Tabela 11, foram realizados em um reômetro Mars 60, HAAKE, para avaliar: i) a viscosidade aparente dos sistemas gelificantes, ii) o tempo de gelificação das formulações e iii) o comportamento viscoelástico dos hidrogéis formados em condições de subsuperfície.

As condições experimentais utilizadas nos ensaios foram selecionadas com base nos estudos conduzidos por Al-Muntasheri e colaboradores (2007) e ElKarsani (2015) para sistemas gelificantes PAtBA/PEI e PAM/PEI, respectivamente.

O módulo de armazenamento ou elástico (G') representa a parcela da energia de tensão aplicada que é temporariamente armazenada durante o ensaio oscilatório, mas que pode ser recuperada posteriormente. O módulo de cisalhamento, viscoso ou de perda (G'') representa a parcela da energia de tensão utilizada para iniciar o fluxo do material que é irreversivelmente transformada em calor de cisalhamento.

O módulo complexo (G*) é um parâmetro reológico que quantifica a resistência total (consistência) de um sistema gelificante contra a deformação máxima aplicada. O módulo complexo (G*) está relacionado com o módulo elástico (G') e com o módulo viscoso (G'') por meio da Equação 10.

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \qquad \text{Equação 10}$$

O tempo de gelificação das formulações foi determinado por meio de dois métodos: i) tempo necessário para que ocorra o cruzamento de G' e G'', ou seja G'=G'' e ii) tempo necessário para que G', e consequentemente G*, comece a crescer abruptamente (ponto de inflexão) devido à formação das ligações cruzadas. Os resultados obtidos pelos dois métodos foram comparados e correlacionados aos dos ensaios de força de géis de Sydansk (1988) modificado.

Tabela 11: Ensaios reológicos utilizados para avaliação dos sistemas gelificantes

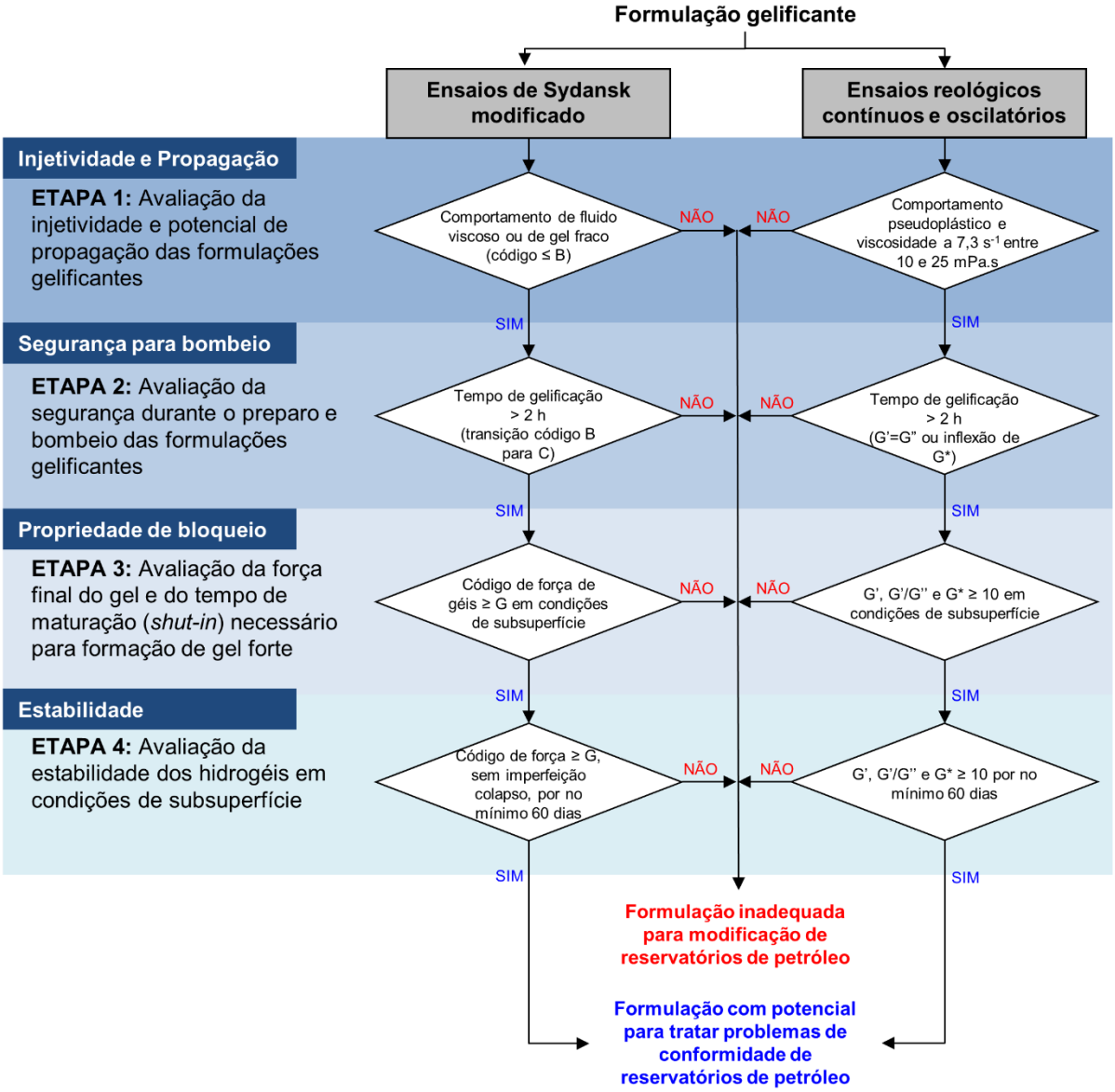
Ensaio	Objetivo	Condições experimentais
Ensaio de cisalhamento contínuo com variação da taxa de cisalhamento	Avaliar o comportamento reológico e a injetividade dos sistemas gelificantes.	Taxa de cisalhamento: 0,1 s^{-1} a 1.000 s^{-1} Temperatura: 25 °C Acessório: C60
Ensaio de cisalhamento contínuo a taxa de cisalhamento constante	Avaliar a capacidade de propagação dos sistemas gelificantes em condições cisalhantes tipicamente encontradas em reservatórios de petróleo (KAMAL et al., 2015).	Taxa de cisalhamento: 7,3 s^{-1} Tempo: 5 min Temperatura: 25 °C Acessório: C60
Ensaio de cisalhamento oscilatório com variação da deformação	Obter informações sobre a região de viscoelasticidade linear (RVL) dos sistemas gelificantes e dos hidrogéis. A RVL delimita a deformação crítica que pode ser aplicada sobre a amostra de modo a garantir que sua estrutura não seja alterada.	Deformação: 0,01 a 100 Frequência de oscilação: 0,1 Hz Temperatura: 25 °C, 65 °C, 70 °C, 85 °C, 90 °C ou 105 °C Acessório: CC25 (sistema gelificante) ou P35 (hidrogel)
Ensaio de cisalhamento oscilatório com variação do tempo (taxa de deformação e frequência constantes)	Acompanhar a evolução do módulo elástico (G'), do módulo viscoso (G'') e do módulo complexo (G*) em função do tempo sem quaisquer perturbações mecânicas ou ruptura de estruturas internas, bem como determinar o tempo de gelificação das formulações gelificantes.	Deformação: 0,1 (selecionada na RVL) Frequência de oscilação: 0,1 Hz Temperatura: 25 °C, 65 °C, 70 °C, 85 °C, 90 °C ou 105 °C Tempo: ensaios com até 12 h contínuas Acessório: CC25 (sistema gelificante) ou P35 (hidrogel)

Fonte: próprio autor

5.7.3 Avaliação de Desempenho das Formulações Gelificantes

A avaliação de desempenho das formulações gelificantes foi realizada em quatro etapas por meio da associação de dois métodos: ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos, conforme apresentado no fluxograma da Figura 11.

Figura 11: Fluxograma para avaliação de desempenho e seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo



Fonte: próprio autor

Na Etapa 1 a injetividade e o potencial de propagação das formulações gelificantes em meio porosos foram avaliados por meio do código de força de géis

inicial (logo após o preparo, t=0), das curvas de fluxo e das curvas de viscosidade a taxa de cisalhamento constante das formulações gelificantes, a temperatura ambiente (25 °C) – condição de temperatura tipicamente encontrada pelos sistemas durante o preparo em instalações de superfície, injeção no reservatório e propagação em regiões próximas aos poços injetores e/ou produtores (< 15 m) previamentre varridas com água (recuperação secundária). Os sistemas gelificantes devem apresentar código de força gel ≤ B, comportamento moderadamente pseudoplástico e viscosidade entre 10 mPa s e 25 mPa s em taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}, para garantir boa injetividade e propagação em meios porosos (STALKER et al., 2004; DIAZ et al., 2011; ELKARSANI et al., 2015). Para o tratamento de camadas de altíssima permeabilidade (zonas super-K) e/ou irregularidades localizadas no poço ou em regiões próximas ao poço, viscosidades mais elevadas (> 30 mPa.s) podem ser utilizadas.

Na Etapa 2 o tempo de gelificação das formulações gelificantes foi determinado por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado (transição do código de B para C) e do ensaio de cisalhamento oscilatório com varredura de tempo realizado na região de viscoelasticidade linear de cada amostra em condições de temperatura e salinidade tipicamente encontradas em reservatórios de petróleo. Os sistemas gelificantes devem possuir tempo de gelificação mínimo de 2 h para garantir a segurança da etapa de preparo e injeção das formulações em meios porosos evitando quaisquer sobrecargas no sistema de bombeio da unidade e/ou fraturas do meio poroso (EOFF et al., 2007; VASQUEZ; EOFF, 2010; JAYAKUMAR, 2012).

Na Etapa 3 a força dos hidrogéis formados em diferentes tempos de gelificação foi avaliada por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e do ensaio de cisalhamento oscilatório com varredura de tempo realizado na região de viscoelasticidade linear de cada amostra em condições de temperatura e salinidade tipicamente encontradas em reservatórios de petróleo. Os sistemas gelificantes devem formar hidrogéis fortes na zona-alvo do tratamento em condições de subsuperfície, preferencialmente em tempos inferiores a 7 dias de maturação (tempo de *shut-in* do reservatório), com classificação ≥ G pela escala de Sydansk (1988), bem como G’ > 10 Pa, G* > 10 e razão G’/G’’>10, sendo G’ e G’’ independentes da frequência de oscilação, para que atuem como agentes de bloqueio em camadas de alta permeabilidade e/ou redes de fratura de reservatórios de petróleo resistindo aos gradientes de pressão e ao fluxo de água esperado na formação (AL-MUNTASHERI;

NASR-EL-DIN; ZITHA, 2008; TOKITA; NISHINARI, 2009; VEGA et al., 2010; ELKARSANI et al., 2015).

Na Etapa 4 a estabilidade dos hidrogéis foi avaliada ao longo do tempo por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e do ensaio de cisalhamento oscilatório com varredura de tempo realizado na região de viscoelasticidade linear de cada amostra em condições de temperatura e salinidade tipicamente encontradas em reservatórios de petróleo. Os sistemas gelificantes devem formar hidrogéis fortes e estáveis na zona-alvo do tratamento em condições de subsuperfície por no mínimo 60 dias, com classificação ≥ G pela escala de Sydansk (1988) e sem aparecimento da imperfeição colapso pela escala de imperfeições, bem como G’ > 10 Pa, G* > 10 e razão G’/G’’>10, sendo G’ e G’’ independentes da frequência de oscilação, para que possam ser utilizados utilizados para tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo (AL-MUNTASHERI, 2008; SALEHI et al., 2014).

5.7.4 Seleção do Agente de Reticulação para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

O agente de reticulação utilizado para o preparo dos sistemas gelificantes do estudo foi selecionado em duas etapas: i) seleção da massa molar do reticulante e ii) seleção do valor de pH do reticulante.

Para tanto, formulações gelificantes contendo 1,0 % em massa de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 % em massa de reticulante e 0,4 % em massa da argila selecionada (seção 5.6.2) foram preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção) e em água de reservatório 25 % (Tabela 2) seguindo a metodologia apresentada na seção 5.7.1.

A água do mar dessulfatada sintética (água de injeção), contendo 33.489,20 mg/L TDS, foi utilizada para avaliar a injetividade e potencial de propagação das formulações (ensaios de variação de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e do tempo a taxa constante, respectivamente) por melhor representar as condições de salinidade tipicamente encontradas pelos sistemas gelificantes durante o preparo em instalações de superfície *offshore.* A água de reservatório 25 % contendo 56.012,51 ppm TDS foi utilizada para avaliar o tempo de gelificação e a força dos hidrogéis formados (*bottle tests* e ensaios oscilatórios de variação de G* em função do tempo) por melhor representar as condições de salinidade encontradas

pelos hidrogéis durante a atuação como agente de bloqueio em camadas de alta permeabilidade e/ou irregularidades.

A amostra polimérica (PAM-AMPS 30 HM) e as frações mássicas de polímero, argila e agente de reticulação utilizados nesta etapa do estudo foram selecionados com base em trabalhos publicados na literatura (AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; ELKARSANI et al., 2015).

5.7.4.1 Seleção da massa molar do agente de reticulação

Três amostras comerciais de polietilenoimina ramificada (PEI), com massas molares ponderais médias ($\overline{M_w}$) de 10.000 kg/kmol, 70.000 kg/kmol e 750.000 kg/kmol e valor de pH 11, foram avaliadas para o preparo dos sistemas gelificantes.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e do tempo (à taxa constante de 7,3 s^{-1}) foram determinadas a 25 °C para formulações preparadas em água de injeção. A cinética de gelificação e a força dos hidrogéis formados foram acompanhadas a 90 °C por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos para formulações preparadas em água de reservatório 25 %. Os sistemas gelificantes formulados foram avaliados com base na comparação relativa de critérios de injetividade e potencial de propagação em meios porosos, tempo de gelificação e força final dos géis formados.

A amostra de PEI com melhor desempenho global foi selecionada e utilizada como agente de reticulação nas formulações gelificantes das etapas subsequentes do estudo.

5.7.4.2 Seleção do valor de pH do agente de reticulação

Os valores de pH da amostra de polietilenoimina ramificada (PEI) selecionada como agente de reticulação para o estudo (seção 5.7.4.1) foram ajustados em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 por meio da adição de solução 1,0 M de HCl.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e do tempo (à taxa constante de 7,3 s^{-1}) foram determinadas a 25 °C para formulações preparadas em água de injeção. A cinética de gelificação e a força dos hidrogéis formados foram acompanhadas a 90 °C por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos para formulações preparadas em água de reservatório 25 %. Os sistemas gelificantes formulados foram avaliados com base na

comparação relativa de critérios de injetividade e potencial de propagação em meios porosos, tempo de gelificação e força final dos géis formados.

O valor de pH da amostra de PEI com melhor desempenho global foi selecionado e utilizado nas formulações gelificantes das etapas subsequentes do estudo.

5.7.5 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo da Dispersão de Argila utilizada na Formulação dos Sistemas Gelificantes

Conforme apresentado na seção 5.6.5, seis métodos alternativos (Tabela 8) foram utilizados para o preparo da dispersão de argila selecionada (seção 5.6.2) e comparados ao método selecionado para o estudo (agitação magnética moderada, AM). As dispersões de argila preparadas pelos métodos alternativos e pelo método de referência foram utilizadas para formulação de sistemas gelificantes, à temperatura ambiente (25 °C), contendo 1,0 % em massa de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 % de argila e 0,6 % em massa de PEI (com massa molar e valor inicial de pH selecionados na seção 5.7.4).

Para esta etapa do estudo optou-se por utilizar água destilada para o preparo das formulações gelificantes ao invés de soluções salinas tipicamente encontradas em tratamentos de conformidade uma vez que a estabilidade e o grau de dispersão da argila em solução aquosa é fortemente influenciado pela presença de íons no meio dispersante, em especial íons divalentes, o que poderia trazer imprecisões para as comparações relativas entre os diferentes métodos de preparo das dispersões de argila utilizada na formulação dos sistemas gelificantes.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e do tempo (a taxa constante de 7,3 s^{-1}) foram determinadas a 25 °C. A cinética de gelificação e a força dos hidrogéis formados foram acompanhadas a 90 °C por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos.

O desempenho dos métodos alternativos de preparo da dispersão de argila para formulação de sistemas gelificantes foi avaliado com base em comparações relativas de critérios de injetividade e potencial de propagação em meios porosos, tempo de gelificação e força final dos géis formados em relação ao método de preparo de referência (agitação magnética moderada, AM).

5.7.6 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

Sete métodos alternativos foram avaliados para o preparo dos sistemas gelificantes, Tabela 12, e comparados ao método selecionado para o estudo (M7). Para tanto, sistemas gelificantes contendo 1,0 % em massa de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 % em massa de argila selecionada na seção 5.6.2 e 0,6 % em massa de PEI (com massa molar e valor inicial de pH selecionados na seção 5.7.4) foram preparados à temperatura ambiente (25 °C) em água do mar dessulfatada (água de injeção) e água de reservatório 25 %, salvo quando especificado na metodologia.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e do tempo (à taxa constante de 7,3 s^{-1}) foram determinadas a 25 °C para formulações preparadas em água de injeção. A cinética de gelificação e a força dos hidrogéis formados foram acompanhadas a 90 °C por meio do ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos para formulações preparadas em água de reservatório 25 %.

O desempenho dos métodos alternativos para o preparo dos sistemas gelificantes foram avaliados com base em comparações relativas de critérios de injetividade e potencial de propagação em meios porosos, tempo de gelificação e força final dos géis formados em relação ao método de preparo de referência (M7).

Ensaios de difração de raios X e de ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-BC) foram utilizados para investigar a influência da metodologia de preparo dos sistemas gelificantes na morfologia, mobilidade/dinâmica molecular e homogeneidade da dispersão da argila nos hidrogéis formados.

Para tanto, novos hidrogéis foram preparados em água deuterada e água de reservatório 25 % pela metodologia de referência (M7) e pela metodologia alternativa de adição da nanocarga diretamente na matriz polimérica (M1), a 90 °C e 48 h de gelificação.

Os hidrogéis formados foram caracterizados por difração de raios X, seguindo o mesmo procedimento utilizado para caracterização das amostras de argilas (seção 5.6.1.1.2). Os sistemas preparados em água deuterada não foram avaliados por DRX.

A determinação das medidas de relaxação nuclear do hidrogênio dos hidrogéis foi realizada em um espectrômetro de RMN de baixo campo (RMN-BC) MARAN Ultra 23 (Oxford Instruments), operando em frequência de campo para o núcleo de hidrogênio de 23 MHz e equipado com sonda de 18 mm, a 30 °C.

Tabela 12: Métodos avaliados para o preparo dos sistemas gelificantes

Denominação	Metodologia de preparo
M1	A argila foi dispersa em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 5 min. Na sequência, o polímero foi lentamente adicionado à dispersão de argila e o sistema foi mantido sob agitação por 48 h. Por fim, a PEI foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.
M2	O polímero foi solubilizado em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 24 h. Na sequência, a argila foi lentamente adicionada à solução polimérica e o sistema foi mantido sob agitação por mais 24 h. Por fim, a PEI foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.
M3	A argila foi dispersa em água destilada e a solução polimérica foi solubilizada em solução salina concentrada (contendo 66.978,40 mg/L ou 112.025,02 mg/L TDS) sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 24 h. Na sequência a solução polimérica foi adicionada à dispersão de argila e o sistema foi mantido sob agitação por mais 24 h. Por fim, a PEI foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.
M4	A argila foi dispersa em água destilada e a solução polimérica foi solubilizada em solução salina concentrada (contendo 66.978,40 mg/L ou 112.025,02 mg/L TDS) sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 24 h. Na sequência, a dispersão de argila foi adicionada à solução polimérica e o sistema foi mantido sob agitação por mais 24 h. Por fim, a PEI foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.
M5	A argila foi dispersa em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h. Separadamente, o polímero foi solubilizado em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 72 h. Na sequência, a PEI foi adicionada à dispersão de argila e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min. Por fim, a solução polimérica foi adicionada à dispersão de argila modificada com PEI e o sistema foi mantido sob agitação por 1 h antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.
M6	A argila foi dispersa em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h. Separadamente, o polímero foi solubilizado em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 72 h. Na sequência, a solução polimérica foi adicionada à dispersão de argila e o sistema foi mantido sob agitação por 1 h. Por fim, a PEI foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.
M7 (referência)	A argila foi dispersa em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h. Separadamente, o polímero foi solubilizado em água de injeção ou água de reservatório 25 % sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 72 h. Na sequência, a dispersão de argila foi adicionada à solução polimérica e o sistema foi mantido sob agitação por 1 h. Por fim, a PEI foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação durante 15 min antes de seguir para os ensaios de Sydansk e reológicos.

Fonte: próprio autor

A sequência de pulsos utilizada para determinação do tempo de relaxação transversal ou spin-spin do núcleo de hidrogênio com constante de tempo (T_2H) foi a

Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Os parâmetros utilizados na análise estão apresentados na Tabela 13.

As curvas de distribuição dos domínios de relaxação por CPMG foram processadas por meio da transformada inversa de Laplace com o auxílio do *software* WinFit® (versão 1.8.1.0) fornecido pela Oxford Instruments.

Tabela 13: Parâmetros utilizados no CPMG para análise dos hidrogéis por RMN-BC

Parâmetro	**Valor**
Tempo de espera para estabilização térmica	15 min
Duração do pulso a 90°	7,5 µs
Tempo entre os ecos	600 µs
Números de ecos	16.000
Números de pontos por eco	1
Número de escaneamentos	16
Tempo de reciclo	10 s
Ganho do receptor	40 dB

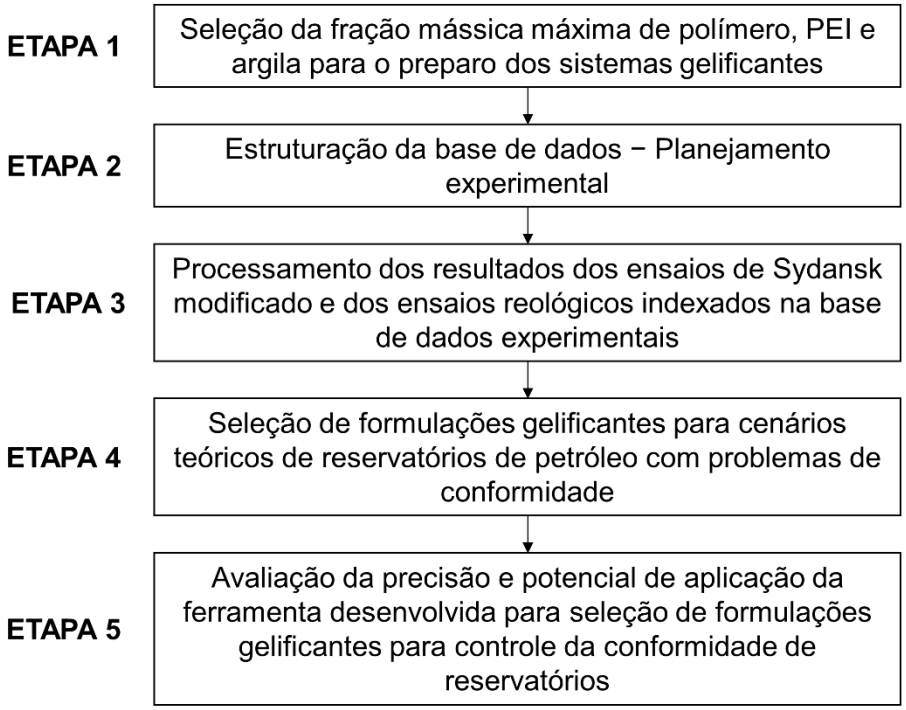
Fonte: próprio autor

5.8 SELEÇÃO DE FORMULAÇÕES GELIFICANTES COM POTENCIAL PARA CONTROLAR PROBLEMAS DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

A seleção de formulações gelificantes à base de poliacrilamida, bentonita e PEI com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade foi realizada em cinco etapas, Figura 12.

As condições experimentais e os critérios de avaliação utilizados em cada etapa do desenvolvimento estão apresentados na sequência.

Figura 12: Metodologia utilizada para seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo



Fonte: próprio autor

5.8.1 Seleção do Teor Máximo de Polímero, Reticulante e Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

Formulações contendo 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % 2,0 % e 3,0 % em massa de polímero, reticulante ou argila foram preparadas em água do mar dessulfatada sintética (Tabela 2) de acordo com as metodologias apresentadas nas seções 5.5.2 ou 5.6.2.

A água do mar dessulfatada sintética (água de injeção), contendo 33.489,20 mg/L TDS, foi utilizada nesta etapa do estudo por melhor representar as condições de salinidade tipicamente encontradas pelo sistema gelificante durante o preparo em instalações de superfície *offshore.*

O código de força de gel de Sydansk inicial (logo após o preparo, t=0), as curvas de fluxo e as curvas de viscosidade a taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1} das formulações foram determinados a temperatura ambiente (25 °C).

Os teores máximos de polímero, reticulante e argila selecionados para preparo dos sistemas gelificantes nas etapas subsequentes do estudo foram determinados

com base nos critérios de injetividade e potencial de propagação em meios porosos (Etapa 1) apresentados no fluxograma da Figura 11.

5.8.2 Estruturação da Base de Dados − Planejamento Experimental

De acordo com a literatura consultada, diferentes variáveis podem influenciar a viscosidade (injetividade e potencial de propagação), o tempo de gelificação, a estabilidade térmica e química e a força final (módulo complexo de equilíbrio, G^*_e) de hidrogéis à base de poliacrilamida, PEI e argila, tais como: i) fração mássica de polímero, ii) fração mássica de agente de reticulação, iii) fração mássica de argila, iv) temperatura e v) salinidade do meio (AL-MUNTASHERI et al., 2007; AALAIE; YOUSSEFI, 2012).

Desta forma, um planejamento experimental composto central (*Central Composite Design*, CCD) foi utilizado com o objetivo de: i) minimizar o número de formulações gelificantes necessárias para a estruturação da base de dados, bem como ii) identificar quais variáveis (fatores) afetam mais significativamente as respostas de interesse (viscosidade, tempo de gelificação, estabilidade e força final do hidrogel) das formulações gelificantes em desenvolvimento.

O planejamento composto central possui a configuração de um cubo mais uma estrela e consiste de um experimento fatorial clássico em dois níveis (2^k) mais 2^k pontos axiais (estrelas) a uma distância ± α do ponto central e um número arbitrário de repetições no ponto central (n_0).

A adição de pontos axiais permite uma estimativa eficiente dos termos quadráticos puros e confere rotacionalidade e ortogonalidade ao modelo. A repetição dos experimentos no ponto central fornece uma estimativa do erro do modelo e informações sobre a existência ou não de curvatura no sistema em estudo.

A rotacionalidade (α) do planejamento CCD varia em função no número de variáveis independentes (k) e é determinada por meio da Equação 11.

$$\alpha = \sqrt[4]{2^{k-1}} \qquad \text{Equação 11}$$

O *software* Statistica 12 foi utilizado para gerar o planejamento experimental com cinco variáveis independentes (fração mássica de polímero, fração mássica de

reticulante, fração mássica de argila, temperatura e salinidade) e duas repetições no ponto central, totalizando 29 experimentos por sistema polimérico.

A Tabela 14 apresenta os níveis selecionados para o estudo de cada variável independente. Os limites superiores e inferiores atribuídos a cada nível foram selecionados com base nos resultados dos ensaios reológicos preliminares realizados de acordo com a metodologia proposta na seção 5.8.1.

Tabela 14: Variáveis e níveis selecionados para o planejamento composto central

Variáveis (fatores)	**Níveis**				
	-2	**-1**	**0**	**+1**	**+2**
Fração mássica de polímero (%)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Fração mássica de reticulante (%)	0,0	0,25	0,5	0,75	1,0
Fração mássica de argila (%)	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6
Temperatura (ºC)	65,0	70,0	85,0	90,0	105,0
Salinidade (mg/L TDS)	13.079,25	33.489,20	56.012,51	78.535,81	101.059,12

Fonte: próprio autor

Na Tabela 15 estão apresentadas as condições experimentais utilizadas para preparo e avaliação de cada sistema polimérico gelificante. As composições C1 a C27 fazem parte do planejamento experimental CCD. As composições C28 a C35 foram adicionadas para aumentar o espectro de varredura da ferramenta de interpolação/otimização de formulações gelificantes.

A injetividade, o potencial de propagação, a cinética de gelificação e a força dos hidrogéis formados foram determinadas para cada sistema gelificante por meio de ensaios de força de géis de Sydansk (1988) modificados (seção 5.7.2.1) e ensaios reológicos de cisalhamento contínuo e oscilatório (seção 5.7.2.2).

Conforme discutido nas seções 5.7.3 e 5.7.4, para todas as formulações (composições) apresentadas na Tabela 15, as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, bem como das curvas de viscosidade em função do tempo a taxa de 7,3 s^{-1} foram determinadas, a 25 °C, para sistemas gelificantes preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), por melhor representar as condições de temperatura e preparo tipicamente encontradas em tratamentos de conformidade *offshore*. Em contrapartida, a cinética gelificação e a avaliação da força dos géis (determinadas pelo método de Sydansk modificado e por reologia) seguiram as

condições experimentais (composição, temperatura e salinidade) do planejamento experimental (Tabela 15).

Ademais, para melhor compreender a influência da valência e do tamanho (raio) dos cátions tradicionalmente presentes nos tratamentos de conformidade − sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), sistemas gelificantes adicionais foram preparados em soluções de sais de cloreto (mesmo ânion) contendo 1,0 % em massa de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$.

Após a realização de todos os experimentos em ordem aleatória para reduzir o impacto de variáveis não monitoradas e não controladas (fatores externos) sobre os resultados da experimentação, estruturou-se uma base de dados contendo todas as informações coletadas para as formulações gelificantes, tais como: i) curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, ii) curvas de viscosidade em função do tempo à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}, iii) curvas de variação da força do gel em função do tempo acompanhada pela escala de Sydansk, iii) curvas de imperfeições do gel em função do tempo acompanhada pela escala de imperfeições, v) curvas de variação do módulo elástico (G’), módulo viscoso (G”) e módulo complexo (G*) em função da deformação, e vi) curvas de variação do módulo elástico (G’), módulo viscoso (G”) e módulo complexo (G*) em função do tempo.

Além disto, alguns hidrogéis selecionados foram caracterizados por difração de raios X para investigar a influência da composição química do polímero e dos diferentes tipos de argila na morfologia dos hidrogéis (nano)compósitos formados. Os espectros de raios-X dos hidrogéis foram obtidos seguindo o mesmo procedimento utilizado para caracterização das amostras de argilas (seção 5.6.1.1.2).

Tabela 15: Matriz do planejamento experimental

Denominação das composições	Variáveis (fatores)				
	%-m polimero	%-m PEI	%-m argila	Temperatura (°C)	Salinidade (mg/L TDS)
C28	1,0	0,6	0,0	90,0	0,0
C32	1,0	0,6	0,4	90,0	0,0
C29	1,0	0,6	1,0	90,0	0,0
C25	0,6	0,5	0,8	85,0	13.079,25
C34	0,6	0,5	0,8	85,0	33.489,20
C2	0,4	0,25	0,4	90,0	33.489,20
C3	0,4	0,25	1,2	70,0	33.489,20
C5	0,4	0,75	0,4	70,0	33.489,20
C8	0,4	0,75	1,2	90,0	33.489,20
C9	0,8	0,25	0,4	70,0	33.489,20
C12	0,8	0,25	1,2	90,0	33.489,20
C14	0,8	0,75	0,4	90,0	33.489,20
C15	0,8	0,75	1,2	70,0	33.489,20
C17	0,2	0,5	0,8	85,0	56.012,51
C19	0,6	0,0	0,8	85,0	56.012,51
C21	0,6	0,5	0,0	85,0	56.012,51
C23	0,6	0,5	0,8	65,0	56.012,51
C24	0,6	0,5	0,8	105,0	56.012,51
C27	0,6	0,5	0,8	85,0	56.012,51
C22	0,6	0,5	1,6	85,0	56.012,51
C20	0,6	1,0	0,8	85,0	56.012,51
C18	1,0	0,5	0,8	85,0	56.012,51
C33	1,0	0,6	0,4	90,0	56.012,51
C0	1,0	0,6	0,0	90,0	56.012,51
C1	0,4	0,25	0,4	70,0	78.535,81
C4	0,4	0,25	1,2	90,0	78.535,81
C6	0,4	0,75	0,4	90,0	78.535,81
C7	0,4	0,75	1,2	70,0	78.535,81
C10	0,8	0,25	0,4	90,0	78.535,81
C11	0,8	0,25	1,2	70,0	78.535,81
C13	0,8	0,75	0,4	70,0	78.535,81
C16	0,8	0,75	1,2	90,0	78.535,81
C26	0,6	0,5	0,8	85,0	101.059,12
C35	0,6	0,5	0,8	85,0	123.582,42
C30	1,0	0,6	0,0	90,0	123.582,42
C31	1,0	0,6	1,0	90,0	123.582,42

Fonte: próprio autor

5.8.3 Processamento da Base de Dados Experimentais e Seleção de Formulações Gelificantes para Cenários Teóricos de Reservatórios de Petróleo com Problemas de Conformidade

Para processamento dos dados experimentais cadastrados na base de dados estruturada na seção 5.8.2, foi desenvolvida uma ferramenta em linguagem de programação MATLAB® (*software* versão R2017a) composta por cinco módulos:

- Módulo 1 – Processamento das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento;
- Módulo 2 – Processamento das curvas de viscosidade em função do tempo à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1};
- Módulo 3 – Processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da deformação;
- Módulo 4 – Processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função do tempo;
- Módulo 5 – Processamento das curvas de variação da força dos hidrogéis e da evolução das imperfeições em função do tempo pela escala de Sydansk modificada.

A Figura 13 a Figura 17 apresentam os objetivos, os dados de entrada e de saída, bem como os pseudocódigos dos Módulos 1 a 5 da ferramenta, respectivamente.

Figura 13: Pseudocódigo do Módulo 1 de processamento das curvas de fluxo dos sistemas gelificantes

Módulo 1 – Processamento das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento	
Objetivos: • Classificar o comportamento reológico dos sistemas gelificantes (ex. newtoniano, pseudoplástico) • Avaliar tixotropia dos sistemas gelificantes	
Entrada:	Curvas de fluxo (variação da tensão/viscosidade em função da taxa de cisalhamento) dos sistemas gelificantes
Saída:	Tabelas com classificação do comportamento reológico, parâmetros do modelo matemático com melhor ajuste à curva de fluxo e avaliação da tixotropia dos sistemas gelificantes
1.	Para cada curva de variação da tensão em função da taxa de cisalhamento
2.	X ← LeituraDadosEntrada('Taxa de cisalhamento') *# vetor com leituras de taxa de cisalhamento*
3.	Y ← LeituraDadosEntrada ('Tensao') *# vetor com leituras de tensão*
4.	
5.	CoefBingham ← AplicaModeloReológico(X,Y,'Bingham')
6.	CoefHBurkley ← AplicaModeloReológico(X,Y,'HershelBurkley')

```
7.          CoefOWaele ← AplicaModeloReológico (X,Y,‘OstwaldWaele’)
8.          CoefSisko ← AplicaModeloReológico (X,Y,‘Sisko’)
9.
10.         MelhorModelo ← MáximoR²(CoefBingham, CoefHBurkley, CoefOWaele, CoefSisko)
11.
12.         Se MelhorModelo = ‘HerschelBulkley’
13.           Se CoefHBurkley(‘n’) = 1
14.             TipoFluido ← ‘Newtoniano com tensão inicial=Bingham’
15.           Senão
16.             Se CoefHBurkley(‘n’) < 1
17.               TipoFluido ← ‘Pseudoplástico com tensão inicial=plástico’
18.             Senão
19.               TipoFluido ← ‘Dilatante com tensão inicial plástico’
20.             FimSe
21.           FimSe
22.         FimSe
23.
24.         Se MelhorModelo = ‘OstwaldWaele’
25.           Se CoefOWaele (‘n’) = 1
26.             TipoFluido ← ‘Newtoniano sem tensão inicial’
27.           Senão
28.             Se CoefOWaele (‘n’) < 1
29.               TipoFluido ← ‘Pseudoplástico sem tensão inicial’
30.             Senão
31.               TipoFluido ← ‘Dilatante sem tensão inicial’
32.             FimSe
33.           FimSe
34.         FimSe
35.
36.         Se MelhorModelo = ‘Sisko’
37.           Se CoefSisko(‘n’) = 1
38.             TipoFluido ← ‘Newtoniano com tensão inicial=Bingham’
39.           Senão
40.             Se CoefSisko (‘n’) < 1
41.               TipoFluido ← ‘Pseudoplástico com tensão inicial=plástico’
42.             Senão
43.               TipoFluido ← ‘Dilatante com tensão inicial plástico’
44.             FimSe
45.           FimSe
46.         FimSe
47.
48.         Se MelhorModelo = ‘Bingham’
49.           TipoFluido ← ‘newtoniano com tensão inicial’
50.         FimSe
51.
52.         X1 ← X(‘CurvaIda’)
53.         Y1 ← Y(‘CurvaIda’)
54.         AreaCurva1 ← CalculaIntegral(X1,Y1)
55.
56.         X2 ← X(‘CurvaRetorno’)
```

```
57.          Y2 ← Y('CurvaRetorno')
58.          AreaCurva2 ← CalculaIntegral(X2,Y2)
59.
60.          DifArea = AreaCurva2 – AreaCurva1
61.
62.          Se DifArea > 0
63.             TipoFluidoTempo ← 'Fluido Reopético'
64.          Senão
65.             TipoFluidoTempo ← 'Fluido Tixotrópico'
66.          FimSe
67.
68.          SalvaTabelaResultado(CoefBingham, CoefHBurkley, CoefOWaele, CoefSisko, MelhorModelo,
69.       TipoFluido, TipoFluidoTempo)
70.       FimPara
```

Fonte: próprio autor

Figura 14: Pseudocódigo do Módulo 2 de processamento das curvas de viscosidade em função do tempo à taxa constante de 7,3 s^{-1} dos sistemas gelificantes

Módulo 2 – Processamento das curvas de viscosidade em função do tempo à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}	
Objetivo: • Determinar a viscosidade média à taxa de cisalhamento de 7,3 s-1 dos sistemas gelificantes	
Entrada:	Curvas de viscosidade em função do tempo à taxa de 7,3 s^{-1} dos sistemas gelificantes
Saída:	Tabelas com viscosidade média à taxa fixa dos sistemas gelificantes
1.	Para cada curvas de variação da viscosidade em função do tempo à taxa fixa
2.	Y ← LeituraDadosEntrada('Viscosidade') *# vetor com leituras de viscosidade*
3.	Y' ← RemoveOutlier(Y) *# vetor com leituras de viscosidade tratadas sem outliers*
4.	viscMedia ← CalculaMedia(Y')
5.	SalvaTabelaResultado(viscMedia)
6.	FimPara
7.	

Fonte: próprio autor

Figura 15: Pseudo-código do Módulo 3 de processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da deformação

Módulo 3 – Processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da deformação	
Objetivos: • Determinar a região de viscoelasticidade linear (RVL) dos sistemas gelificantes e/ou dos hidrogéis • Selecionar deformação na RVL comum a todas as amostras analisadas para a realização dos ensaios de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da frequência ou do tempo	
Entrada:	Curvas de variação de G', G" e G* em função da deformação dos sistemas gelificantes e/ou dos hidrogéis
Saída:	Tabelas com limite superior de deformação da RVL dos sistemas gelificantes e/ou dos hidrogéis
1.	Para cada curva de variação de G', G" e G* em função da deformação

```
2.          D ← LeituraDadosEntrata('Deformacao') # vetor com leituras de deformação
3.          G' ← LeituraDadosEntrada('Modulo Elastico') # vetor com leituras de módulo elástico
4.          RVL ← CalculaRVL(G',D) # Limite superior da região de viscoelasticidade linear
5.          SalvaTabelaResultado(RVL)
6.        FimPara
```

Fonte: próprio autor

Figura 16: Pseudocódigo do Módulo 4 de processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função do tempo

Módulo 4 – Processamento das curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função do tempo

Objetivos:

- Determinar módulo complexo (consistência) do sistema gelificante no tempo zero
- Determinar o tempo de gelificação dos sistemas gelificantes por dois critérios (G'=G" ou inflexão de G*)
- Determinar o tempo de *shut-in* necessário para a formação de hidrogel forte (G'/G", G' e G* ≥ 10)

Entrada: Curvas de variação de G', G" e G* em função do tempo dos sistemas gelificantes

Saída: Tabelas contendo os tempos de gelificação e propriedades reológicas para cada amostra.

```
1.        Para cada curva de variação de G', G" e G* em função do tempo
2.          t ← LeituraDadosEntrada('Tempo') # vetor com leituras de tempo
3.          G' ← LeituraDadosEntrada('Modulo Elastico') # vetor com leituras de módulo elástico
4.          G" ← LeituraDadosEntrada('Modulo Viscoso') # vetor com leituras de módulo viscoso
5.
6.          RazaoG ← G'/G'' # vetor de razão G'/G'' para cada ponto
7.          G* ← raiz((G')^2 + (G")^2) # vetor de G* para cada ponto
8.
9.        # Determinação do tempo de gelificação
10.         #Critério 1 G'=G" ou G'/G"=1
11.         Se RazaoG(t) < 1 para qualquer t
12.           tGelificacaoRazao = Infinito
13.         Senão
14.           # considerando x=t e RazaoG(t)=f(x), encontra x para quando Razao=1
15.           X ← CalculaX(t, RazaoG,1) # vetor com valores de x
16.
17.           Se RazaoG(1) ≥ 1
18.             tGelificacaoRazao = 0 # sistema já se encontra gelificado no tempo zero
19.             Se tamanho(X) > 0
20.               tColapsoGelRazao = menor(X) # retorna o menor valor do vetor
21.             FimSe
22.           Senão
23.             tGelificacaoRazao = menor(X)
24.             Se tamanho(X) > 1
25.               tColapsoGelRazao = X(2)
26.             FimSe
27.           FimSe
28.         FimSe
29.
30.         #Critério 2 Inflexão de G* (G*~1)
```

```
31.                 Se G*(t) < 1 para qualquer t
32.                   tGelificacaoG* = Infinito
33.                 Senão
34.                   # considerando x=t e G*(t)=f(x), encontra x para quando G*=1
35.                   X ← CalculaX(t, G*,1) # vetor com valores de x
36.
37.                   Se G*(1) ≥ 1
38.                     tGelificacaoG* = 0 # sistema já se encontra gelificado no tempo zero
39.                     Se tamanho(X) > 0
40.                       tGelificacaoG* = menor(X) # retorna o menor valor do vetor
41.                     FimSe
42.                   Senão
43.                     tGelificacaoG* = menor(X)
44.                     Se tamanho(X) > 1
45.                       tColapsoGelG* = X(2)
46.                     FimSe
47.                   FimSe
48.                 FimSe
49.
50.                 tGelificaçao = maior(tGelificaçãoRazao,tGelificaçãoG*)
51.                 Se tGelificacao < Infinito
52.                   tColapsoGel = menor(tColapsoGelRazao, tColapsoGelG*)
53.                 End
54.
55.               # Determinação do tempo de shut-in para formação de gel forte
56.               # G' ≥ 10
57.                 Se G'(t) < 10 para qualquer t
58.                   tGelForteG' = Infinito
59.                 Senão
60.                   # considerando as x=t e G'=f(x), encontra x para quando G'=10
61.                   X ← CalculaX(t, G',10) # vetor com valores de x
62.
63.                   Se G'(1) >= 10
64.                     tGelForteG' = 0 # sistema já se encontra gelificado no tempo zero
65.                     Se tamanho(X) > 0
66.                       tColapsoGelForteG' = menor(X) # retorna o menor valor do vetor
67.                     FimSe
68.                   Senão
69.                     tGelForteG' = menor(X)
70.                     Se tamanho(X) > 1
71.                       tColapsoGelForteG' = X(2)
72.                     FimSe
73.                   FimSe
74.                 FimSe
75.
76.               # G'/G" ≥ 10
77.                 Se RazaoG(t) < 10 para qualquer t
78.                   tGelForteRazao = Infinito
79.                 Senão
80.                   # considerando as x=t e RazaoG=f(x), encontra x para quando Razao=10
```

```
81.                 X ← CalculaX(t, RazaoG,10) # vetor com valores de x
82.
83.                 Se RazaoG(1) >= 10
84.                   tGelForteRazao = 0 # já começou gel forte
85.                   Se tamanho(X) > 0
86.                     tColapsoGelForteRazao = menor(X) # retorna o menor valor do vetor
87.                   FimSe
88.                 Senão
89.                   tGelForteRazao = menor(X)
90.                   Se tamanho(X) > 1
91.                     tColapsoGelForteRazao = X(2)
92.                   FimSe
93.                 FimSe
94.               FimSe
95.
96.             # G* ≥ 10
97.               Se G*(t) < 10 para qualquer t
98.                 tGelForteG* = Infinito
99.               Senão
100.                # considerando as x=t e G*=f(x), encontra x para quando G*=10
101.                X ← CalculaX(t, G*,10) # vetor com valores de x
102.
103.                Se G*(1) >= 10
104.                  tGelForteG* = 0 # sistema já se encontra gelificado no tempo zero
105.                  Se tamanho(X) > 0
106.                    tColapsoGelForteG* = menor(X) # retorna o menor valor do vetor
107.                  FimSe
108.                Senão
109.                  tGelForteG*' = menor(X)
110.                  Se tamanho(X) > 1
111.                    tColapsoGelForteG* = X(2)
112.                  FimSe
113.                FimSe
114.              FimSe
115.
116.              tGelForte = maior(tGelForteG',tGelForteRazao,tGelForteG*)
117.              Se tGelForte < Infinito
118.                tGelForteColapso = menor(tColapsoGelForteG',tColapsoGelForteRazao,tGelForteG*)
119.              End
120.
121.              SalvaTabelaResultado(G*,tGelificaçao,tColapsoGel,tGelForte,tColapsoGelForte)
122.            FimPara
```

Fonte: próprio autor

Figura 17: Pseudocódigo do Módulo 5 das curvas de variação da força dos hidrogéis e evolução das imperfeições em função do tempo pela escala de Sydansk modificada

Módulo 5 – Processamento das curvas de variação da força dos hidrogéis e evolução das imperfeições em função do tempo pela escala de Sydansk modificada

Objetivos:

- Determinar a força inicial de Sydansk do sistema gelificante no tempo zero
- Determinar o tempo de gelificação dos sistemas gelificantes (transição do código de Sydansk de B para C)
- Determinar o tempo de *shut-in* necessário para a formação de hidrogel forte (código de Sydansk ≥ G)
- Acompanhar a evolução das imperfeições ao longo do tempo (heterogeneidade, sinerese, degradação térmica, etc.) para cada formulação gelificante

Entrada: Curvas de variação da força do gel e curvas de imperfeições em função do tempo dos sistemas gelificantes

Saída: Tabelas contendo força inicial, tempo de gelificação, tempo de *shut-in* para formação de gel forte, tempo de aparecimento de cada imperfeição dos sistemas gelificantes

```
1.  Para cada curva de variação da força do gel e de variação de imperfeições em função do tempo
2.    t ← LeituraDadosEntrada('Tempo') # vetor com leituras de tempo
3.    codigos ← LeituraDadosEntrada('CodigosSydansk') # vetor com códigos de força de gel de Sydansk
4.    imperfeicoes ← LeituraDadosEntrada('Imperfeicoes') # matriz com aparecimento de imperfeições ao longo  do
5.                                                       # tempo (uma linha para cada tipo de imperfeição)
6.
7.    # Determinação do tempo de gelificação
8.    estForca = TransformaCodigoForça(codigos)
9.
10.   Se estForca(t) < 1 para qualquer t
11.     tGelificacao = Infinito
12.   Senão
13.     # considerando x=t e estForca(t)=f(x), encontra x para quando estForca=3 (C)
14.     X ← CalculaX(t,estForca,3) # vetor com valores de x
15.
16.     Se estForca(1) ≥ 3
17.       tGelificacao = 0 # sistema já se encontra gelificado no tempo zero
18.       Se tamanho(X) > 0
19.         Fx = maior(X) # considera que estForca forma função do tipo escada. Então só utiliza valor
20.                       # máximo
21.         Se Interpolacao(t,estForca,Fx+0,25) < 3 # interpola ponto logo a frente para medir se
22.                                                 # decresce
23.           tColapsoGel = Fx
24.         FimSe
25.       FimSe
26.     Senão
27.       tGelificacao = menor(X)
28.       Se tamanho(X) > 1
29.         Fx = maior(X) # considera que estForca forma função do tipo escada. Então só utiliza valor
30.                       # máximo
31.         Se Interpolacao(t,estForca,Fx+0,25) < 3 # interpola ponto logo a frente para medir se
32.                                                 # decresce
33.           tColapsoGel = Fx
34.         FimSe
35.       FimSe
36.     FimSe
```

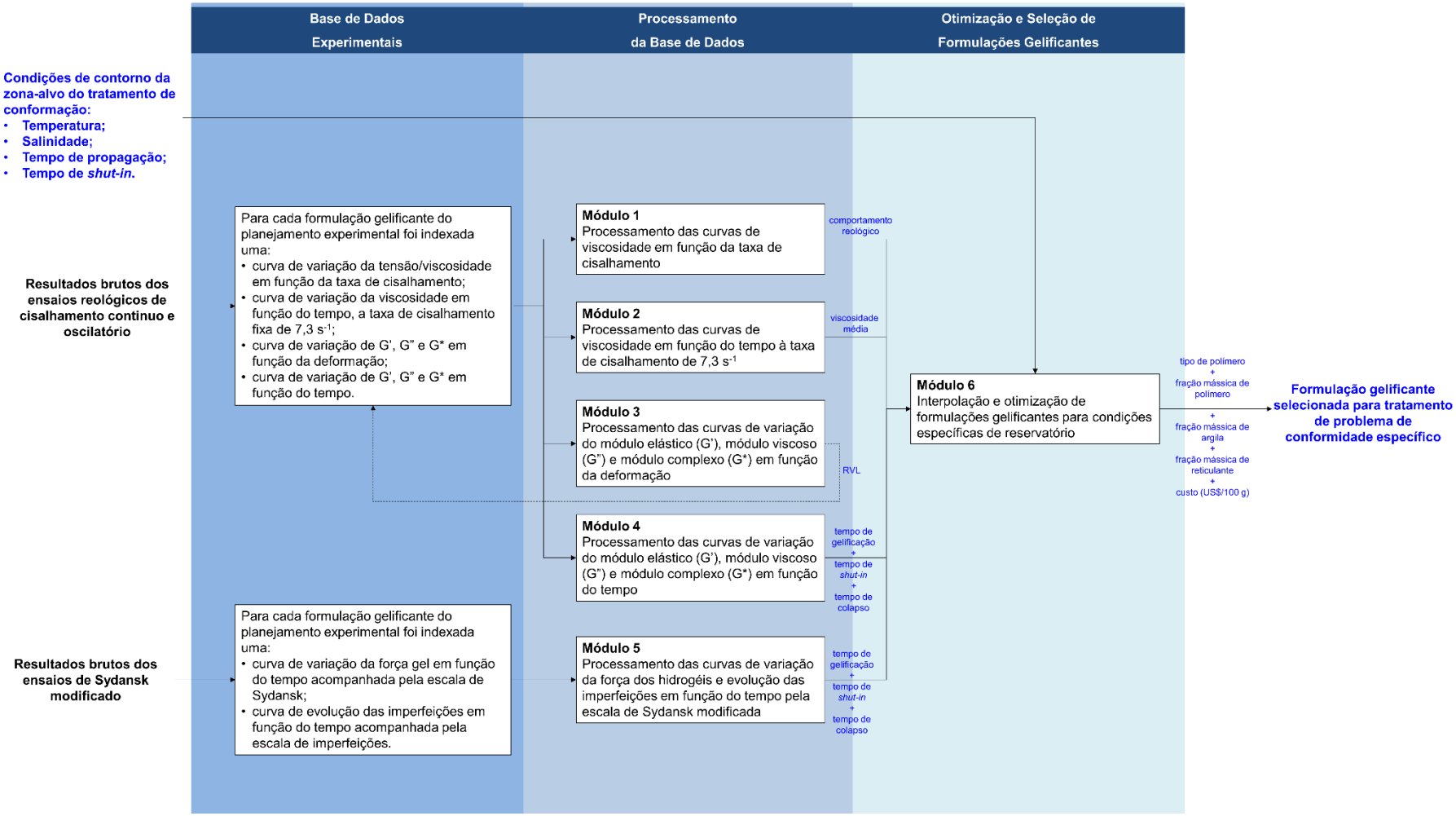
```
37.         FimSe
38.
39.      # Determinação do tempo de shut-in para formação de gel forte
40.         Se estForca(t) < 7 para qualquer t
41.            tGelForte = Infinito
42.         Senão
43.            # considerando x=t e estForca(t)=f(x), encontra x para quando estForca=7 (G)
44.            X ← CalculaX(t,estForca,7) # vetor com valores de x
45.
46.            Se estForca(1) >= 7
47.               tGelForte = 0 # já começou gel forte
48.               Se tamanho(X) > 0
49.                  Fx = maior(X) # considera que estForca forma função do tipo escada. Então só utiliza valor
50.                                # máximo
51.                  Se Interpolacao(t,estForca,Fx+0,25) < 7 # interpola ponto logo a frente para medir se
52.                                                         # decresce
53.                     tColapsoGelForte = Fx
54.                  FimSe
55.               FimSe
56.            Senão
57.               tGelForte = menor(X)
58.               Se tamanho(X) > 1
59.                  Fx = maior(X) # considera que estForca forma função do tipo escada. Então só utiliza valor
60.                                # máximo
61.                  Se Interpolacao(t,estForca,Fx+0,25) < 7 # interpola ponto logo a frente para medir se
62.                                                         # decresce
63.                     tColapsoGelForte = Fx
64.                  FimSe
65.               FimSe
66.            FimSe
67.         FimSe
68.
69.      # Determinação do tempo de aparecimento de imperfeições nos hidrogéis
70.      Para cada tipo de imperfeição
71.            tImperfeicoes(tipo) = DeterminaTempo(t,imperfeicoes)
72.         FimPara
73.
74.         SalvaTabelaResultado(tGelificacao,tColapsoGel,tGelForte,tColapsoGelForte,tImperfeicoes)
75.      FimPara
```

Fonte: próprio autor

Os parâmetros de saída dos cinco Módulos de processamento foram salvos em tabelas e utilizados como insumos para o Módulo 6 – Otimização de formulações gelificantes para o tratamento de problemas de conformidade específicos de reservatórios de petróleo.

A Figura 18 apresenta representação esquemática da ferramenta de processamento de dados e otimização de formulações gelificantes.

Figura 18: Estrutura da ferramenta de processamento da base de dados e otimização de formulações gelificantes para controle de conformidade de reservatórios de petróleo



Fonte: próprio autor

Durante o desenvolvimento do Módulo 6 da ferramenta, duas estratégias foram avaliadas para estimativa de parâmetros de interesse em condições não amostradas: i) ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais e ii) interpolação multidimensional dos dados experimentais.

5.8.3.1 Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais

A análise de regressão dos parâmetros de saída dos Módulos 1 a 5 da ferramenta foi realizada com o auxílio do *software* Statistica 12 e utilizada para a obtenção de modelos matemáticos empíricos que representassem o comportamento dos sistemas gelificantes dentro da região experimental estudada, em especial da viscosidade à taxa de 7,3 s^{-1}, tempo de gelificação e força do gel), seguindo metodologia análoga a de estudos publicados na literatura (MOUSAVI MOGHADAM et al., 2012; BAGHBAN SALEHI et al., 2014; HAJIPOUR et al., 2018; LENJI et al., 2018).

Nestes modelos, as variáveis de resposta (Y) foram relacionadas com as variáveis independentes (xi) por meio de uma equação polinomial com termos lineares (x_1, x_2,..., xk), quadráticos (x_{12}, x_{22},..., x_{k2}) e de interação entre as variáveis (x_1x_2, x_1x_3,...$x_{k-1}x_k$), Equação 12.

$$Y = \beta_o + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} {x_i}^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{i \neq j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad \text{Equação 12}$$

O método dos mínimos quadrados foi utilizado para determinar os coeficientes (β) dos modelos matemáticos. Este método minimiza o erro residual medido pela soma dos quadrados dos desvios entre as respostas reais e as respostas estimadas pelo modelo.

A técnica estatística de análise de variância (*Analysis of Variance* − ANOVA) foi empregada com o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis e de suas interações sobre os parâmetros de resposta selecionados, dentro da região experimental estudada.

A análise de variância foi utilizada para testar a hipótese nula (H_0) de que os coeficientes (β) sejam nulos, ou seja, H_0: $\beta_1 = \beta_2 = ... = \beta_k = 0$ contra a hipótese alternativa (H_1) de que pelo menos um dos coeficientes seja diferente de zero.

A significância de cada coeficiente do modelo de regressão foi analisada pelo valor-p, adotando-se um intervalo de confiança de 95 %. Desta forma, os efeitos dos coeficientes da equação foram considerados significativos somente quando os valores-p foram inferiores a 0,05, ou seja, a hipótese H_0 foi rejeitada. Por fim, a qualidade global do ajuste do modelo aos dados experimentais foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2).

5.8.3.2 Interpolação dos dados experimentais

A interpolação dos parâmetros de saída dos Módulos 1 a 5 da ferramenta foi realizada com o auxílio do *software* MATLAB® (versão R2017a). Para tanto, funções de interpolação de base radial (*Radial Basis Functions*, RBF), Equação 13, foram ajustadas aos pontos experimentais (parâmetros de saída dos Módulos 1 a 5) permitindo a predição exata sobre os locais amostrados.

$$s(x) = p(x) + \sum_{i=1}^{n} w_i . \phi(\|x - x_i\|) \qquad \text{Equação 13}$$

Em que:

$s(x)$ é a função de interpolação;

$p(x)$ é uma função polinomial;

w_i são coeficientes da função de interpolação ajustados a partir dos dados experimentais,

$\phi(\|x - x_i\|)$ é a função de base radial linear, que depende apenas da distância (norma) Euclidiana entre o pontos x e x_i;

x_i são centros ou nós das funções de base radial posicionados sobre os pontos experimentais;

x são as coordenadas do ponto a ser interpolado;

n é o número de funções radiais.

O método RBF foi selecionado por possibilitar a interpolação multidimensional de dados amostrais esparsos e não uniformemente distribuídos (DU TOIT, 2008).

Neste método de interpolação, o ponto a ser interpolado ativa os nós das funções de base radial (posicionados exatamente sobre os dados experimentais) em diferentes intensidades, dependendo da distância entre o ponto e o centro da função.

A ativação de cada nó é medida pela distância entre o ponto a ser interpolado e o nó. Quanto mais próximo o ponto a ser interpolado estiver do centro da função de base radial, maior será a ativação do nó, bem como a contribuição do nó para o resultado final da interpolação. Em contrapartida, quanto maior for a distância do ponto interpolado do centro da função de base radial, menor será a ativação e contribuição do nó para o resultado final da interpolação.

Conforme será melhor apresentado no Capítulo de Resultados e Discussão, após análise da significância (valor-p) dos coeficientes dos modelos matemáticos de regressão ajustados aos dados experimentais (seção 6.4.8.1) verificou-se que a relevância estatística de grande parte dos regressores não foi significativa apesar dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) das equações empíricas serem superiores a 0,8.

Desta forma, selecionou-se a estratégia de interpolação multidimensional dos pontos amostrais para estimativa dos parâmetros de interesse em regiões não amostradas no Módulo 6 da ferramenta.

Funções de base radial ajustadas aos dados experimentais foram utilizadas para formulação do problema de otimização cujo objetivo foi encontrar frações mássicas de polímero, argila e reticulante que minimizassem a função objetivo custo total da formulação gelificante, atendendo às condições de contorno definidas pelo usuário e às restrições de propriedades para aplicação em reservatórios de petróleo.

O problema de otimização resolvido pelo Módulo 6 da ferramenta por meio do método numérico Simplex de Nelder-Mead pode ser definido pela Equação 14 a Equação 17.

$$(x_{pol}, x_{arg}, x_{PEI})_{ótimo} = \underset{x_{pol}, x_{arg}, x_{PEI}}{argmin} f(T, Sal,\ t_{gel}, x_{pol}, x_{arg}, x_{PEI}) \quad \text{Equação 14}$$

Sujeito a:

$$f = [x_{pol} * P_{pol} + x_{arg} * P_{arg} + x_{PEI} * P_{PEI} + x_{PEI} * P_{PEI} + (1 - x_{pol} - x_{arg} - x_{PEI}) * P_{H2O}] \quad \text{Equação 15}$$

$$g(T, Sal,\ t_{gel}, x_{pol}, x_{arg}, x_{PEI}) = 0 \quad \text{Equação 16}$$

$$h(Visc, F_{Gel0}, G_0^*, t_{gelforte}, t_{colapso}\ ) < 0 \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

x_{pol}, x_{arg} e x_{PEI} são as frações mássicas do polímero, da argila e do reticulante;

P_{pol}, P_{arg}, P_{PEI} e P_{H2O} são os preços do polímero, da argila, do reticulante e da água;

f(x) é a função objetivo custo total do sistema gelificante;

g(x) é a função que define as condições de contorno da otimização com base na temperatura (T), salinidade (sal), tempo de gelificação (tgel) e frações mássicas dos componentes do sistema gelificante;

h(x) é a função que define as restrições da otimização com base nos limites mínimos e máximos de viscosidade média (visc), força inicial de Sydansk (F_{gel0}), módulo complexo inicial (G^*_0), tempo de maturação (*shut-in*) para formação de gel forte ($t_{gelforte}$) e tempo de aparecimento da imperfeição colapso ($t_{colapso}$).

A Figura 19 apresenta os objetivos, os dados de entrada e de saída, bem como o pseudo-código do Módulo 6 da ferramenta.

Figura 19: Pseudocódigo do Módulo 6 de interpolação e otimização de formulações gelificantes para condições específicas de reservatório

Módulo 6 – Interpolação e otimização de formulações gelificantes para condições específicas de reservatório	
Objetivos: • Ajustar funções de interpolação de base radial (*Radial Basis Functions*, RBF) aos dados experimentais • Estimar valores de propriedades em regiões do espaço não amostradas • Minimizar função custo de formulações gelificantes interpoladas • Selecionar formulações ótimas para condições específicas de reservatório (condições de contorno definidas pelo usuário)	
Entrada:	1) Tabelas contendo - composição dos sistemas gelificantes (fração mássica de polímero, de argila e de reticulante, temperatura e salinidade) - classificação do comportamento reológico de cada sistema (determinada no Módulo 1) - viscosidade média à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} de cada sistema (determinada no Módulo 2) - força de Sydansk no tempo zero de cada sistema (determinada no Módulo 5) - módulo complexo no tempo zero de cada sistema (determinado no Módulo 4) - tempo de gelificação de cada sistema (determinado no Módulo 4) - tempo de *shut-in* de formação de hidrogel forte de cada sistema (determinado no Módulo 4) - tempo de aparecimento da imperfeição colapso (determinado no Módulo 5) - restrições de propriedades para aplicação em reservatórios - preços dos componentes do sistema gelificante (polímero, argila, reticulante e água de injeção) 2) Características da zona alvo em que se pretende aplicar a formulação gelificante (temperatura alvo, salinidade alvo e tempo de propagação alvo)
Saída:	Formulação gelificante ótima para tratamento de conformidade da zona alvo
1.	*#Condições de contorno definidas pelo usuário*
2.	TAlvo ← LeituraDadosEntrada('TemperaturaAlvo') *# temperatura da zona alvo do tratamento*
3.	SalAlvo ← LeituraDadosEntrada('SalinidadeAlvo') *# salinidade TDS da zona alvo do tratamento*
4.	tGelAlvo ← LeituraDadosEntrada('TempoGelificacaoAlvo') *# tempo de propagação estimado entre o poço até a*
5.	*# zona alvo do tratamento*

```
6.
7.          #Informações complementares cadastradas no Módulo 6 de interpolação e otimização
8.          precos ← LeituraDadosEntrada('Precos') # vetor com preços dos componentes do sistema gelificante
9.          restricoes ← LeituraDadosEntrada('Restricoes') # matriz com restrições (mínimos e máximos) para formulação
10.                                                        # de sistemas gelificantes com propriedades adequadas para o
11.                                                        # tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo
12.
13.         # Etapa 1: Criação das funções de interpolação RBF
14.
15.         # Ajuste de funções de interpolação de base radial para cada tipo de polímero
16.         Para cada tipo de polímero
17.            # Regressores do interpolador
18.            T ← LeituraDadosEntrada('Temperatura') # vetor com temperatura dos dados experimentais
19.            Sal ← LeituraDadosEntrada('Salinidade') # vetor com salinidade dos dados experimentais
20.            tgel ← LeituraDadosEntrada('TempoGelificacao') # vetor com tempo de gelificação dos dados experimentais
21.            Xpol ← LeituraDadosEntrada('FracaoPolimero') # vetor com fração mássica de polímero dos dados
22.                                                         # experimentais
23.            Xarg ← LeituraDadosEntrada('FracaoArgila') # vetor com fração mássica de argila dos dados
24.                                                         # experimentais
25.            Xret ← LeituraDadosEntrada('FracaoReticulante') # vetor com fração mássica de reticulante dos dados
26.                                                         # experimentais
27.
28.            # Restrições do interpolador
29.            Visc ← LeituraDadosEntrada('Viscosidade') # vetor com viscosidade média à taxa de cisalhamento de 7,3 s^-1
30.                                                         # dos dados experimentais
31.            FGel0 ← LeituraDadosEntrada('ForcaGel0') # vetor com força de Sydansk no tempo zero dos dados
32.                                                         # experimentais
33.            G*0 ← LeituraDadosEntrada('ModuloComplexo0') # vetor com módulo complexo no tempo zero dos dados
34.                                                         # experimentais
35.             tGelForte ← LeituraDadosEntrada('TempoGelForte') # vetor com tempo de shut-in de formação de hidrogel
36.                                                         # forte dos dados experimentais
37.             tColapso ← LeituraDadosEntrada('TempoColapso') # vetor com tempo de aparecimento da imperfeição
38.                                                         # colapso dos dados experimentais
39.
40.            # Cria funções de interpolação para cada restrição
41.            interpoladores.InterpVisc ← CriaFuncaoInterpolacao(T,Sal,tgel,Xpol,Xarg,Xret,Visc)
42.            interpoladores.InterpFGel0 ← CriaFuncaoInterpolacao(T,Sal,tgel,Xpol,Xarg,Xret,FGel0)
43.            interpoladores.InterpG*0 ← CriaFuncaoInterpolacao(T,Sal,tgel,Xpol,Xarg,Xret,G*0)
44.            interpoladores.InterptGelForte ← CriaFuncaoInterpolacao(T,Sal,tgel,Xpol,Xarg,Xret,tGelForte)
45.            interpoladores.InterptColapso ← CriaFuncaoInterpolacao(T,Sal,tgel,Xpol,Xarg,Xret,tColapso)
46.         Fim-Para
47.
48.         # Etapa 2: Busca da formulação ótima
49.
50.         # Determinação da função custo da formulação gelificante
51.         FuncaoCusto(xpol, xarg, xret, T, Sal, tgel, restricoes, precos, interpoladores)
52.
53.            # Interpolação dos valores das restrições
54.            Visc = interpoladores.InterpVisc(xpol, xarg, xret, T,Sal,tgel)
55.            FGel0 = interpoladores.InterpFGel0(xpol, xarg, xret, T,Sal,tgel)
```

```
56.             G*0 = interpoladores.InterpG*0(xpol, xarg, xret, T,Sal,tgel)
57.             tGelForte = interpoladores.InterptGelForte(xpol, xarg, xret, T,Sal,tgel)
58.             tGel = interpoladores.InterptGel(xpol, xarg, xret, T,Sal,tgel)
59.             tColapso = interpoladores.InterptGel(xpol, xarg, xret, T,Sal,tgel)
60.
61.             # aplica punições sobre o preco caso haja violação de qualquer restrição imposta para garantir
62.             # a propagação adequada em meios porosos. O preço é acrescido de parcela significativa, que o torna
63.             # superior ao preço máximo de composição
64.
65.             custo = xpol*precos.pol + xret*precos.ret + xarg*precos.arg + (1-xpol-xarg-xret)*precos.agua
66.             se Visc < restricoes.viscmin ou Visc > restricoes.viscmax
67.                 custo = custo + preços.punicao
68.             Fim-Se
69.             se FGel0 < restricoes.fgel0min ou FGel0 > restricoes. fgel0max
70.                 custo = custo + preços.punicao
71.             Fim-Se
72.             se G*0 < restricoes.g*min ou G*0 > restricoes.g*max
73.                 custo = custo + preços.punicao
74.             Fim-Se
75.             se tGelForte < restricoes.tgelfortemin ou tGelForte > restricoes.tgelfortemax
76.                 custo = custo + preços.punicao
77.             Fim-Se
78.             se tColapso < restricoes.tcolapsomin ou tColapso > restricoes.tcolapsomax
79.                 custo = custo + preços.punicao
80.             Fim-Se
81.
82.             Retorna custo
83.         Fim-Funcao
84.
85.         # Utilizando a função custo, busca a formulação ótima global com menor custo a partir de
86.         # formulações ótimas locais
87.         custoOtimoGlobal ← ∅
88.         formulacaoOtimaGlobal ← ∅
89.
90.         Para cada ponto inicial Xpol0 # variando no intervalo dos dados experimentais
91.             Para cada ponto inicial Xarg0 # variando no intervalo dos dados experimentais
92.                 Para cada ponto inicial Xret0 # variando no intervalo dos dados experimentais
93.                     Para cada tipo de polimero
94.                         custoOtimoLocal,formulacaoOtimaLocal ←
95.                                 BuscaOtimoLocal(Xpol0,Xarg0,Xret0,TAlvo,SalAlvo,tGelAlvo,FunçãoCusto)
96.                         Se custoOtimoLocal < custoOtimoGlobal
97.                             custoOtimoGlobal ← custoOtimoLocal
98.                             formulacaoOtimaGlobal ← formulacaoOtimaLocal
99.                         Fim-Se
100.                    Fim-Para
101.                Fim-Para
102.            Fim-Para
103.        Fim-Para
104.
105.        #Apresenta formulação ótima global para as condições de contorno definidas pelo usuário que minimiza a
```

```
106.    # função custo e maximiza o atendimento das restrições de propriedades para aplicação em reservatórios
107.
108.    SalvaFormulacaoOtima(formulacaoOtimaGlobal,custoOtimoGlobal) # tipo de polímero, fração mássica de
                                                                     # polímero, fração mássica de argila, fração mássica de reticulante e
                                                                     # custo em US$ para cada 100 g de formulação
```

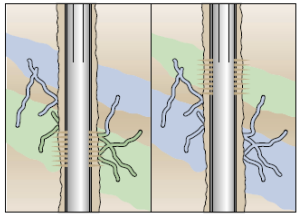
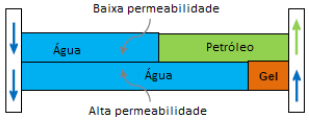
Fonte: próprio autor

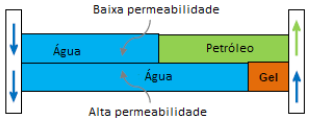
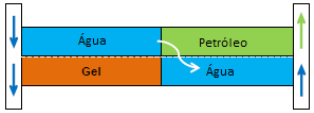
Para avaliar a precisão e o potencial de aplicação da ferramenta desenvolvida para seleção de formulações gelificantes, quatro cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade foram propostos.

A Tabela 16 apresenta a descrição do problema de conformidade de cada cenário teórico, bem como a localização (distância e tempo de propagação), temperatura e salinidade da zona alvo do tratamento (condições de contorno).

Para cada cenário teórico proposto uma formulação gelificante ótima foi selecionada com o auxílio do Módulo 6 da ferramenta. Na sequência, quatro novos sistemas gelificantes foram preparados com as composições ótimas selecionadas (tipo de polímero, fração mássica de polímero, fração mássica de reticulante e fração mássica de argila) e avaliados por meio de ensaios de força de géis de Sydansk (1988) modificados e de ensaios reológicos.

Tabela 16: Cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade

Denominação do cenário	Problema de conformidade	Tratamento de conformidade com sistema gelificante			
		Descrição	Localização	Temperatura	Salinidade
C1	Canalização da água de injeção durante a etapa de recuperação secundária de petróleo através de uma camada de alta permeabilidade existente na matriz rochosa. Neste meio poroso os extratos geológicos com permeabilidades contrastantes substanciais estão separados por barreiras impermeáveis efetivas e contínuas de folhelho, impedindo a ocorrência de fluxo cruzado dos fluidos injetados e comunicação de pressão entre as várias camadas.	Modificação do perfil de permeabilidade do reservatório (*profile modification*) para aumentar a eficiência de varrido (correção do perfil de injetividade) e de recuperação de petróleo	Neste tratamento, a formação do hidrogel deve ocorrer em região próxima ao poço injetor (tempo de propagação de 2,1 h)	O tratamento deve ocorrer em temperatura próxima a do reservatório (85 °C)	O tratamento deve ocorrer em salinidade próxima a da água de injeção (33.489,20 ppm TDS) já que parte do reservatório foi varrida durante a recuperação secundária de petróleo
C2	Canalização da água de injeção durante a etapa de recuperação secundária de petróleo através de fraturas, falhas e/ou *vugs*, *wormholes* localizados próximos ao poço produtor 	Redução da canalização e produção de água através do poço produtor (*water shut-off*) para reduzir os custos associados ao tratamento e disposição da água produzida, bem como aumentar a produção de petróleo	Neste tratamento, a formação do hidrogel deve ocorrer em região próxima ao poço produtor (tempo de propagação de 4 h) 	O tratamento deve ocorrer em temperatura próxima a do reservatório (90 °C)	O tratamento deve ocorrer em salinidade em torno de 56.012,51 ppm TDS, salinidade intermediária entre a da água de injeção (33.489,20 ppm TDS) e a da água de formação (123.582,42 ppm TDS) assumindo que parte do reservatório foi varrida pela água de injeção durante a recuperação secundária de petróleo e a salinidade local foi reduzida

Denominação do cenário	Problema de conformidade	Tratamento de conformidade com sistema gelificante			
		Descrição	Localização	Temperatura	Salinidade
C3	Canalização de água de um aquífero atuante através de camadas de alta permeabilidade, fraturas ou falhas localizadas próximas ao poço produtor	Redução da canalização e produção de água através do poço produtor (*water shutt-off*) para reduzir os custos associados ao tratamento e disposição da água produzida, bem como aumentar a produção de petróleo	Neste tratamento, a formação do hidrogel deve ocorrer em região próxima ao poço produtor (tempo de propagação de 2,3 h) 	O tratamento deve ocorrer em temperatura próxima a do reservatório (100 °C)	O tratamento deve ocorrer em salinidade próxima a da água de formação (123.582,42 ppm TDS), quando se tem um aquífero extremamente atuante, em que a injeção de água é pequena, e o suporte de pressão advém do aquífero.
C4	Canalização da água de injeção durante a etapa de recuperação secundária de petróleo através de rede de fraturas, *wormholes*, canais de solução e porosidade interconectada vugular com densidade espacial intermediária e distribuição de permeabilidade com tendência direcional	Modificação do perfil de permeabilidade do reservatório em regiões mais profundas do reservatório (*in-depth modification*) para aumentar a eficiência de varrido (correção do perfil de injetividade) e de recuperação de petróleo	Neste tratamento, a formação do hidrogel deve ocorrer em regiões mais profundas do reservatório, localizadas entre em distâncias entre o poço injetor e o poço produtor (tempo de propagação de 16 h) 	Por estar distante do poço injetor/produtor, o tratamento acontece na temperatura do reservatório (85 °C)	O tratamento deve ocorrer em salinidade em torno de 56.012,51 ppm TDS, salinidade intermediária entre a da água de injeção (33.489,20 ppm TDS) e a da água de formação (123.582,42 ppm TDS) assumindo que parte do reservatório foi varrida pela água de injeção durante a recuperação secundária de petróleo e a salinidade local foi reduzida

Fonte: próprio autor

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das amostras poliméricas comerciais e das argilas, bem como da associação dos ensaios de Sydansk modificado e dos ensaios reológicos para desenvolvimento e seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade, estão apresentados a seguir.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS

A caracterização das dez amostras poliméricas comerciais utilizadas no estudo, composição química e massa molar, estão apresentadas na sequência.

6.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

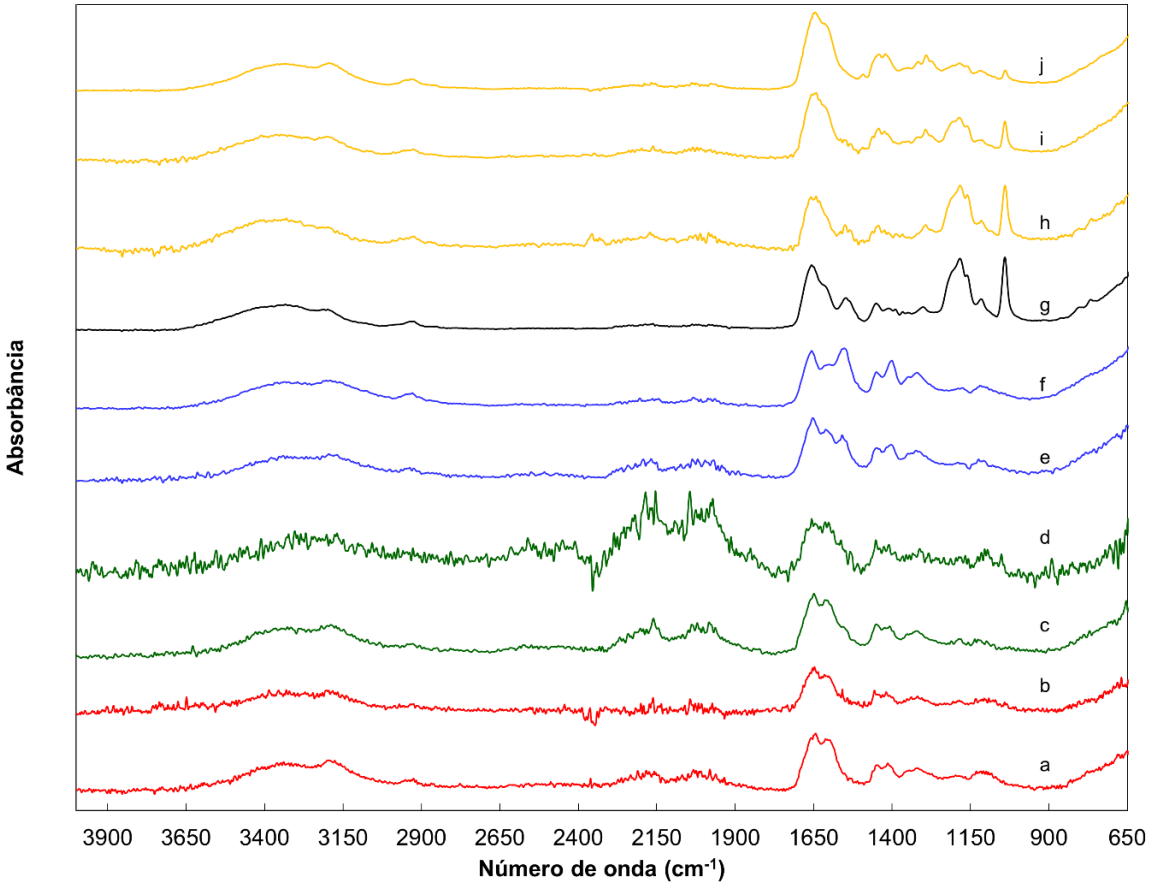
A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier comparativos das dez amostras poliméricas à base de poliacrilamida (Tabela 1), registrados no intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}, a 25 °C.

Os espectros das dez amostras poliméricas comerciais apresentaram picos de absorbância característicos da poliacrilamida (SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003; AOUADA, 2009; MAGALHÃES, 2009; GOMES, 2011). A Tabela 17 apresenta o assinalamento das absorções atribuídas à poliacrilamida (PAM).

Na região de alta frequência do espectro as dez amostras apresentaram uma larga banda de absorção entre 3445 cm^{-1} e 3192 cm^{-1} relacionada à deformação axial da ligação N–H do grupamento amida e uma banda de fraca intensidade entre 3000 cm^{-1} e 2760 cm^{-1} atribuída à deformação axial simétrica e assimétrica da ligação C–H dos grupamentos CH e CH_2 da cadeia principal (MAGALHÃES, 2009).

Para todas as amostras a banda de forte intensidade centrada em torno de 1650 cm^{-1} está associada à deformação axial da carbonila (C=O) do grupamento amida (–$CONH_2$) da poliacrilamida. Ademais, a banda localizada entre 1613 cm^{-1} e 1547 cm^{-1} pode ser atribuida à deformação angular da ligação N–H (SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003; GOMES, 2011).

Figura 20: Espectro de FTIR das amostras à base de poliacrilamida de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}, a 25 °C: (a) PAM 0 LM, (b) PAM 0 HM, (c) PHPA 5 LM, (d) PHPA 5 HM, (e) PHPA 10 LM, (f) PHPA 30 HM, (g) PAM-AMPS 30 HM, (h) PAM-AMPS-NVP 30 HM, (i) PAM-AMPS-NVP 7 LM e (j) PAM-AMPS-NVP 1 LM



Fonte: próprio autor

Tabela 17: Bandas de absorção características da PAM

Número de onda (cm^{-1})	**Assinalamento das absorções**
3445 a 3192	Deformação axial da ligação N–H
3000 a 2760	Deformação axial da ligação C–H
1668 a 1655	Deformação axial da ligação C=O do grupo amida da PAM
1613 a 1547	Deformação angular da ligação N–H
1460 a 1440	Deformação angular do grupo $–CH_2$
1416 a 1406	Deformação axial da ligação C–N
1375 a 1319	Deformação angular da ligação C–H
1122 a 1110	Deformação axial da ligação C–N e deformação angular no plano da ligação N–H
800 a 664	Deformação angular simétrica fora do plano do grupo –NH

Fonte: próprio autor

Nos espectros das amostras comerciais à base de poliacrilamida as bandas de absorção localizadas entre 1520 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} podem ser atribuídas à: i) deformação angular do grupo CH_2, entre 1460 cm^{-1} e 1440 cm^{-1}; ii) deformação axial da ligação C–N, entre 1416 cm^{-1} e 1406 cm^{-1}; iii) deformação angular da ligação C–H, entre 1375 cm^{-1} e 1319 cm^{-1}; iv) sobreposição da deformação axial da ligação C–N e da deformação angular no plano da ligação N–H, entre 1122 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} (RIVAS; CASTRO, 2003; GOMES, 2011; SLISENKO; BEI; BUDZINSKA, 2015).

Na região de baixa frequência do espectro, compreendida entre 1000 cm^{-1} e 650 cm^{-1}, todas as amostras avaliadas apresentaram uma banda de moderada intensidade. Segundo Aouada (2009), absorções nesta região do espectro para amostras à base de poliacrilamida estão relacionadas à deformação angular simétrica fora do plano da ligação –NH do grupamento amida, entre 800 cm^{-1} e 664 cm^{-1}.

As amostras PAM 0 LM e PAM 0 HM apresentaram apenas bandas de absorção típicas da poliacrilamida indicando que são poliacrilamidas não hidrolisadas (PAM).

As amostras PHPA 5 LM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM, além das bandas de absorção típicas da PAM, apresentaram também outras bandas de absorção associadas à presença de ânions carboxilatos ($–COO^-$) na estrutura da cadeia polimérica, tais como: i) uma banda de forte intensidade entre 1563 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} referente à deformação axial assimétrica da ligação $C{\cdots}O$ e ii) uma banda de fraca intensidade centrada em 1400 cm^{-1} atribuída à deformação axial simétrica da ligação $C{\cdots}O$ (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; BARREIRO-IGLESIAS; ALVAREZ-LORENZO; CONCHEIRO, 2002; SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2006; MAGALHÃES, 2009; GOMES, 2011).

A presença de bandas de absorção características da PAM e de ânions caboxilatos confirma que estas quatro amostras poliméricas comerciais (PHPA 5 LM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM) são poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (PHPA), sendo essa informação também obtida da empresa que as forneceu. A Tabela 18 apresenta bandas de absorção características da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA).

Tabela 18: Bandas de absorção características da PHPA

Número de onda (cm^{-1})	**Assinalamento das absorções**
3445 a 3192	Deformação axial da ligação N–H
3000 a 2760	Deformação axial da ligação C–H
1668 a 1655	Deformação axial da ligação C=O da amida PAM
1614 a 1547	Deformação angular da ligação N–H
1563 a 1550	Deformação axial assimétrica da ligação C=O do grupo carboxilato (COO^-) da PHPA
1460 a 1440	Deformação angular do grupo $–CH_2$
1416 a 1412	Deformação axial da ligação C–N
1405 a 1400	Deformação axial simétrica da ligação C=O do grupo carboxilato (COO^-) da PHPA
1375 a 1319	Deformação angular da ligação C–H
1122 a 1110	Deformação axial da ligação C–N e deformação angular no plano da ligação N–H
800 a 664	Deformação angular simétrica fora do plano do grupo –NH

Fonte: próprio autor

A amostra PAM-AMPS 30 HM, além das bandas de absorção típicas da PAM, apresentou também bandas de absorção atribuídas à presença do grupamento 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (AMPS-Na) na estrutura da cadeia polimérica, tais como: i) banda de fraca intensidade centrada em 3039 cm^{-1} atribuída à deformação axial simétrica e assimétrica da ligação C–H do grupo CH_3 do AMPS-Na, ii) deslocamento da banda de absorção atribuída à ligação C=O devido ao estiramento axial da ligação C=O do grupo AMPS-Na entre 1657 cm^{-1} e 1647 cm^{-1}; iii) banda entre 1196 cm^{-1} e 1183 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação S=O do grupo AMPS-Na e iv) banda entre 1042 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico da ligação S=O do grupo AMPS-Na (ATTA; ABDEL-AZIM, 1999; DURMAZ; OKAY, 2000; AZMEERA; ADHIKARY; KRISHNAMOORTHI, 2012; JAMSHIDI; RABIEE, 2014; LI et al., 2014; SU; CHU; REN, 2014; AWADALLAH-F; MOSTAFA, 2015; NAGRE et al., 2015).

A presença de bandas de absorção características da PAM e do AMPS-Na confirma também que a amostra PAM-AMPS 30 HM é um copolímero de acrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio. A Tabela 19 apresenta as absorções

características do copolímero de acrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (PAM-AMPS).

Tabela 19: Bandas de absorção características do copolímero PAM-AMPS

Número de onda (cm^{-1})	**Assinalamento das absorções**
3445 a 3192	Deformação axial da ligação N–H
3039 a 2760	Deformação axial da ligação C–H
1668 a 1635	Deformação axial da ligação C=O da amida da PAM e do AMPS-Na
1614 a 1547	Deformação angular da ligação N–H
1460 a 1440	Deformação angular do grupo $–CH_2$
1416 a 1412	Deformação axial da ligação C–N
1375 a 1319	Deformação angular da ligação C–H
1196 a 1183	Deformação axial assimétrica da ligação S=O do AMPS-Na
1122 a 1110	Deformação axial da ligação C–N e deformação angular no plano da ligação N–H
1042 a 1040	Deformação axial simétrica da ligação S=O do AMPS-Na
800 a 664	Deformação angular simétrica fora do plano do grupo –NH

Fonte: próprio autor

As amostras PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM, além das bandas de absorção típicas do copolímero PAM-AMPS, apresentaram também bandas de absorção características do grupamento N-vinil-2-pirrolidona (NVP), tais como: i) deslocamento da banda de absorção atribuída à ligação C=O devido ao estiramento axial da ligação C=O do grupo AMPS-Na entre 1657 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} e do grupo NVP em torno de 1654 cm^{-1} e ii) uma banda de absorção entre 1185 cm^{-1} e 1184 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação C–N da NVP (AN et al., 2015; AWADALLAH-F; MOSTAFA, 2015).

A presença de bandas de absorção características da PAM, AMPS-Na e NVP confirma que as amostras PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM são terpolímeros à base de acrilamida, ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico e N-vinil-2-pirrolidona.

A Tabela 20 apresenta as absorções características de terpolímeros de acrilamida, 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio e N-vinil-2-pirrolidona (PAM-AMPS-NVP).

Tabela 20: Bandas de absorção características do terpolímero PAM-AMPS-NVP

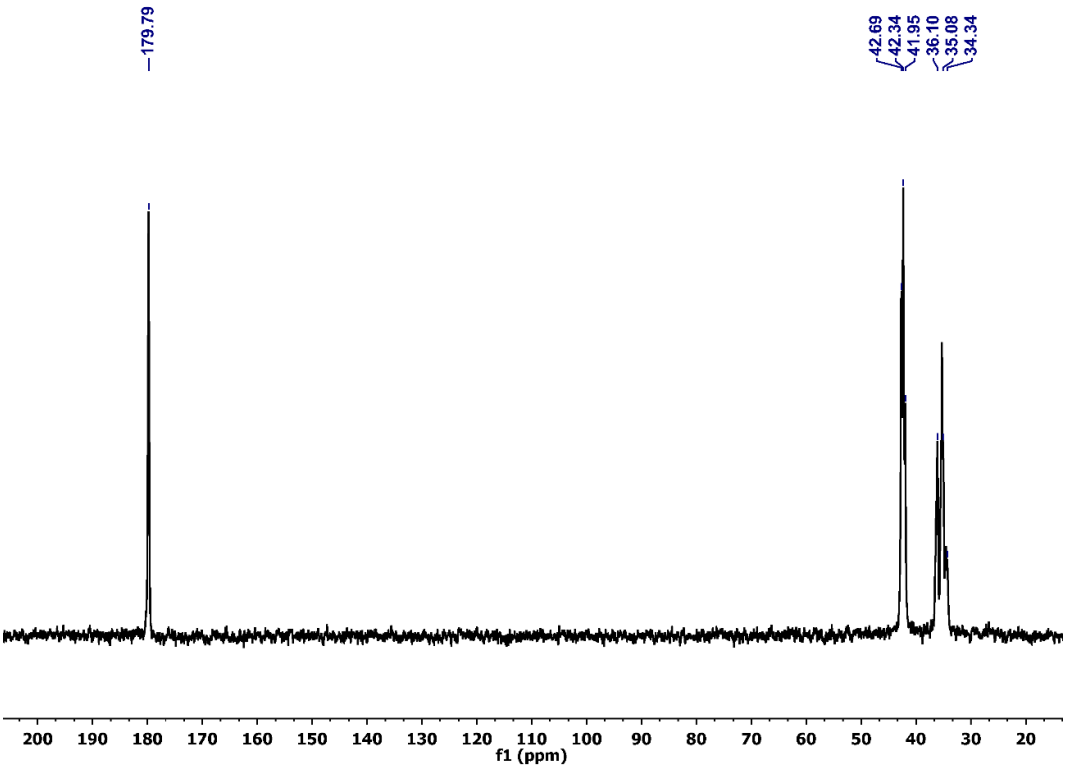
Número de onda (cm^{-1})	**Assinalamento das absorções**
3445 a 3192	Deformação axial da ligação N–H
3039 a 2760	Deformação axial da ligação C–H
1668 a 1635	Deformação axial da ligação C=O da amida da PAM, do AMPS-Na e da NVP
1614 a 1547	Deformação angular da ligação N–H
1460 a 1440	Deformação angular do grupo $–CH_2$
1416 a 1412	Deformação axial da ligação C–N
1375 a 1319	Deformação angular da ligação C–H
1196 a 1183	Deformação axial assimétrica da ligação S=O do AMPS-Na
1185 a 1184	Deformação angular da ligação C–N da NVP
1122 a 1110	Deformação axial da ligação C–N e deformação angular no plano da ligação N–H
1042 a 1040	Deformação axial simétrica da ligação S=O do AMPS-Na
800 a 664	Deformação angular simétrica fora do plano do grupo –NH

Fonte: próprio autor

6.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN-C13)

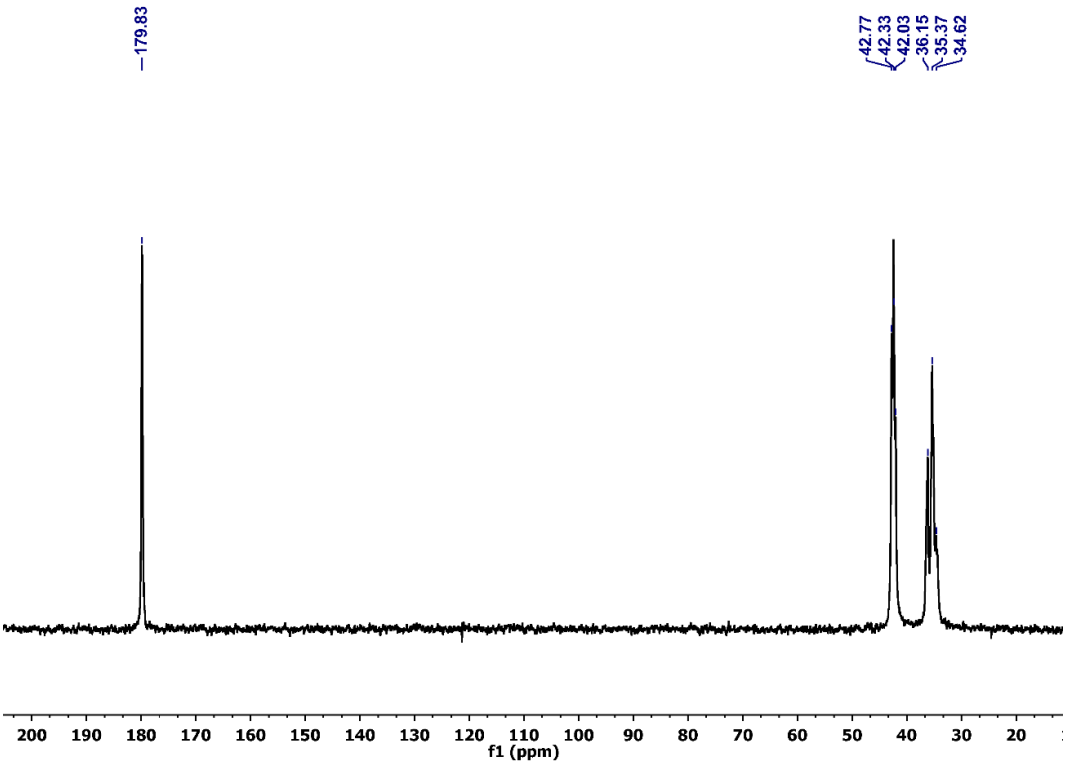
A Figura 21 a Figura 30 apresentam os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-C13) das dez amostras poliméricas comerciais, a 25 °C.

Figura 21: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM 0 LM



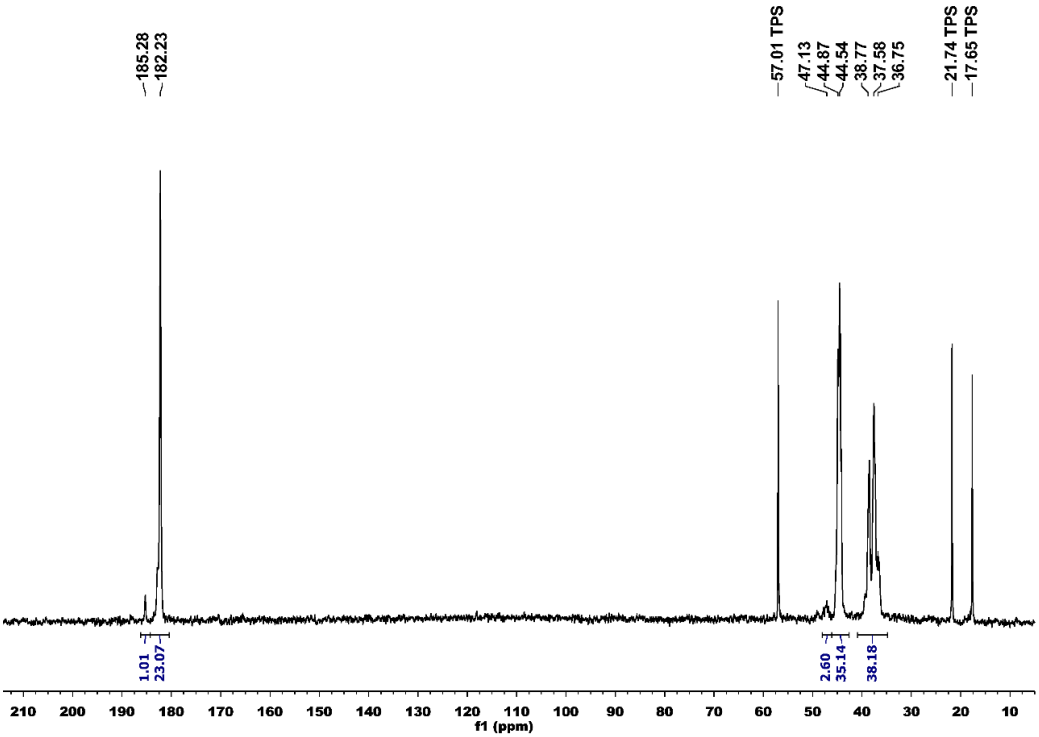
Fonte: próprio autor

Figura 22: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM 0 HM



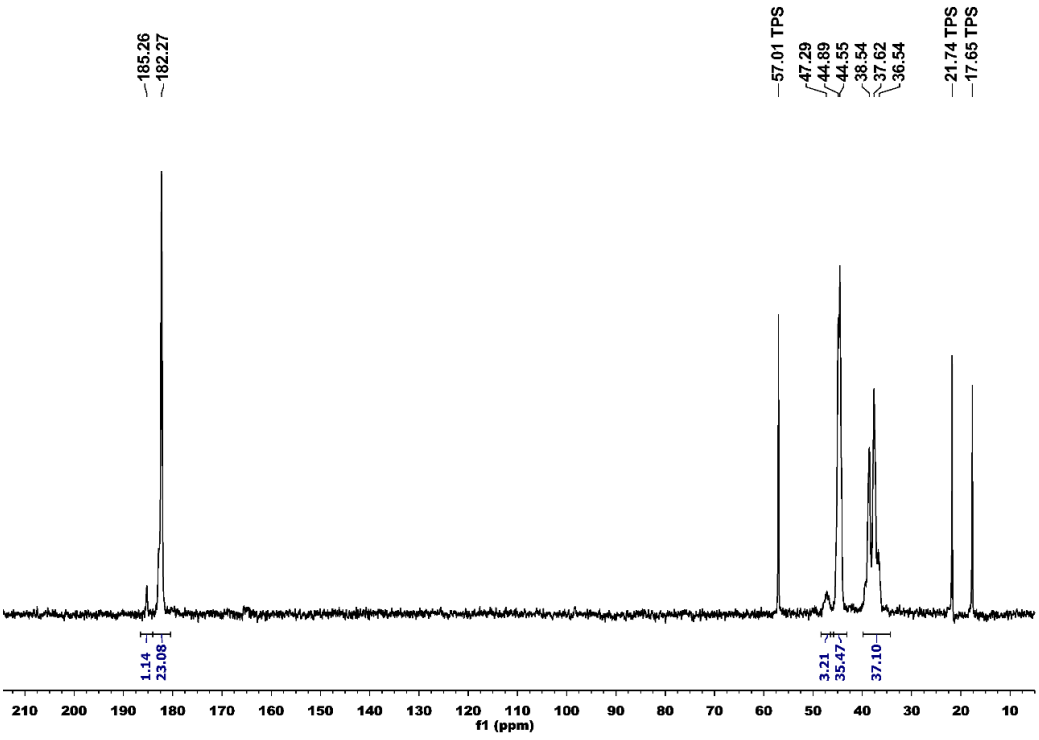
Fonte: próprio autor

Figura 23: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 5 LM



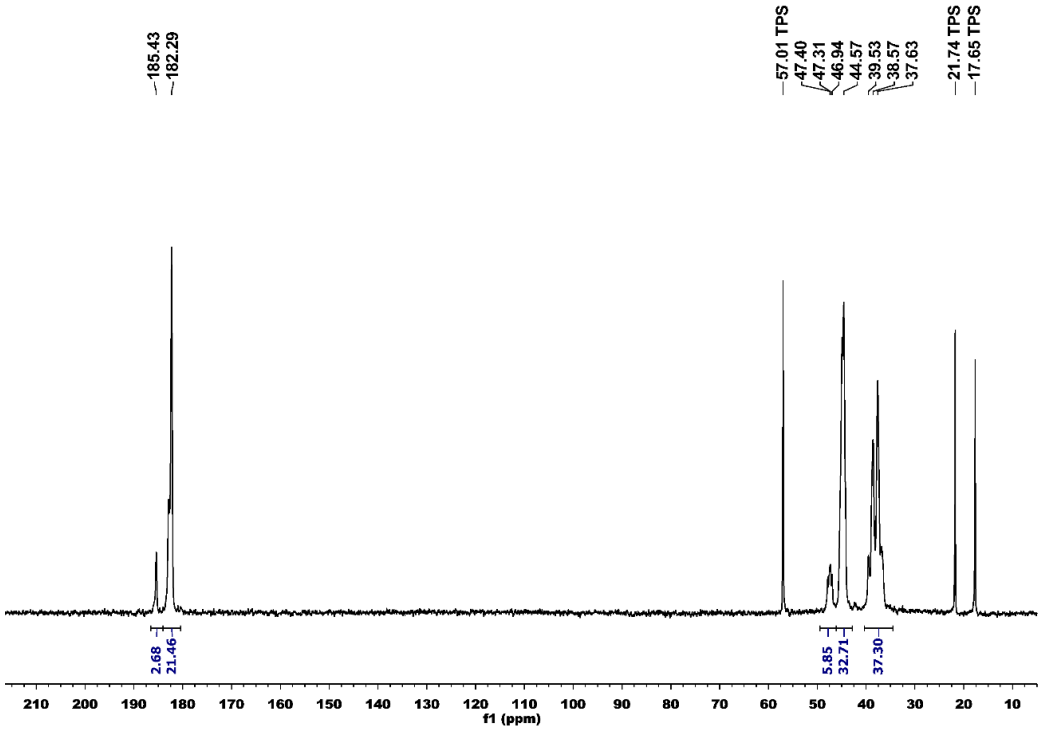
Fonte: próprio autor

Figura 24: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 5 HM



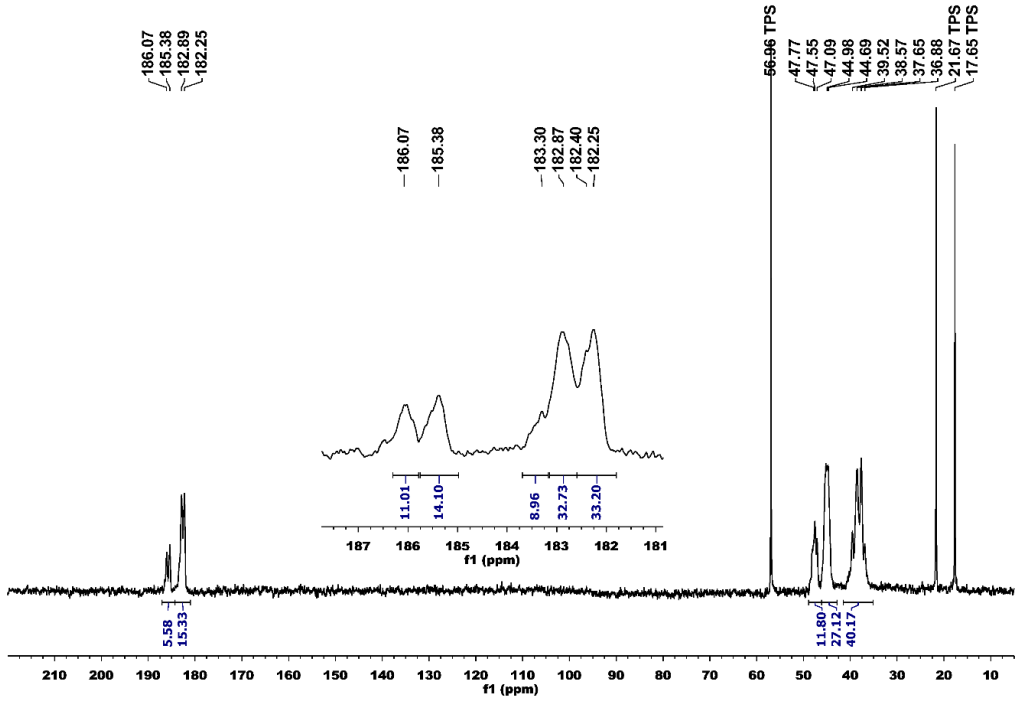
Fonte: próprio autor

Figura 25: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 10 LM



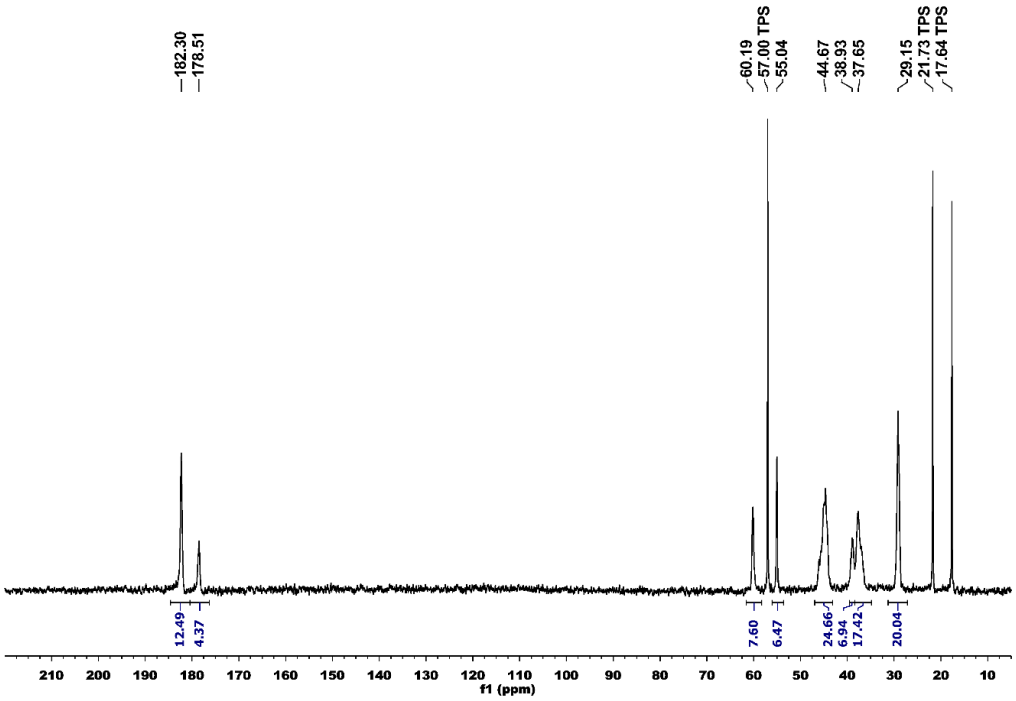
Fonte: próprio autor

Figura 26: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PHPA 30 HM



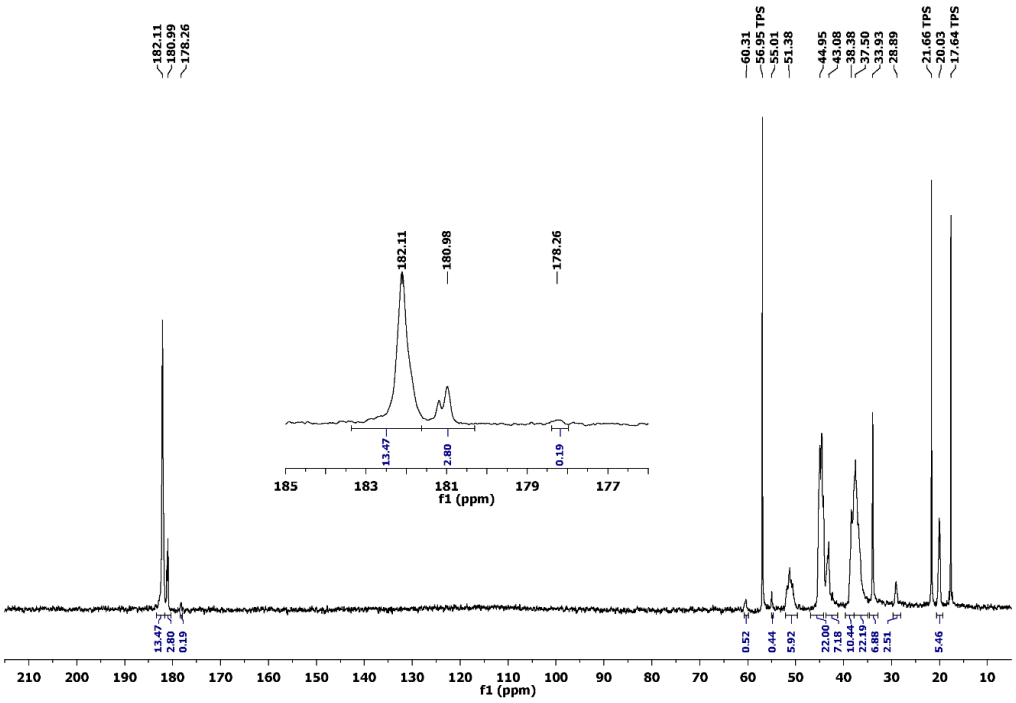
Fonte: próprio autor

Figura 27: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS 30 HM



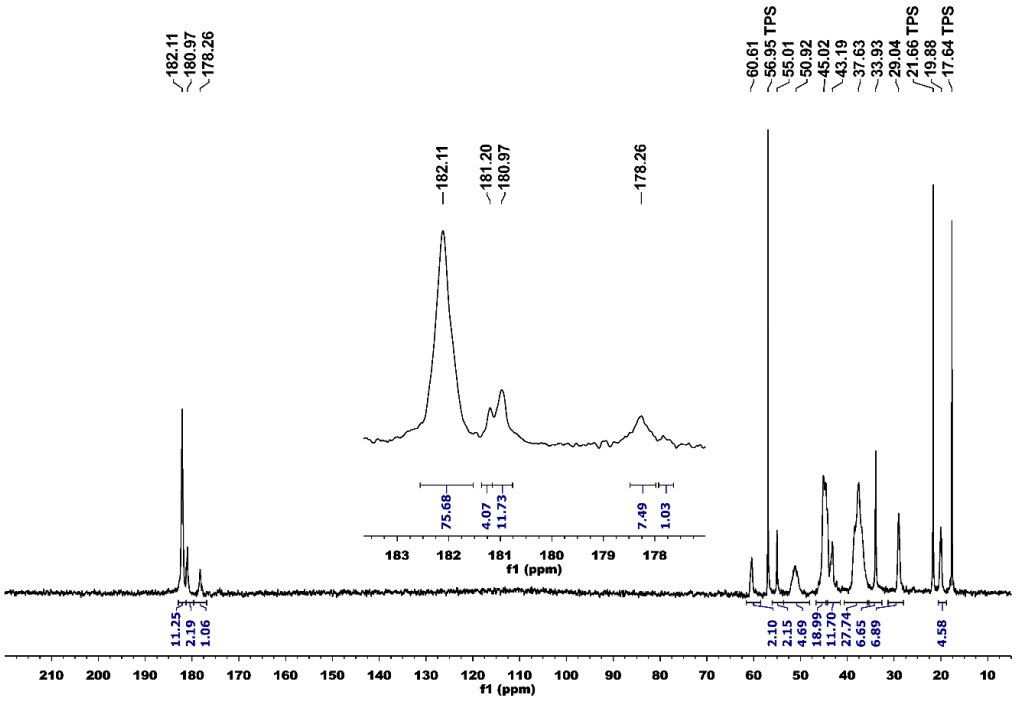
Fonte: próprio autor

Figura 28: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS-NVP 1 LM



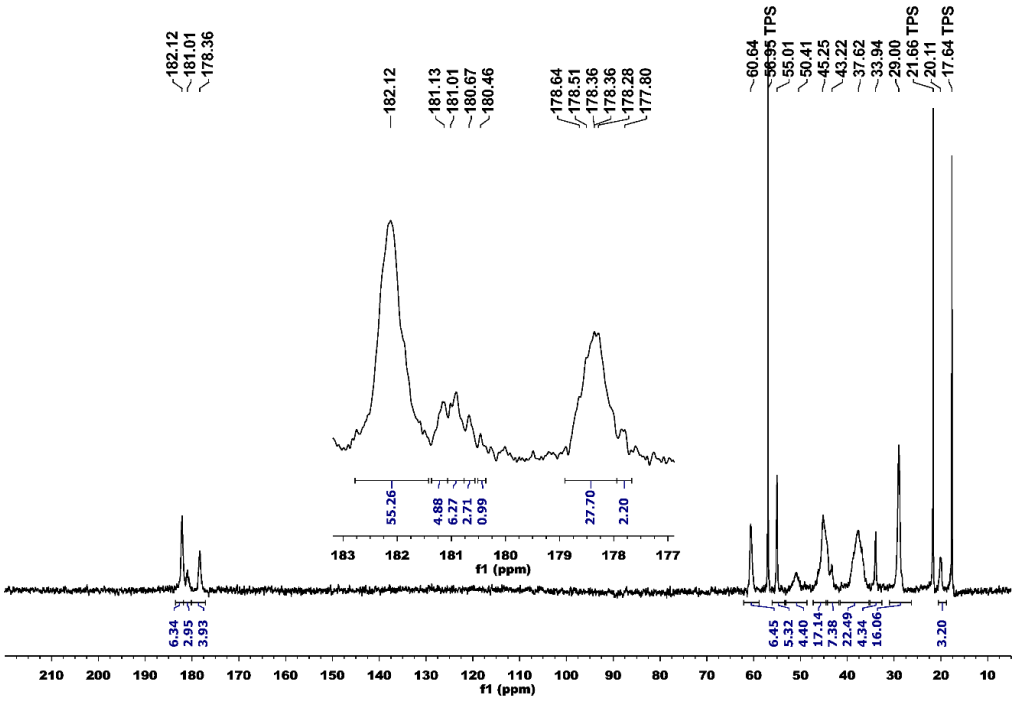
Fonte: próprio autor

Figura 29: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS-NVP 7 LM



Fonte: próprio autor

Figura 30: Espectro de RMN de carbono-13 da amostra PAM-AMPS-NVP 30 HM



Fonte: próprio autor

A partir da análise dos espectros de RMN de carbono-13 verificou-se que as dez amostras poliméricas comerciais apresentaram deslocamentos químicos característicos: i) da poliacrilamida não hidrolisada (PAM), ii) da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA), iii) do copolímero de acrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (PAM-AMPS) ou iv) do terpolímero de poliacrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio e N-vinilpirrolidona (PAM-AMPS-NVP) (HALVERSON; LANCASTER; O'CONNOR, 1985; TRUONG et al., 1986; RYLES; NEFF, 1988; PARKER; LEZZI, 1993; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; AL-MUNTASHERI, 2008; KOOHI et al., 2010).

A Tabela 21 apresenta o assinalamento dos deslocamentos químicos dos carbonos atribuídos às amostras poliméricas comerciais à base de poliacrilamida.

Tabela 21: Assinalamento do deslocamento químico (ppm) dos carbonos das amostras poliméricas

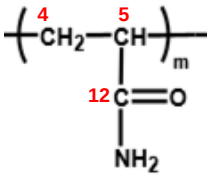
Deslocamento químico (ppm)	**Assinalamento do carbono das amostras**	**Denominação do carbono**
186 a 185	Carbono da carbonila (C=O) do grupamento carboxilato (COO^-)	C_{13}
183 a 179	Carbono da carbonila (C=O) do grupamento amida ($CONH_2$)	C_{12}
181 a 180,5	Carbono da carbonila (C=O) do anel da NVP	C_{11}
178,6 a 178,2	Carbono da carbonila (C=O) do grupamento AMPS-Na	C_{10}
60,7 a 59	Carbono metilênico (CH_2) do grupamento AMPS-Na	C_9
55,5 a 53	Carbono ligado ao grupamento CH_2-SO_3-Na^+ do AMPS-Na	C_8
51 a 50	Carbono metilênico (CH_2) do anel da NVP localizado o mais distante da carbonila (C=O)	C_7
48 a 46	Carbono metílico (CH) ligado ao grupo carboxilato (COO^-)	C_6
45 a 41	Carbono metílico (CH) ligado aos grupamentos amida ($CONH_2$), AMPS-Na ou NVP	C_5
39 a 34	Carbono metilênico (CH_2) da cadeia principal ligado aos grupamentos amida ($CONH_2$), carboxilato (COO^-), AMPS-Na ou NVP	C_4
34 a 33	Carbono metilênico (CH_2) do anel da NVP localizado próximo da carbonila (C=O)	C_3
30 a 27	Carbono metínico (CH_3) do grupamento AMPS-Na	C_2
20 a 19	Carbono metilênico (CH_2) do anel da NVP	C_1

Fonte: próprio autor

As amostras poliméricas comerciais PAM 0 LM e PAM 0 HM apresentaram deslocamentos químicos típicos de uma poliacrilamida não hidrolisada, Figura 31. Tais resultados estão de acordo com os espectros de RMN de carbono-13 de amostras de PAM avaliadas por Halverson e colaboradores (1985).

A ausência de um pico relativo ao deslocamento químico do carbono da carbonila do grupamento carboxilato (entre 186 ppm e 185 ppm) indica que estas amostras apresentam baixo grau de hidrólise (inferior a 0,1 % em mol).

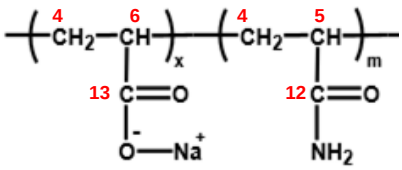
Figura 31: Assinalamento dos carbonos da poliacrilamida não hidrolisada (PAM)



Fonte: próprio autor

As amostras poliméricas comerciais PHPA 5 LM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM apresentaram deslocamentos químicos típicos de uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada, Figura 32. Tais resultados estão de acordo com os espectros de RMN de carbono-13 de amostras de PHPA avaliadas por Taylor e Nasr-El-Din (1994).

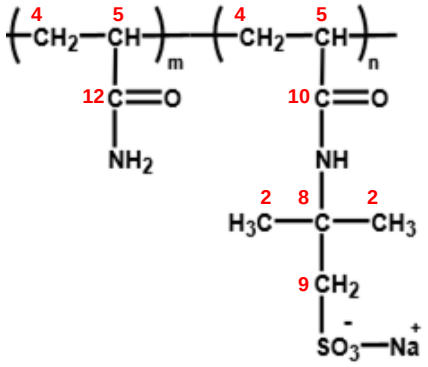
Figura 32: Assinalamento dos carbonos da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA)



Fonte: próprio autor

A amostra PAM-AMPS 30 HM apresentou deslocamentos químicos típicos de um copolimero de poliacrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (PARKER; LEZZI, 1993; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2008), Figura 33. Tais resultados estão de acordo com os espectros de RMN de carbono-13 de copolímeros PAM-AMPS avaliados por Parker e Lezzi (1993), Al-Muntasheri (2008), Koohi e colaboradores (2010) e Jamshidi e Rabiee (2014).

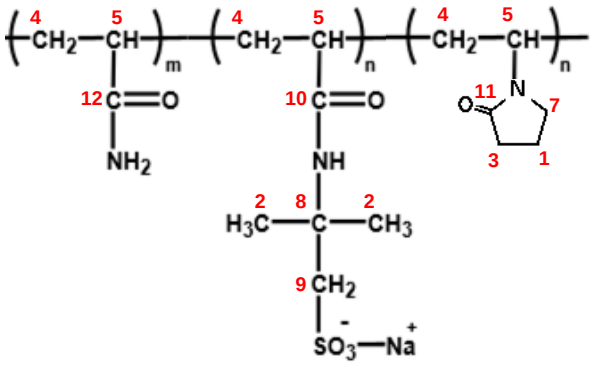
Figura 33: Assinalamento dos carbonos do copolímero de acrilamida e 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (PAM-AMPS)



Fonte: próprio autor

As amostras PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM apresentaram deslocamentos químicos típicos de um terpolímero de poliacrilamida, 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio e N-vinil-2-pirrolidona, Figura 34. Tais resultados estão de acordo com os espectros de RMN de carbono-13 de terpolímeros PAM-AMPS-NVP avaliados por Parker e Lezzi (1993) e Al-Muntasheri (2008).

Figura 34: Assinalamento dos carbonos dos terpolímeros de acrilamida, 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio e N-vinil-2-pirrolidona (PAM-AMPS-NVP)



Fonte: próprio autor

De acordo com Truong e colaboradores (1986), Taylor e Nasr-El-Din (1994) e Levitt (2009), além elucidar os grupamentos químicos presentes em uma dada amostra, os espectros de RMN de carbono-13 também fornecem informações precisas a respeito do grau de hidrólise e do teor de comonômeros incorporados à

cadeia polimérica de amostras de copolímeros à base de poliacrilamida. Para tanto, integrou-se as áreas sob os picos dos carbonos carbonílicos das amostras.

Os teores molares de acrilato (grau de hidrólise), 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (AMPS) e N-vinil-2-pirrolidona (NVP) nas amostras poliméricas comerciais foram determinado por meio da Equação 18, da Equação 19 e da Equação 20, respectivamente (MAURER; HARVEY; KLEMANN, 1988; ELKARSANI, 2013).

$$Grau\ de\ hidrólise = \frac{A_{COO^-}}{A_{COO^-} + A_{CONH_2} + A_{AMPS} + A_{NVP}} \times 100 \qquad \text{Equação 18}$$

$$\%AMPS = \frac{A_{AMPS}}{A_{COO^-} + A_{CONH_2} + A_{AMPS} + A_{NVP}} \times 100 \qquad \text{Equação 19}$$

$$\%NVP = \frac{A_{NVP}}{A_{COO^-} + A_{CONH_2} + A_{AMPS} + A_{NVP}} \times 100 \qquad \text{Equação 20}$$

Em que:

A_{COO^-} é a área sob o deslocamento químico correspondente ao carbono da carbonila do grupamento carboxilato (–COO^-), encontrado entre 186 ppm e 181 ppm no espectro de RMN de carbono-13 (ZURIMENDI; GUERRERO; LEON, 1984; AL-MUNTASHERI, 2008);

A_{CONH_2} é a área sob o deslocamento químico correspondente ao carbono da carbonila do grupamento amida (–$CONH_2$), encontrado entre 183 ppm e 179 ppm no espectro de RMN de carbono-13 (INOUE; FUKUTOMI; CHÛJÔ, 1983; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; AL-MUNTASHERI, 2008);

A_{AMPS} é a área sob o deslocamento químico correspondente ao carbono da carbonila do grupamento 2-acrilamido-metilpropanosulfonato de sódio (AMPS), encontrado entre 179 ppm e 175,5 ppm no espectro de RMN de carbono-13 (RYLES; NEFF, 1988; PARKER; LEZZI, 1993; AL-MUNTASHERI, 2008; LEVITT, 2009);

A_{NVP} é a área sob o deslocamento químico correspondente ao carbono da carbonila do grupamento N-vinil-2-pirrolidona (NVP), encontrado entre 181 ppm e 177 ppm no espectro de RMN de carbono-13 (JIN et al., 2013; LAI et al., 2013).

A Tabela 22 apresenta o grau de hidrólise, o teor de AMPS e o teor de NVP determinados para as amostras poliméricas em estudo.

Tabela 22: Grau de hidrólise, teor molar de AMPS e teor molar de NVP das amostras poliméricas

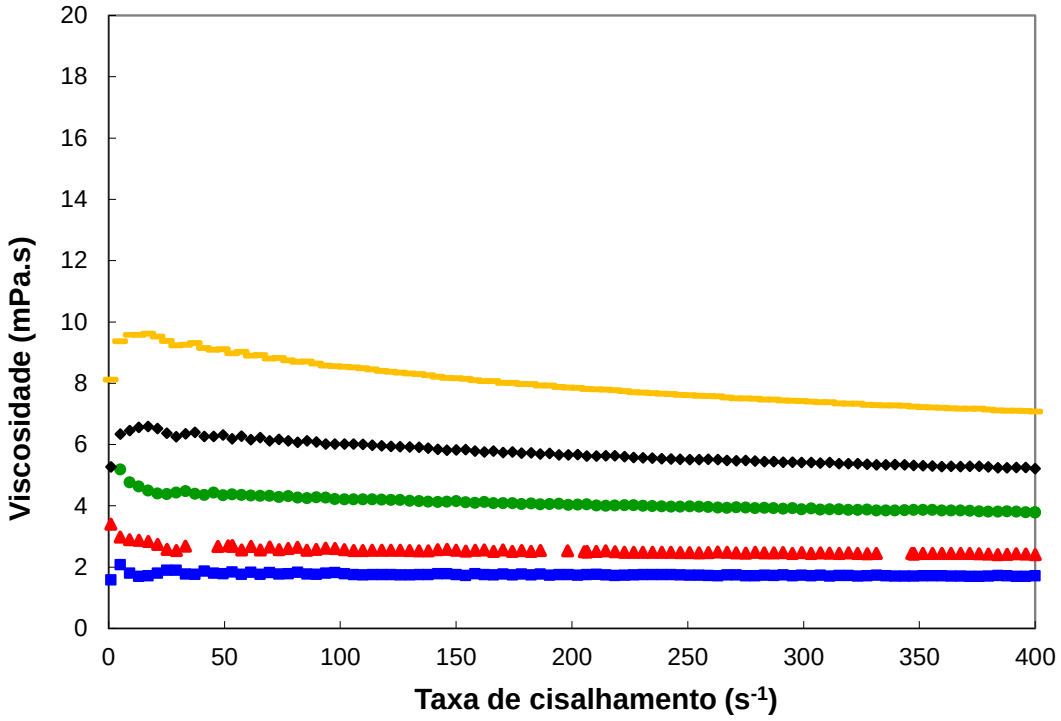
Amostras	Grau de hidrólise (%)	Teor molar de AMPS (%)	Teor molar de NVP (%)
PAM 0 LM	0	0	0
PAM 0 HM	0	0	0
PHPA 5 LM	5	0	0
PHPA 5 HM	5	0	0
PHPA 10 LM	11	0	0
PHPA 30 HM	27	0	0
PAM-AMPS 30 HM	0	26	0
PAM-AMPS-NVP 1 LM	0	1	17
PAM-AMPS-NVP 7 LM	0	7	15
PAM-AMPS-NVP 30 HM	0	30	22

Fonte: próprio autor

6.1.3 Reologia

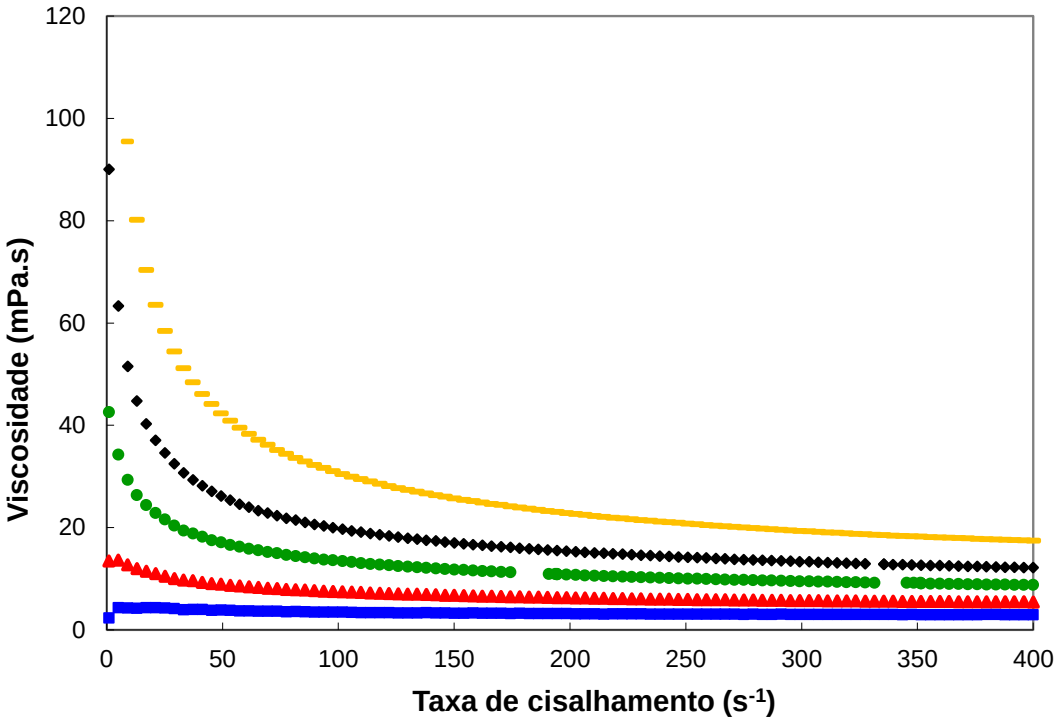
A Figura 35 a Figura 44 apresentam as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as soluções poliméricas preparadas em solução salina 1 M de NaCl, a 25 °C.

Figura 35: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM 0 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



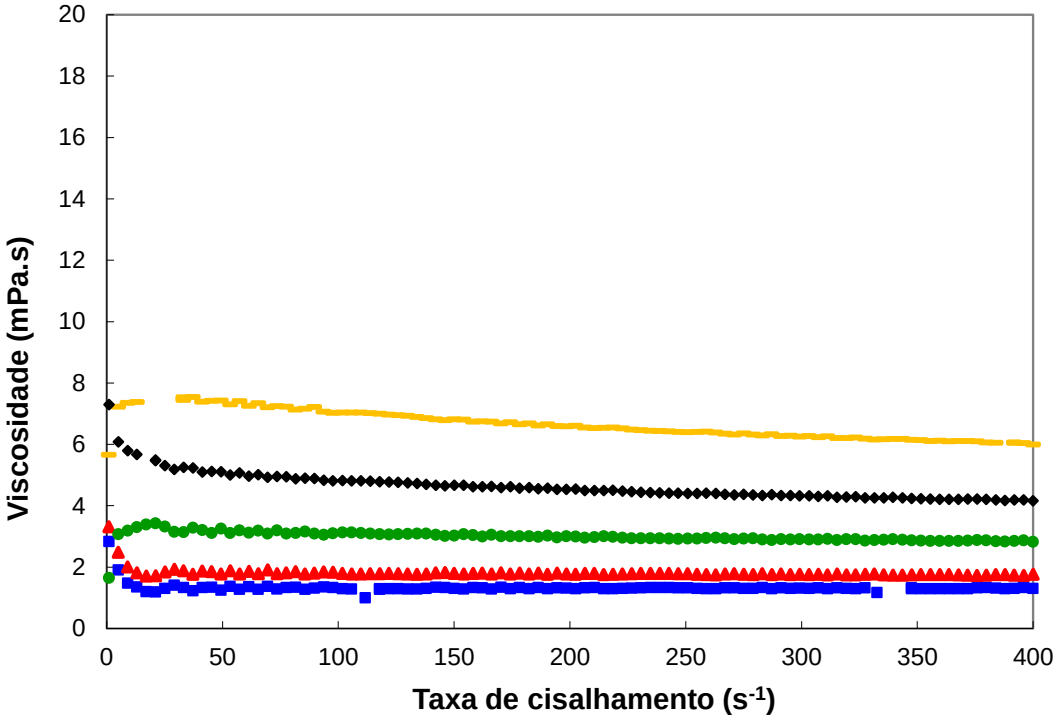
Fonte: próprio autor

Figura 36: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM 0 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



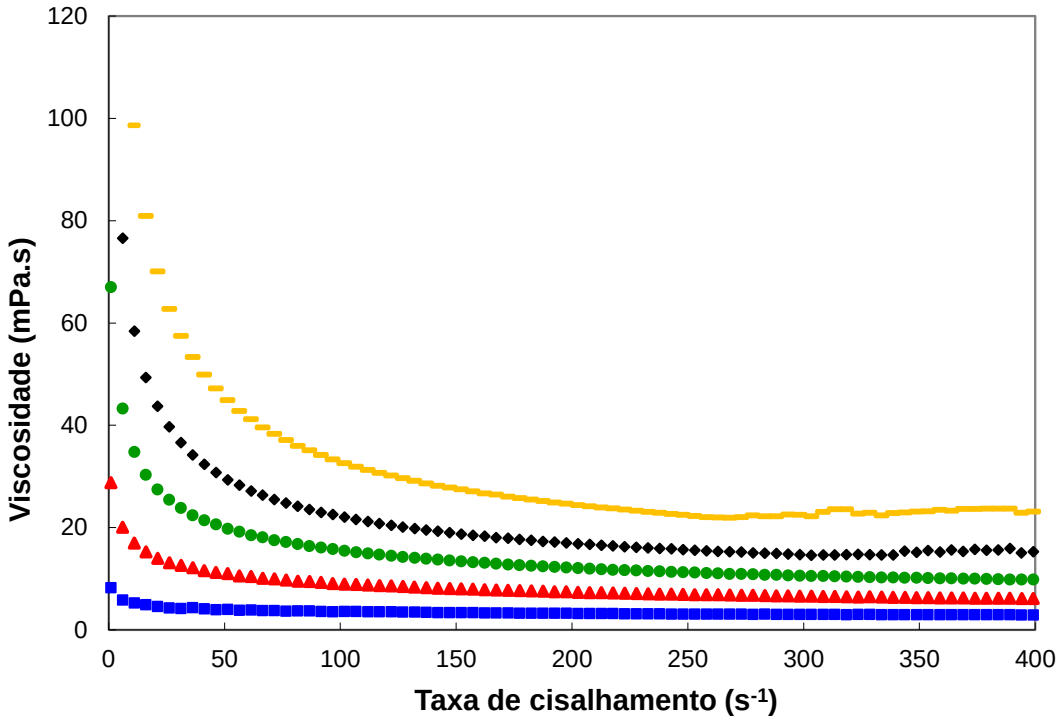
Fonte: próprio autor

Figura 37: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 5 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



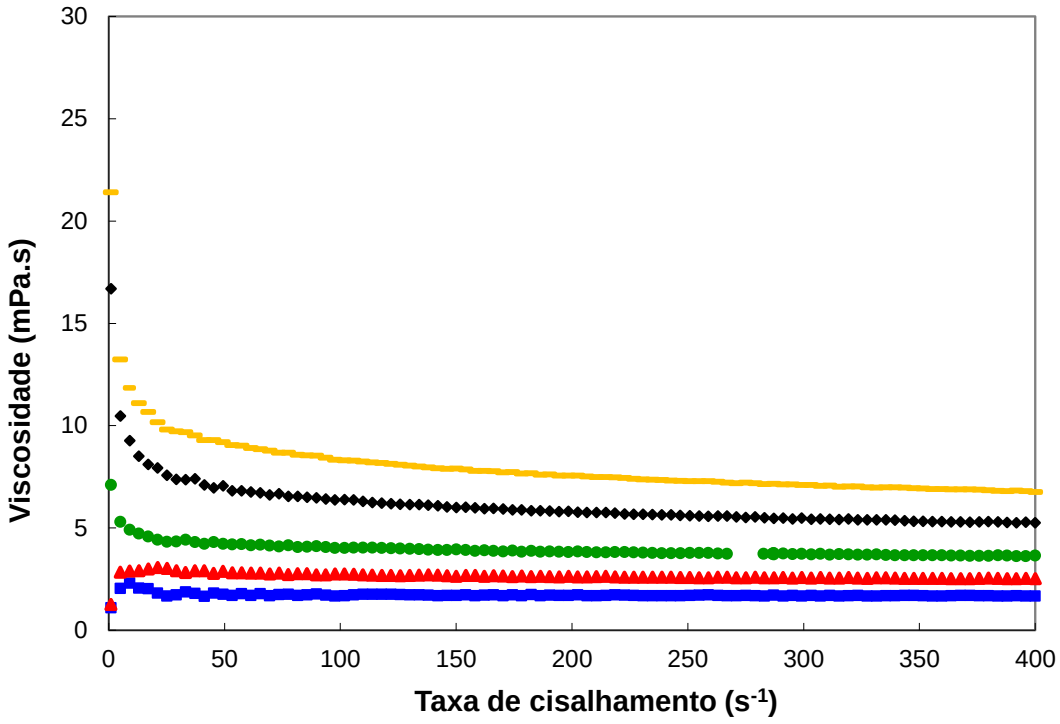
Fonte: próprio autor

Figura 38: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 5 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



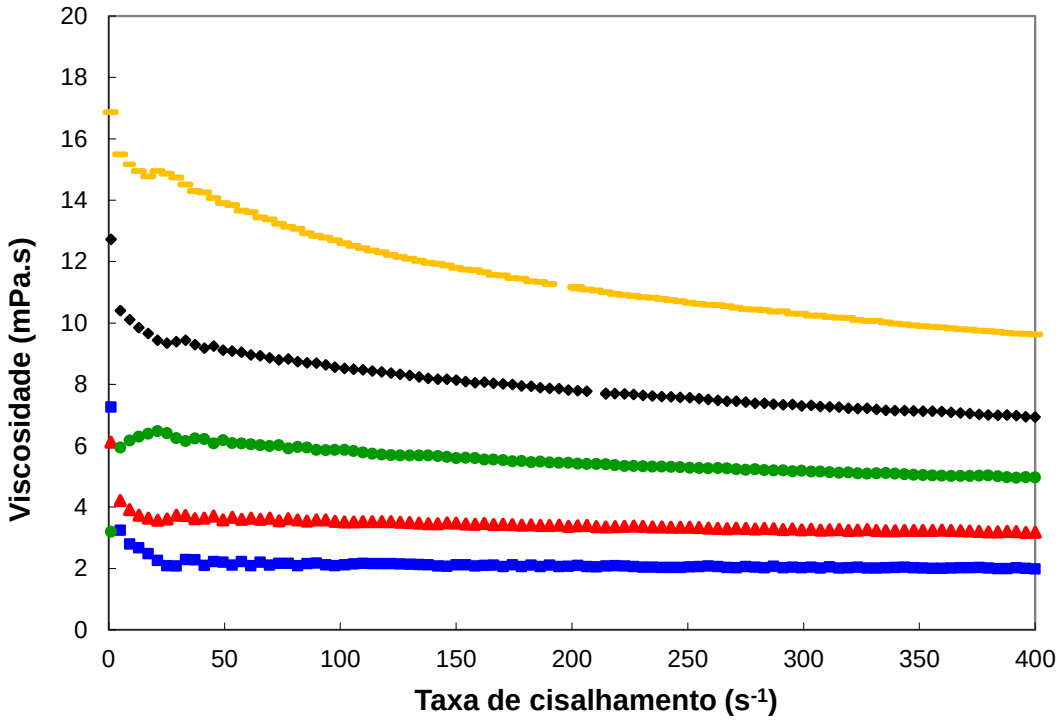
Fonte: próprio autor

Figura 39: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 10 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



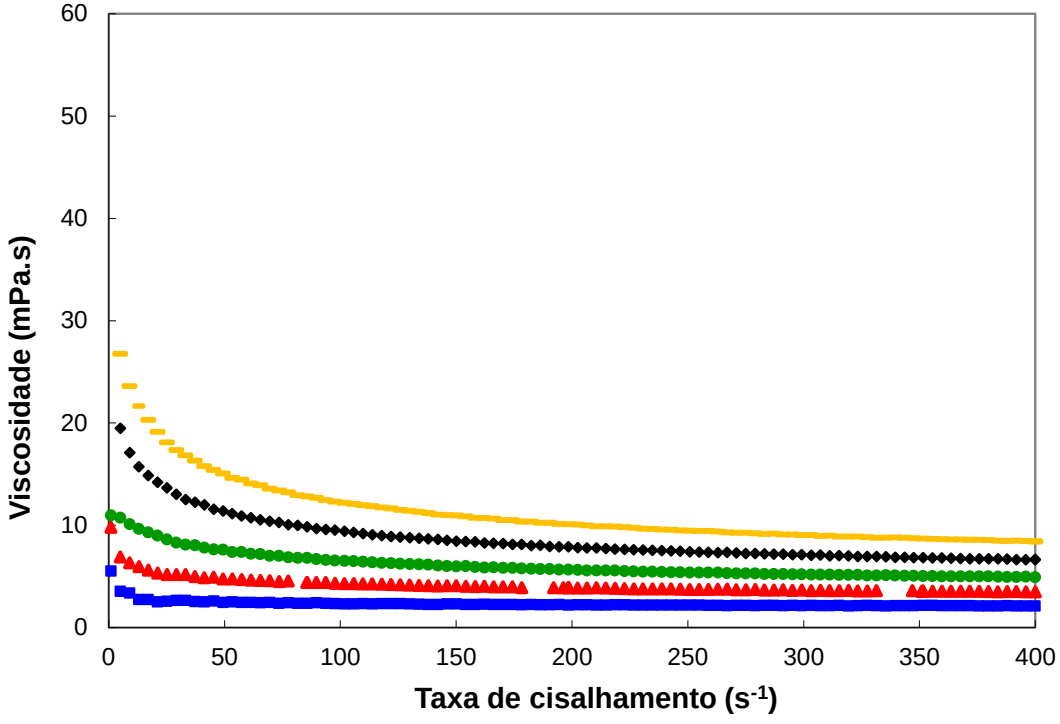
Fonte: próprio autor

Figura 40: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PHPA 30 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



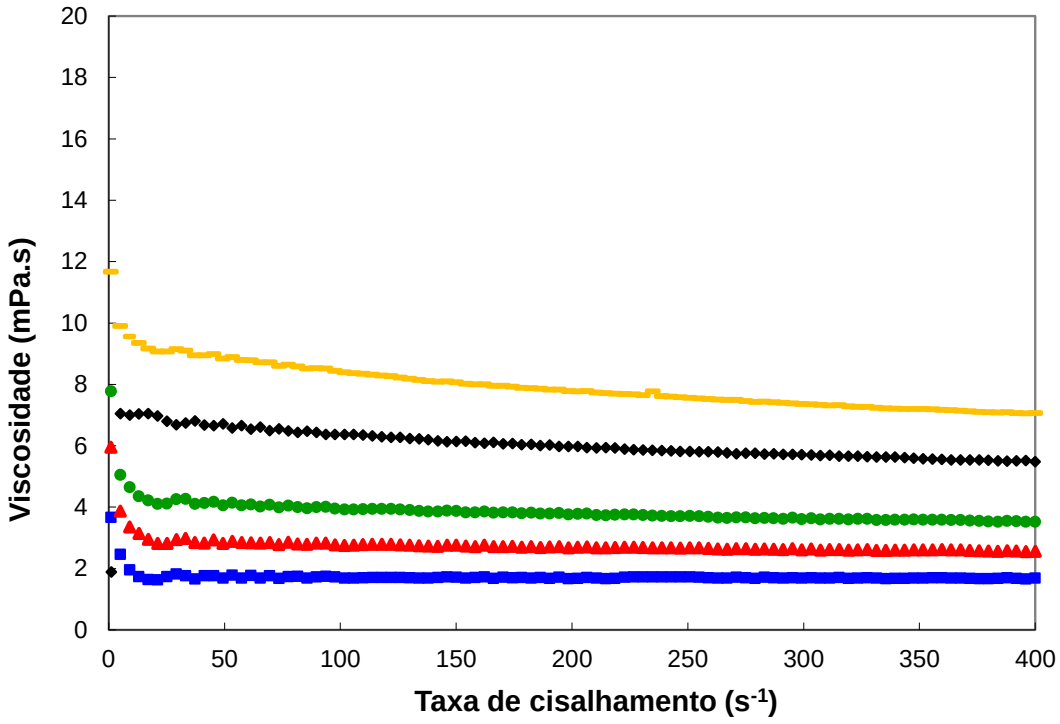
Fonte: próprio autor

Figura 41: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS 30 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,05, ▲ 0,1, ● 0,15 e ◆ 0,2 e ▬ 0,25



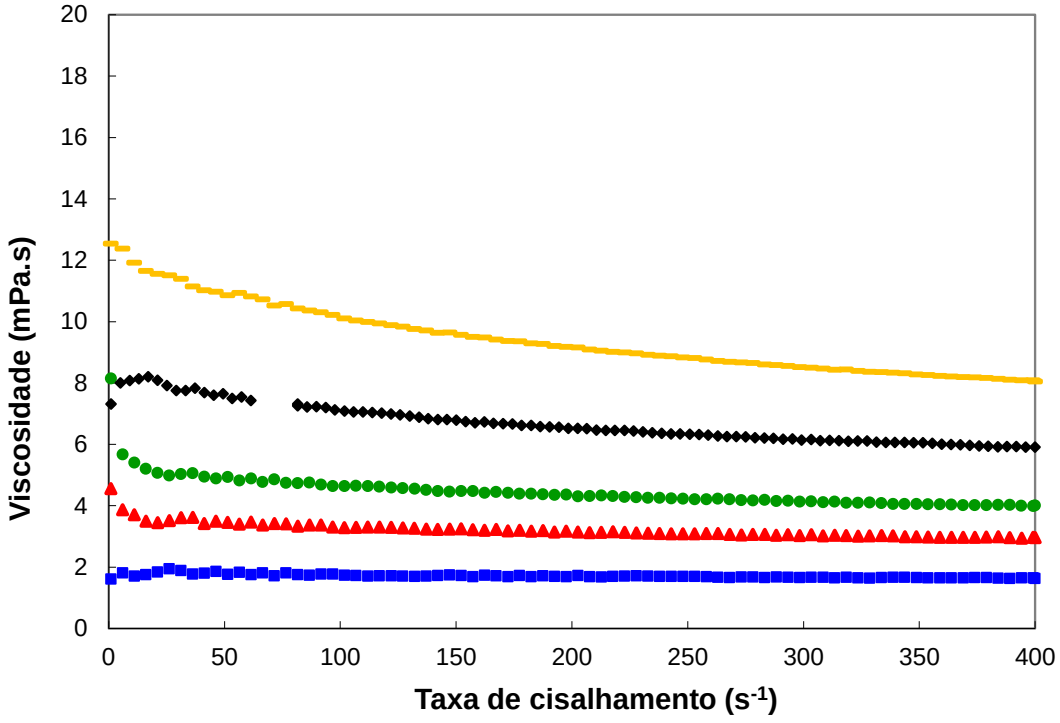
Fonte: próprio autor

Figura 42: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS-NVP 1 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



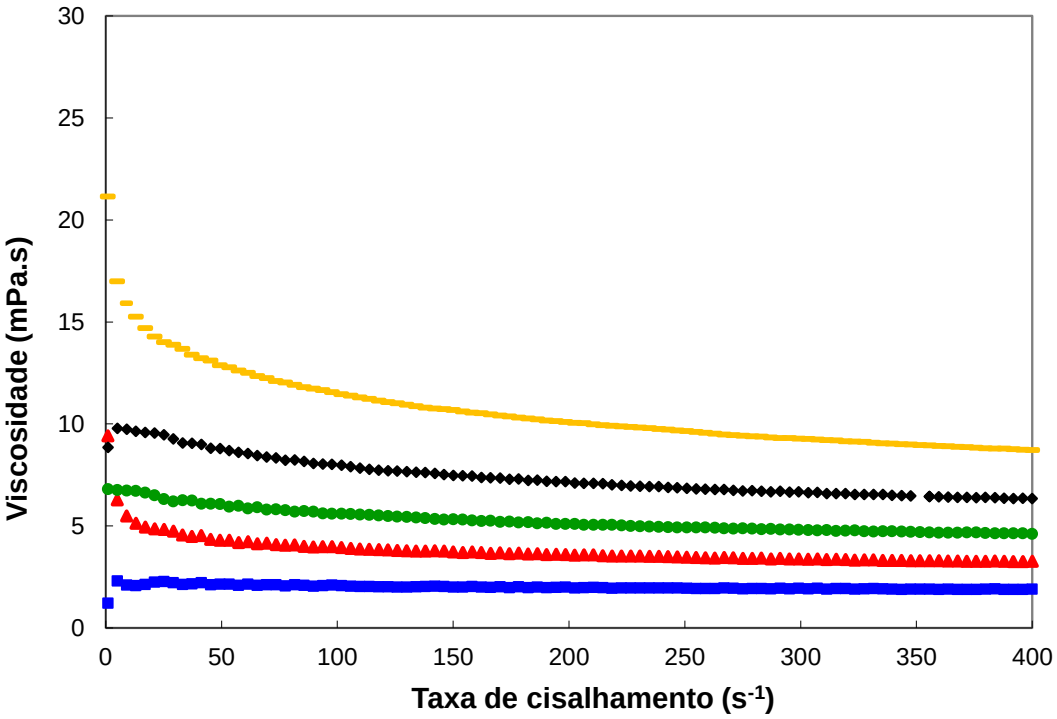
Fonte: próprio autor

Figura 43: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS-NVP 7 LM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



Fonte: próprio autor

Figura 44: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções de PAM-AMPS-NVP 30 HM em NaCl em diferentes concentrações (g/L): ■ 0,1, ▲ 0,2, ● 0,3, ◆ 0,4 e ▬ 0,5



Fonte: próprio autor

A partir dos resultados experimentais verficou-se que todas as amostras poliméricas apresentaram comportamento newtoniano entre 300 s^{-1} e 400 s^{-1}.

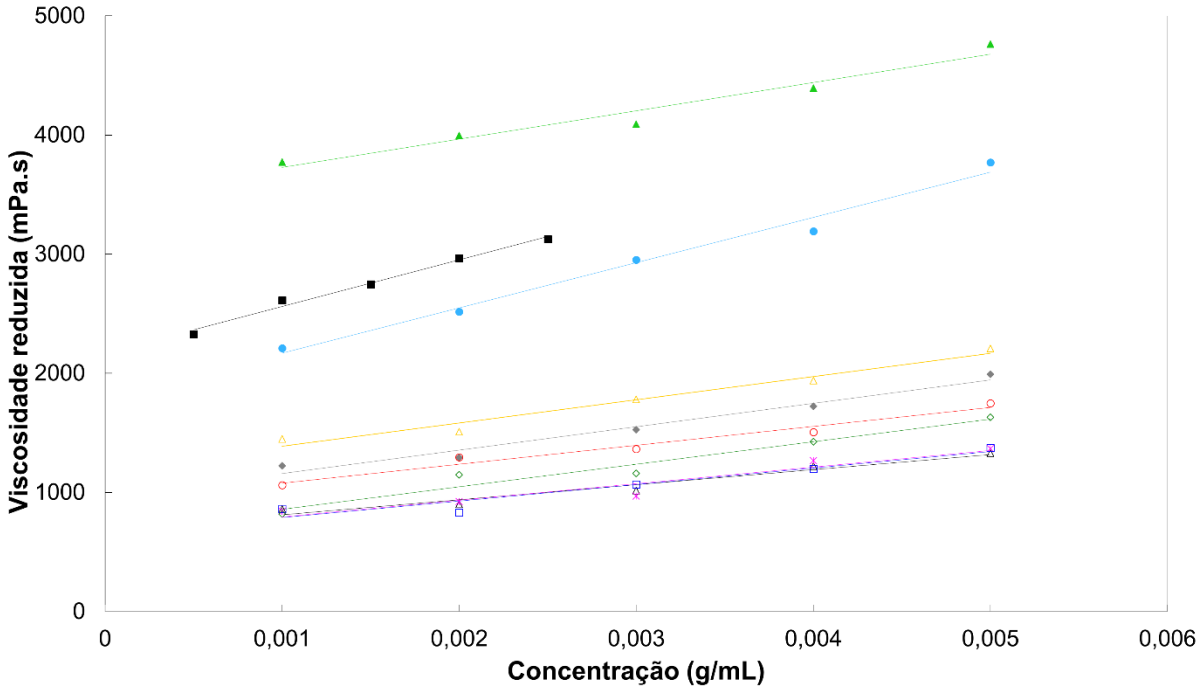
Desta forma, selecionou-se a taxa de cisalhamento de 350 s^{-1}, por estar na região de comportamento newtoniano, para a obtenção dos valores de viscosidade absoluta do solvente (η_s) e das soluções poliméricas (η) para as dez amostras poliméricas analisadas.

A viscosidade relativa (η_r), a viscosidade específica (η_{sp}) e a viscosidade reduzida (η_{red}) das soluções poliméricas diluídas foram determinadas por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

A Figura 45 apresenta as curvas de viscosidade reduzida (η_r) em função da concentração (c) para as dez amostras à base de poliacrilamida.

Para cada amostra polimérica, a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi determinada ajustando-se uma equação de reta aos dados experimentais de viscosidade reduzida (η_{red}) em função da concentração (c). Os coeficientes angulares (a) e lineares (b) das equações de reta ajustadas foram determinados por regressão linear simples.

Figura 45: Curvas de viscosidade reduzida em função da concentração para soluções poliméricas diluídas à base de poliacrilamida preparadas em solução salina de NaCl 1,0 M, a 25 °C: ▲ PHPA 5 HM, ■ PAM-AMPS 30 HM, ● PAM 0 HM, △ PHPA 5 LM, ◆ PHPA 30 HM, ○ PAM-AMPS-NVP 30 HM, ◇ PAM-AMPS-NVP 7 LM, ✳ PAM-AMPS-NVP 1 LM, □ PAM 0 LM e △ PHPA 10 LM



Fonte: próprio autor

A Tabela 23 apresenta as equações lineares ajustadas aos dados experimentais, bem como o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste obtido para as dez amostras poliméricas.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) de todas as equações de regressão ajustadas aos dados experimentais foi superior a 0,9, indicando que o modelo linear mostrou-se adequado para descrever a variação da viscosidade reduzida em função da concentração. Os coeficientes lineares das equações de reta ajustadas correspondem numericamente às viscosidades intrínsecas das amostras.

Tabela 23: Equação lineares ajustadas aos dados experimentais e coeficiente de determinação (R^2) das amostras comerciais à base de poliacrilamida

Amostra	Equação linear ($\eta_{red} = a.c + b$)	R^2
PAM 0 LM	y = 138.722,70.x+ 651,10	0,9261
PAM 0 HM	y = 379.323,10.x + 1.791,10	0,9842
PHPA 5 LM	y = 194.968,45.x + 1.193,25	0,9694
PHPA 5 HM	y = 237.893,010.x + 3.489,72	0,9579
PHPA 10 LM	y = 126.241,70.x + 687,15	0,9562
PHPA 30 HM	y = 196.707,20.x + 962,11	0,9710
PAM-AMPS 30 HM	y = 390.326,00.x + 2.172,25	0,9880
PAM-AMPS-NVP 1 LM	y = 139.121,30.x + 657,06	0,9228
PAM-AMPS-NVP 7 LM	y = 189.556,50.x + 668,67	0,9533
PAM-AMPS-NVP 30 LM	y = 158.815,50.x + 920,01	0,9681

Fonte: próprio autor

A Tabela 24 apresenta a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e a massa molar viscosimétrica média ($\overline{M_v}$) das dez amostras comerciais à base de poliacrilamida, calculadas a partir da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 5).

Tabela 24: Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média das amostras poliméricas

Amostra	Viscosidade intrínseca [η], mL/g	Massa molar viscosimétrica média ($\overline{M_v}$), kg/kmol
PAM 0 LM	651,10	2×10^6
PAM 0 HM	1.791,10	8×10^6
PHPA 5 LM	1.193,25	2×10^6
PHPA 5 HM	3.489,72	8×10^6
PHPA 10 LM	687,15	2×10^6
PHPA 30 HM	962,11	8×10^6
PAM-AMPS 30 HM	2.172,25	10×10^6
PAM-AMPS-NVP 1 LM	657,06	2×10^6
PAM-AMPS-NVP 7 LM	668,67	2×10^6
PAM-AMPS-NVP 30 HM	920,01	3×10^6

Fonte: próprio autor

Os coeficientes empíricos *k* e *a* da equação de Mark-Houwink-Sakurada obtidos na literatura para amostras à base de poliacrilamida preparadas em solução salina de NaCl, a 25 °C, são:

- Para as amostras de poliacrilamida não hidrolisada (PAM) e de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) com diferentes frações molares de acrilato de sódio – ou seja, graus de hidrólise (*gh*) – as constantes *k* (em mL/g) e *a* foram determinadas por meio de equações polinomiais ajustadas aos dados publicados por McCarthy e colaboradores (1987), Equação 21 e

Equação 22, respectivamente. O grau de hidrólise das amostras de PHPA utilizado para estimativa dos valores de *k* e *a* foi o determinado via RMN de carbono-13 (Tabela 22).

$$k = 3{,}23.10^{-10}.gh^4 - 5{,}34.10^{-8}.gh^3 + 2{,}64.10^{-6}.gh^2 - 3{,}67.10^{-5}.gh + 1{,}84.10^{-4} \quad \text{Equação 21}$$

$$a = -3{,}49.10^{-7}.gh^4 + 5{,}60.10^{-5}.gh^3 - 2{,}64.10^{-3}.gh^2 + 3{,}52.10^{-2}.gh + 7{,}20.10^{-1} \quad \text{Equação 22}$$

- Para amostras de copolímero de acrilamida, AMPS e/ou NVP (PAM-AMPS e PAM-AMPS-NVP) as constantes *k* e *a* não estão disponíveis na literatura consultada. Desta forma, utilizou-se os mesmos valores de *k* e *a* determinados para a poliacrilamida não hidrolisada: k = 18,4 x 10^3 mL/g e a=0,72.

6.1.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A Tabela 25 apresenta a massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) e a dispersividade (D=$\overline{M_w}$ / $\overline{M_n}$) das amostras poliméricas comerciais.

Tabela 25: Massa molar ponderal média e dispersividade das amostras poliméricas comerciais

Amostras	Massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$), kg/kmol	Dispersividade (D)
PAM 0 LM	1,40 x 10^6	1,42
PAM 0 HM	3,03 x 10^6	1,11
PHPA 5 LM	1,47 x 10^6	1,14
PHPA 5 HM	3,00 x 10^6	1,27
PHPA 10 LM	1,33 x 10^6	1,55
PHPA 30 HM	4,50 x 10^6	1,05
PAM-AMPS 30 HM	4,55 x 10^6	1,01
PAM-AMPS-NVP 1 LM	1,70 x 10^6	1,23
PAM-AMPS-NVP 7 LM	1,82 x 10^6	1,10
PAM-AMPS-NVP 30 HM	2,14 x 10^6	1,02

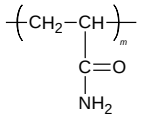
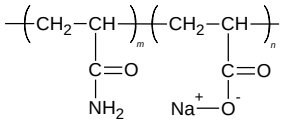
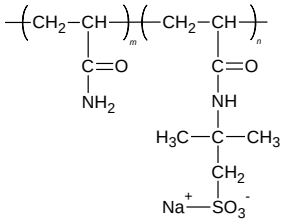
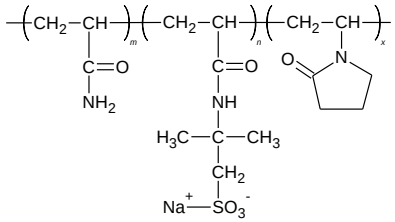
Fonte: próprio autor

6.1.5 Características das Amostras Poliméricas Comerciais

Com base na análise dos espectros de FTIR e RMN e nos resultados dos ensaios reológicos e de GPC foi possível determinar a composição química e a massa molar das dez amostras poliméricas utilizadas no estudo.

As amostras poliméricas foram agrupadas em quatro categorias, Tabela 26, de acordo com a composição química.

Tabela 26: Composição química e massa molar das amostras poliméricas comerciais

Categoria	Fórmula estrutural	Amostra	Grau de hidrólise (%)	Teor molar de AMPS (%)	Teor molar de NVP (%)	Massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$), kg/kmol
Poliacrilamida não hidrolisada (PAM)		PAM 0 LM	0	0	0	1,40 x 10^6
		PAM 0 HM	0	0	0	3,03 x 10^6
Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA)		PHPA 5 LM	5	0	0	1,47 x 10^6
		PHPA 5 HM	5	0	0	3,00 x 10^6
		PHPA 10 LM	11	0	0	1,33 x 10^6
		PHPA 30 HM	27	0	0	4,50 x 10^6
Copoli(acrilamida-co-ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico) (PAM-AMPS)		PAM-AMPS 30 HM	0	26	0	4,55 x 10^6
Copoli(acrilamida –co-ácido 2-acrilamido-metilpropano sulfônico-co-N-vinil-2-pirrolidona) (PAM-AMPS-NVP)		PAM-AMPS-NVP 1 LM	0	1	17	1,70 x 10^6
		PAM-AMPS-NVP 7 LM	0	7	15	1,82 x 10^6
		PAM-AMPS-NVP 30 HM	0	30	22	2,14 x 10^6

Fonte: próprio autor

Conforme apresentado na Tabela 27, as amostras poliméricas foram agrupadas em duas categorias de acordo com a massa molar.

Tabela 27: Classificação das massas molares das amostras poliméricas comerciais

Categorias	$\overline{M_v}$ e $\overline{M_w}$, kg/kmol
Baixa massa molar (LM)	≤ 2 x 10^6
Alta massa molar (HM)	> 2 x 10^6

Fonte: próprio autor

6.2 CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DA ARGILA PARA PREPARO DOS HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS

6.2.1 Composição Química e Mineralógica das Argilas

A composição química e mineralógica, bem como o espaçamento basal das amostras de argila foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) e difração de raios X (DRX).

6.2.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A Tabela 28 apresenta o percentual inorgânico de cada um dos constituintes das argilas avaliadas.

Pela análise da composição química verificou-se que as quatro amostras de argila bentoníticas são ricas em óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3). Estes óxidos encontram-se presentes nas camadas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais e como minerais acessórios na forma de sílica livre e alumina. Para todas as amostras, a relação percentual entre os óxidos de sílicio e alumínio foi em torno de 2:1, característica de argilominerais do grupo das esmectitas.

Além disto, a argila natural bege e a argila natural verde apresentaram teores elevados de óxido de ferro (Fe_2O_3). A presença de Fe_2O_3 na composição das argilas está associada às substituições isomórficas da camada octaédrica das bentonitas, aos minerais acessórios presentes, bem como aos cátions trocáveis dos espaçamentos interlamelares dos argilominerais esmectíticos (DE ALMEIDA NETO, 2010).

Em contrapartida, as amostras de bentonita sódica comercial e bentonita organicamente modificada comercial, ambas com coloração branca, apresentaram baixos teores de Fe_2O_3. As composições químicas e mineralógicas encontradas para

estas argilas comerciais estão de acordo com resultados publicados na literatura (LEE; KOBAYASHI, 2010; FERREIRA et al., 2013).

Tabela 28: Composição inorgânica percentual das argilas

Óxidos	**Bentonita natural verde (%)**	**Bentonita natural bege (%)**	**Bentonita sódica comercial (%)**	**Bentonita organicamente modificada comercial (%)**
SiO_2	39,93	61,12	69,14	71,72
Al_2O_3	17,48	24,24	23,42	25,49
Fe_2O_3	25,70	7,01	2,30	1,27
K_2O	5,79	0,45	0,03	0,00
CaO	4,99	1,83	0,4	0,33
Na_2O	0,00	0,00	2,33	0,36
TiO_2	2,13	1,01	0,10	0,43
SO_3	2,11	1,52	0,04	0,28
MgO	0,99	2,67	2,09	0,00
MnO	0,46	0,04	0,08	0,07
Rb_2O	0,09	0,00	0,00	0,00
SrO	0,06	0,01	0,00	0,00
V_2O_5	0,09	0,04	0,00	0,00
ZnO	0,06	0,01	0,04	0,03
Cr_2O_3	0,05	0,03	0,00	0,00
ZrO_2	0,04	0,01	0,00	0,00
Y_2O3	0,02	0,02	0,00	0,00
Ga_2O_3	0,00	0,00	0,03	0,02

Fonte: próprio autor

A bentonita natural bege, com coloração avermelhada, apresentou teores de Fe_2O_3 próximos aos encontrados por Neto (2010) para argilas bentoníticas brasileiras nordestinas da região de Boa Vista (~ 8 %). A bentonita natural verde, com coloração esverdeada, apresentou teor de Fe_2O_3 três vezes maior do que a média encontrada em amostras comerciais de bentonita brasileiras (em torno de 8,3 %) (SANTOS, 1992).

De acordo com Balduino (2016), os óxidos presentes na argila, em especial o óxido de ferro (Fe_2O_3), determinam a sua coloração, Figura 46. Argilas ricas em Si e Al e com baixos teores de S, Fe, Ti, B, K e Ca apresentam coloração branca. Em contrapartida, quanto maior o teor de óxido de ferro na argila, mais avermelhada a amostra tende a ser. Ademais, quando o Fe_2O_3 encontra-se associado ao Ca, Mg, K, Mn, P, Zn, Cu, Al, Si, Se, Co e/ou Mo, a amostra adquire coloração esverdeada.

Figura 46: Amostras de argila: (a) bentonita sódica comercial, (b) bentonita organicamente modificada comercial, (c) bentonita natural bege e (d) bentonita natural verde

(a) (b) (c) (d)

Fonte: próprio autor

A ausência de óxido de sódio (Na_2O) na composição química das argilas naturais bege e verde associada aos baixos teores de K_2O, CaO e MgO indicam que, provavelmente, os íons trocáveis existentes no espaço interlamelar destas amostras são K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}, ou seja, ambas bentonitas naturais utilizadas neste estudo são policatiônicas.

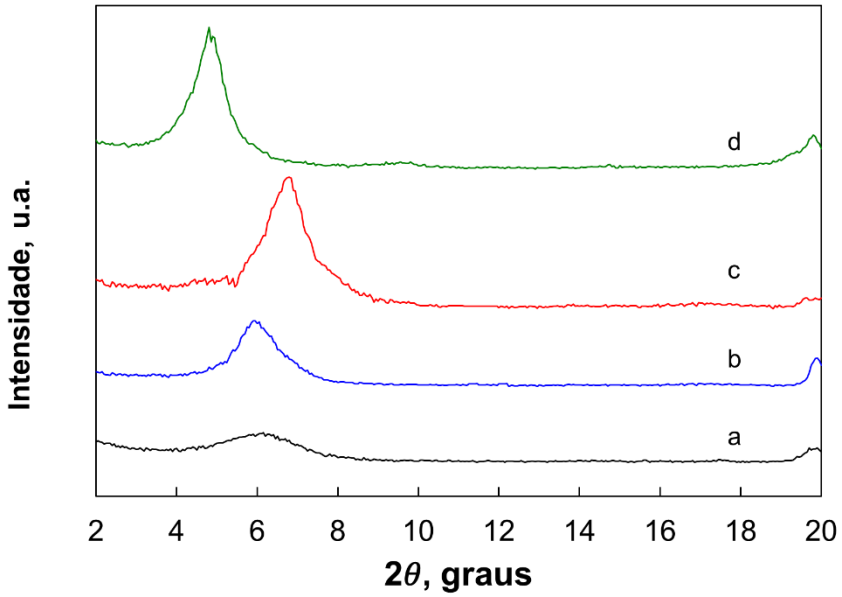
A argila natural verde, por apresentar maiores teores de K_2O e CaO, provavelmente deve possuir uma maior concentração de cátions K^+ e Ca^{2+} no espaço interlamelar. Em contrapartida, a argila natural bege, com maiores teores de MgO e CaO, provavelmente deve possuir uma maior concentração de cátions divalentes Mg^{2+} e Ca^{2+} no espaço interlamelar.

6.2.1.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 47 apresenta os difratogramas de raios X das quatro amostras de argilas obtidos a partir do pó seco.

De acordo com os espectros de difração de raios X, as amostras de bentonita sódica comercial, bentonita natural bege e bentonita natural verde apresentaram um pico em 2θ em torno de 6,0°, característico (plano (001)) do argilomineral montmorilonita (SANTOS et al., 2002; TRAN et al., 2005; LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012). A bentonita organicamente modificada comercial apresentou deslocamento deste pico de difração característico (plano(001)) para valores de 2θ mais baixos do que das amostras de bentonita não modificadas.

Figura 47: Difratogramas de raios X das amostras de argila *in natura*: (a) bentonita natural verde, bentonita natural bege, (c) bentonita sódica comercial e (d) bentonita organicamente modificada comercial



Fonte: próprio autor

Por se tratarem de materiais naturais não purificados, os difratogramas das amostras de bentonita natural verde e bentonita natural bege apresentaram picos com menor definição (bandas mais alargadas) do que as amostras de bentonita sódica comercial e bentonita organicamente modificada comercial. Ademais, a bentonita natural bege, apresentou pico de difração mais estreito e com maior intensidade do que a bentonita natural verde, indicando a maior cristalinidade do argilomineral presente nesta amostra de argila.

A Tabela 29 apresenta a posição do pico de difração característico da montmorilonita (plano (001)), bem como as respectivas distâncias interplanares determinadas para as quatro amostras de argila em estudo.

Tabela 29: Ângulo de difração e distância interplanar basal do plano (001) das amostras de argila

Amostra	**2Θ (graus)**	**Distância interplanar basal (Å)**
Bentonita organicamente modificada comercial	4,80	18,4
Bentonita natural bege	5,90	15,0
Bentonita natural verde	6,15	14,4
Bentontonita sódica comercial	6,80	13,0

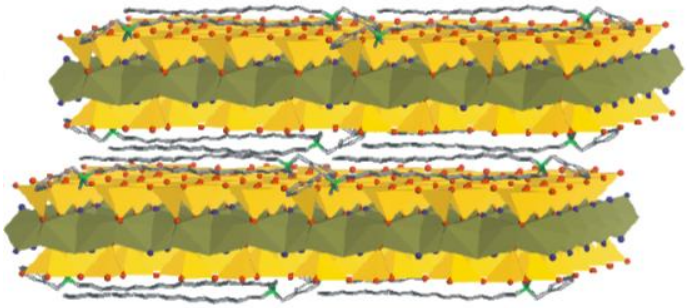
Fonte: próprio autor

Conforme esperado, a bentonita organicamente modificada comercial apresentou um valor de espaçamento basal sensivelmente maior do que as bentonitas não modificadas devido à intercalação de moléculas orgânicas (surfactantes) de sais quaternários de amônio entre as galerias das camadas de argila (KUMAR et al., 2010; LEE; KOBAYASHI, 2010; BERTUOLI et al., 2014).

De acordo com Neto (2015), a partir do espaçamento do plano (d001) de argilas organofílicas modificadas com sais quaternários de amônio com comprimento de cadeia entre 16 e 18 carbonos, é possível conhecer a conformação do intercalante. Argilas com intercalante em conformação monocamada apresentam espaçamento basal em torno de 13,7 Å, enquanto que as bicamadas e pseudo-tricamadas apresentam espaçamentos de 17,7 Å e 21,7 Å, respectivamente. Valores de espaçamento basal superiores a 22,7 Å correspondem às argilas organofílicas com intercalante com conformação parafínica.

Desta forma, a distância interplanar encontrada para a bentonita organicamente modificada comercial indica que o intercalante orgânico utilizado para modificação da amostra apresenta conformação em bicamada entre as lamelas de argila, Figura 48.

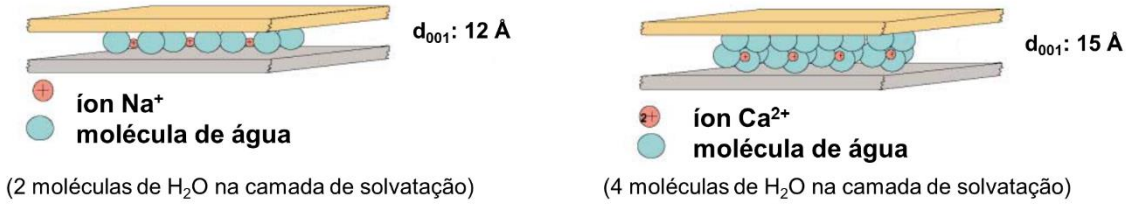
Figura 48: Representação esquemática da argila organicamente modificada com sais quaternários de amônio inseridos entre as lamelas em conformação de bicamada



Fonte: (NETO, 2015)

Segundo Koch (2002) e Amorim e colaboradores (2006) argilas bentoníticas sódicas expostas à umidade atmosférica apresentam espaçamento basal entre os planos (001) em torno de 12 Å devido à adsorção de duas moléculas de água em torno de cada cátion de sódio formando uma camada monomolecular de água. Em contrapartida, argilas bentoníticas cálcicas apresentam espaço interlamelar em torno 15 Å devido à adsorção de quatro moléculas de água em torno de cada cátion de cálcio formando duas camadas de moléculas de água, Figura 49.

Figura 49: Representação esquemática do espaçamento interplanar de amostras secas expostas à umidade atmosférica de: (a) bentonita sódica e (b) bentonita cálcica



Fonte: (KOCH, 2002)

Com isto, a maior distância interplanar determinada para as amostras de bentonita natural bege e bentonita natural verde, quando comparada à da amostra de bentonita sódica comercial (em torno de 13 Å), evidencia a existência de cátions trocáveis com raios iônicos e/ou valência superior(es) a dos íons de sódio (Na^+).

Uma vez que os difratogramas de raios X das bentonitas naturais verde e bege não indicaram a presença de calcita, dolomita e/ou gipsita, a presença de cálcio nestas amostras (evidenciada por EDX, Tabela 28) provavelmente encontra-se na forma de cátions trocáveis (Ca^{2+}).

Desta forma, de acordo com os resultados de espectrometria de fluorescência de raios X e de difração de raios X, provavelmente os íons trocáveis existentes no espaço interlamelar das amostras de bentonita natural utilizadas no estudo são K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}, sendo que a bentonita natural verde possui maior concentração de cátions K^+ e Ca^{2+} e a bentonita natural bege maior concentração de cátions divalentes Mg^{2+} e Ca^{2+}.

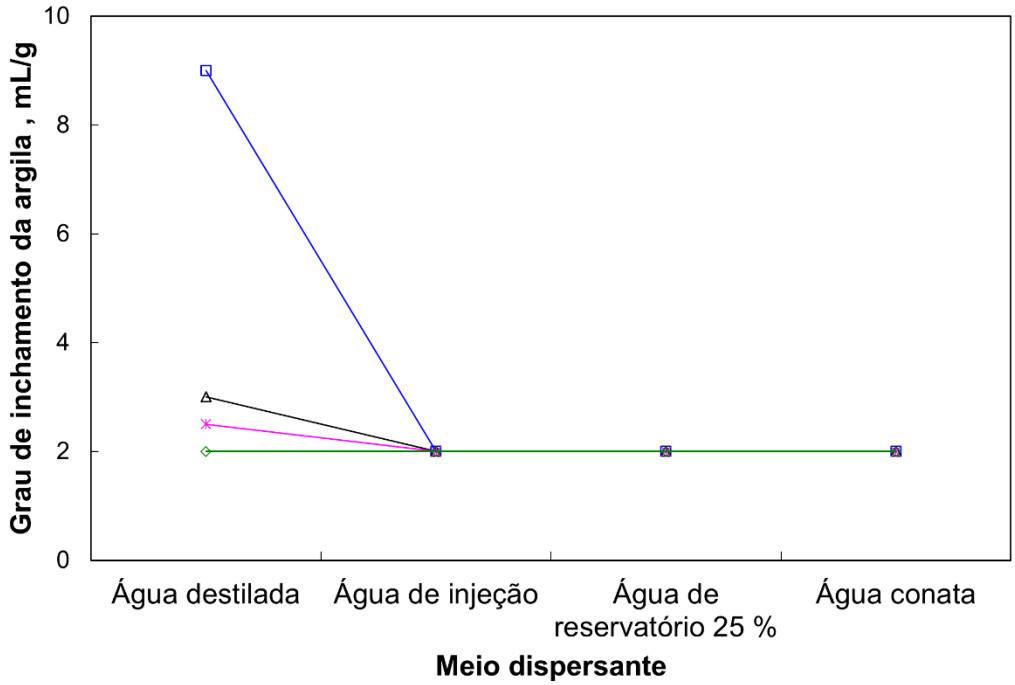
6.2.2 Inchamento e Dispersão das Argilas

O grau de inchamento e de dispersão das amostras de argila foram determinados por meio do teste de inchamento de Foster e medidas de argila dispersa em água (ADA).

6.2.2.1 Inchamento de Foster

A Figura 50 apresenta o grau de inchamento das amostras de argila em diferentes meios dispersantes, a temperatura ambiente (25 °C).

Figura 50: Grau de inchamento das argilas em diferentes meios dispersantes, a 25 °C: bentonita sódica comercial, bentonita natural bege, bentonita natural verde e bentonita organicamente modificada

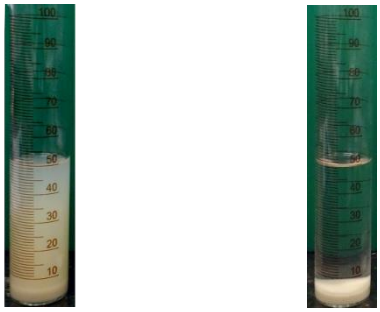


Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados dos ensaios verificou-se que a hidrofilicidade da argila e a salinidade do meio dispersante influenciaram o grau de inchamento (GI) das argilas avaliadas.

A bentonita sódica comercial apresentou grau de inchamento alto (GI 9 mL/g), a bentonita natural bege apresentou grau de inchamento baixo (GI 3 mL/g), Figura 51a, e a bentonita natural verde e a bentonita organicamente modificada comercial não incharam (GI ~2 mL/g) em água destilada. Entretanto, nos meios dispersantes com elevada força iônica tipicamente encontrados durante os tratamentos de conformidade, as quatro amostras de argila não incharam (GI ≤ 2 mL/g), Figura 51b.

Figura 51: Inchamento de Foster da bentonita natural bege após cisalhamento mecânico e 24 h de repouso em diferentes meios dispersantes: (a) água destilada e (b) água de injeção



(a) (b)

Fonte: próprio autor

Segundo Santos (1992), os átomos das folhas cristalinas octaédricas e tetraédricas da argila encontram-se fortemente ligados de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. Em contrapartida, as ligações entre camadas adjacentes são relativamente fracas (ex. forças polares e interações do tipo Van der Waals), permitindo a separação parcial ou total das lamelas da argila (aumento do espaçamento interlamelar) – inchamento e/ou dispersão da argila − quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica, dependendo da natureza dos cátions trocáveis presentes nas superfícies interplanares e arestas do material.

As argilas naturais geralmente apresentam características hidrofílicas, ou seja, seus argilominerais constituintes possuem afinidade pela água devido à presença de cátions interlamelares hidrofílicos hidratáveis que permitem uma maior interação entre o meio dispersante e as lamelas de argila (DE LIMA, 2008). Em contrapartida, a organofilização das argilas − troca iônica dos cátions interlamelares hidrofílicos por cátions orgânicos organofílicos ex. tensoativos quaternários de amônio − torna as superfícies das lamelas individuais mais hidrofóbicas reduzindo a afinidade e o inchamento dos argilominerais em solventes aquosos, conforme observado para a amostra de bentonita organicamente modificada comercial.

Nas argilas naturais o inchamento ocorre quando as forças de repulsão (ex. carga global negativa existente na superfície da argila, conforme será melhor discutido na seção 6.2.3) superam as forças de atração (ex. forças polares e interações do tipo Van der Waals) das lamelas (AMORIM, 2007). Este processo pode ser subdividido em duas etapas: i) inchamento cristalino e ii) inchamento osmótico.

O inchamento cristalino se inicia assim que a argila seca entra em contato com o meio dispersante e as moléculas de água penetram no espaço interlamelar da argila

hidratando os cátions (ligações cátion-dipolo) e adsorvem à superfície das lamelas formando uma, duas ou três pseudo-camadas de água que contribuem para o aumento da distância interplanar basal de 9 Å (argila seca) para 12 Å (argila com 1 camada de água adsorvida), 15 Å (argila com 2 camadas de água adsorvidas) ou 19 Å (argila com 3 camadas de água adsorvidas) (GRIM, 1953; LAIRD, 2006).

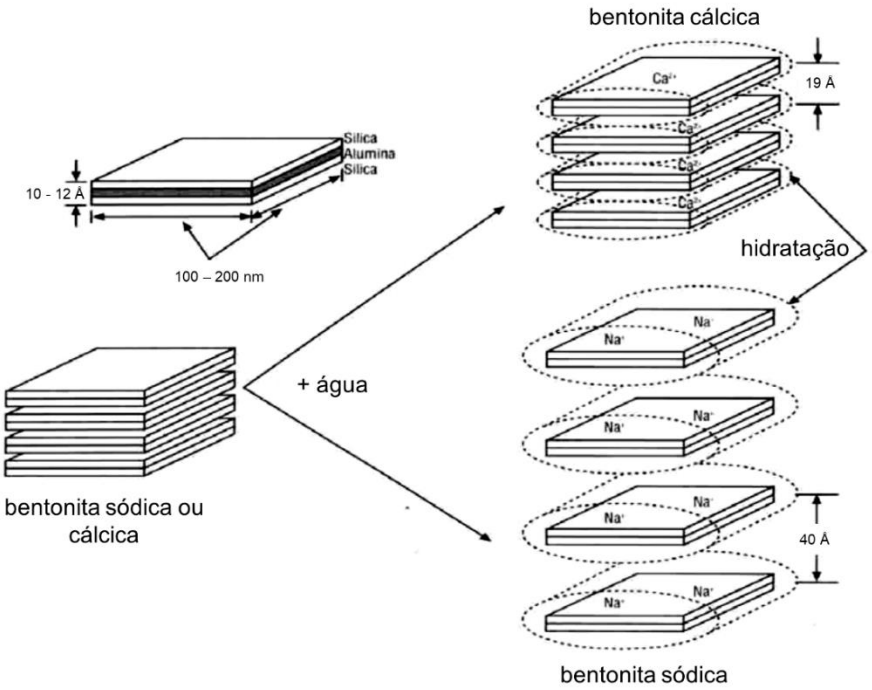
O inchamento osmótico ocorre na sequência quando a adsorção de água no espaço interlamelar avança de acordo com índice de coordenação dos cátions trocáveis de cada amostra, aumentando a separação entre as lamelas das argilas. Nesta segunda etapa do inchamento, o empilhamento das lamelas de argila (que possuem cargas elétricas negativas repulsivas) ainda é mantido devido a forças polares e forças de van der Waals atrativas entre as camadas e o espaçamento interlamelar varia principalmente de acordo com a natureza dos cátions trocáveis associados à estrutura da argila (AMORIM, 2007).

Segundo Lummus e Azar (1986), quando o cátion associado à estrutura da argila é o sódio, o inchamento lamelar e osmótico pode progredir de 9,4 Å (argila seca) a 40 Å. Em contrapartida, quando o cátion associado à estrutura da argila é o cálcio, o inchamento lamelar e osmótico pode progredir de 11,8 Å (argila seca) a 19 Å (distância interplanar máxima), Figura 52.

Em água destilada, o maior grau de inchamento da argila sódica comercial em relação às demais argilas naturais hidrofílicas avaliadas foi atribuído a menor força atrativa exercida pelos íons de sódio entre as lamelas negativamente carregadas permitindo que uma maior quantidade de água penetrasse entre as camadas do material, promovendo maior inchamento das partículas. Em contrapartida, a presença de cátions trocáveis divalentes (cálcio e magnésio) e cátion de pequeno raio iônico (potássio) no espaço interlamelar das argilas naturais bege e verde, resultou em forças atrativas mais fortes entre as lamelas de argila, reduzindo a capacidade de inchamento destas amostras.

Entretanto, em meios dispersantes salinos tipicamente encontrados durante tratamentos de conformidade de reservatórios de petróleo, a bentonita sódica comercial apresentou grau de inchamento semelhante ao das argilas naturais policatiônicas.

Figura 52: Representação esquemática do inchamento lamelar e osmótico de bentonitas sódicas e cálcicas



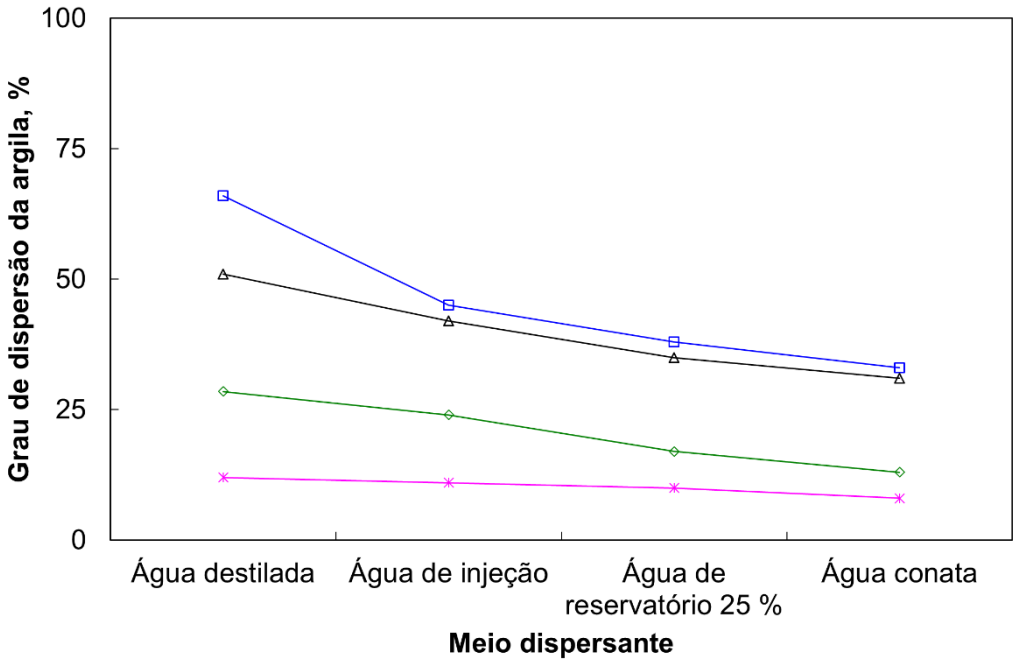
Fonte: (LUMMUS; AZAR, 1986)

Nestas condições, provavelmente, grande parte dos cátions de sódio (Na^+) interlamelares e superficiais da bentonita comercial foi substituída por íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e íons de pequeno raio iônico (K^+) presentes no meio dispersante, conforme será melhor discutido na seção 6.2.2.2. Estes cátions exercem maior força atrativa entre as lamelas negativamente carregadas do que os íons de sódio, limitando a adsorção de água e, consequentemente, a capacidade de inchamento e delaminação da argila mesmo após a aplicação de cisalhamento mecânico. Ademais, a presença de eletrólitos inorgânicos no meio dispersante reduz consideravelmente a repulsão eletrostática entre as partículas em dispersão, promovendo a formação de agregados por coagulação (SHAINBERG; OTOH, 1968; SANTOS, 1992).

6.2.2.2 Teor de argila dispersa em água (ADA)

A Figura 53 apresenta o grau de dispersão das argilas preparadas em diferentes meios dispersantes sob agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h, à temperatura ambiente (25 °C).

Figura 53: Grau de dispersão das argilas preparadas em diferentes meios dispersantes, a 25 °C: bentonita sódica comercial, bentonita natural bege, bentonita natural verde e bentonita organicamente modificada



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, a bentonita sódica comercial e a bentonita natural bege, com maior hidrofilicidade e maior teor de mineral esmectitico expansível (montmorilonita), apresentaram maior grau de dispersão (GD) do que a bentonita natural verde e a bentonita organicamente modificada comercial, corroborando os resultados obtidos pelo ensaio de inchamento de Foster após aplicação de agitação mecânica.

Em água destilada, a bentonita sódica comercial formou uma dispersão homogênea e desfloculada (GD 66 %). Em contrapartida, a bentonita natural bege e a bentonita natural verde formaram sistemas parcialmente floculados com uma camada de água parcialmente límpida sobre a camada de argila hidratada (GD 51 % e 29 %, respectivamente), Figura 54a, característicos de argilas policatiônicas, corroborando os resultados obtidos por EDX e DRX (SANTOS, 1992). Já, a bentonita organicamente modificada comercial formou uma dispersão floculada com separação de fases − camada de água límpida sobre a camada de argila hidratada (GD 12 %).

Entretanto, nos meios dispersantes com elevada força iônica tipicamente encontrados durante os tratamentos de conformidade, a bentonita sódica comercial e a bentonita natural bege formaram dispersões parcialmente floculadas (GD 45 % e

42 %) enquanto que a bentonita natural verde e a bentonita organicamente modificada comercial formaram sistemas floculados com separação de fases (GD 24 % e 11 %), Figura 54b.

Figura 54: Dispersão das argilas em diferentes meios dispersantes: (a) bentonita natural verde em água destilada e (b) bentonita natural verde em água de injeção

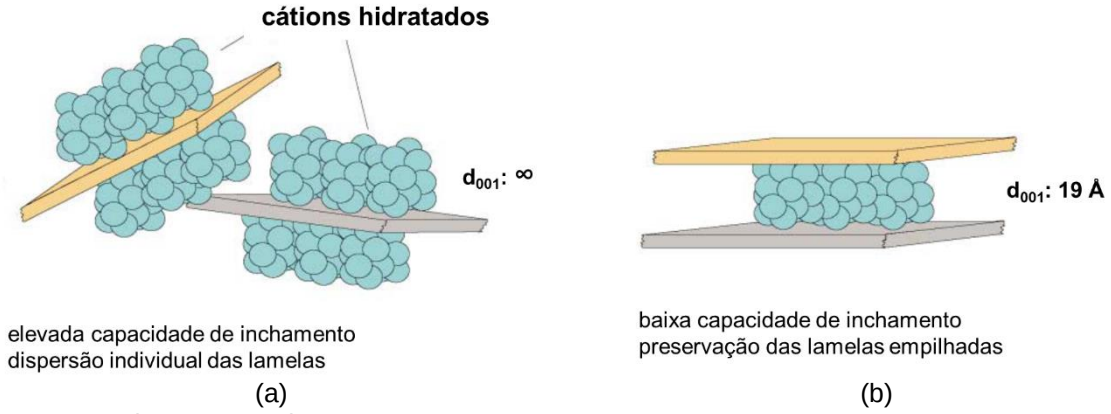
(a) (b)

Fonte: próprio autor

De acordo com Santos (1992), em água destilada, quando o cátion trocável da argila é o sódio, como no caso da bentonita sódica comercial, a completa dispersão das lamelas de argila ocorre quando as distâncias interplanares basais encontram-se acima de 40 Å e as forças atrativas interlamelares não são suficientes para manter o empilhamento das camadas e o movimento browniano das partículas separa as lamelas da argila individualmente (esfoliação) no meio dispersante gerando um sistema homogêneo desfloculado, Figura 55a.

Em contrapartida, quando o cátion trocável da argila é o cálcio, o potássio, o magnésio, o alumínio e/ou o ferro a esfoliação das lamelas de argila não ocorre mesmo após aplicação de agitação mecânica devido a forte atração eletrostática entre estes cátions e as camadas de argila negativamente carregada, impedindo o inchamento e a delaminação das estruturas cristalinas do material no meio dispersante, Figura 55b (AYRES, 2006).

Figura 55: Representação esquemática do espaçamento interplanar de suspensões de: (a) bentonita sódica e (b) bentonita cálcica



Fonte: (KOCH, 2002)

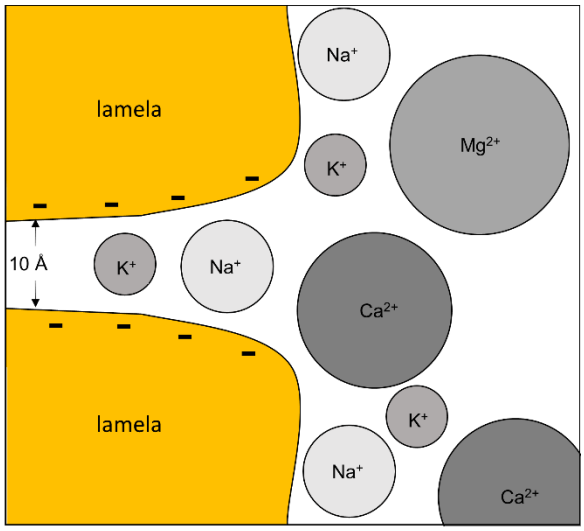
Segundo Amorim (2007), o grau de atração entre a superfície basal da argila e o cátion trocável varia com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, bem como com a valência, raio iônico e grau de hidratação do íon. Cátions polivalentes adsorvem-se mais fortemente às partículas de argilominerais e têm uma maior tendência de mantê-las unidas, ou seja, possuem um maior poder floculante do que cátions monovalentes. Os íons de potássio (K^+) são uma exceção, pois por apresentarem menores raios iônicos hidratados, eles são capazes de penetrar em regiões interplanares de argilas sódicas, nas quais outros íons não conseguem, acomodando-se especialmente no orifício hexagonal dos oxigênios das folhas tetraédricas superficiais da bentonita, atuando como agente de floculação de argilas (GRIM, 1953).

Ademais, cátions trocáveis que apresentem menor atração pela superfície do argilomineral em geral podem ser deslocados por outros de maior atração (maior valência, menor raio iônico e menor hidratação), ou seja, cátions de maior valência tendem a substituir cátions de menor valência e/ou cátions não hidratados com menores raios iônicos apresentam maior poder de substituição.

De modo geral, a facilidade de substituição dos cátions trocáveis da argila varia de acordo com a seguinte sequência: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > H_3O^+$. Vale ressaltar que se no meio dispersante houver uma grande predominância de um íon particular, a ordem de preferência dos cátions perde validade e o íon mais abundante tende a forçar a sua entrada na estrutura do argilomineral (SANTOS, 1992).

A Figura 56 apresenta o tamanho relativo de alguns cátions hidratados em relação ao espaçamento interplanar basal de argilominerais sódicos e/ou potássicos.

Figura 56: Representação esquemática do tamanho relativo dos cátions hidratados presentes em meios dispersantes salinos em relação a região interplanar de argilominerais sódicos e/ou potássicos



Fonte: próprio autor

Desta forma, apesar da bentonita sódica apresentar maior grau de dispersão em água destilada, em meios dispersantes salinos tipicamente encontrados durante tratamentos de conformidade de reservatórios de petróleo a bentonita sódica comercial apresentou grau de dispersão semelhante ao da argila natural bege.

Conforme discutido anteriormente, nestas condições, provavelmente, grande parte dos cátions de sódio (Na^+) interlamelares e superficiais foi substituída por íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e íons de pequeno raio iônico (K^+). Estes cátions exercem maior força atrativa entre as lamelas negativamente carregadas do que os íons de sódio, limitando a adsorção de água e, consequentemente, a capacidade de inchamento e delaminação desta amostra mesmo após a aplicação de cisalhamento mecânico. Ademais, a presença de eletrólitos inorgânicos, em especial os cátions divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+}, no meio dispersante reduziu consideravelmente a repulsão eletrostática entre as partículas em dispersão, promovendo a formação de agregados por coagulação.

6.2.3 Estabilidade das Dispersões de Argila

A Figura 57 apresenta o diâmetro médio equivalente de partículas e o potencial zeta das amostras de argila preparadas em diferentes meios dispersantes. A análise foi realizada à temperatura ambiente (25 °C) e o valor de pH das dispersões de argila analisadas foi em torno de 6.

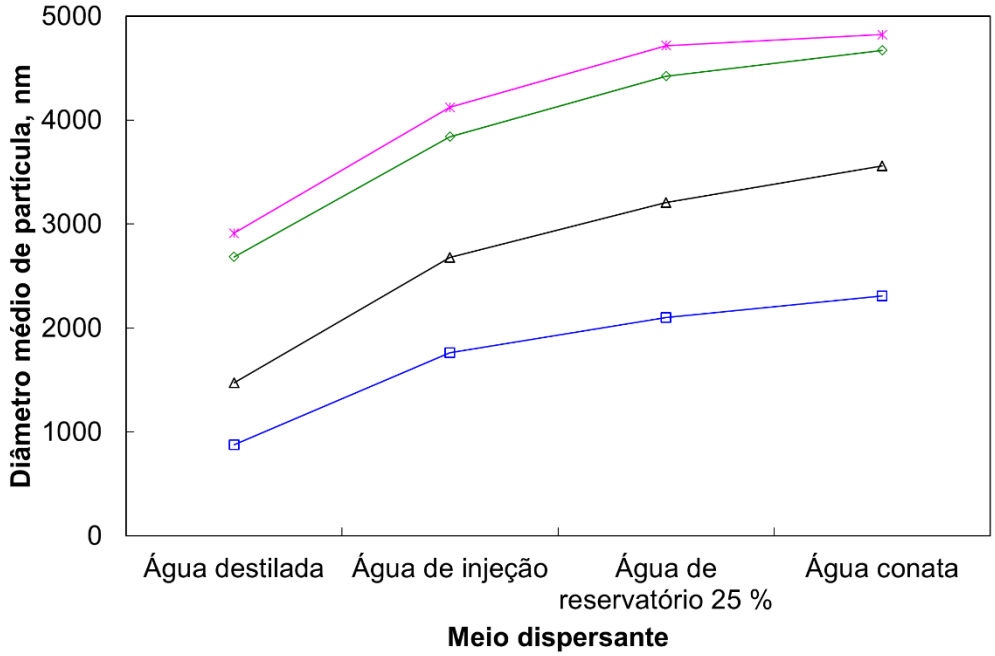
De acordo com os resultados experimentais verificou-se que, tanto em água destilada quanto em soluções salinas, as quatro dispersões de argila apresentaram valores de potencial zeta negativos e diâmetros médios equivalentes de partícula acima de 800 nm indicando, respectivamente, a presença de uma carga global negativa nas partículas e de lamelas empilhadas nas dispersões. Resultados semelhantes foram reportados por Aalaie (2008).

Segundo Mariani e colaboradores (2014), argilominerais do tipo 2:1 como a montmorilonita possuem deficiência global de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada principalmente por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições isomórficas podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} ou, ocasionalmente do Fe^{3+} pelo Fe^{2+}, nas folhas tetraédricas, bem como do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^{+} (ou uma vacância) nas folhas octaédricas.

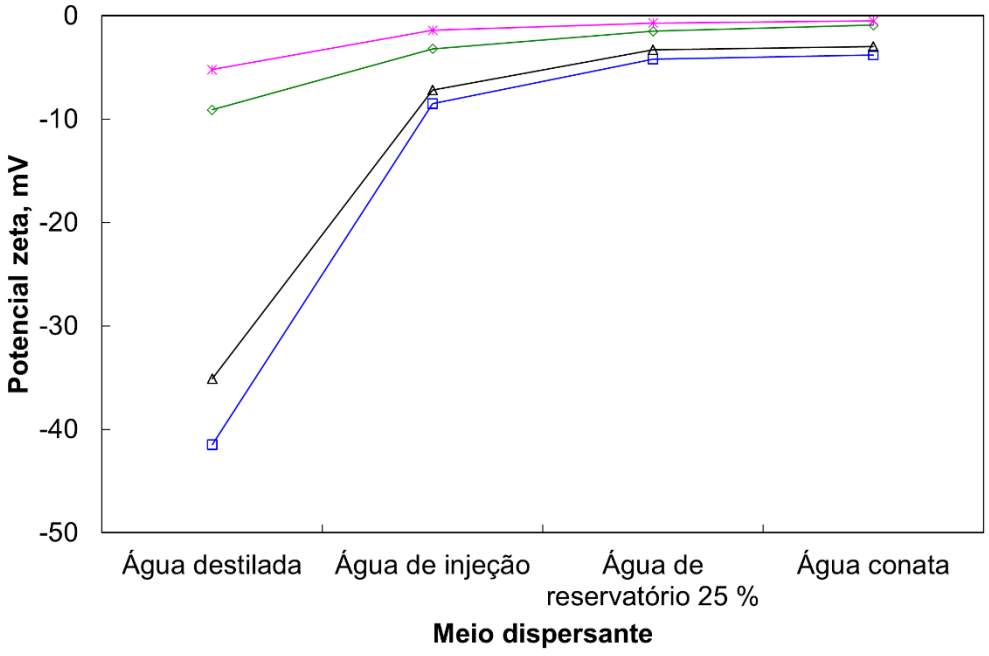
Além da carga permanente negativa no plano basal resultante da substituição isomórfica de cátions de alta valência por cátions de baixa valência na estrutura do cristal que independe do valor de pH do meio, os argilominerais possuem também uma carga variável resultante da dissociação e/ou associação de prótons dos grupamentos anfóteros hidroxílicos silanol (−SiOH) e aluminol (−AlOH) localizados nas bordas dos cristais que dependem do valor de pH do meio. Em valores ácidos ou neutros de pH, as bordas das partículas de argila tornam-se carregadas positivamente, enquanto que em valores alcalinos de pH, as bordas e as faces das lamelas de argila carregam cargas negativas (LOCHHEAD; MCCONNELL BOYKIN, 2002; BAIK; LEE, 2010).

O excesso de cargas negativas, resultante principalmente das cargas permanentes, cria nas camadas de argila um potencial global negativo, que por sua vez é contrabalanceado pelos cátions interlamelares trocáveis, tais como: íons alcalinos, como Na^{+} e K^{+}, e/ou íons alcalinos terrosos, como Ca^{2+} e Mg^{2+} (VAN OLPHEN, 1977; CUNHA, 2011).

Figura 57: (a) Diâmetro médio equivalente de partícula e (b) potencial zeta de dispersões de argila preparadas em diferentes meios dispersantes, a 25 °C: bentonita sódica comercial, bentonita natural bege, bentonita natural verde e bentonita organicamente modificada



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Além disto, como as lamelas individuais de argila apresentam espessuras em torno de 1 nm e larguras de aproximadamente 100 nm a 200 nm, nas quatro dispersões avaliadas, provavelmente, parte destas lamelas encontravam-se

empilhadas (não esfoliadas) em estruturas denominadas tactóides. Os tactóides de argila, em geral, são compostos de cinco a dez lamelas empilhadas que se mantêm unidas por meio de íons encontrados entre as estruturas, conferindo uma espessura em torno de 10 nm a esta partícula primária. A associação de tactóides leva a formação de aglomerados com diâmetros médios acima de 1.000 nm (SHAINBERG; OTOH, 1968; GIANNELIS, 1996; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A rigor apenas a bentonita sódica comercial formou de fato uma dispersão de argila em água destilada, ou seja, um sistema contendo partículas coloidais[14] com tamanhos inferiores a 1.000 nm. Todos os demais sistemas avaliados (bentonita sódica comercial em água salina 25 %, bem como bentonita natural bege, bentonita natural verde e bentonita organicamente modificada comercial em água destilada e água de reservatório 25 %) formaram suspensões de argila por apresentarem partículas com diâmetros médios superiores a 1.000 nm. Entretanto, devido à semelhança de comportamento entre as dispersões coloidais e as suspensões de partículas minerais, neste estudo o termo dispersão foi utilizado para se referir a ambos os sistemas.

Em água destilada, a bentonita sódica natural e a bentonita natural bege, com valor absoluto de potencial zeta superior a 30 mV e tamanho de partícula inferior a 1.500 nm, formaram sistemas estáveis e parcialmente estáveis, respectivamente, sem sedimentação natural durante 24 h. Em contrapartida, a bentonita natural verde e a bentonita organicamente modificada, com valores absolutos de potencial zeta inferiores a 10 mV e tamanho de partícula acima de 1.500 nm, formaram sistemas instáveis por não possuirem cargas elétricas suficientes para promover a repulsão eletrostática entre as partículas em suspensão e impedir a agregação e sedimentação natural das mesmas em até 24 h.

Já, nos meio dispersante de elevada força iônica, as quatro dispersões de argila avaliadas apresentaram valores absolutos de potencial zeta inferiores a 10 mV e diâmetro médio de partícula acima de 1.500 nm, formando sistemas instáveis com sedimentação natural em até 24 h. Nestes sistemas, os eletrólitos inorgânicos do meio

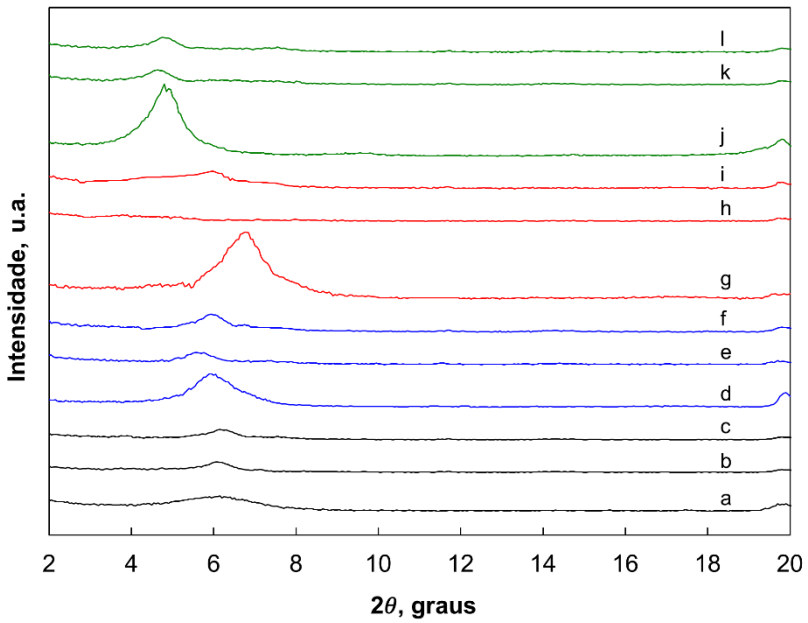
[14] Partículas coloidais são tão pequenas (- 10 nm a 1.000 nm) que quando dispersas em uma fase líquida as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como: atração de van der Waals e forças elétricas resultantes das cargas superficiais (HENCH; WEST, 1990).

dispersante interagiram com as cargas negativas da argila, reduzindo consideravelmente a repulsão eletrostática entre as partículas em dispersão, favorecendo a aglutinação das partículas de argila (coagulação) em decorrência da predominância das forças atrativas de van der Waals no sistema (PAVANELLI, 2001; DE ALMEIDA NETO, 2010).

6.2.4 Esfoliação das Amostras de Argila

A Figura 58 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de argila secas e das dispersões de argila preparadas em água destilada e água de injeção, a 25 °C, via agitação magnética moderada (330 rpm) durante 48 h.

Figura 58: Difratogramas de raio X das argilas secas e das dispersões de argila preparadas em água destilada ou água de injeção, a 25 °C, via agitação magnética moderada: (a) bentonita natural verde *in natura*, (b) bentonita natural verde dispersa em água destilada, (c) bentonita natural verde dispersa em água salina, (d) bentonita natural bege *in natura*, (e) bentonita natural bege dispersa em água destilada, (f) bentonita natural bege dispersa em água salina, (g) bentonita sódica *in natura*, (h) bentonita sódica dispersa em água destilada, (i) bentonita sódica dispersa em água salina, (j) bentonita organicamente modificada *in natura*, (k) bentonita organicamente modificada dispersa em água destilada e (l) bentonita organicamente modificada dispersa em água salina



Fonte: próprio autor

Por meio da avaliação dos espectros de difração de raios X das dispersões de argila verificou-se que o tipo de cátion trocável existente no espaço interlamelar da

argila e a salinidade do meio dispersante influenciaram a capacidade de esfoliação das argilas avaliadas.

Os espectros de DRX das dispersões de bentonita natural verde, de bentonita natural bege e de bentonita organicamente modificada comercial preparadas em água destilada e água de reservatório 25 % foram semelhantes aos obtidos para as amostras de argila *in natura*, sugerindo que não houve esfoliação das lamelas de argila (não houve deslocamento do pico 2θ característico do argilomineral montmorilonita para ângulos menores e, consequentemente, aumento significativo do espaçamento basal da nanocarga). Estes resultados estão de acordo com os reportados por Laird (2006) para argilas cálcicas e magnesianas.

As dispersões de bentonita natural verde, de bentonita natural bege e de bentonita organicamente modificada comercial preparadas em água destilada e água de reservatório 25 % apresentaram, respectivamente, picos em 2θ em torno de 6,1°, 5,7° e 4,8°, que correspondem a espaçamentos interplanares basais de 14,5 Å, 15,5 Å e 18,4 Å.

Em contrapartida, conforme sugerido pelo desaparecimento do pico 2θ característico do argilomineral montmorilonita, a dispersão de bentonita sódica comercial preparada em água destilada sofreu esfoliação, ou seja, gerou lamelas individuais homogeneamente dispersas no solvente aquoso. Por outro lado, a dispersão de bentonita sódica preparada em água de injeção não sofreu delaminação e formou estruturas semelhantes as observadas para as argilas policatiônicas naturais bege e verde, conforme sugerido pelo deslocamento do pico 2θ para ângulos menores (~ 5,8°) menores que correspondem a espaçamentos basais maiores (~ 15,2 Å). Além disto, o alargamento da banda sugere a existência de lamelas empilhadas (tactóides) com espaçamentos basais bastante irregulares.

Estes resultados corroboraram os obtidos pelos ensaios de inchamento de Foster e de avaliação da estabilidade das dispersões de argila (potencial zeta e diâmetro médio de partículas) que sugeriram que em água destilada a bentonita sódica comercial sofre esfoliação formando dispersões coloidais estáveis. Em contrapartida, em meios dispersantes com elevada força iônica (salinidade) a bentonita sódica comercial se comporta de maneira semelhante a uma argila policatiônica com maior concentração de cátions divalentes Mg^{2+} e Ca^{2+} no espaço interlamelar (bentonita natural bege).

Conforme discutido anteriormente, nestas condições, provavelmente, grande parte dos cátions de sódio (Na^{+}) interlamelares da bentonita sódica comercial foi substituída por íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) os quais exercem maior força atrativa entre as lamelas negativamente carregadas, limitando a adsorção de água e, consequentemente, a capacidade de inchamento e esfoliação da amostra (LAIRD, 2006). Ademais, a presença de eletrólitos inorgânicos no meio dispersante reduziu consideravelmente a repulsão eletrostática entre as partículas em dispersão, promovendo a formação de agregados por coagulação.

6.2.5 Seleção da Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

A Tabela 30 apresenta os principais resultados utilizados para avaliação do desempenho e seleção da amostra de argila para o preparo dos sistemas gelificantes. Como em instalações *offshore* os sistemas gelificantes geralmente são preparados com água do mar dessulfatada (água de injeção), utilizou-se este meio dispersante como referência para a comparação de desempenho das amostras de argila.

Tabela 30: Avaliação do desempenho das bentonitas em água de injeção e seleção de uma amostra de argila para o preparo dos sistemas gelificantes

Amostra	Inchamento após cisalhamento	Dispersão	Estabilidade	Esfoliação	Custo relativo
Bentonita organicamente modificada comercial	inchamento nulo	floculada com separação de fases	instável	não esfoliada	278
Bentonita natural verde	inchamento nulo	floculada com separação de fases	instável	não esfoliada	0,7
Bentonita natural bege	inchamento nulo	parcialmente floculada	instável	não esfoliada	1
Bentonita sódica comercial	inchamento nulo	parcialmente floculada	instável	não esfoliada	65

Fonte: próprio autor

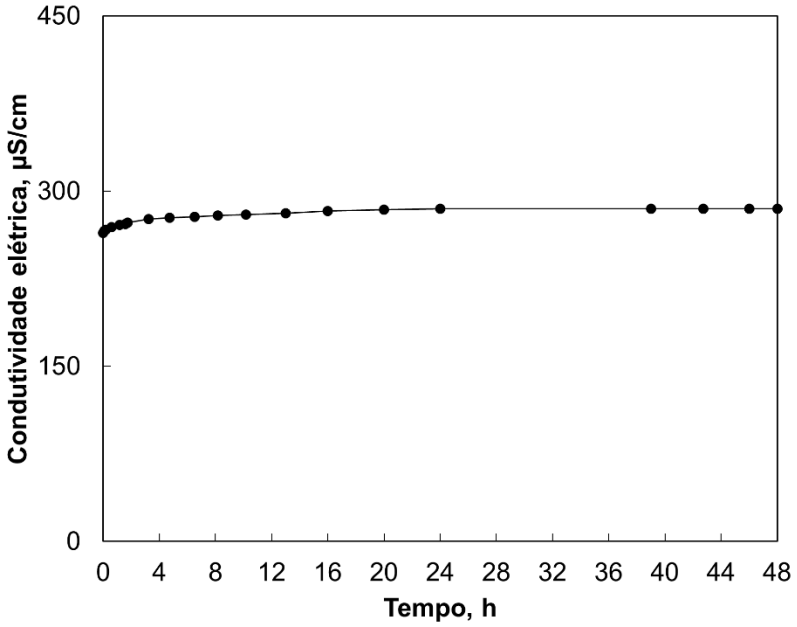
Com base nos resultados experimentais e no custo relativo das amostras de argila avaliadas, a bentonita natural bege foi selecionada para as etapas subsequentes do estudo por apresentar custo cerca de 65 vezes menor e desempenho semelhante ao da bentonita sódica comercial nos ensaios de inchamento, dispersão, estabilidade e esfoliação em água do mar dessulfatada (água

de injeção), meio dispersante tipicamente utilizado para o preparo de sistemas gelificantes.

6.2.6 Avaliação do Tempo Mínimo de Agitação Necessário para o Preparo de Dispersões de Argila via Agitação Magnética Moderada

A Figura 59 apresenta a condutividade elétrica em função do tempo de agitação da dispersão 1,0 % em massa de bentonita natural bege preparada em água deionizada com condutividade elétrica de 1,61 µS/cm, à temperatura ambiente (25 °C), via agitação magnética moderada (método AM).

Figura 59: Condutividade elétrica em função do tempo de agitação da dispersão 1,0 %-m de bentonita natural bege preparada em água deionizada via agitação magnética moderada (método AM), a 25 °C



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a condutividade elétrica da dispersão de argila aumentou em função do tempo de agitação indicando a presença de novos íons livres no meio dispersante. Segundo Neto (2010), isto ocorreu devido a liberação dos cátions interlamelares trocáveis da argila para o meio dispersante e a entrada de moléculas de água entre as lamelas de argila (inchamento).

Após um determinado período de tempo (~24 h) a condutividade elétrica da dispersão se estabilizou indicando que a troca dos íons interlamelares da argila com

o meio dispersante atingiu um equilíbrio dinâmico e que as lamelas de argila atingiram a máxima separação possível (inchamento máximo) nas condições de análise.

Desta forma, verificou-se que o tempo mínimo de agitação magnética moderada (330 rpm) necessário para promover o inchamento máximo da bentonita natural bege em estudo é de aproximadamente 24 h, inferior as 48 h utilizadas no preparo das suspensões pelo método AM.

6.2.7 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo das Dispersões de Argila

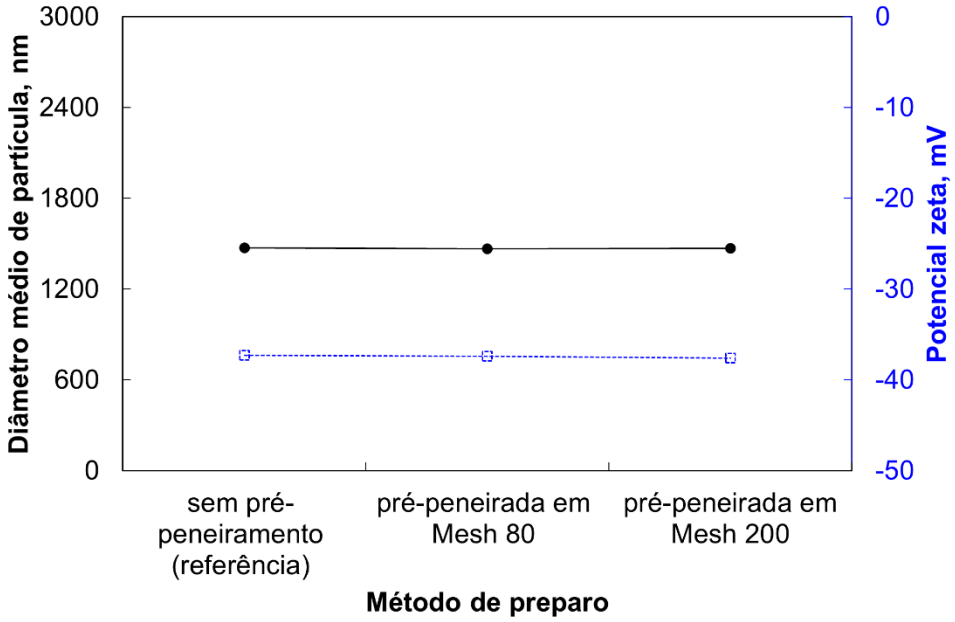
Medidas relacionadas à dispersão e esfoliação da argila (grau de dispersão, tamanho médio de partículas, potencial zeta e espaçamento interplanar basal) foram utilizadas para avaliação de métodos alternativos para preparo de dispersões de bentonita natural bege em água destilada.

6.2.7.1.1 Pré-peneiramento da argila + agitação magnética moderada (P+AM)

A Figura 60 apresenta a variação do diâmetro médio de partículas e do potencial zeta de dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200, preparadas em água destilada, a 25 °C.

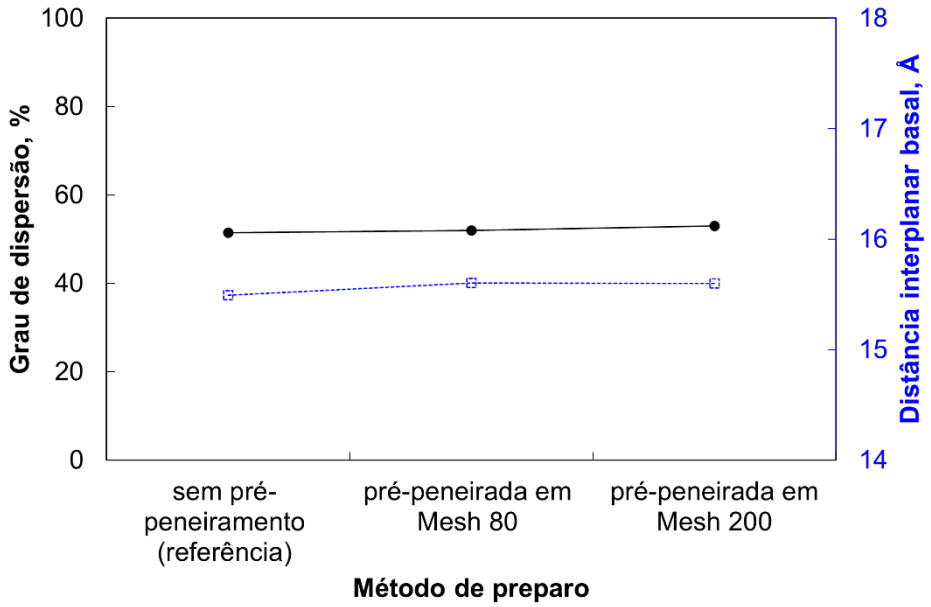
A Figura 61 apresenta a variação do grau de dispersão e do espaçamento interplanar basal de dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200, preparadas em água destilada, a 25 °C, após processo de secagem.

Figura 60: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200



Fonte: próprio autor

Figura 61: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o pré-peneiramento da argila para o preparo das dispersões pouco influenciou o grau de dispersão (GD), a estabilidade (diâmetro médio de partículas e potencial zeta) e o grau de esfoliação (espaçamento interplanar basal) dos sistemas.

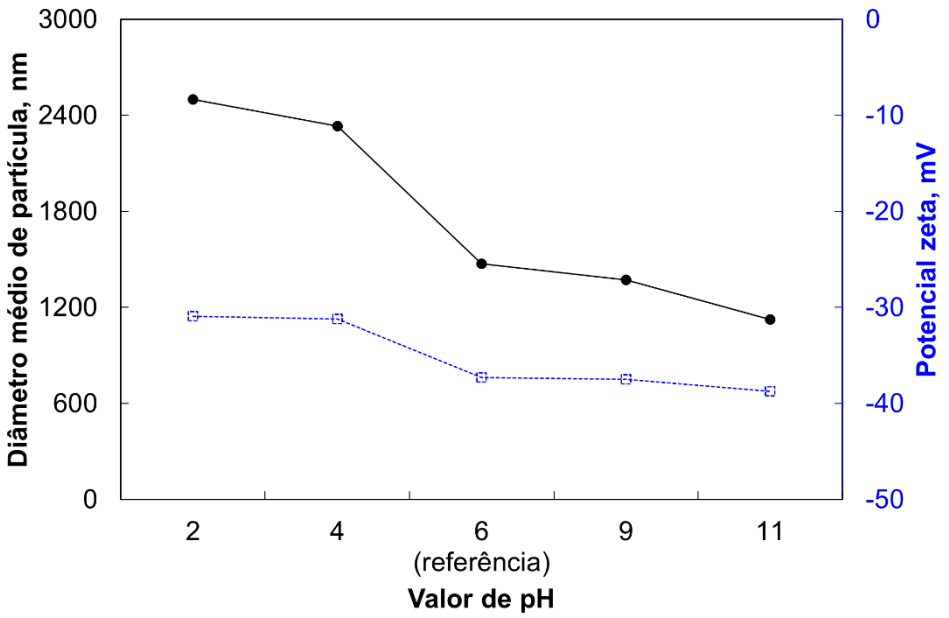
A bentonita natural bege utilizada neste estudo não possuia agregados macroscópicos de partículas (diâmetros > 2 mm). Ademais, durante o pré-peneiramento, toda a argila passou sem retenção por peneiras com aberturas de 0,177 mm (Mesh 80) ou 0,074 mm (Mesh 200).

6.2.7.1.2 Ajuste do valor de pH + agitação magnética moderada (pH +AM)

A Figura 62 apresenta a variação do diâmetro médio de partículas e do potencial zeta para dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege sem ajuste de pH (valor de pH 6) e com valor de pH ajustado em 2, 4, 9 e 11, preparadas em água destilada, a 25 °C.

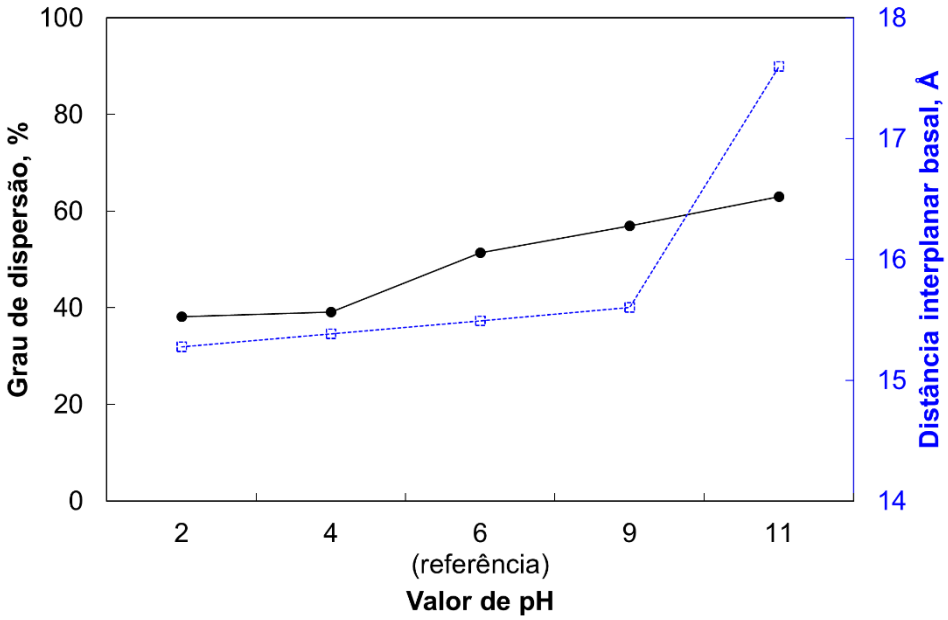
A Figura 63 apresenta a variação do grau de dispersão e do espaçamento interplanar basal das dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege sem ajuste de pH (valor de pH 6) e com valor de pH ajustado em 2, 4, 9 e 11, preparadas em água destilada, a 25 °C, após processo de secagem.

Figura 62: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (□) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem ajuste de pH (referência, pH 6) e em diferentes valores de pH (2, 4, 9 e 11)



Fonte: próprio autor

Figura 63: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem ajuste de pH (referência, pH 6) e em diferentes valores de pH (2, 4, 9 e 11)



Fonte: próprio autor

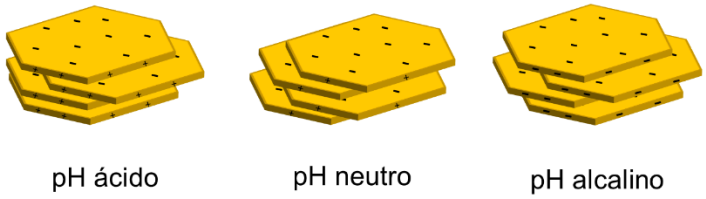
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o valor de pH da dispersão de argila influenciou o grau de dispersão e a estabilidade (diâmetro médio de partículas e potencial zeta), bem como o grau de esfoliação (espaçamento interplanar basal) dos sistemas.

As dispersões de argila preparadas com valores de pH ácidos apresentaram menor grau de dispersão e menor estabilidade (maior diâmetro médio de partícula e menor valor absoluto de potencial zeta) do que as dispersões preparadas em valores de pH neutro (referência) ou alcalinos.

Conforme discutido na seção 6.2.3, em valores de pH neutros e ácidos, as faces das partículas de argila encontram-se carregadas negativamente devido a substituições isomórficas na estrutura cristalina (carga permanente dominante independente do valor do pH do meio), enquanto que as bordas das lamelas apresentam cargas positivas resultantes da protonação dos grupamentos hidroxílicos silanol (−SiOH) e aluminol (−AlOH), Figura 64. Na ausência de íons no meio dispersante, a atração eletrostática entre as faces negativas e as bordas positivas das lamelas de argila promove associações do tipo face-aresta levando a formação de aglomerados com estrutura do tipo “castelo de cartas” (Figura 65a), especialmente em

valores de pH ácidos (BRANDENBURG; LAGALY, 1988; DIJKSTRA; HANSEN; MADDEN, 1995).

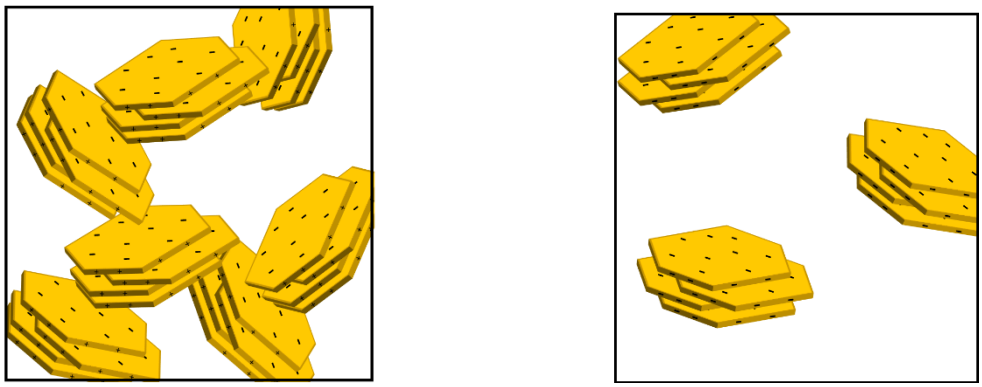
Figura 64: Cargas das faces e bordas das lamelas dos tactóides de argila em diferentes valor de pH



Fonte: próprio autor

Em contrapartida, em meios alcalinos, os grupamentos hidroxílicos silanol (−SiOH) e aluminol (−AlOH) encontram-se protonados e tanto as faces quanto as bordas das lamelas de argila encontram-se carregadas negativamente, aumentando a repulsão eletrostática interpartículas, bem como melhorando a dipersão da argila e a estabilidade do sistema (Figura 65b).

Figura 65: Representação esquemática de partículas de argila: (a) associadas em estruturas do tipo face-aresta e (b) dispersas



Fonte: próprio autor

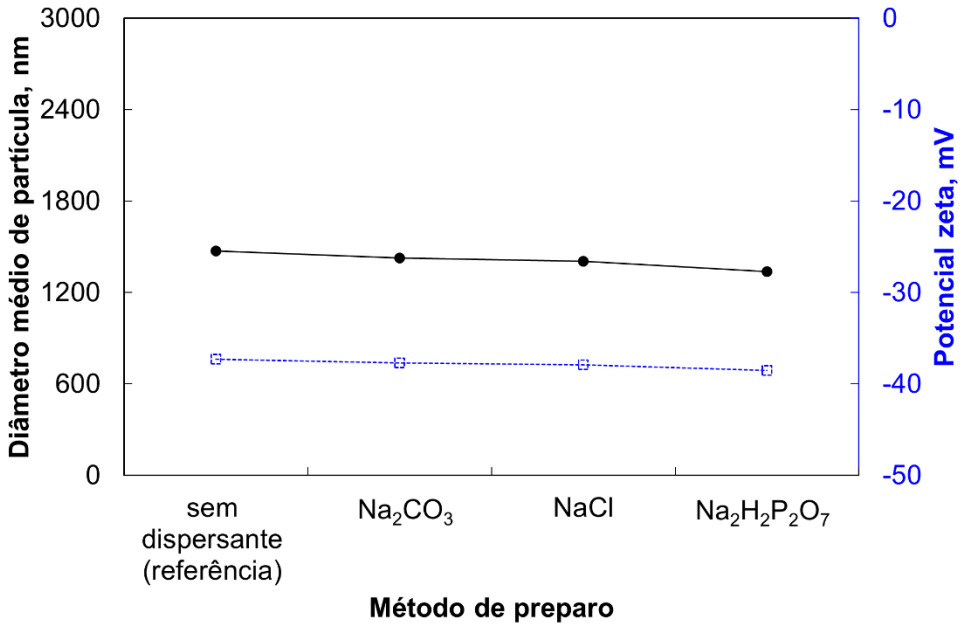
O discreto aumento da distância interplanar de 15 Å (argila *in natura*) para 17,6 Å em valores de pH em torno de 11, sugere que houve um aumento da distância entre os tactóides nos aglomerados de argila favorecida, provavelmente, pela maior repulsão eletrostática entre os tactóides e os íons OH^-. Entretanto, não houve esfoliação dos tactóides da argila pela elevação do valor de pH do meio dispersante.

6.2.7.1.3 Adição de dispersante químico + agitação magnética moderada (AQ+AM)

A Figura 66 apresenta a variação do diâmetro médio de partículas e do potencial zeta para dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada sem adição de dispersante químico (referência) e com adição de diferentes dispersantes químicos (Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$), a 25 °C.

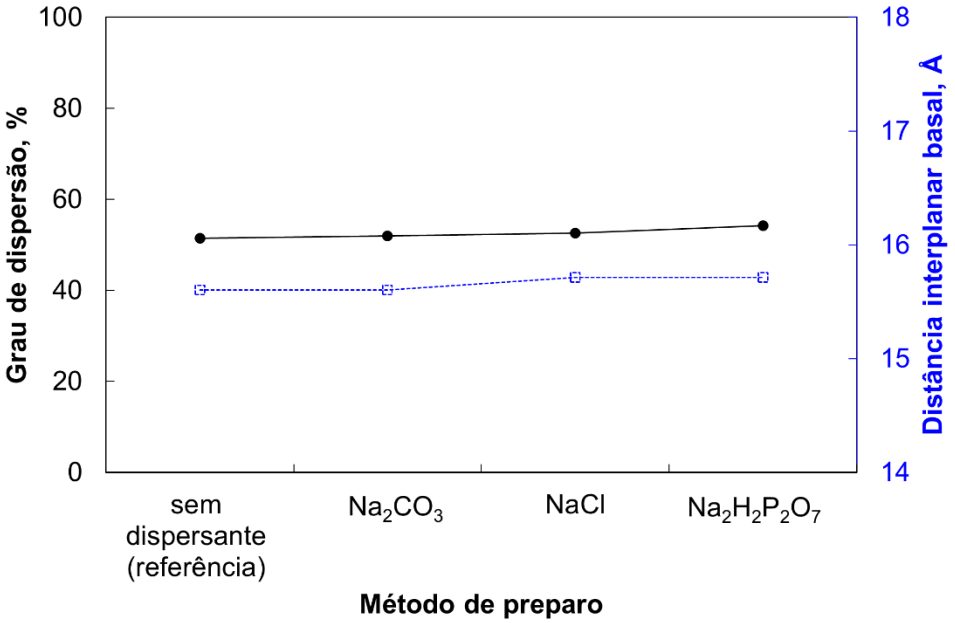
A Figura 67 apresenta a variação do grau de dispersão e do espaçamento interplanar basal das dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege preparadas em água destilada sem adição de dispersante químico (referência) e com adição de diferentes dispersantes químicos (Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$), a 25 °C, após processo de secagem.

Figura 66: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem dispersante químico (referência) e com adição de diferentes dispersantes químicos (Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$)



Fonte: próprio autor

Figura 67: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem dispersante químico (referência) e com adição de diferentes dispersantes químicos (Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$)



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a adição de dispersantes químicos para preparo das dispersões de argila pouco influenciou o grau de dispersão e a estabilidade (diâmetro médio de partícula e potencial zeta) e o grau de esfoliação (espaçamento interplanar basal) dos sistemas.

Os ânions dos dispersantes químicos adsorveram nas bordas das lamelas de argila que se encontravam carregadas positivamente em valores de pH neutros (entre 6 e 7) neutralizando-as ou tornando-as negativas, inibindo a formação de agregados do tipo “castelo de cartas” discutido anteriormente, bem como melhorando a dispersão e a estabilidade da argila no meio dispersante (LIU et al., 2006; TAKENO; KIMURA, 2016).

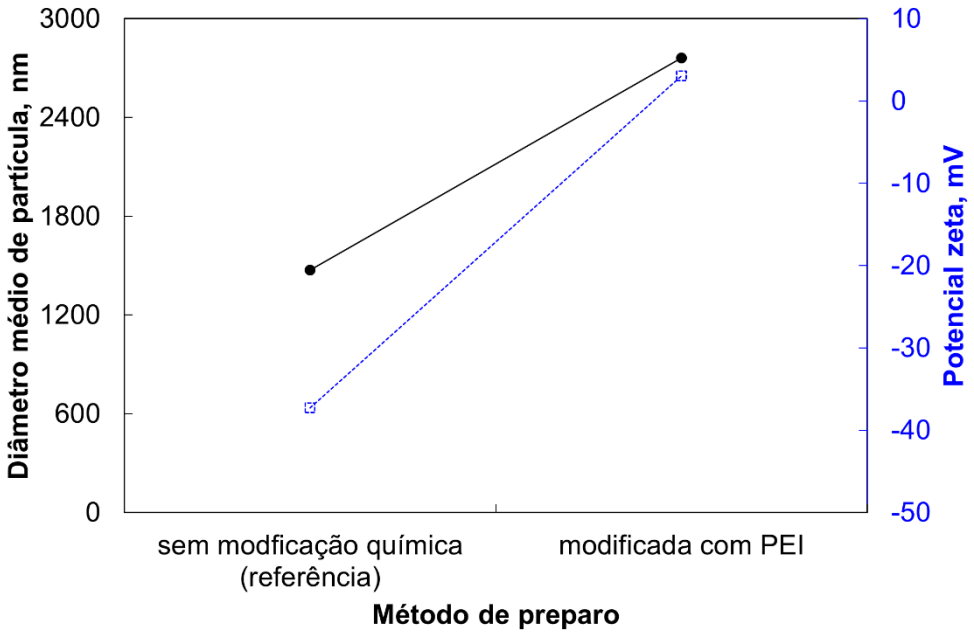
6.2.7.1.4 Agitação magnética moderada + modificação química com PEI (MQ+AM)

A Figura 68 apresenta a variação do diâmetro médio de partículas e do potencial zeta para dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege sem modificação química (referência) e modificada com PEI, preparadas em água destilada, a 25 °C.

A Figura 69 apresenta a variação do grau de dispersão e do espaçamento interplanar basal das dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege sem modificação

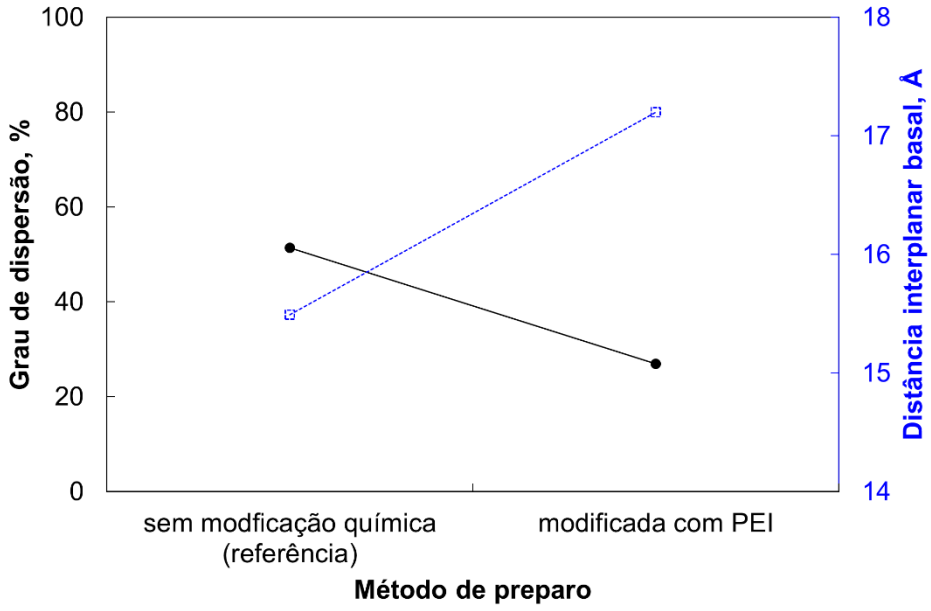
química (referência) e modificada com PEI, preparadas em água destilada, a 25 °C, após processo de secagem.

Figura 68: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (⊣●⊢) e do potencial zeta (⊟) de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem modificação química (referência) e modificada com PEI



Fonte: próprio autor

Figura 69: Curvas de variação do grau de dispersão (⊣●⊢) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões preparadas em água destilada, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege sem modificação química (referência) e modificada com PEI



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a modificação química da argila com o agente de reticulação (PEI) reduziu significativamente o grau de dispersão e a estabilidade (aumentou o diâmetro médio de partículas e diminuiu o valor absoluto do potencial zeta) da dispersão e aumentou ligeiramente o espaçamento interplanar basal dos sistemas.

Em valores de pH neutros, as cadeias ramificadas da PEI adsorveram à superfície da argila alterando a carga global dos tactóides de negativa para positiva, conforme observado pelo valor positivo de potencial zeta da dispersão de bentonita natural bege modificada com PEI (+3 mV). A adsorção da PEI a superfície da argila se deu, provavelmente, por meio de ligações hidrogênio entre os grupamentos amina da PEI e os grupamentos aluminol (−AlOH) e silanol (−SiOH) da bentonita, bem como interações iônicas entre os grupamentos amínicos protonados da PEI (positivamente carregados) e a superfície das partículas de argila (negativamente carregadas em valores de pH neutros).

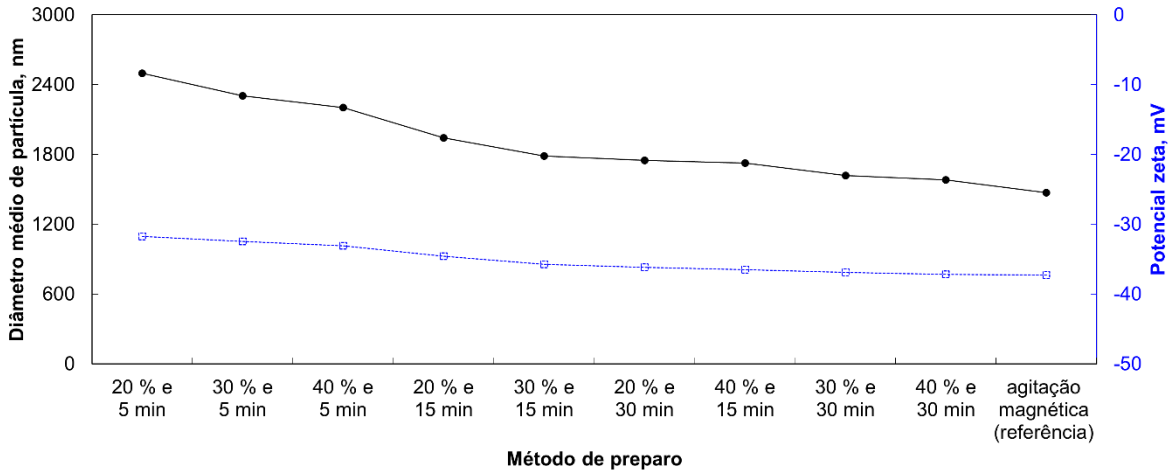
O discreto aumento da distância interplanar de 15 Å (argila *in natura*) para 17,2 Å sugere que houve interação entre a PEI e as lamelas de argila (adsorção na superfície externa de tactóides individuais e/ou dos aglomerados de tactóides). Entretanto, não houve intercalação e/ou esfoliação dos tactóides de argila pelo modificador químico.

6.2.7.1.5 Ultrassom (US)

A Figura 70 apresenta a variação do diâmetro médio de partículas e do potencial zeta para dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C.

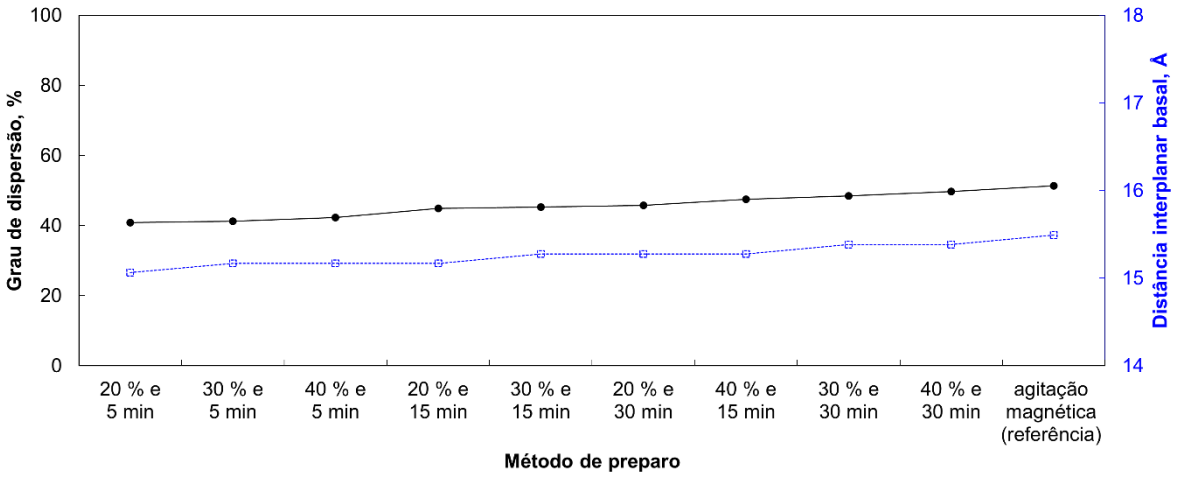
A Figura 71 apresenta a variação do grau de dispersão e do espaçamento interplanar basal das dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C, após processo de secagem.

Figura 70: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C



Fonte: próprio autor

Figura 71: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o preparo das dispersões de argila via sonificação reduziu o grau de dispersão, a estabilidade (aumentou o diâmetro médio de partículas e diminuiu o valor absoluto do potencial zeta) e o grau de esfoliação (espaçamento interplanar basal) dos sistemas em relação à dispersão de argila de referência (preparada via agitação magnética moderada).

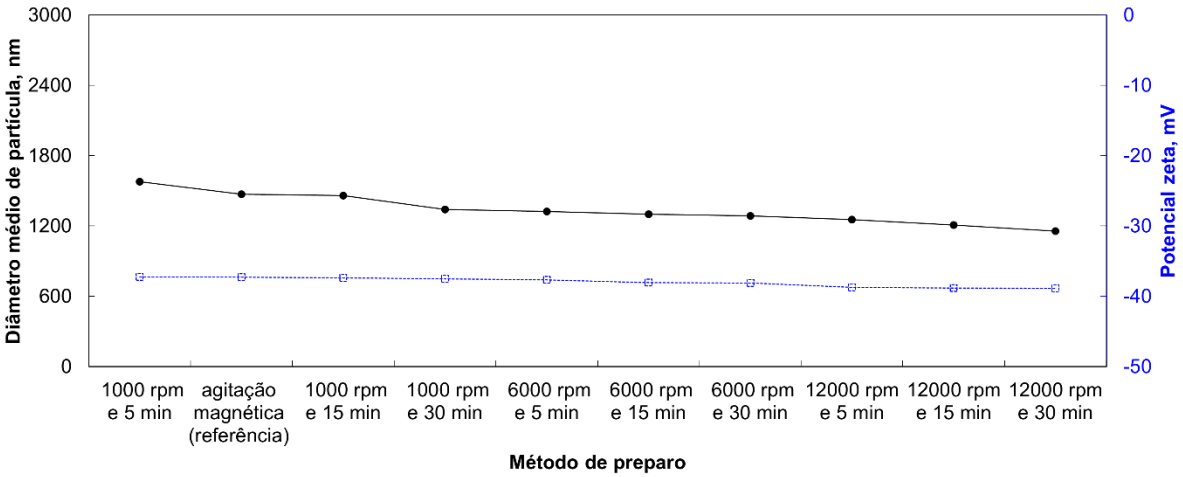
Embora o aumento da amplitude e do tempo de sonificação durante o preparo das dispersões de argila tenha aumentado o grau de dispersão, a estabilidade (diminuindo o diâmetro médio de partículas e aumentado o valor absoluto do potencial zeta) e o espaçamento interplanar basal dos sistemas, nas condições do estudo, o montante total de energia adicionado às dispersões via sonificação foi inferior ao da agitação magnética moderada (a 330 rpm durante 48 h). Consequentemente, o grau de dispersão, a estabilidade (diâmetro médio de partículas e potencial zeta) e o espaçamento interplanar basal da dispersão preparada pela metodologia de referência (agitação magnética moderada) foram maiores do que os obtidos via sonificação.

6.2.7.1.6 Cisalhamento intenso (CI)

A Figura 72 apresenta a variação do grau de dispersão, do diâmetro médio de partículas e do potencial zeta para dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C.

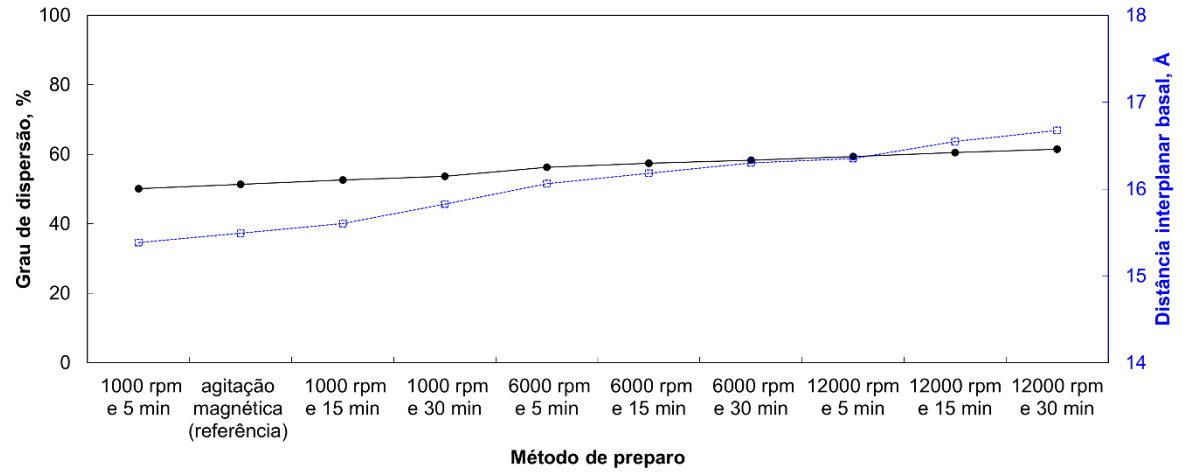
A Figura 73 apresenta a variação do espaçamento interplanar basal das dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C, após processo de secagem.

Figura 72: Curvas de variação do diâmetro médio de partículas (●) e do potencial zeta (⊟) de de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C



Fonte: próprio autor

Figura 73: Curvas de variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) do espaçamento interplanar basal de dispersões contendo 1,0 %-m de bentonita natural bege, preparadas em água destilada via agitação magnética moderada (referência) e via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), a 25 °C



Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o preparo das dispersões de argila via cisalhamento intenso aumentou ligeiramente o grau de dispersão, a estabilidade (diminuiu o diâmetro médio de partículas e aumentou o valor absoluto do potencial zeta) e o espaçamento interplanar basal dos sistemas em

relação à dispersão de argila de referência (preparada via agitação magnética moderada).

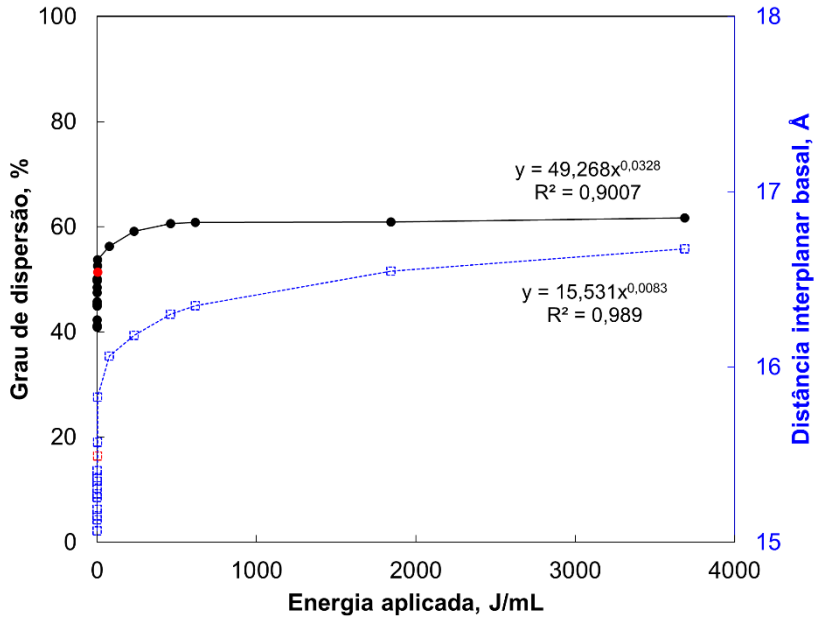
O aumento da velocidade de rotação e do tempo de cisalhamento durante o preparo das dispersões de argila aumentou o grau de dispersão, a estabilidade (diminuiu o diâmetro médio de partículas e aumentou o valor absoluto do potencial zeta) e o espaçamento interplanar basal dos sistemas.

Nas condições do estudo, o montante total de energia adicionado à dispersão de argila pelo cisalhamento intenso a velocidade de rotação de 1.000 rpm durante 5 min foi equivalente ao fornecido pelo processo de sonificação a amplitude de 40 durante 30 min e inferior ao fornecido pela metodologia de referência (agitação magnética moderada a 330 rpm durante 48 h). Já, o montante total de energia adicionado à dispersão de argila pelo cisalhamento intenso a velocidade de rotação de 1.000 rpm durante 15 min foi equivalente ao fornecido pelo processo de agitação magnética moderada (referência).

Para as demais condições experimentais avaliadas, o montante total de energia adicionado à dispersão de argila pelo cisalhamento intenso e, consequentemente, o grau de dispersão da argila obtido por este método foi ligeiramente superior ao obtidos pelo método de referência (agitação magnética moderada).

A Figura 74 apresenta a variação do grau de dispersão e da distância interplanar basal dos sistemas em função da energia total aplicada para o preparo das dispersões de argila utilizando o ultrassom, o cisalhamento intenso ou a agitação magnética moderada (pontos destacados em vermelho).

Figura 74: Variação do grau de dispersão (●) e da distância interplanar basal (⊟) em função da energia total aplicada para o preparo de dispersões 1,0 %-m de bentonita natural bege via sonificação em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min), via cisalhamento intenso em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) ou via agitação magnética moderada (pontos em vermelho)



Fonte: próprio autor

Independentemente do montante de energia fornecido pelo método aplicado para o preparo das dispersões de argila natural bege policatiônica (com provável predominância de íons Mg^{2+} e Ca^{2+} no espaço interlamelar, de acordo com a análise de EDX), o grau dispersão e a distância interplanar basal da argila mantiveram-se praticamente constante. A energia aplicada no sistema promoveu a quebra de aglomerados de tactóides formando suspensões com menor tamanho médio de partículas, porém a esfoliação destes tactóides em lamelas individuais não ocorreu. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Shainberg e Otoh (1968) e Laird (2006). Segundo estes autores, bentonitas cálcicas e magnesianas não sofrem esfoliação.

Portanto, dentre as seis metodologias alternativas avaliadas para o preparo das dispersões de argila, a mais promissora foi a elevação do pH do sistema para valores próximos de 11.

6.3 PREPARO, AVALIAÇÃO E SELEÇÃO DOS SISTEMAS GELIFICANTES

A avaliação de desempenho dos sistemas gelificantes foi realizada por meio da associação de dois métodos: ensaio de força de géis de Sydansk (1988) modificado e ensaios reológicos. Os componentes e parâmetros selecionados para preparo dos sistemas gelificantes estão apresentados na sequência.

6.3.1 Avaliação Geral do Comportamento Reológico e da Cinética de Gelificação dos Sistemas Gelificantes

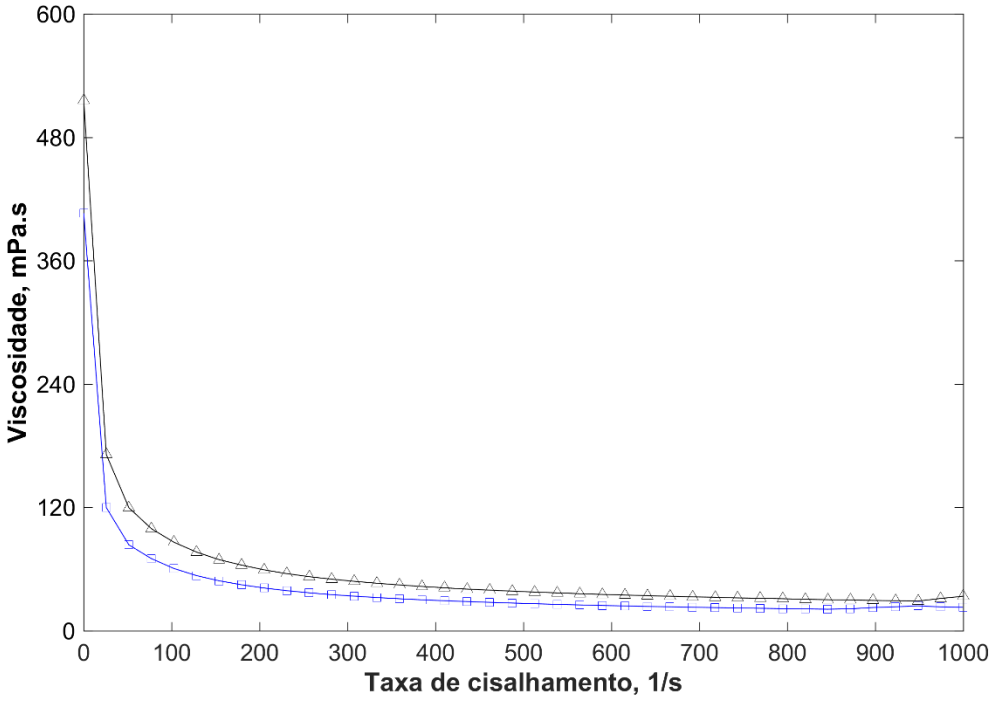
Para tratamentos de conformidade de reservatórios *offshore*, os sistemas gelificantes geralmente são preparados nas instalações de superfície com água do mar dessulfatada (água de injeção). A consistência inicial destas formulações determina a injetividade e a capacidade de propagação dos sistemas em rocha-reservatório.

Conforme discutido anteriormente, os sistemas gelificantes devem apresentar classificação A ou B, à temperatura ambiente (25 °C), para que possam ser injetados em meios porosos. Entretanto, embora importante, essas medidas visuais estáticas preliminares (*bottle tests*) não refletem apropriadamente como os sistemas gelificantes *in situ* se comportam quando submetidos a vários regimes de cisalhamento ao longo de um tratamento de conformidade, tais como: i) durante a etapa de preparo das formulações na instalação de superfície e de injeção através da coluna que liga a superfície à formação (normalmente uma tubulação com seção transversal reduzida), onde taxas de cisalhamento acima de 1.000 s^{-1} podem ser encontradas em dispositivos de mistura e bombas, e ii) durante a propagação nos canhoneados e na formação, onde taxas de cisalhamento inferiores a 20 s^{-1} são geralmente encontradas (STAHL; SCHULZ, 2012).

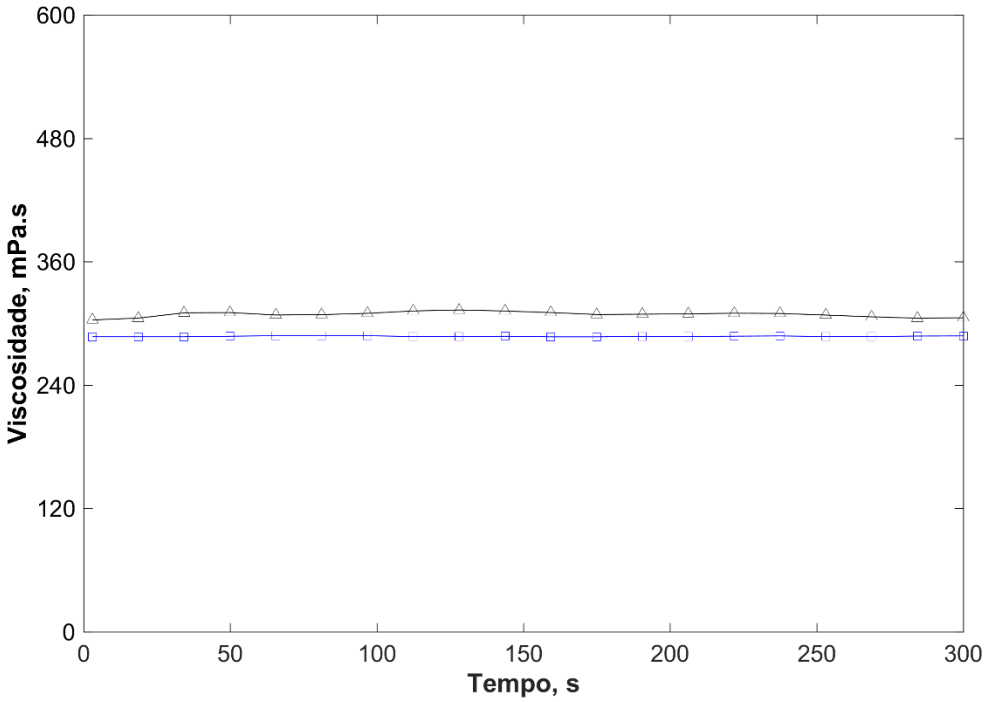
Portanto, é fundamental avaliar como a viscosidade das formulações gelificantes é afetada por diferentes taxas de cisalhamento (Figura 75a), e como a viscosidade do sistema se comporta quando submetida a uma taxa de cisalhamento constante, tipicamente encontrada em reservatórios de petróleo (Figura 75b).

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e PEI, com ou sem adição de argila, comportaram-se como fluidos não newtonianos pseudoplásticos nas condições da análise.

Figura 75: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: —□— sem adição de argila e —△— com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Em repouso, os sistemas gelificantes ofereceram resistência ao fluxo, principalmente devido a formação de ligações hidrogênio entre o polímero, a PEI e a argila, entrelaçamentos entre as cadeias de polímero e de reticulante, repulsões eletrostáticas intra- e intermoleculares promovidas pelos grupamentos sulfonatos ($-SO_3^-$) e/ou carboxilatos formados ($-COO^-$) que levaram ao desenovelamento das cadeias poliméricas e melhoraram a dispersão das partículas de argila negativamente carregadas.

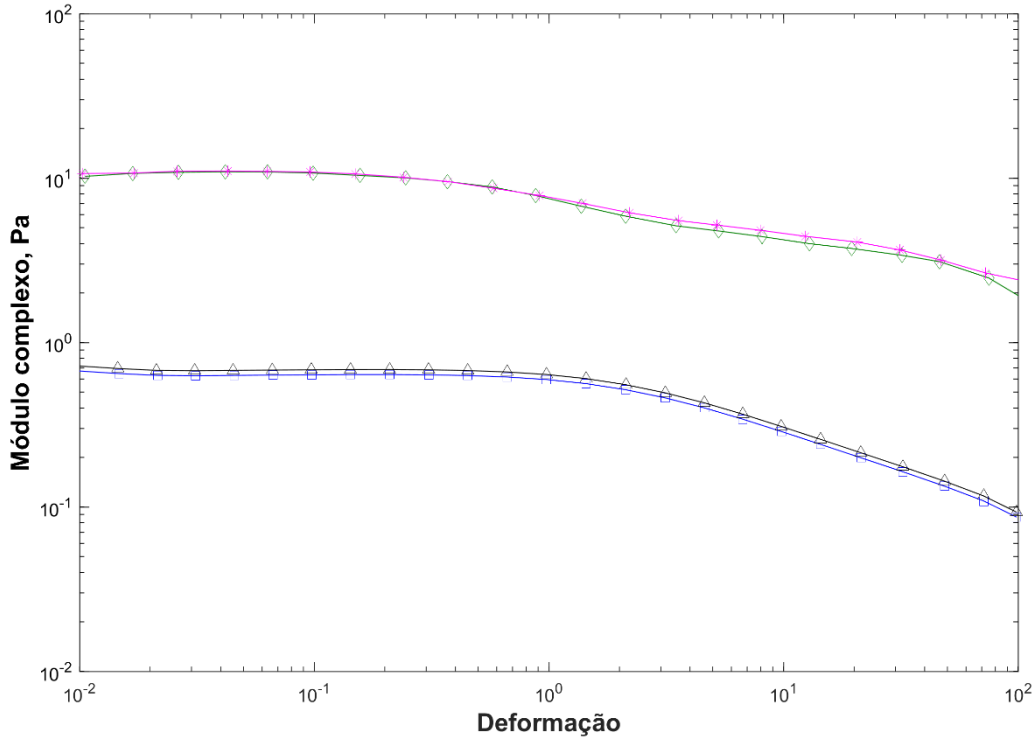
À medida que a taxa de cisalhamento aumentou, houve uma redução da viscosidade aparente dos sistemas gelificantes devido ao desemaranhamento e alinhamento das cadeias de polímero e de reticulante, bem como dos tactóides de argila na direção do fluxo.

A altas taxas de cisalhamento, quando o desenovelamento e alinhamento das cadeias de polímero e de PEI e dos tactóides de argila na direção do fluxo foram máximos, a viscosidade aparente dos sistemas gelificantes tendeu assintoticamente a um valor de constante.

Este comportamento pseudoplástico moderado observado para todas as formulações estudadas é extremamente desejável para garantir a boa injetividade dos sistemas gelificantes em tratamentos de melhoria de conformidade em reservatórios. Em regiões próximas do poço, onde altas taxas de cisalhamento são encontradas, a menor viscosidade dos fluidos pseudoplásticos reduz a resistência ao fluxo dos fluidos e, assim, diminui a quantidade de energia necessária para sua injeção no reservatório. Em regiões mais distantes do poço, onde são encontradas menores taxas de cisalhamento, um aumento moderado da viscosidade do fluido auxilia o deslocamento de petróleo do reservatório sem contudo gerar quaisquer resistências adicionais ao fluxo no meio poroso (NEIDLINGER; CHEN; MCCORMICK, 1984).

A Figura 76 apresenta curvas típicas de variação do módulo complexo (G*) em função da deformação, a frequência de 0,1 Hz, de sistemas gelificantes e de hidrogéis (após 24 h de gelificação) preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial de 11, sem adição de argila e com adição de 0,4 %-m de bentonita natural policatiônica bege.

Figura 76: Módulo complexo em função da deformação de sistemas gelificantes e hidrogéis (após 24 h de gelificação) preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial de 11: sistema gelificante sem adição de argila, sistema gelificante com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege, hidrogel sem adição de argila e hidrogel com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege



Fonte: próprio autor

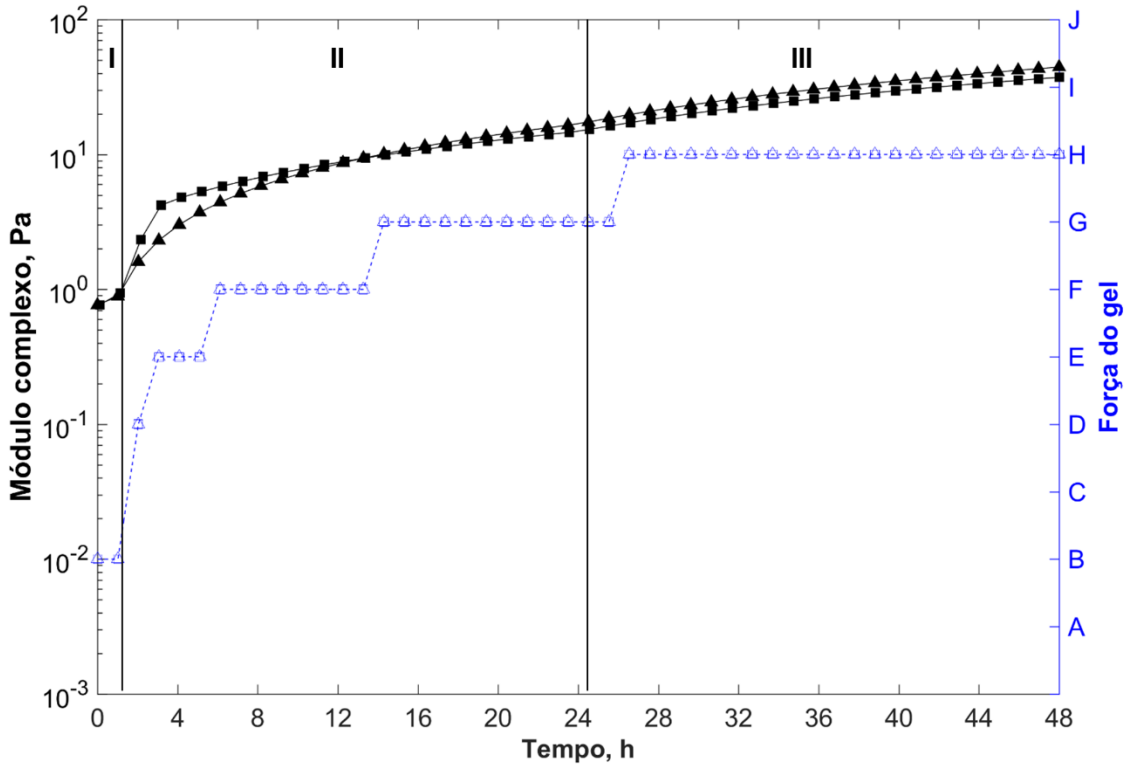
As curvas de variação do módulo complexo (G*) em função da deformação foram utilizadas para determinar a deformação crítica dos sistemas gelificantes e hidrogéis em estudo para delimitação da região de viscoelasticidade linear (RVL) das amostras – região em que o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') independem da variação da deformação aplicada.

Conforme será melhor discutido na seção 6.4.2, a partir da avaliação dos resultados experimentais, verificou-se que para os sistemas gelificantes e hidrogéis em estudo a deformação de 0,1 encontrava-se abaixo da deformação crítica que delimitava a RVL das amostras. Desta forma, selecionou-se a deformação de 0,1 e a frequencia de 0,1 Hz para realização dos ensaios de cisalhamento oscilatório com variação do tempo, conforme apresentado na Tabela 11.

A Figura 77 apresenta curvas típicas de variação do módulo complexo e da força do gel de Sydansk em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em

água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial de 11, sem adição de argila e com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege.

Figura 77: Módulo complexo (—) e força do gel (- -) em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial de 11: ■ □ sem adição de argila e ▲ △ com adição de 0,4 %-m de bentonita natural bege



Fonte: próprio autor

A cinética de gelificação dos sistemas gelificantes à base de poliacrilamida e PEI, com ou sem adição de argila, ocorreu em três etapas: período de indução (I), período de reação/aceleração (II), e período de terminação (III) (BROSETA et al., 2000; AALAIE; RAHMATPOUR, 2007; ELKARSANI, 2013).

No período de indução, o valor do módulo viscoso (G”) tende a ser maior do que o valor do módulo de armazenamento (G”). O sistema se comporta como um líquido devido a predominância da resposta viscosa. Além disto, G’ e, consequentemente, o módulo complexo (G*) aumenta lentamente.

No período de reação, também conhecido como período de aceleração, a estrutura tridimensional do hidrogel é formada e tanto G’ quanto G” aumentam. Durante este período, a taxa de crescimento de G’ e, portanto, de G* é muito maior

do que a de G”. Consequentemente, as duas curvas (G’ e G”) tendem a se cruzar. O ponto em que a resposta elástica (comportamento típico de sólido) predomina sobre a resposta viscosa (comportamento típico de líquido) é chamado de transição sol-gel. Neste ponto, a inclinação das curvas G’ e G* em função do tempo sofre um aumento acentuado (ponto de inflexão), que pode ser correlacionado com o tempo de gelificação da amostra.

Por fim, no período de terminação, G’ sofre um pequeno aumento (reações de pós-reticulação), e G' e G” tornam-se independentes do tempo (terminação do processo de gelificação) e alcançam valores de platô, conhecidos como módulo elástico de equilíbrio (G'_e) e módulo viscoso de equilíbrio (G''_e), respectivamente. Consequentemente, o módulo do complexo de equilíbrio (G^*_e) torna-se constante e seu valor pode ser associado com a força final do hidrogel. Em geral, esta força final do gel é proporcional à densidade de reticulações das amostras (por exemplo, géis mais rígidos têm maior densidade de reticulação).

A influência da adição de argila na viscosidade e na cinética de gelificação das formulações à base de poliacrilamida-PEI-argila será discutida na seção 6.4.6.1.2.3.

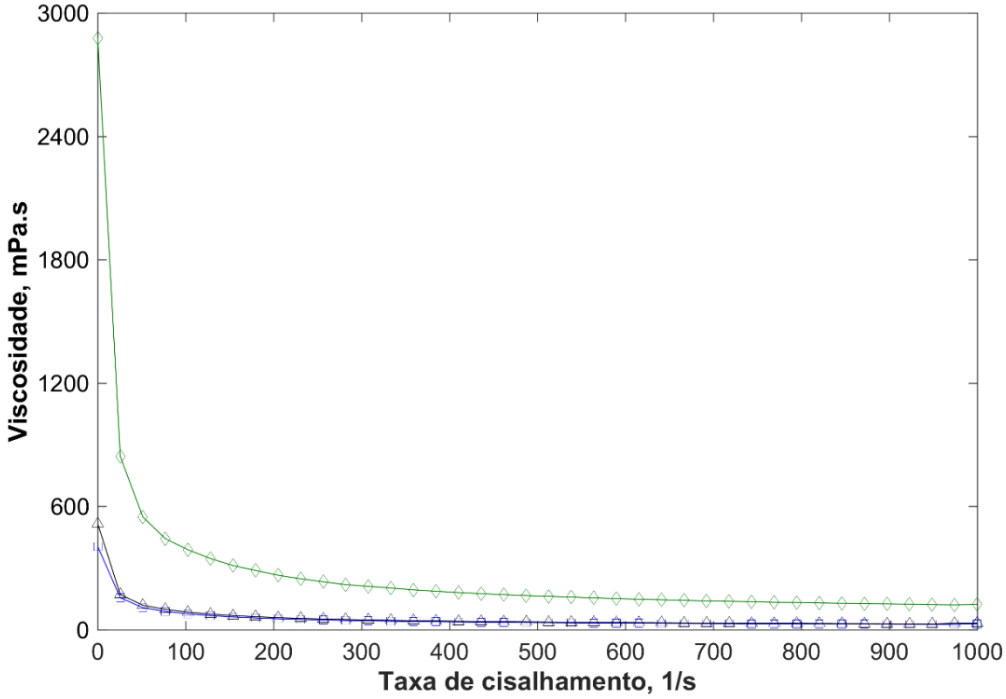
6.3.2 Seleção do Agente de Reticulação para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

O agente de reticulação utilizado para o preparo dos sistemas gelificantes do estudo foi selecionado em duas etapas: i) seleção da massa molar do reticulante e ii) seleção do valor de pH do reticulante.

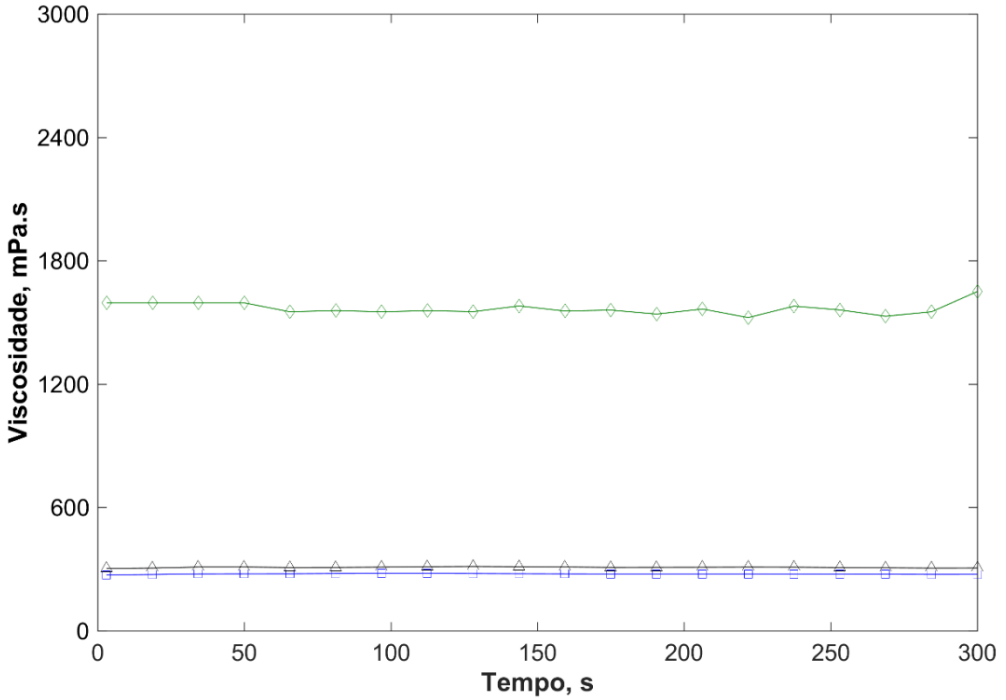
6.3.2.1 Seleção da massa molar do agente de reticulação

A Figura 78 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com diferentes massa molares e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

Figura 78: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com valor de pH inicial de 11 e diferentes massa molares: 10.000 kg/kmol, 70.000 kg/kmol (referência) e 750.000 kg/kmol



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

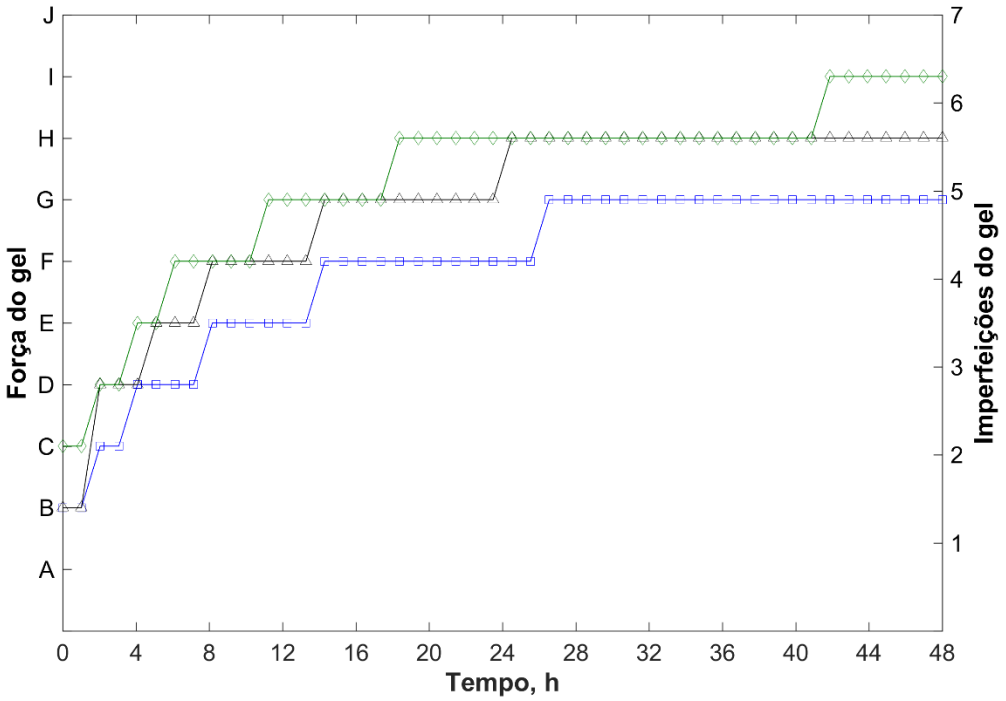
A Figura 79 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS 30 HM, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com diferentes massa molares e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais, os sistemas gelificantes preparados com PEI com maior massa molar apresentaram maior viscosidade, menor tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel) devido, principalmente, ao aumento do emaranhamento entre as cadeias do polímero base e do agente de reticulação, bem como ao maior número de grupamentos amina da PEI disponíveis no meio para reagir com os grupamentos acrilamida formando ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

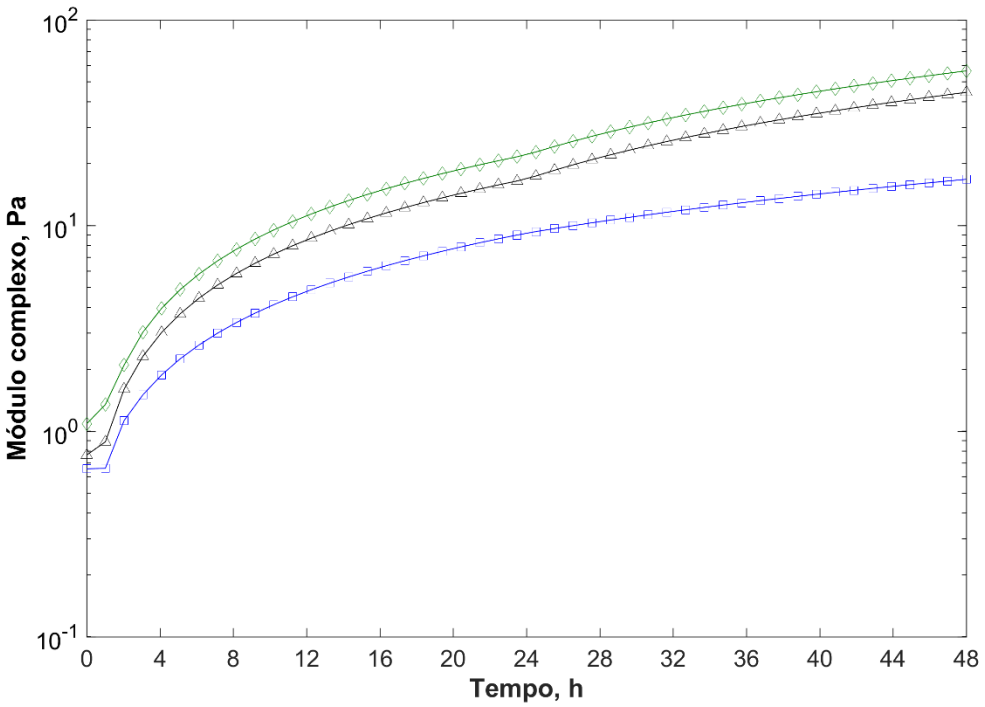
A 25 °C, os sistemas gelificantes preparados em água de injeção com PEI com massa molar de 10.000 kg/kmol ou 70.000 kg/kmol apresentaram comportamento não newtoniano pseudoplástico, assemelhando-se visualmente a um líquido (com código de Sydansk B, sem imperfeições) com viscosidades a 7,3 s^{-1} de 276 mPa.s e 309 mPa.s, respectivamente. Em contrapartida, nas mesmas condições de análise, a formulação preparada com PEI com massa molar de 750.000 kg/kmol comportou-se como um gel fluido (com código de Sydansk C, sem imperfeições) e apresentou comportamento pseudoplástico com viscosidade a 7,3 s^{-1} de 1.561 mPa.s.

A 90 °C, quando a massa molar da PEI aumentou de 10.000 kg/kmol para 70.000 kg/kmol, o tempo de gelificação das formulações preparadas em água de reservatório 25 % praticamente não foi alterado (~ 1,5 h). Entretanto, o hidrogel formado passou de moderadamente deformável (com código de Sydansk G, sem imperfeições e G^*_e ~ 17 Pa após 48 h) para ligeiramente deformável (com o código de Sydansk I, sem imperfeições e G^*_e ~ 44 Pa após 48 h), aumentando a capacidade de bloqueio do sistema de gelificação. Já, quando a massa molar da PEI aumentou de 70.000 kg/kmol para 750.000 kg/kmol, embora o hidrogel formado passou a ser classificado como rígido (com código de Sydansk I, sem imperfeições e G^*_e ~ 56 Pa após 48 h), aumentando ainda mais a capacidade de bloqueio da formulação gelificante, o tempo de gelificação da amostra foi nulo visto que a formulação já se encontrava gelificada no inicio do ensaio.

Figura 79: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com valor de pH inicial de 11 e diferentes massa molares: 10.000 kg/kmol, 70.000 kg/kmol (referência) e 750.000 kg/kmol



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

A alta viscosidade e o baixo tempo de gelificação da formulação preparada com PEI com massa molar de 750.000 kg/kmol podem reduzir significativamente o potencial de propagação deste sistema gelificante em regiões mais profundas de meio poroso. Além disso, a adição deste agente reticulante de maior massa molar à formulação provocou sinerese intensa do hidrogel formado após 30 dias de envelhecimento a 90 °C, o que não foi observado para formulações preparadas com PEI com massas molares de 10.000 kg/kmol e 70.000 kg/kmol.

Desta forma, para as etapas subsequentes do estudo selecionou-se a PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol por oferecer o melhor balanço entre viscosidade-tempo de gelificação-força do gel formado dentre as massas molares avaliadas.

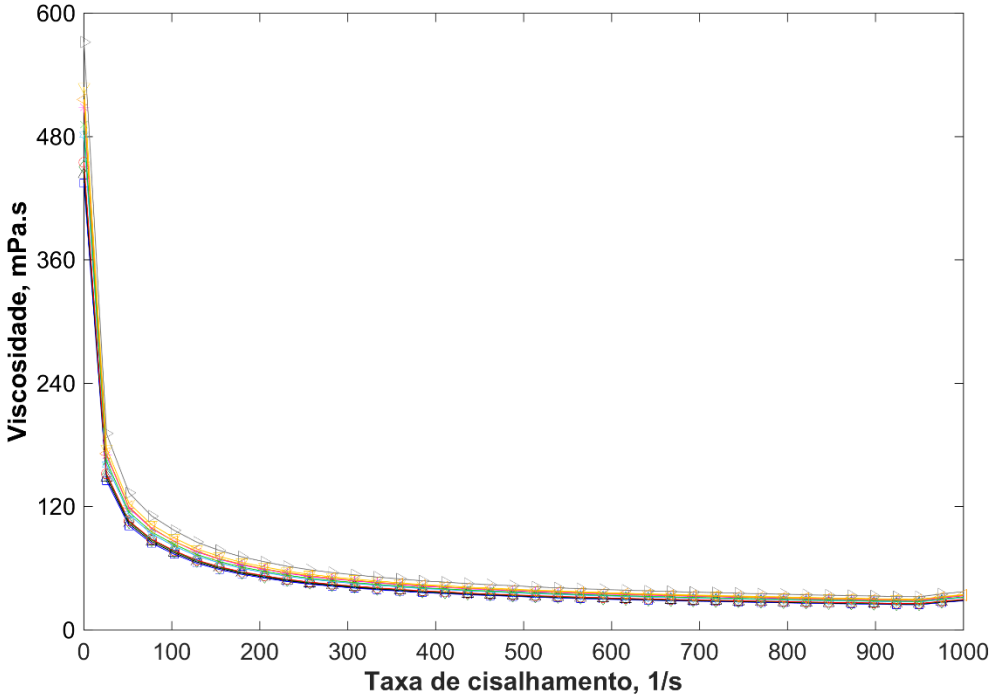
6.3.2.2 Seleção do valor de pH do agente de reticulação (ou da formulação gelificante)

Durante o preparo dos sistemas gelificantes, observou-se que o valor do pH inicial da PEI controlava o valor de pH da formulação gelificante. Por exemplo, amostras preparadas com PEI com valor de pH de 11 apresentavam valores de pH em torno de 11. Portanto, a discussão que se segue refere-se tanto ao valor de pH inicial da PEI quanto ao valor inicial de pH do sistema gelificante.

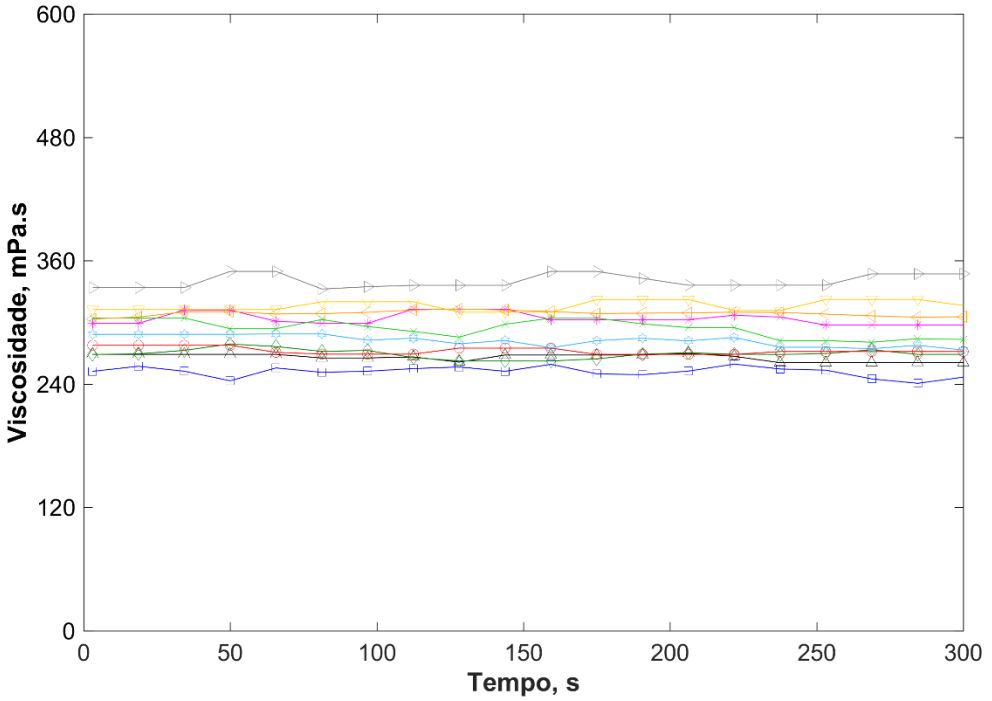
A Figura 80 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, a taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e diferentes valores de pH inicial, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 81 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS 30 HM, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e diferentes valores de pH inicial, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

Figura 80: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e diferentes valores de pH inicial: pH 6, pH 7, pH 5, pH 4, pH 8, pH 3, pH 2, pH 9, pH 10 e pH 11



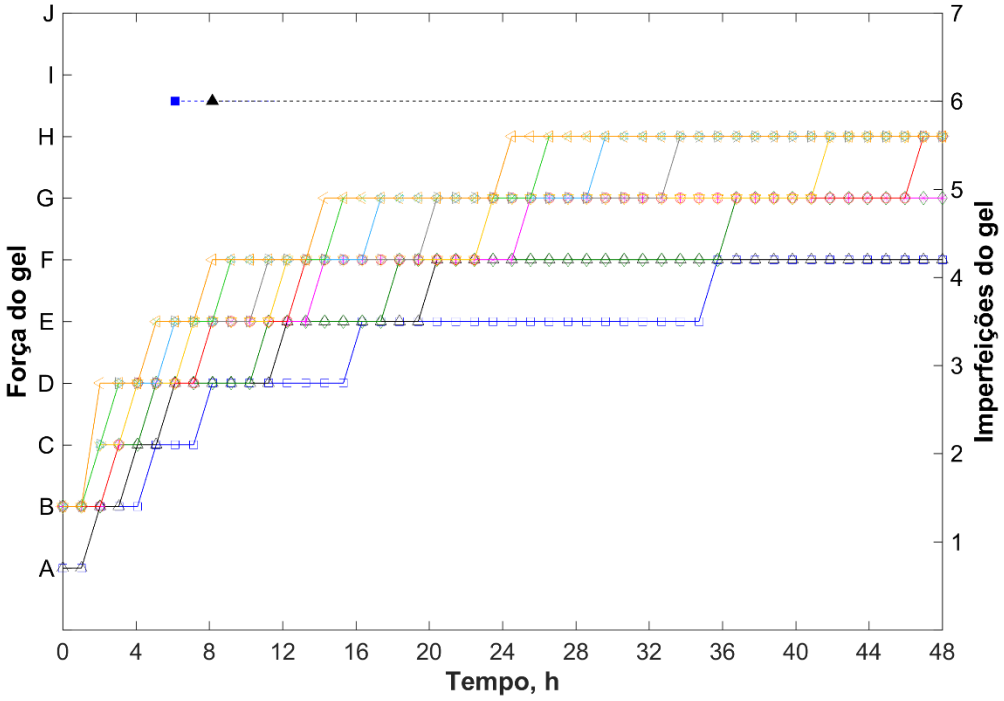
(a)



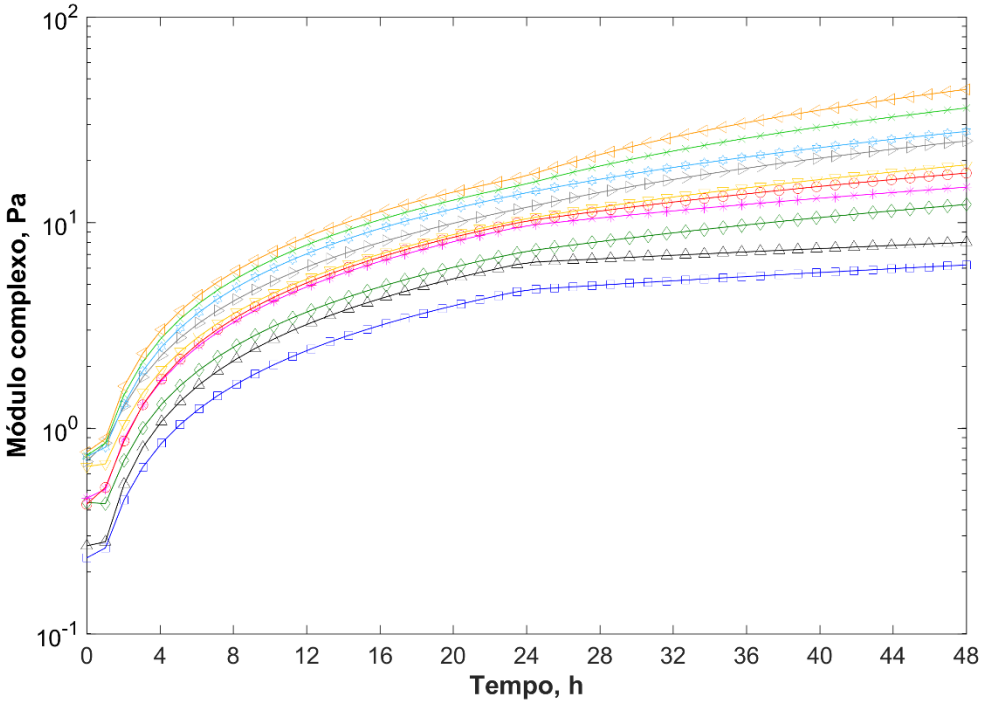
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 81: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e diferentes valores de pH inicial: pH 6, pH 7, pH 5, pH 4, pH 8, pH 3, pH 2, pH 9, pH 10 e pH 11



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o valor inicial de pH da PEI ou do sistema gelificante impactou significativamente a viscosidade, a cinética de gelificação e a força final do hidrogel formado. As formulações gelificantes preparadas com PEI com valores de pH iniciais ácidos ou alcalinos apresentaram maior viscosidade, menores tempos de gelificação e maior módulo de armazenamento e, portanto, módulo complexo (força final do gel) do que as formulações preparadas com PEI com valor inicial de pH neutro (~ 6 ou 7).

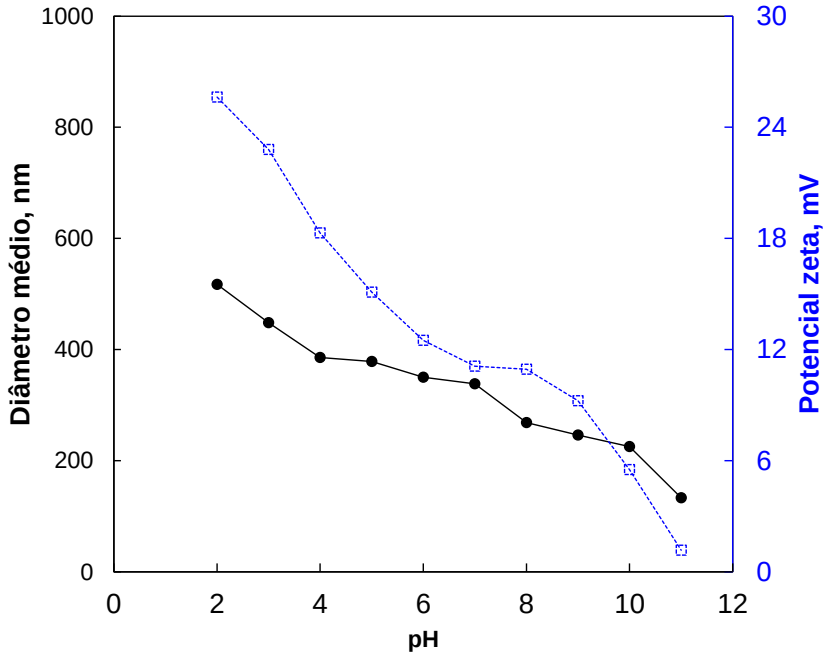
Conforme discutido na sequência, a influência do valor de pH da PEI ou da formulação gelificante na viscosidade, cinética de gelificação, homogeneidade e força final do hidrogel foi atribuída a associação de dois fatores: i) à formação de novos grupamentos carboxilatos ($-COO^-$) na cadeia do polímero (efeito principal) e ii) ao grau de protonação do agente reticulante (efeito secundário).

Em condições ácidas ou alcalinas, a taxa de hidrólise dos grupamentos amida do polímero foi maior do que em valores de pH neutros (ELKARSANI, 2013). Desta forma, a repulsão eletrostática intra- e intermolecular entre os novos grupamentos carboxilatos formados ($-COO^-$) e os grupamentos sulfonatos existentes ($-SO_3^-$) promoveu o desenovelamento das cadeias poliméricas aumentando a viscosidade das formulações gelificantes e melhorando a dispersão das partículas de argila negativamente carregadas. Ademais, o carbono da carbonila dos grupamentos acrilamida do polímero tornaram-se mais expostos e acessíveis ao ataque nucleofílico do nitrogênio amínico do reticulante, reduzindo o tempo de gelificação e aumentando a força final do gel.

Além disto, em solução aquosa, a PEI atuou como polieletrólito posivitamente carregado devido ao equilíbrio ácido-base dos grupamentos amina de sua cadeia. Dependendo do valor de pH do meio a PEI encontrava-se parcialmente ou totalmente ionizada. De acordo com Man e colaboradores (2016), cerca de 73 %, 50 %, 33 %, 25 % e 4 % dos pares de elétrons não compartilhados do nitrogênio dos grupamentos amínicos primário, secundário e terciário da PEI encontram-se protonados em valores de pH 2, 4, 5, 8 e 10, respectivamente.

A Figura 82 apresenta a variação do diâmetro médio de cadeia e do potencial zeta das soluções de PEI de massa molar 70.000 kg/kmol preparadas em água destilada, a 25 °C, com diferentes valores de pH.

Figura 82: Variação do diâmetro médio (●) e do potencial zeta (⊟) em função do valor de pH de soluções de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol preparadas em água destilada, a 25 °C



Fonte: próprio autor

Em valores de pH ácidos ou neutros, o maior grau de protonação da PEI gerou cargas positivas ao longo de sua cadeia que aumentaram as repulsões eletrostáticas intra- e intermoleculares entre estes grupamentos carregados promovendo um maior desenovelamento das cadeias de PEI que resultaram no aumento do volume hidrodinâmico (e do diâmetro médio) da molécula. Em contrapartida, em valores de pH acima de 10, o volume hidrodinâmico (e o diâmetro médio) das cadeias poliméricas da PEI diminuiu abruptamente, indicando que o polieletrólito passou por uma transição de cadeia estendida para cadeia enovelada promovida pela neutralização das cargas positivas ao longo de sua estrutura.

Desta forma, a 25 °C, os grupamentos aniônicos carboxilatos e sulfonatos da cadeia polimérica e as partículas de argila negativamente carregadas interagiram eletrostaticamente com os íons amônio ($-NH_3^+$) da PEI aumentando a viscosidade das formulações preparadas com reticulantes mais protonados. Ademais, o maior volume hidrodinâmico das cadeias de PEI em valores de pH ácidos promoveu uma maior adsorção do reticulante na superfície das partículas de argila carregadas negativamente (apesar das bordas das partículas de argila estarem positivamente carregadas nestas condições), levando a aglomeração da argila por meio da neutralização de cargas e piorando a dispersão da nanocarga no hidrogel.

Consequentemente, a injetividade e o potencial de propagação em meios porosos das formulações preparadas com PEI com valores de pH ácidos foram inferiores aos dos sistemas preparados com PEI com valores de pH alcalinos.

A 90 °C, as interações iônicas entre o polímero, a PEI e a argila foram enfraquecidas e a menor nucleofilicidade da PEI com valores de pH ácidos ou neutros tornaram-a menos eficiente para a reticulação dos polímeros à base de poliacrilamida, resultando na fragilização (ruptura) dos hidrogéis formados nestas condições. Estes resultados estão de acordo com outros estudos reportados na literatura (HARDY et al., 1999; MÉSZÁROS; VARGA; GILÁNYI, 2004).

Por outro lado, hidrogéis estáveis e homogêneos foram obtidos para formulações preparadas com PEI com valor de pH mínimo de 9. A estrutura mais desprotonada da PEI tornou-a mais reativa com os grupos acrilamida do polímero devido a maior disponibilidade de pares de elétrons não compartilhados do nitrogênio dos grupamentos amínicos primários e secundários da cadeia principal.

Além disto, a menor quantidade de cargas positivas associada a conformação mais compacta das cadeias do reticulante nestes valores de pH reduziu a viscosidade da formulação, bem como a adsorção de PEI nas partículas de argila negativamente carregadas, desfavorecendo a floculação da nanocarga. Com isso, mais grupamentos amina da PEI encontraram-se efetivamente disponíveis para reagir com as cadeias do copolímero à base de poliacrilamida, diminuindo o tempo de gelificação e aumentando a força final do gel (JAYAKUMAR, 2012).

Desta forma, para as etapas subsequentes do estudo selecionou-se a PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor inicial de pH 11 por oferecer o melhor balanço entre viscosidade-tempo de gelificação-força do gel formado dentre os valores de pH avaliados.

6.3.3 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo das Dispersões de Argila

Para avaliação da influência dos métodos de preparo das dispersões de argila na viscosidade, cinética de gelificação e força final dos hidrogéis as formulações gelificantes foram preparadas em água destilada e se encontravam gelificadas a temperatura ambiente (25 °C). Com isto, o tempo de gelificação de todas as formulações avaliadas nesta etapa do estudo foi nulo, conforme discutido na sequência.

6.3.3.1.1 Pré-peneiramento da argila + agitação magnética moderada (P+AM)

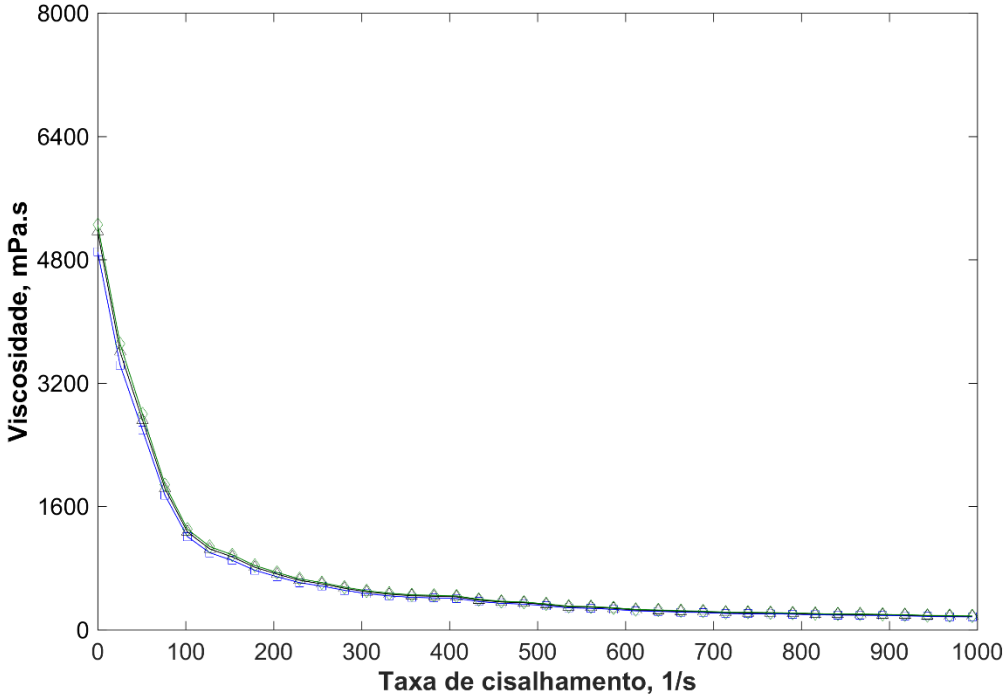
A Figura 83 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, a taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege (pré-peneirada ou não) e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 84 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege (pré-peneirada ou não) e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

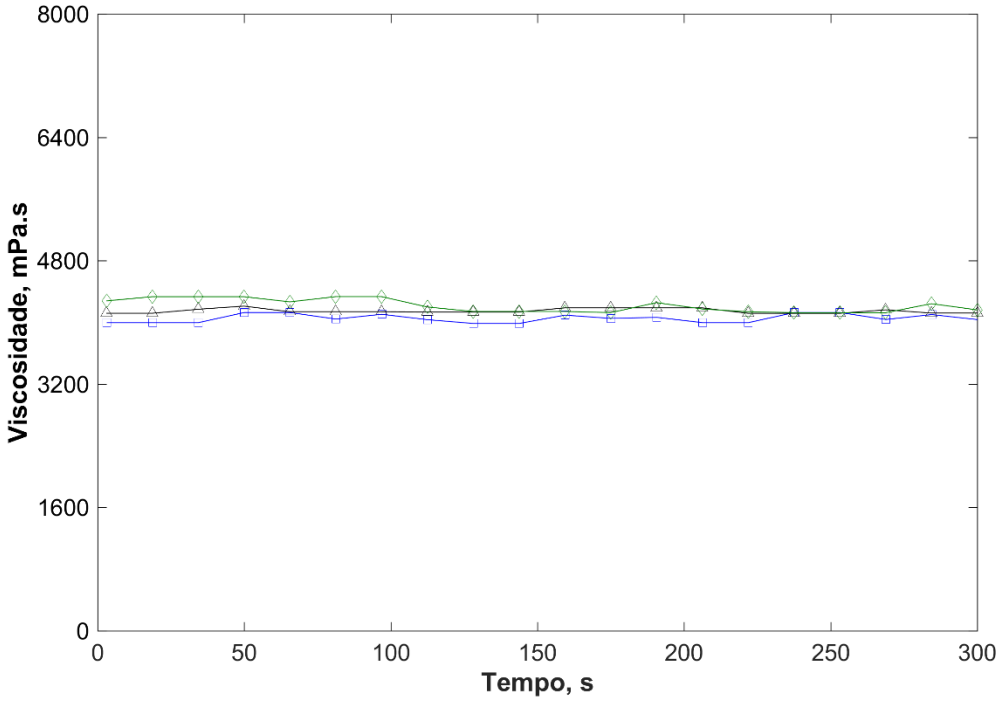
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o pré-peneiramento da argila para o preparo dos sistemas gelificantes pouco influenciou a viscosidade, a cinética de gelificação e a força final do hidrogéis formados.

Desta forma, para as etapas subsequentes do estudo optou-se por não realizar o pré-peneiramento da argila para o preparo dos sistemas gelificantes uma vez que a inclusão desta etapa adicional não gerou aumento significativo dos parâmetros de interesse deste estudo (viscosidade e força final do gel) em relação à metodologia de referência (sem pré-peneiramento da argila).

Figura 83: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200



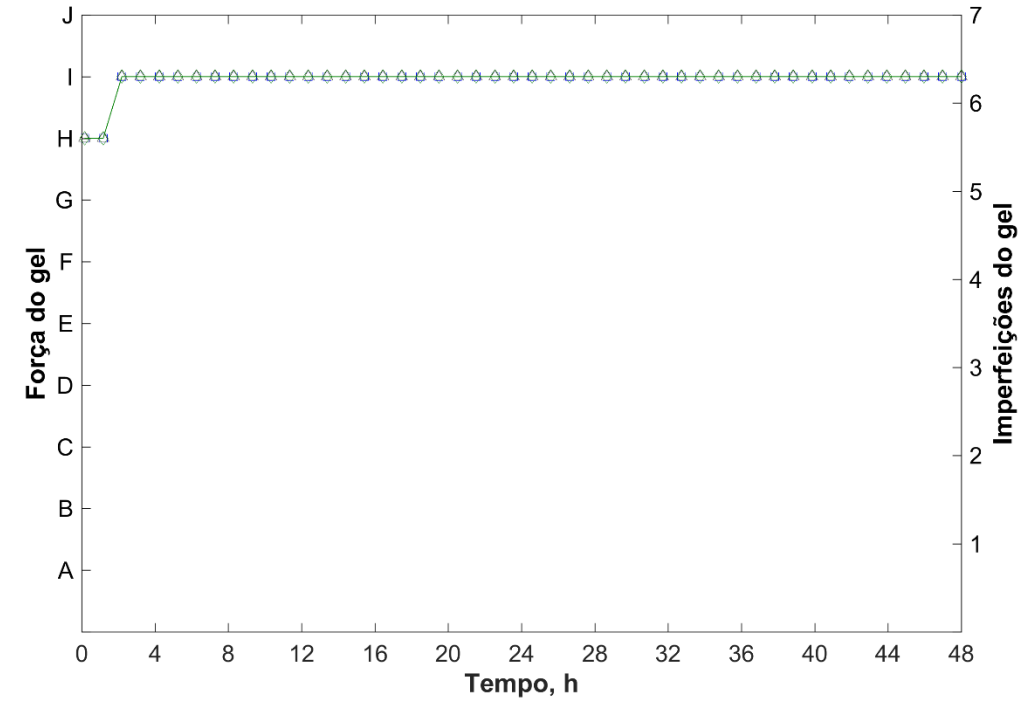
(a)



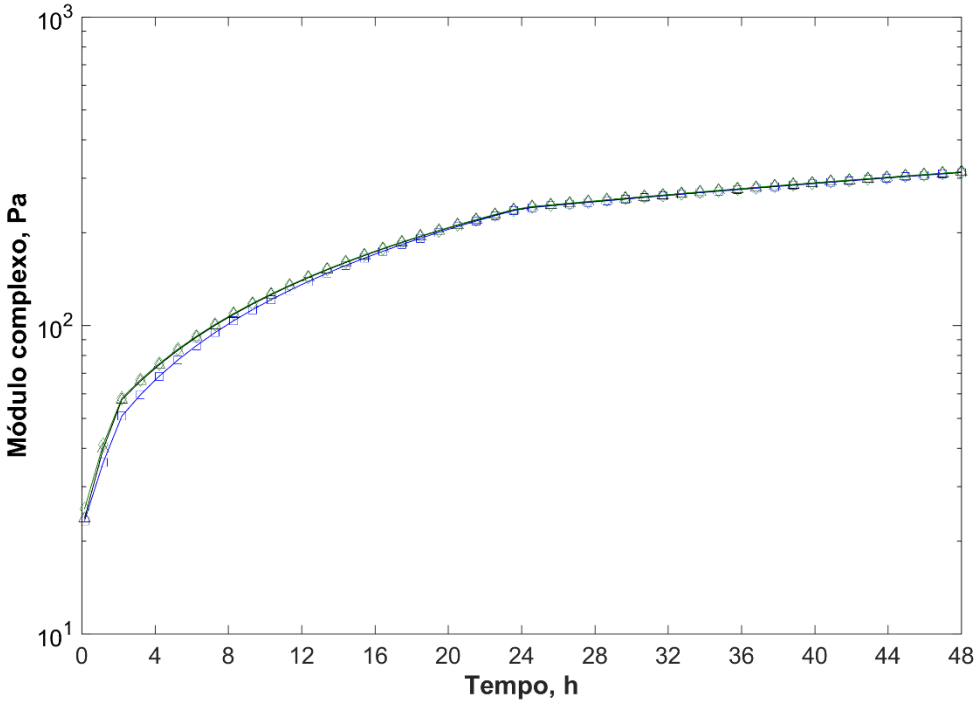
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 84: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem pré-peneiramento (referência), pré-peneirada em Mesh 80 e pré-peneirada em Mesh 200



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

6.3.3.1.2 Ajuste do valor de pH + agitação magnética moderada (pH +AM)

A Figura 85 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, a taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege dispersa em diferentes valores de pH e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

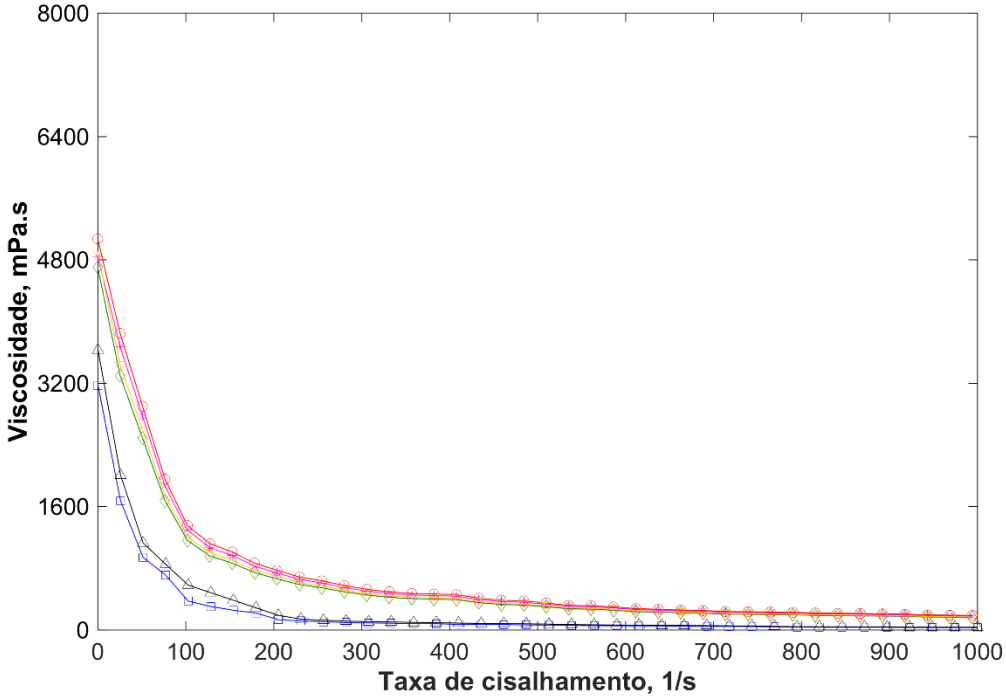
A Figura 86 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege dispersa em diferentes valores de pH e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o valor de pH da dispersão de argila utilizada no preparo dos sistemas gelificantes impactou significativamente a viscosidade, a cinética de gelificação, o grau de dispersão da nanocarga na matriz polimérica e a força final do hidrogéis formados.

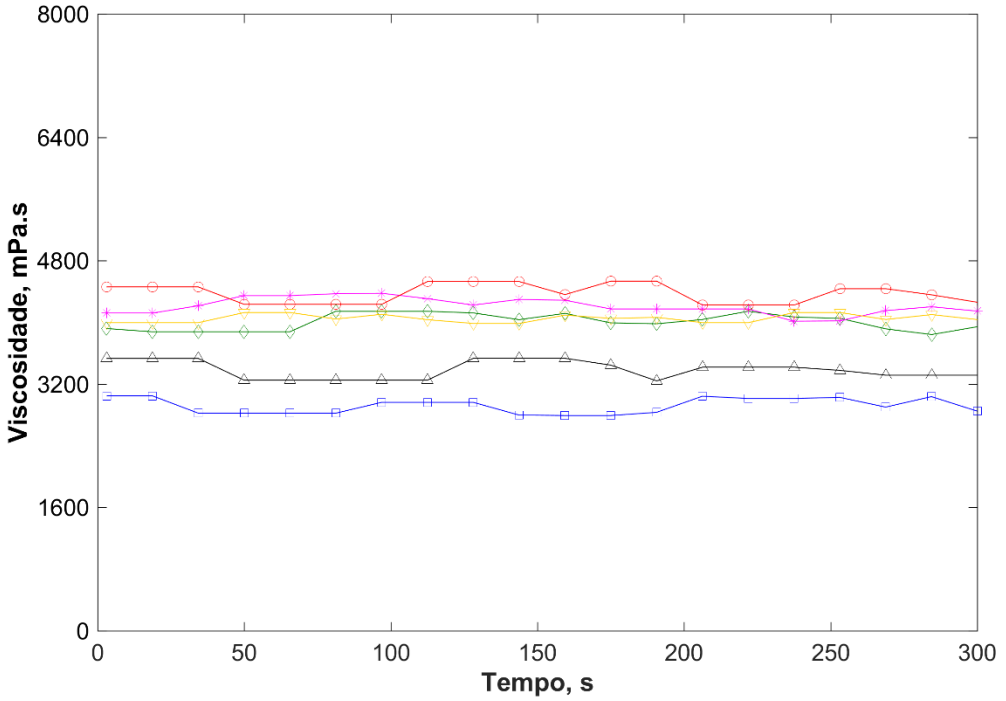
Os sistemas gelificantes preparados com dispersões de argila com valores de pH ácidos apresentaram menor viscosidade e módulos de armazenamento e, portanto, módulos complexos (forças finais dos géis) do que as formulações preparadas com com dispersões de argila com valor de pH neutro (~ 6 ou 7) ou alcalino. Ademais, as nanocargas apresentaram menor dispersão na estrutura tridimensional do hidrogel formado nestas condições.

Conforme discutido anteriormente, em valores de pH neutros e ácidos, as faces das partículas de argila encontram-se carregadas negativamente, enquanto que as bordas das lamelas apresentam cargas positivas. Na ausência de íons no meio dispersante, a atração eletrostática entre as faces negativas e as bordas positivas das lamelas de argila promove a formação de aglomerados com estrutura do tipo “castelo de cartas”, especialmente em valores de pH ácidos (DIJKSTRA; HANSEN; MADDEN, 1995). Ademais, nestas condições de pH, a adsorção da nanocarga nas cadeias de polímero à base de poliacrilamida e de PEI é favorecida, reduzindo a homogeneidade do hidrogel formado.

Figura 85: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege dispersa em diferentes valores de pH: pH 2, pH 4, pH 6, pH 9, pH 11, sem ajuste de pH (referência)



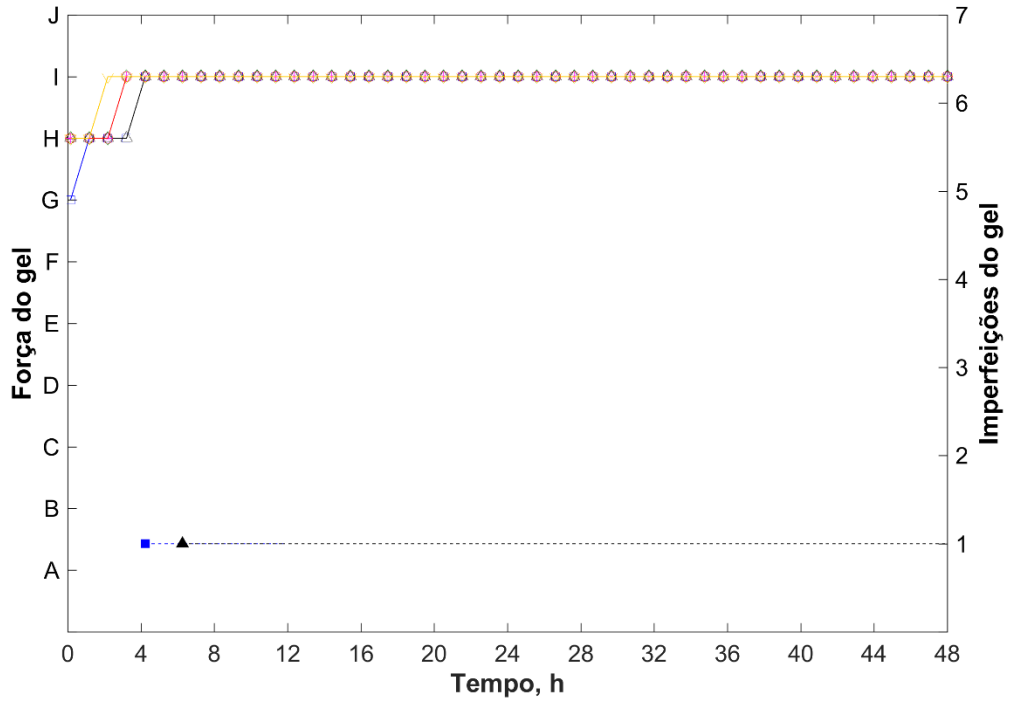
(a)



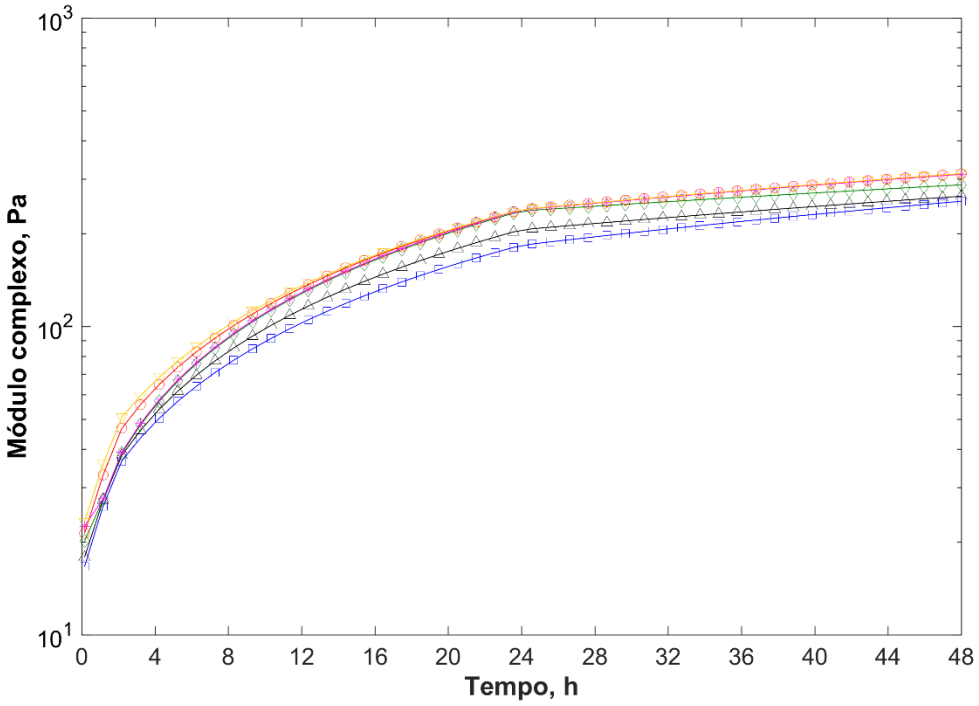
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 86: Curvas de (a) força do gel força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege dispersa em diferentes valores de pH: pH 2, pH 4, pH 6, pH 9, pH 11, sem ajuste de pH (referência)



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Em contrapartida, em meios alcalinos, tanto as faces quanto as bordas das lamelas de argila encontram-se carregadas negativamente, aumentando a repulsão eletrostática interpartículas, bem como entre a argila e os grupamentos aniônicos carboxilatos formados ($-COO^-$) e sulfonatos ($-SO_3^-$) da cadeia polimérica, melhorando a dipersão da nanocarga na matriz polimérica.

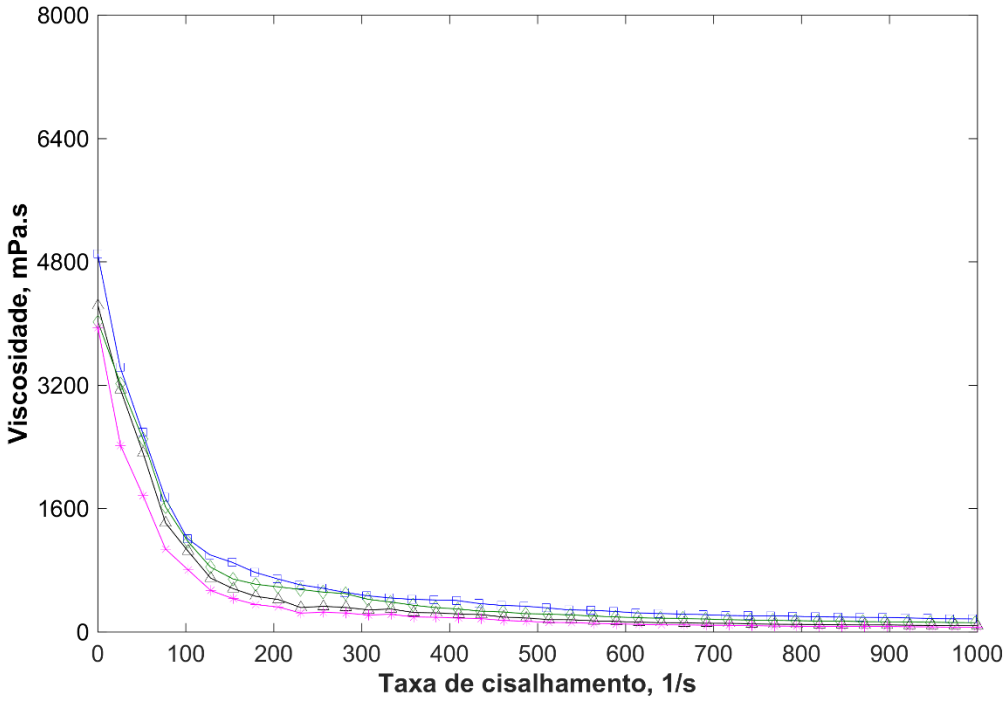
Desta forma, para as etapas subsequentes do estudo optou-se por não realizar quaisquer ajustes no valor de pH das dispersões de argila previamente ao preparo dos sistemas gelificantes visto que a adição do reticulante (PEI) já eleva o valor de pH das formulações para 11 auxiliando na dispersão da nanorcarga na matriz polimérica. O incremento promovido nos parâmetros de interesse (viscosidade e força final do gel) pela utilização de dispersão de argila com valor de pH ajustado em 11 para o preparo do sistema gelificante foi muito pequeno em relação à formulação de referência (preparada com dispersão de argila sem ajuste de valor de pH).

6.3.3.1.3 Adição de dispersante químico + agitação magnética moderada (AQ+AM)

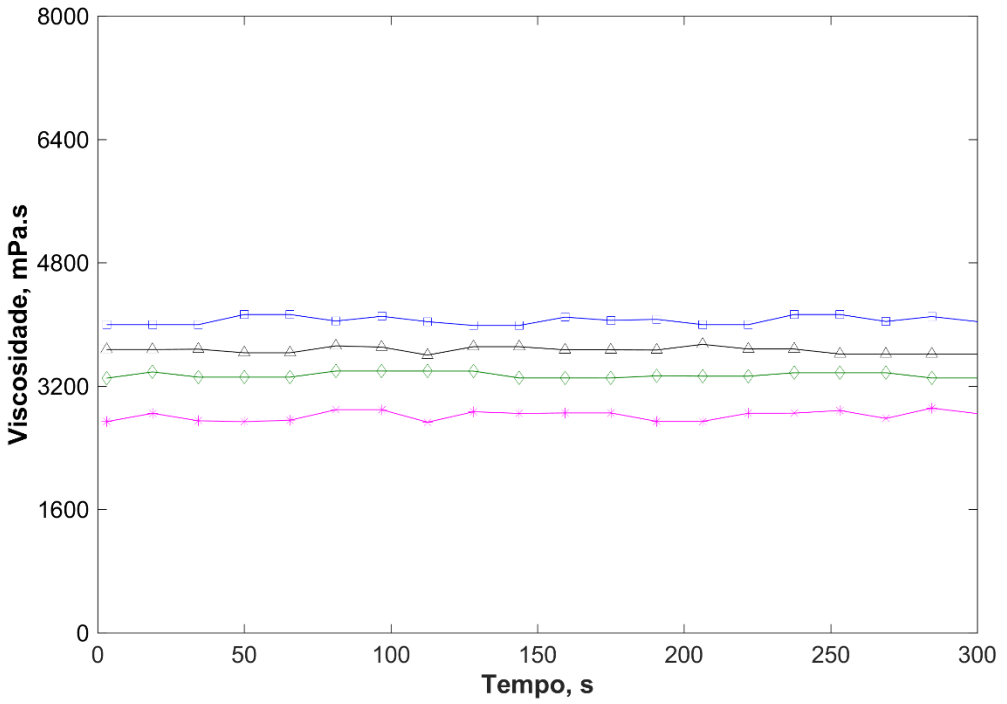
A Figura 87 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, a taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege preparada com adição de dispersantes químicos e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 88 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege preparada com adição de dispersantes químicos e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

Figura 87: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege preparada com adição de diferentes dispersantes químicos: sem dispersante químico (referência), Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$



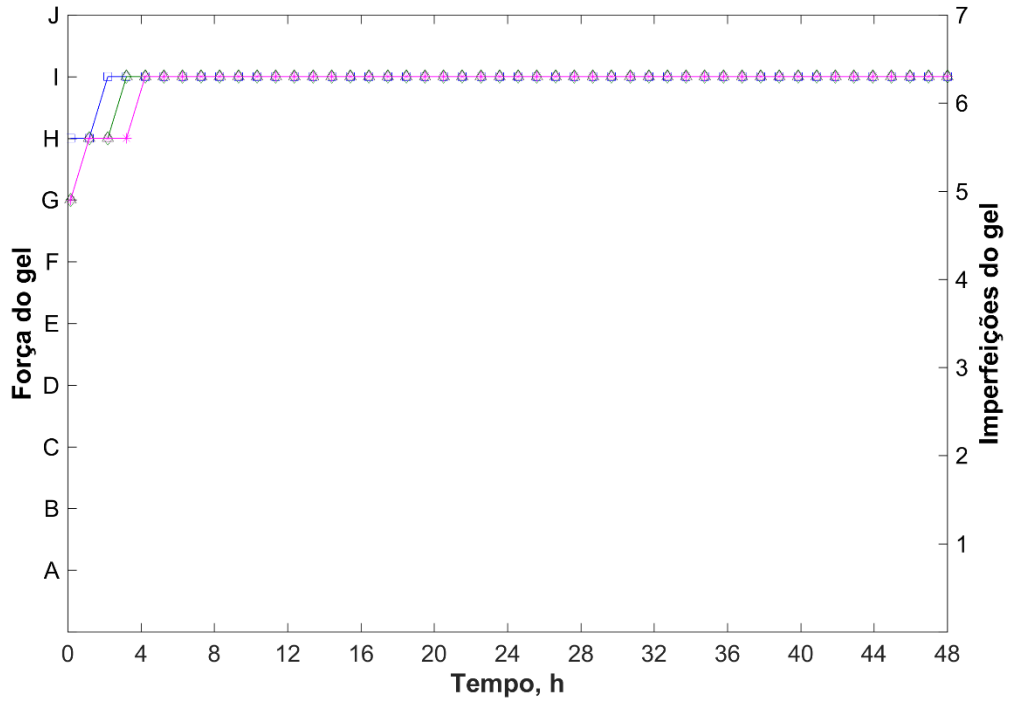
(a)



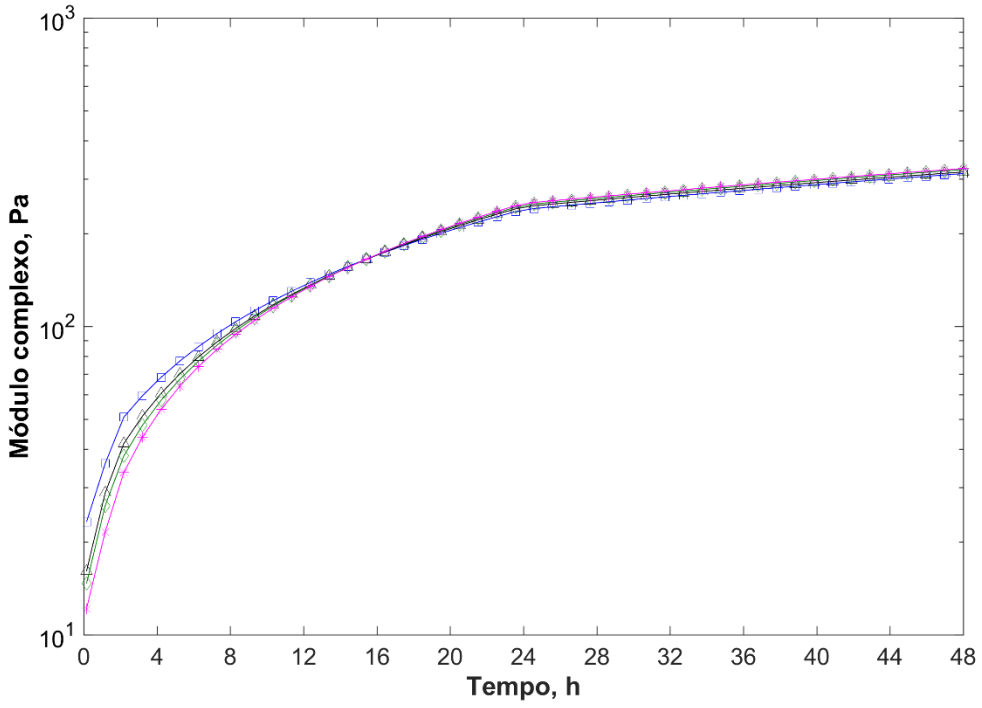
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 88: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege preparada com adição de diferentes dispersantes químicos: sem dispersante químico (referência), Na_2CO_3, NaCl e $Na_2H_2P_2O_7$



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a adição de dispersões de argila preparadas com dispersantes químicos para a formulações dos sistemas gelificantes reduziu a viscosidade e retardou a cinética de gelificação, porém pouco impactou o grau de dispersão da nanocarga na matriz polimérica e a força final do hidrogéis formados em relação à formulação de referência (sem dispersante químicos).

A adição dos dispersantes químicos introduziu cátions de sódio (Na^+) no sistema, os quais interagiram eletrostaticamente com as lamelas de argila carregadas negativamente e com os grupamentos aniônicos carboxilatos formados e sulfonatos das cadeias poliméricas, diminuindo as repulsões eletrostáticas inter- e intramoleculares, reduzindo a viscosidade das formulações gelificantes e impactando negativamente a força final do hidrogel.

Entretanto, a adsorção dos ânions dos dispersantes químicos nas bordas das lamelas de argila que se encontravam carregadas positivamente em valores de pH neutros (entre 6 e 7) previniu a formação de agregados do tipo “castelo de cartas” discutido anteriormente, melhorando a dispersão da nanocarga na matriz polimérica (TAKENO; KIMURA, 2016).

Nas formulações gelificantes avaliadas, como a adição do reticulante (PEI) no preparo dos sistemas gelificantes elevou o valor de pH das formulações para 11 auxiliando na dispersão da nanorcarga na matriz polimérica, o incremento promovido nos parâmetros de interesse (viscosidade e força final do gel) atribuído à adição dos dispersantes químicos no preparo das dispersões de argila foi pequeno em relação à formulação de referência (preparada sem adição de dispersante).

Desta forma, embora promissores, para as etapas subsequentes do estudo optou-se por não adicionar dispersantes químicos às dispersões de argila previamente ao preparo dos sistemas gelificantes.

6.3.3.1.4 Agitação magnética moderada + modificação química com PEI (MQ+AM)

A Figura 89 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege modificada quimicamente ou não e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 90 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege modificada quimicamente ou não preparada com adição de dispersantes químicos e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a modificação química da argila com o agente de reticulação (PEI) para o preparo dos sistemas gelificantes aumentou a viscosidade da formulação, e reduziu significativamente o grau de dispersão na nanocarga na matriz polimérica e a força final do hidrogel formado em relação à formulação de referência (sem modificação química da argila).

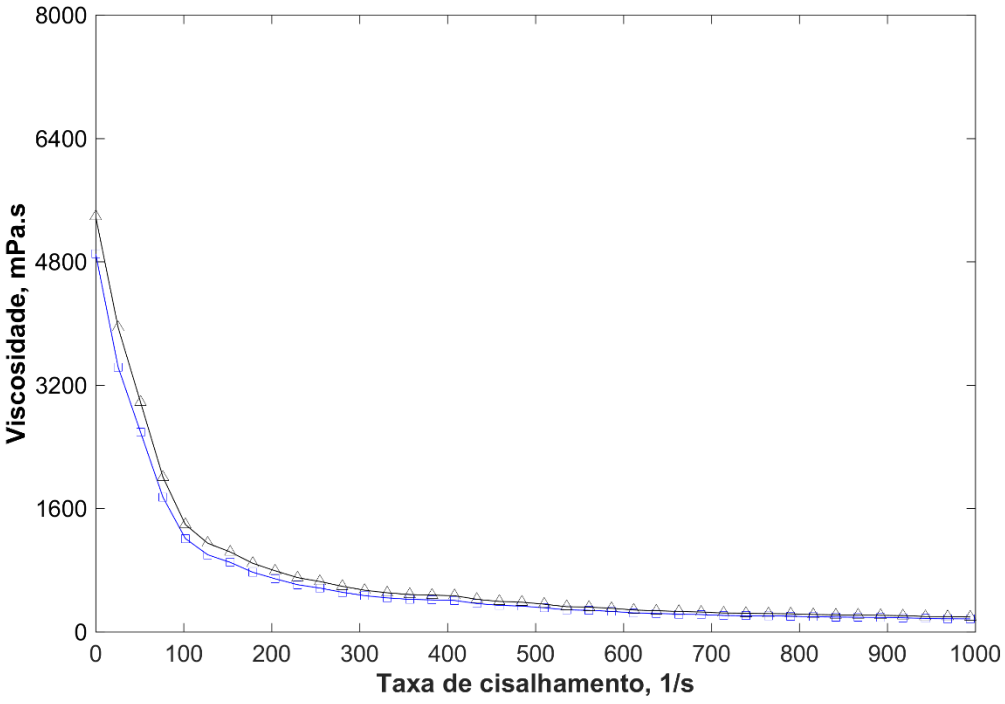
Na ausência de ions no meio dispersante, a adição da PEI na dispersão de argila reduziu a quantidade de cadeias poliméricas do agente de reticulação livres no meio. Ademais, conforme discutido na seção 6.2.7.1.4 as cadeias poliméricas ramificadas do agente de reticulação adsorveram à superfície da argila alterando a carga global dos tactóides de negativa para positiva. Com isto, os grupamentos aniônicos sulfonatos ($-SO_3^-$) da cadeia polimérica, ao entrarem em contato com os tactóides de argila positivamente carregados, adsorveram às partículas formando pontes[15] entre elas e gerando uma macroestrutura floculada, aumentando a viscosidade da formulação.

A adição da dispersão de argila modificada quimicamente com PEI para a formulação do sistema gelificante, além de aumentar a viscosidade, reduziu significativamente a homogeneidade e a força final do hidrogel formado devido a: i) menor disponibilidade de grupamentos amina da PEI não adsorvidos à superfície da argila para a formação de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas à base de poliacrilamida, e ii) interface polímero-argila modificada frágil e pouco compatível com a matriz polimérica levando a formação de um hidrogel compósito heterofásico.

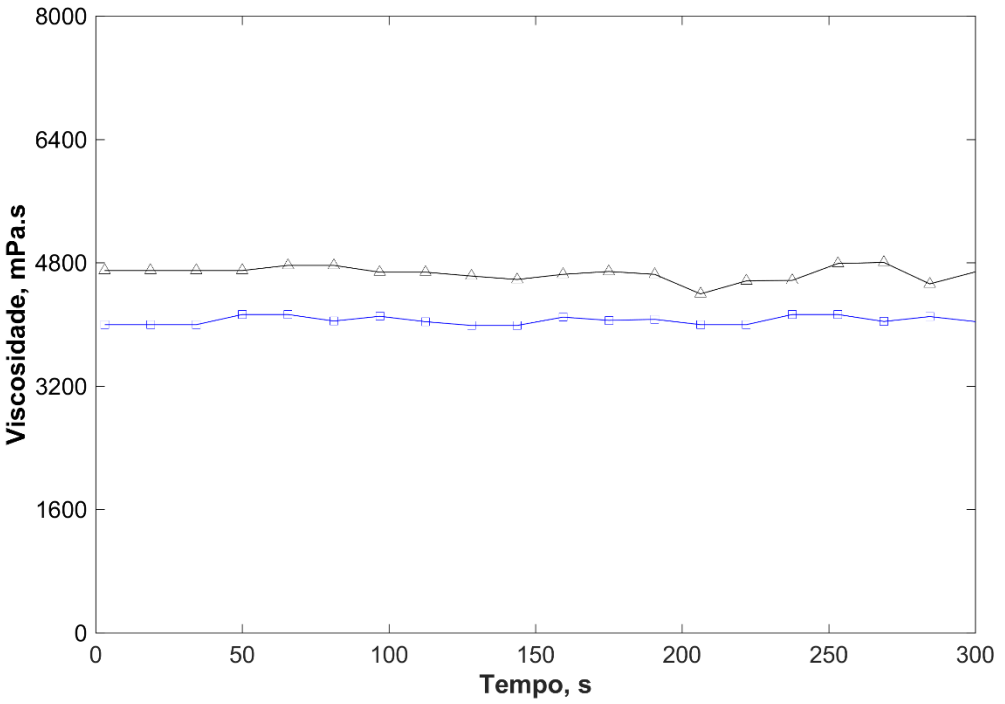
Desta forma, para as etapas subsequentes do estudo optou-se por não realizar a modificação química da argila com PEI para o preparo dos sistemas gelificantes.

[15] A formação de pontes poliméricas entre partículas de argila se dá quando a mesma cadeia polimérica adsorve em diferentes partículas, ligando-as umas às outras, permitindo assim uma interação atrativa entre elas (LUCKHAM; ROSSI, 1999).

Figura 89: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem modificação química (referência) e modificada com PEI



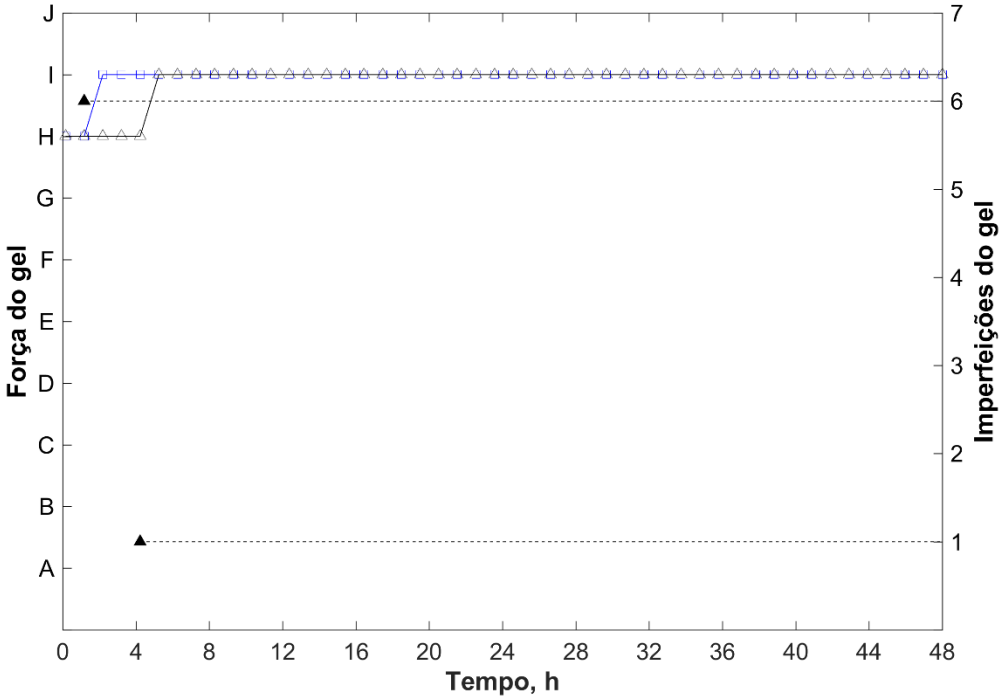
(a)



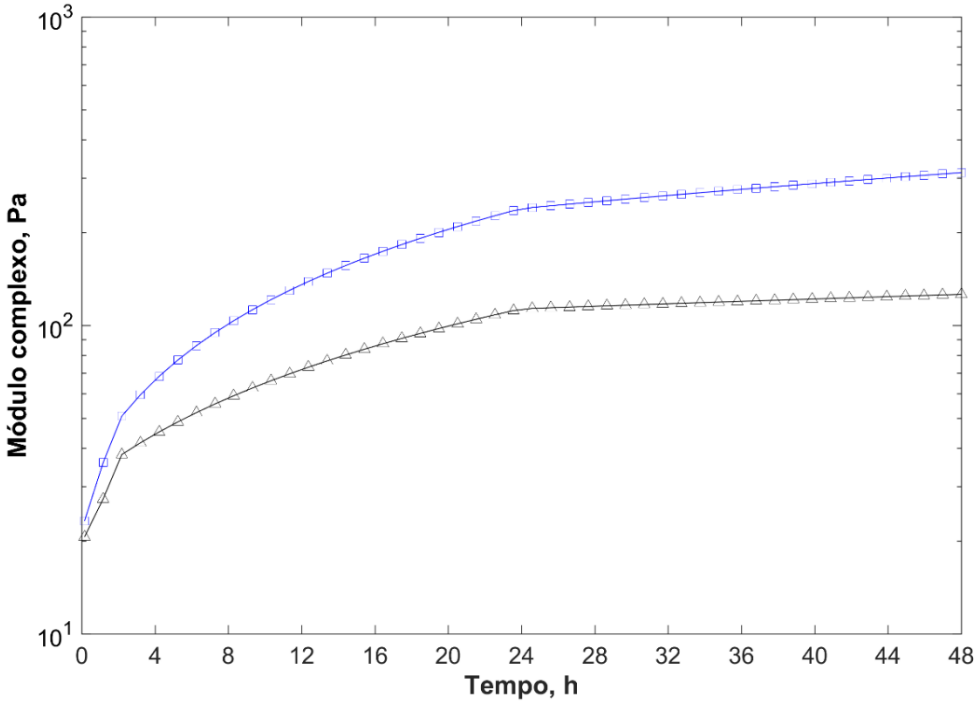
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 90: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: sem modificação química (referência) e modificada com PEI



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

6.3.3.1.5 Ultrassom (US)

A Figura 91 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

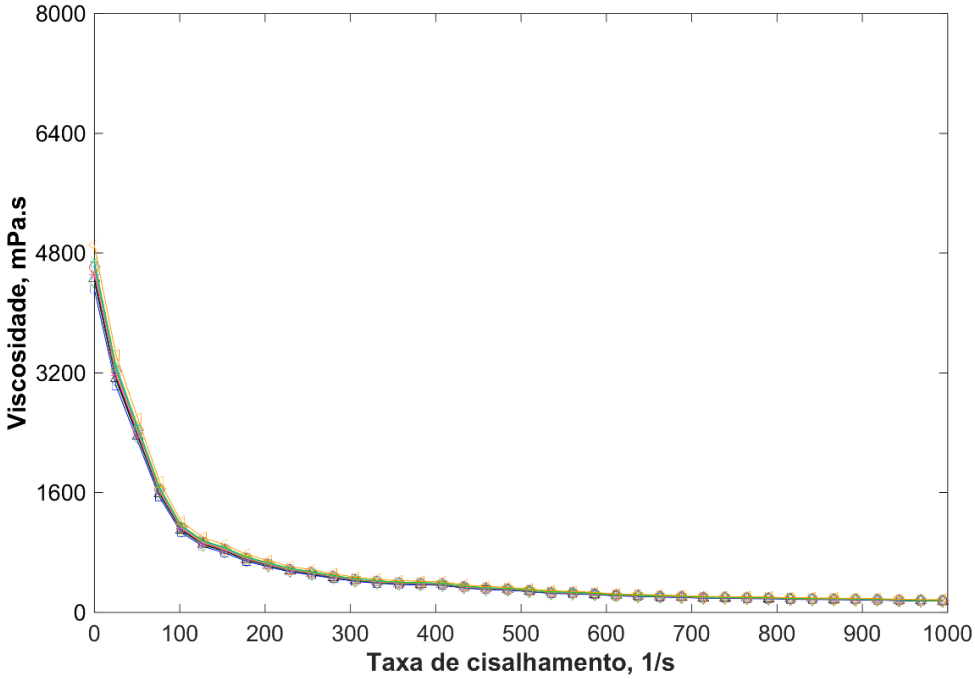
A Figura 92 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a adição de dispersões de argila sonificadas para formulações dos sistemas gelificantes pouco influenciou a viscosidade, o grau de dispersão na nanocarga na matriz polimérica, bem como a força final do hidrogel formado em relação à formulação de referência (preparada via agitação magnética moderada).

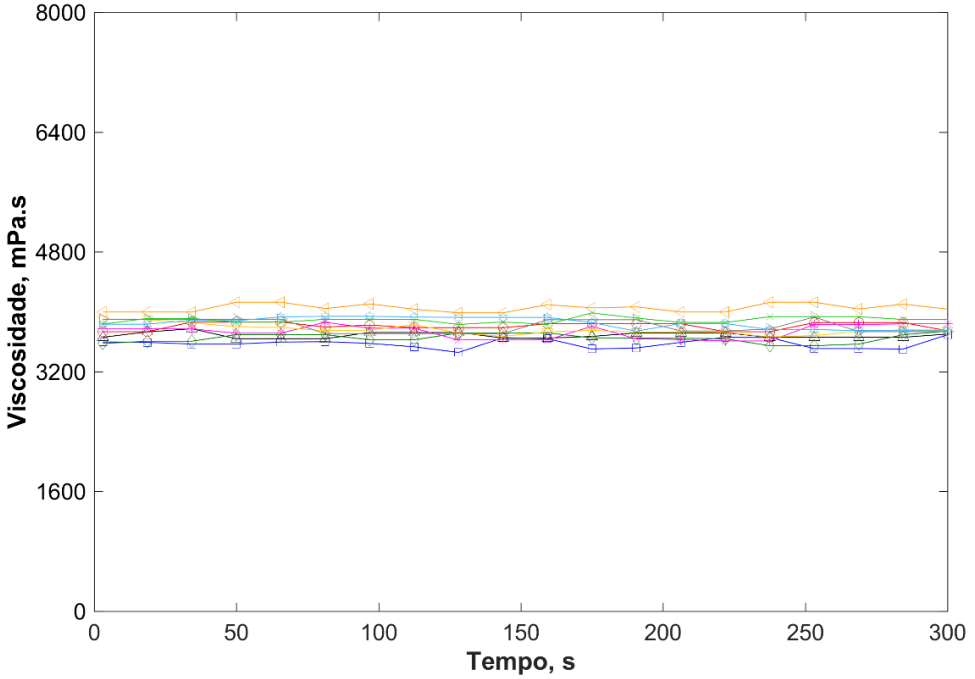
Conforme discutido anteriormente, embora o aumento da amplitude e do tempo de sonificação tenham aumentado o grau de dispersão da argila em água destilada, e portanto, contribuído para o aumento da viscosidade e da força final dos hidrogéis, nas condições do estudo, o montante total de energia adicionado ao sistema pela sonificação foi inferior ao da agitação magnética moderada (a 330 rpm durante 48 h). Consequentemente, o grau de dispersão da argila obtido pelo método de referência foi maior do que o obtido via sonificação, resultando em formulações com maior viscosidade e força final dos géis.

A Figura 93 apresenta a variação da viscosidade a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} e do módulo elástico de equilíbrio (G^*_e) das formulações gelificantes em função da energia total aplicada para o preparo das dispersões de argila utilizando o ultrassom ou a agitação magnética moderada (pontos destacados em vermelho).

Figura 91: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 20 % e 5 min, 30 % e 5 min, 40 % e 5 min, 20 % e 15 min, 30 % e 15 min, 20 % e 30 min, 40 % e 15 min, 30 % e 30 min, 40 % e 30 min e agitação magnética moderada (referência)



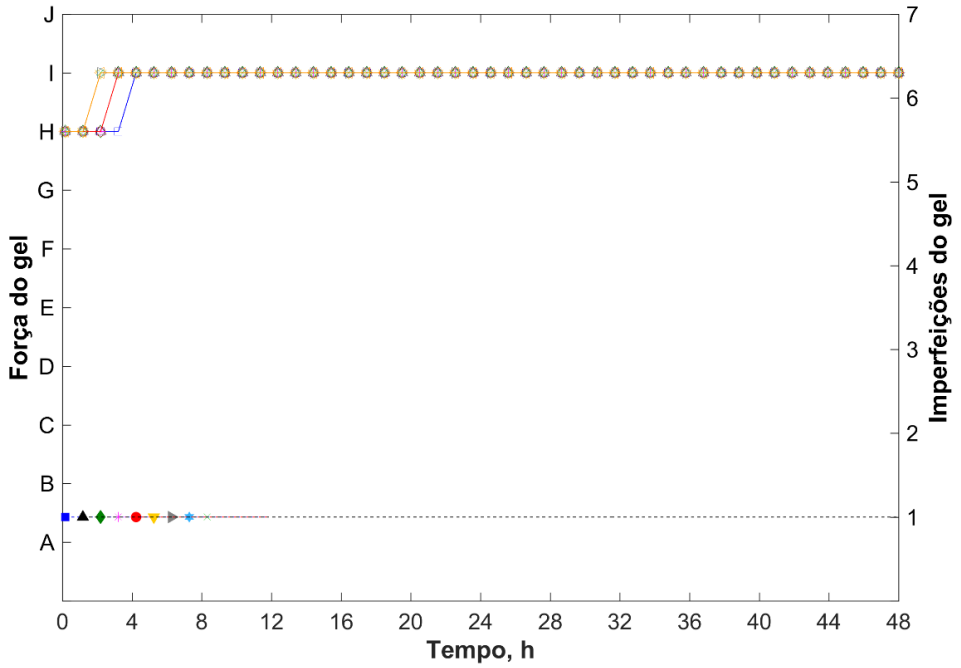
(a)



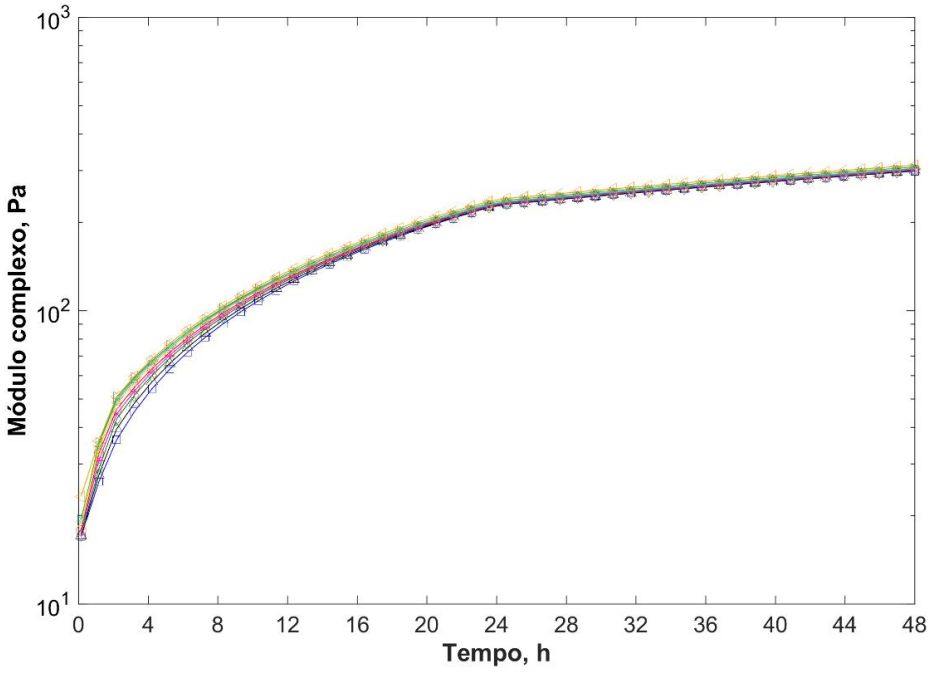
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 92: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 20 % e 5 min, 30 % e 5 min, 40 % e 5 min, 20 % e 15 min, 30 % e 15 min, 20 % e 30 min, 40 % e 15 min, 30 % e 30 min, 40 % e 30 min e agitação magnética moderada (referência)



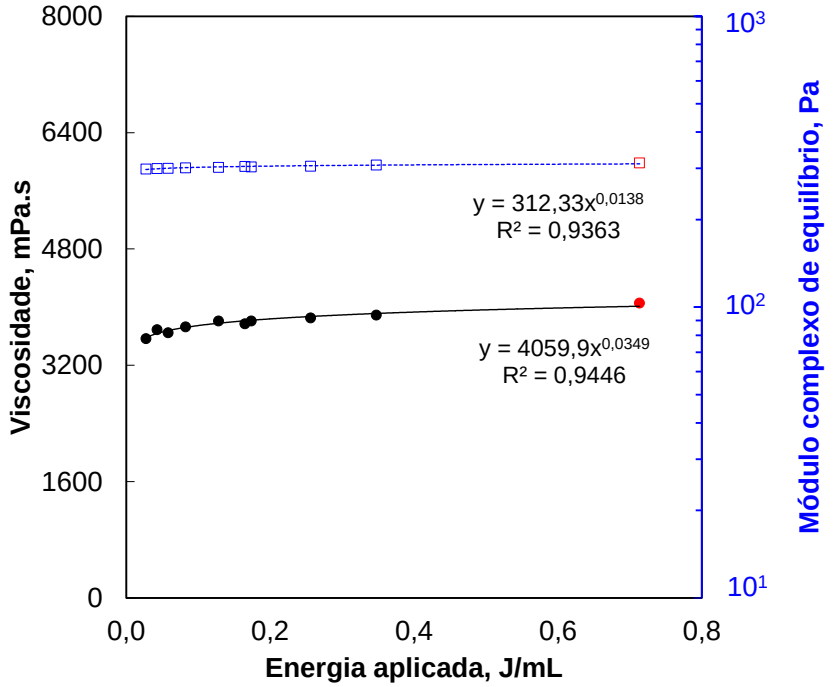
(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Figura 93: Variação da viscosidade a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} (●) e do módulo elástico de equilíbrio (⊟) em função da energia total aplicada para o preparo de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege sonificada em diferentes amplitudes (20 %, 30 % ou 40 %) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) ou preparada via agitação magnética moderada (pontos em vermelho)



Fonte: próprio autor

Vale ressaltar que nas instalações de superfície *offshore* os equipamentos disponíveis para o preparo de sistemas gelificantes destinados ao tratamento de conformidade de reservatórios são: vasos de mistura, agitadores mecânicos e bombas. Com isso, embora interessante academicamente, o emprego do ultrassom para o preparo de formulações gelificantes em campo torna-se pouco atrativo e viável tecnicamente.

Desta forma, para as etapas subsequentes do estudo optou-se por não preparar as dispersões de argila via sonificação para formulação dos sistemas gelificantes.

6.3.3.1.6 Cisalhamento intenso (CI)

A Figura 94 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhadas em diferentes

velocidades (1.000 rpm, 6000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 95 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhadas em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

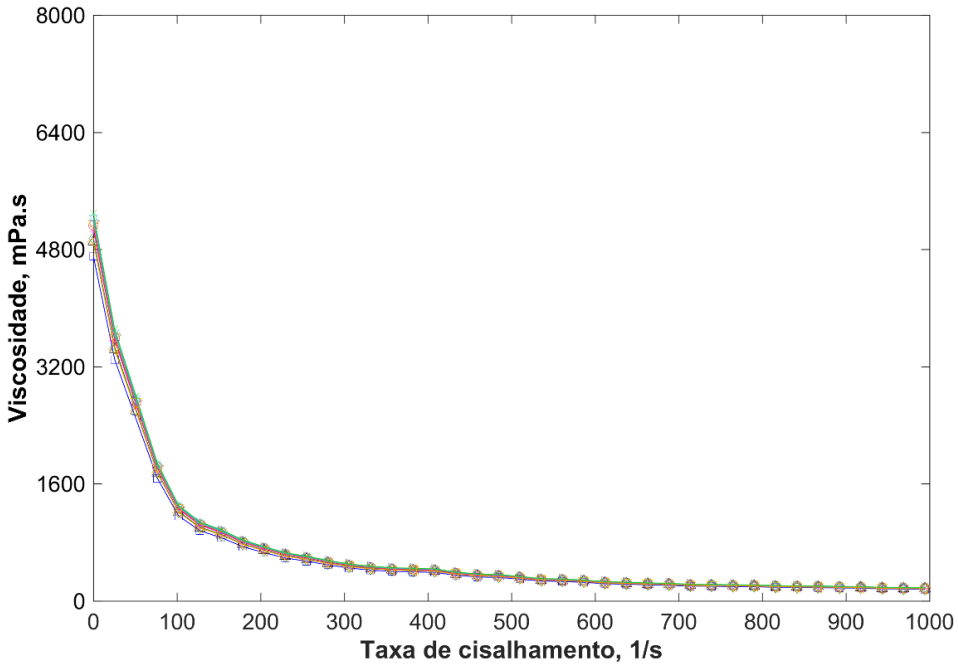
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a adição de dispersões de argila submetidas à cisalhamento intenso para formulação dos sistemas gelificantes aumentou ligeiramente a viscosidade, o grau de dispersão na nanocarga na matriz polimérica, bem como a força final do hidrogel formado em relação à formulação de referência (preparada via agitação magnética moderada), exceto o sistema formulado com dispersão de argila cisalhada a 1.000 rpm durante 5 min.

Conforme discutido anteriormente, o aumento da velocidade de rotação e do tempo de cisalhamento aumentaram o grau de dispersão da argila em água destilada, contribuindo para o aumento da viscosidade e da força final dos hidrogéis.

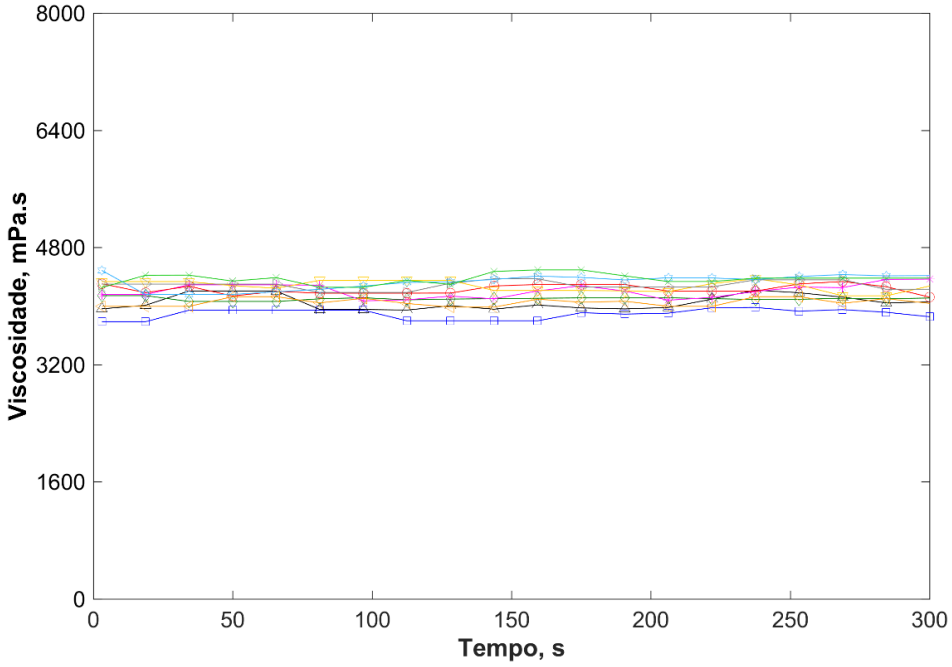
Nas condições do estudo, o montante total de energia adicionado à dispersão de argila pelo cisalhamento intenso a velocidade de rotação de 1.000 rpm durante 5 min foi equivalente ao fornecido pelo processo de sonificação a amplitude de 40 % durante 30 min. Já, o montante total de energia adicionado à dispersão de argila pelo cisalhamento intenso a velocidade de rotação de 1.000 rpm durante 15 min foi equivalente ao fornecido pelo processo de agitação magnética moderada a 330 rpm durante 48 h (referência). Para as demais condições experimentais avaliadas, o montante total de energia adicionado à dispersão de argila pelo cisalhamento intenso e, consequentemente, o grau de dispersão da argila obtido por este método foi ligeiramente superior ao obtidos pelo método de referência, resultando em formulações com maior viscosidade e força final dos géis.

A Figura 96 apresenta a variação da viscosidade a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} e do módulo elástico de equilíbrio (G^*_e) das formulações gelificantes em função da energia total aplicada para o preparo das dispersões de argila utilizando o cisalhamento intenso ou a agitação magnética moderada (pontos destacados em vermelho).

Figura 94: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhadas em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 1.000 rpm e 5 min, 1.000 rpm e 15 min, 1.000 rpm e 30 min, 6.000 rpm e 5 min, 6.000 rpm e 15 min, 6.000 rpm e 30 min, 12.000 rpm e 5 min, 12.000 rpm e 15 min, 12.000 rpm e 30 min e agitação magnética moderada (referência)



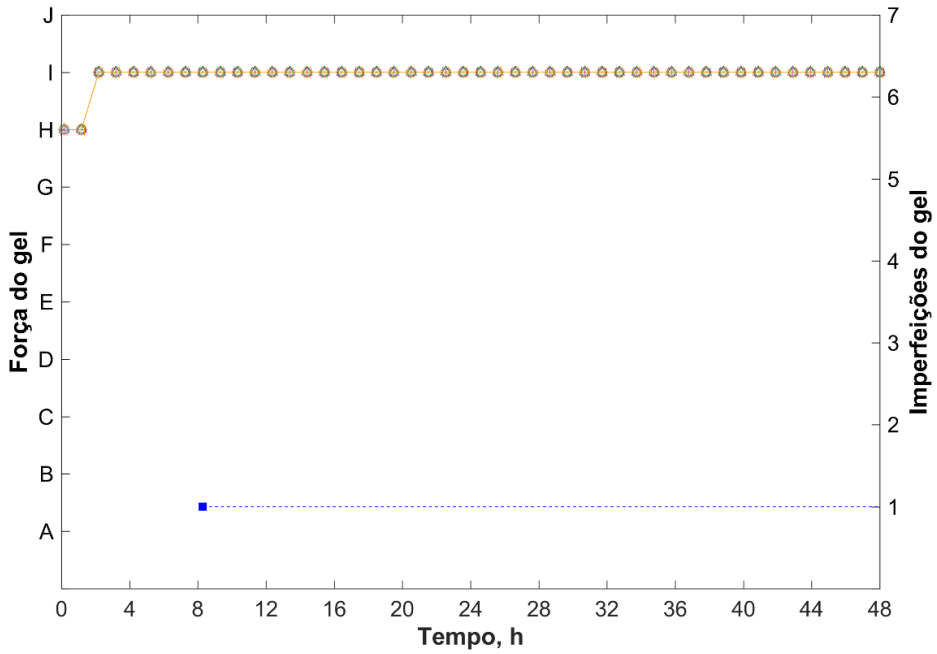
(a)



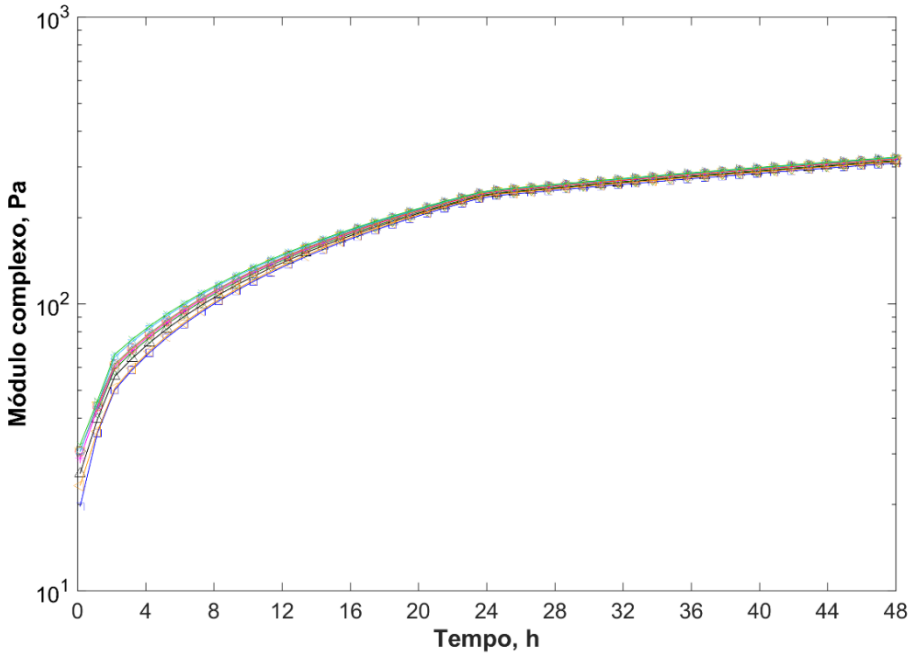
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 95: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhadas em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min): 1.000 rpm e 5 min, 1.000 rpm e 15 min, 1.000 rpm e 30 min, 6.000 rpm e 5 min, 6.000 rpm e 15 min, 6.000 rpm e 30 min, 12.000 rpm e 5 min, 12.000 rpm e 15 min, 12.000 rpm e 30 min e agitação magnética moderada (referência)



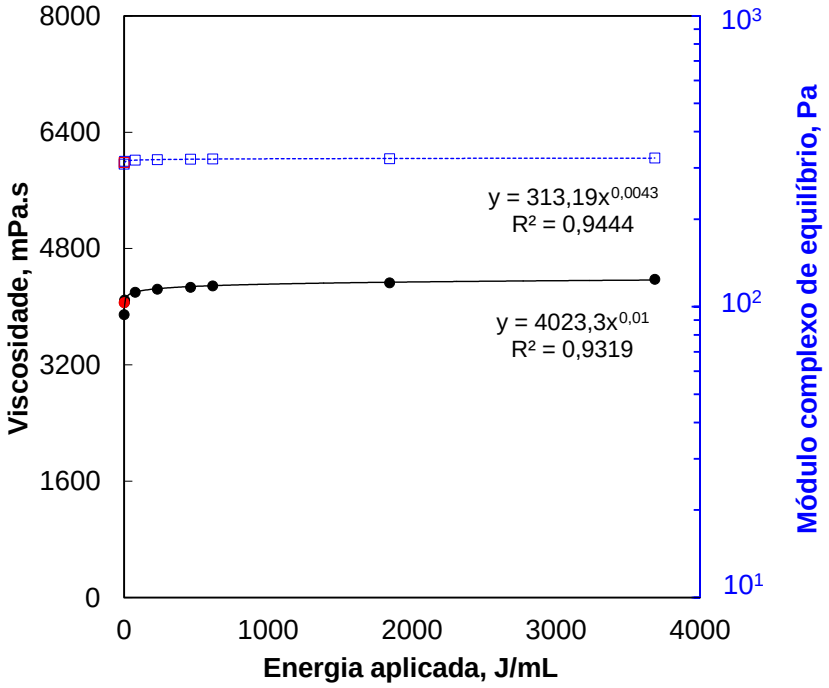
(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Figura 96: Variação da viscosidade a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1} (●) e do módulo elástico de equilíbrio (⊟) em função da energia total aplicada para o preparo de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege cisalhada em diferentes velocidades (1.000 rpm, 6.000 rpm ou 12.000 rpm) e tempos (5 min, 15 min ou 30 min) ou preparada via agitação magnética moderada (pontos em vermelho)



Fonte: próprio autor

Desta forma, embora promissor, para as etapas subsequentes do estudo optou-se por não utilizar o cisalhamento intenso para o preparo das dispersões de argila para formulação dos sistemas gelificantes, uma vez que o incremento promovido nos parâmetros de interesse (viscosidade e força final do gel) foi pequeno em relação à formulação de referência (preparada via agitação magnética moderada). Ademais, o cisalhamento intenso pode provocar danos à estrutura da argila, reduzindo sua atuação como carga de reforço na estrutura do hidrogel.

6.3.4 Avaliação de Métodos Alternativos para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

Os métodos alternativos avaliados nesse tópico foram descritos anteriormente, na Tabela 12.

A Figura 97 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de

cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 98 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais observou-se que a metodologia de preparo dos sistemas gelificantes impacta significativamente a viscosidade, a cinética de gelificação, o grau de dispersão de argila na matriz polimérica, bem como a força dos hidrogéis formados.

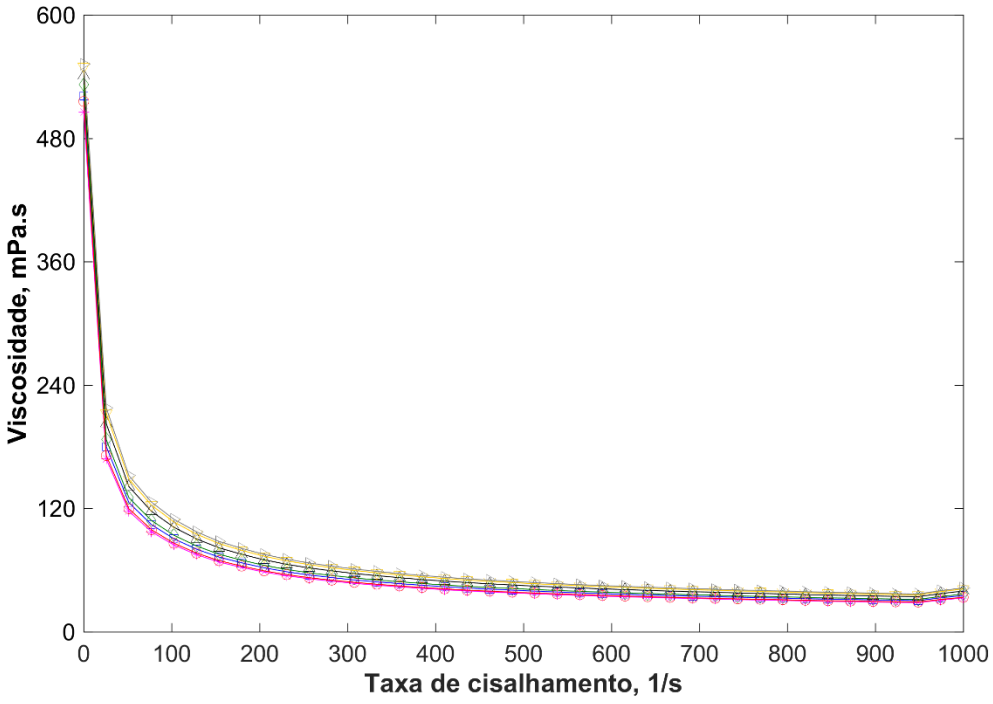
As metodologias de preparo M1 e M2, embora mais simples, não dispersaram adequadamente a argila na matriz polimérica. Nestes sistemas foram observados aglomerados macroscópicos de argila (Figura 99a) responsáveis pelo aumento de viscosidade e pela redução do módulo elástico e, portanto, do módulo complexo dos hidrogéis formados em relação às demais metodologias.

Ademais, observou-se que a sequência de adição dos componentes na formulação dos sistemas gelificantes influenciou a viscosidade, a cinética de gelificação, a homogeneidade e força dos hidrogéis formados.

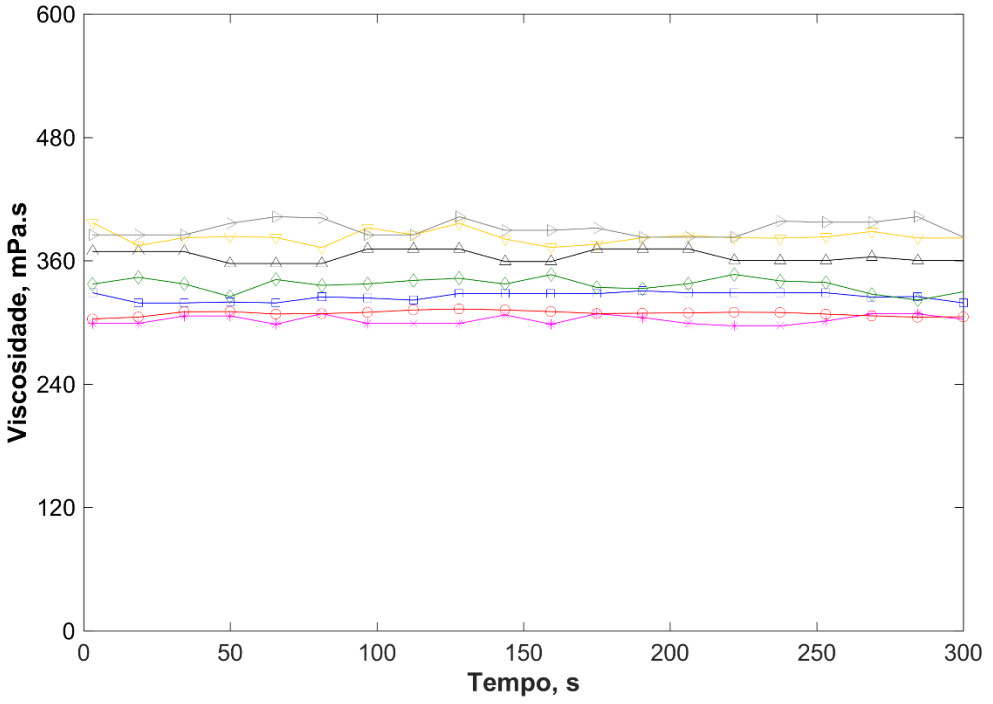
As formulações preparadas por meio da adição da dispersão de argila à solução polimérica (metodologias M4 e M7) apresentaram maiores viscosidades e módulos elásticos e, portanto, módulos complexos do que as formulações preparadas através da adição da solução polimérica à dispersão de argila (metodologias M3 e M6, respectivamente). Isso se deve à menor viscosidade da dispersão de argila quando comparada à da solução polimérica, o que favorece a melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica e homogeneização do sistema, bem como reduz a perda de material aderido ao frasco de preparo e, consequentemente, minimiza erros de medida decorrentes de alteração na composição do sistema gelificante.

Já, a pré-adição do reticulante à dispersão de argila (utilizada na metodologia M5) resultou no aumento da viscosidade da formulação e na redução da homogeneidade (Figura 100) e força do gel formado.

Figura 97: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de rinjeção, a 25 °C, por diferentes metodologias: M1, M2, M3, M4, M5, M6 e M7 (referência)



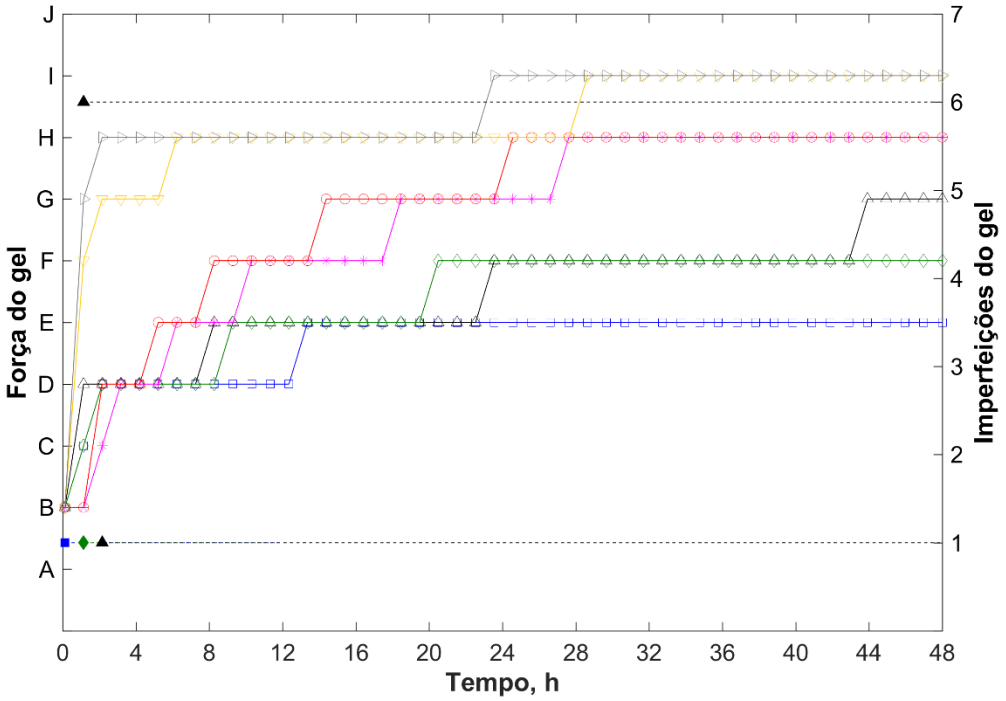
(a)



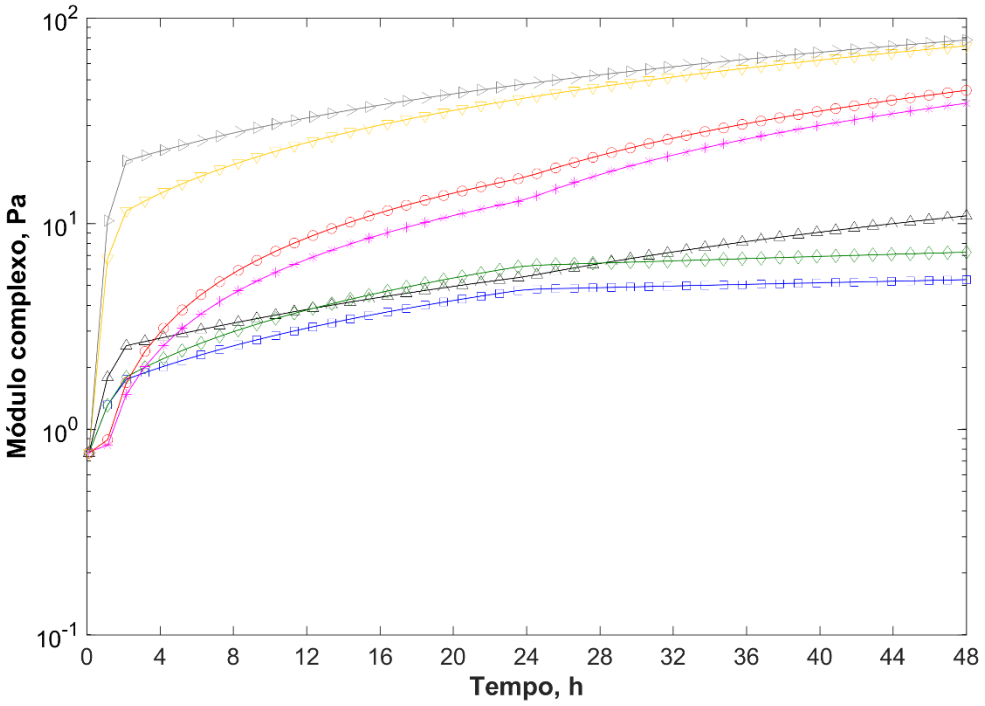
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 98: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, por diferentes metodologias: M1, M2, M3, M4, M5, M6 e M7 (referência)



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Figura 99: Hidrogéis à base de 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de reservatório 25 % por diferentes metodologias após 48 h de gelificação em estufa a 90 °C: (a) M1 e (b) M7 (referência)

(a) (b)

Fonte: próprio autor

Figura 100: Sistema gelificante à base de 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparado em água de reservatório 25 % pela metodologia M5, a 25 °C

Fonte: próprio autor

Conforme discutido na seção 6.2.7.1.4, mesmo em água salina, a adição da PEI na dispersão de argila promoveu a adsorção do reticulante à superfície da argila por meio ligações hidrogênio entre os grupamentos amina da PEI e os grupamentos aluminol (−AlOH) e silanol (−SiOH) da nanocarga formando uma interface polímero-argila modificada pouco compatível com a matriz polimérica e reduzindo a disponibilidade de grupamentos amina da PEI livres para reticular as cadeias à base de poliacrilamida. Consequentemente, o sistema gelificante preparado pela metodologia M5 resultou na formação de um hidrogel heterogêneo com menor módulo complexo de equilíbrio, dotado de um domínio central rico em nanocarga e um domínio rico na matriz polimérica.

Em contrapartida, nas formulações preparadas pelas metodologias M3 e M4, a pré-dispersão da argila em água destilada propiciou uma melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Nestes sistemas, a argila atuou como agente de

reticulação formando ligações iônicas e ligações hidrogênio com as cadeias poliméricas e com o reticulante químico (PEI), elevando a viscosidade da formulação, reduzindo o tempo de gelificação e aumentando a força do hidrogel formado em relação ao sistema preparado pela metodologia de referência M7.

Embora promissora, a formulação de sistemas gelificantes utilizando água destilada como meio dispersante para a argila apresenta baixo potencial de aplicação do ponto de vista prático. Nas instalações de superfície, em especial em campos *offshore*, os meios dispersantes disponíveis para o preparo de sistemas gelificantes para controle da conformidade *in situ* são soluções salinas, tais como: água do mar dessulfatada, água de formação e/ou uma mistura destas águas.

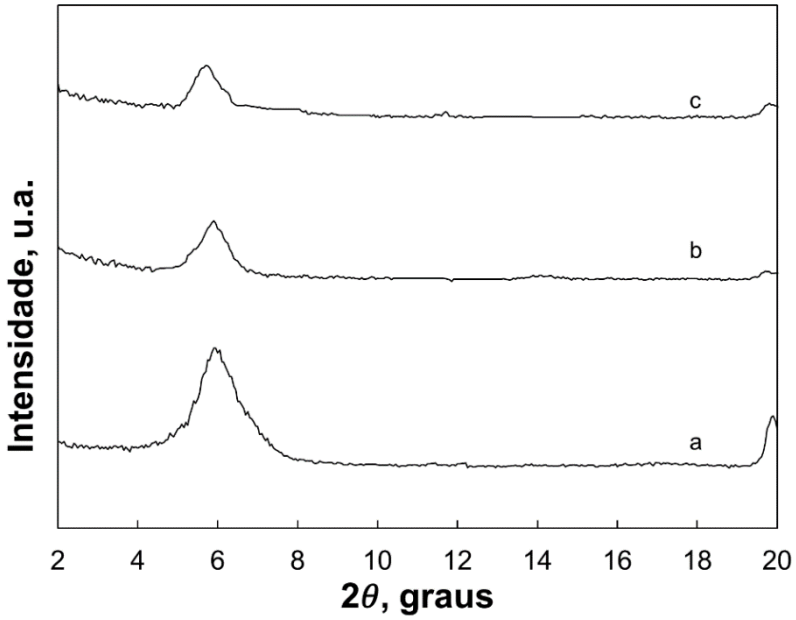
Desta forma, as metodologias M6 e M7 tornam-se mais interessantes por apresentarem maior tempo de gelificação e por formarem hidrogéis com módulos superiores aos obtidos pelas metodologias M1, M2 e M5.

Para as etapas subsequentes do estudo selecionou-se a metodologia de preparo M7 ao invés da M6 por minimizar a perda de material aderido ao frasco de preparo e, consequentemente, reduzir erros de medida decorrentes de alteração na composição do sistema gelificante.

A Figura 101 apresenta os difratogramas de raios X típicos da bentonita natural bege *in natura* em pó e dos hidrogéis contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege, preparados em água de reservatório 25 % pela metodologia de referência (M7) e pela metodologia alternativa M1, a 90 °C, após 48 h de gelificação. As amostras preparadas em água deuterada não foram caracterizadas por DRX.

A Figura 102 apresenta as curvas de distribuição dos domínios de relaxação obtidas a partir da transformada inversa de Laplace das curvas de relaxação transversal obtidas por CPMG dos hidrogéis à base de 1,0 % em massa de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 % de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 % de bentonita natural bege preparados em água deuterada ou água de reservatório 25 %, pela metodologia de referência (M7) e pela metodologia alternativa (M1), a 90 °C, após 48 h de gelificação.

Figura 101: Difratogramas de raios X (a) da bentonita natural bege in natura e dos hidrogéis contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C: (b) pela metodologia alternativa M1 e (c) pela metodologia de referência M7

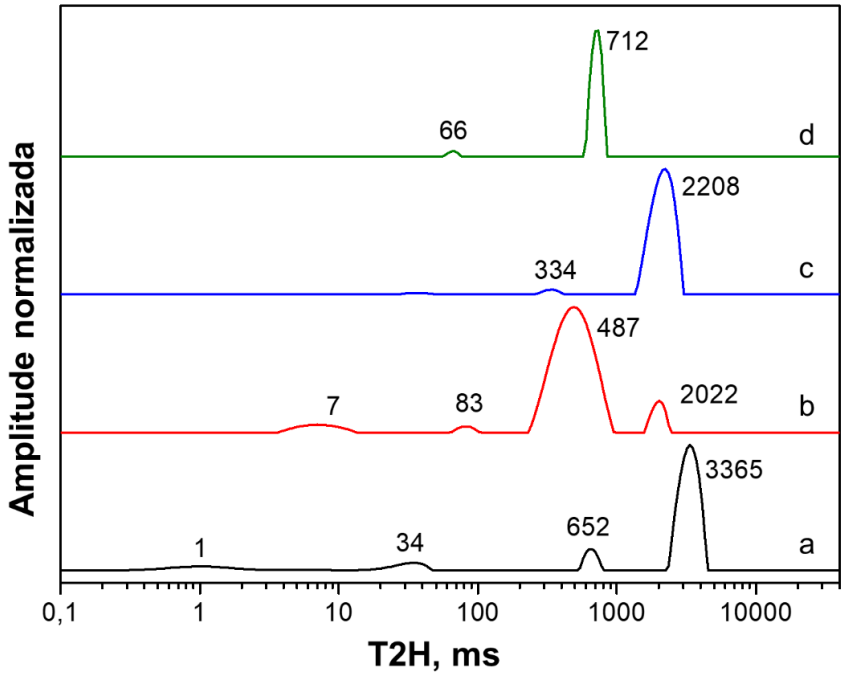


Fonte: próprio autor

De acordo com os espectros de DRX sugere-se que hidrogéis preparados pelas metodologias M1 e M7 em água de reservatório 25 % apresentem morfologia de microcompósitos, ou seja, que as cadeias poliméricas não penetraram entre as lamelas de argila interagindo apenas com as superfícies externas das lamelas, dos tactóides ou agregados de tactóides da nanocarga. Os difratogramas destes sistemas foram semelhantes aos obtidos para a amostra de argila natural bege *in natura*, apresentando um pico de forte intensidade localizado em 2θ em torno de 5,9°, que corresponde a um espaçamento basal de aproximadamente 15 Å.

Embora o hidrogel preparado pela metodologia M1 fosse visualmente mais heterogêneo (apresentasse aglomerados de argila e distribuição menos uniforme da nanocarga) do que o hidrogel preparado pela metodologia M7, não foi possível identificar grandes diferenças morfológicas entre estas duas amostras por meio da técnica de difração de raios X.

Figura 102: Distribuição das curvas de domínios de relaxação obtidas a partir da Transformada Inversa de Laplace das curvas de CPMG para hidrogéis contendo 1,0 %-m de PAM-AMPS 30 HM, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege, preparados em água deuterada ou água de reservatório, a 90 °C, após 48 h de gelificação: (a) hidrogel convencional (sem adição de argila) preparado em água deuterada pela metodologia M7, (b) hidrogel (nano)compósito preparado em água deuterada pela metodologia M7, (c) hidrogel (nano)compósito preparado em água de reservatório 25 % pela metodologia M1 e (d) hidrogel (nano)compósito preparado em água de reservatório 25 % pela metodologia M7



Fonte: próprio autor

Por outro lado, a partir das curvas de distribuição de domínios de relaxação, determinadas a partir dos ensaios de relaxometria (RMN de baixo campo), verificou-se que tanto a metodologia de preparo quanto o meio dispersante utilizado na formulação dos hidrogéis influenciou a mobilidade molecular dos sistemas e a homogeneidade da distribuição da argila na matriz polimérica.

De acordo com Adriaensens e colaboradores (2004) e Silva (2015), amostras que apresentem um único valor de tempo de relaxação ou domínios com mobilidades diferentes sobrepostos, gerando curva de tempos de relaxação mais estreita, são consideradas mais homogêneas. Em contrapartida, sistemas que apresentem diferentes domínios com mobilidades distintas na faixa de observação ou curva de tempos de relaxação mais alargada são consideradas mais heterogêneas.

Além disto, amostras com domínios com tempos de relaxação maiores apresentam maior liberdade de movimento das moléculas devido: i) à menor viscosidade/módulo do sistema, e/ou ii) à menor dispersão da argila na matriz e,

consequentemente menor interação entre as partículas de nanocarga e a cadeias poliméricas. Por outro lado, amostras com domínios com tempos de relaxação menores apresentam menor liberdade de movimento molecular devido: i) à maior viscosidade/módulo do sistema, e/ou ii) à maior dispersão da nanocarga na matriz, promovendo maior interação entre as partículas de argila e as cadeias poliméricas (SILVA, M. A. DA, 2012; SILVA, P. S. R. C., 2015).

Impurezas presentes na camada octaédrica da bentonita, tais como: ferro e manganês ou cobre e níquel, em menor escala, caso existam, possuem efeito paramagnético e promovem mecanismos de relaxação spin-spin adicionais para o solvente e os segmentos de cadeias de polímero e de reticulante adsorvidos à superfície da argila. A magnitude da contribuição do paramagnetismo da argila na redução do tempo de relaxação do sistema depende, principalmente, da concentração e exposição dos sítios paramagnéticos da argila no meio dispersante (NETO, 2015; VANDERHART; ASANO; GILMAN, 2001).

A Tabela 31 apresenta os domínios de relaxação identificados para os hidrogéis à base de poliacrilamida e PEI, com ou sem adição de bentonita natural bege.

Tabela 31: Domínios de relaxação dos hidrogéis à base de poliacrilamida e PEI, com ou sem adição de argila

Tempo de relaxação (ms)	**Atribuição do domínio**	**Mobilidade molecular**
1500 a 5000	Domínio formado por cadeias poliméricas livres (não reticuladas) e/ou com menor interação com partículas de argila	intermediária
200 a 1100	Domínio formado por cadeias poliméricas reticuladas com menor mobilidade molecular, com maior interação com partículas de argila, quando presentes	baixa
15 a 100	Domínio atribuído a água (umidade) mais externa e mais livre adsorvida às cadeias poliméricas e/ou à argila, bem como contida em grandes poros entre agregados de nanocarga	muito alta
0,4 a 12	Domínio atribuído a água (umidade) mais interna e confinada adsorvida às cadeias poliméricas e/ou fisissorvida à argila entre as lamelas como água de hidratação ou em poros pequenos formados entre agregados de nanocarga	alta

Fonte: próprio autor

Em água de reservatório 25 %, a metodologia de preparo M7 (referência) produziu um hidrogel compósito mais homogêneo (Figura 102d), com um domínio rígido de relaxação estreito, indicando maior uniformidade da distribuição da argila na matriz e boa interação/compatibilidade intermolecular entre a nanocarga e a rede polimérica tridimensional do hidrogel. Em contrapartida, o hidrogel compósito preparado pela metodologia M1 (Figura 102c) apresentou predominância de domínio mais alargado formado por cadeias poliméricas livres e/ou com menor interação com as partículas de argila, corroborando a maior heterogeneidade da distribuição da nanocarga na matriz polimérica observada para esta amostra.

Além disto, a utilização de água deuterada (D_2O) para o preparo dos hidrogéis pela metodologia M7 (referência) promoveu uma reorganização molecular bastante distinta da água de reservatório 25 %, reduzindo a homogeneidade e a mobilidade do sistema formado, provavelmente devido a menor polaridade e ausência de hidroxilas (ligações hidrogênio) na água deuterada.

O hidrogel convencional (sem adição de argila) preparado em água deuterada pela metodologia M7 (Figura 102a), apresentou predominância de domínio formado por cadeias poliméricas livres com maior mobilidade molecular e tempos de relaxação maiores do que os observados para os hidrogéis com argila. Já o hidrogel compósito preparado em água deuterada pela metodologia M7 (Figura 102b) apresentou predominância de domínio com menor mobilidade molecular formado por cadeias poliméricas reticuladas com forte interação com as partículas de argila. Entretanto, o alargamento deste pico de relaxação evidenciou a maior heterogeneidade desta amostra em relação ao hidrogel preparado pela metodologia M7 em água de reservatório 25 %.

Desta forma, a partir da análise conjunta dos resultados dos ensaios reológicos, de difração de raios X e de RMN-BC, sugere-se que os sais presentes no meio dispersante (NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$) atuaram como agentes de relaxação nuclear e contribuíram para a formação de domínios com maior mobilidade molecular. Por outro lado, apesar do efeito paramagnético de relaxação nuclear de eventuais impurezas presentes na nanocarga, a argila natural bege adicionada à formulação do hidrogel, provavelmente, ocupou volumes livres da rede tridimensional da matriz, reduzindo a mobilidade do sistema e promovendo a formação de microcompósitos mistos com presença de domínios sobrepostos com diferentes morfologias e mobilidades moleculares.

Nos domínios com morfologia de nanocompósitos intercalados, as cadeias poliméricas encontravam-se inseridas entre as lamelas de argila, limitando a mobilidade molecular (menor tempo de relaxação). Nos domínios com morfologia de microcompósitos, as cadeias poliméricas encontravam-se adsorvidas à superfície de tactóides (aglomerados) de argila distribuídos na matriz, apresentando interações polímero-argila e mobilidade molecular intermediárias. Por fim, nos domínios com morfologia de nanocompósitos esfoliados, o maior grau de desorganização das lamelas individuais (delaminadas) associado à exposição dos sítios paramagnéticos da argila permitiu maior mobilidade molecular das cadeias poliméricas (maior tempo de relaxação).

Por fim, verificou-se que o preparo dos sistemas gelificantes pela metodologia de referência (M7) em água de reservatório 25 % melhorou a uniformidade da distribuição da nanocarga na rede tridimensional do hidrogel (pico de relaxação mais estreito) e promoveu uma maior interação entre os componentes do sistema (polímero+reticulante+argila) − reduzindo a mobilidade do material −, do que a metodologia alternativa M1, corroborando os resultados dos ensaios reológicos (o hidrogel compósito preparado pela metodologia M7 apresentou maior módulo complexo de equilíbrio do que o sistema preparado pela metodologia M1).

6.4 SELEÇÃO DE FORMULAÇÕES GELIFICANTES COM POTENCIAL PARA CONTROLAR PROBLEMAS DE CONFORMIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

A seleção das formulações gelificantes à base de poliacrilamida, bentonita e PEI com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade foi realizada em cinco etapas, conforme apresentado a seguir: i) seleção da fração mássica máxima de polímero, reticulante e argila para o preparo dos sistemas gelificantes, ii) estruturação da base de dados (planejamento experimental), iii) processamento e avaliação qualitativa dos resultados dos ensaios de Sydansk modificado e dos ensaios reológicos, iv) seleção de formulações gelificantes para cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade e v) avaliação da precisão e potencial de aplicação da ferramenta desenvolvida para seleção de formulações gelificantes.

6.4.1 Seleção da Fração Mássica Máxima de Polímero, Reticulante e Argila para o Preparo dos Sistemas Gelificantes

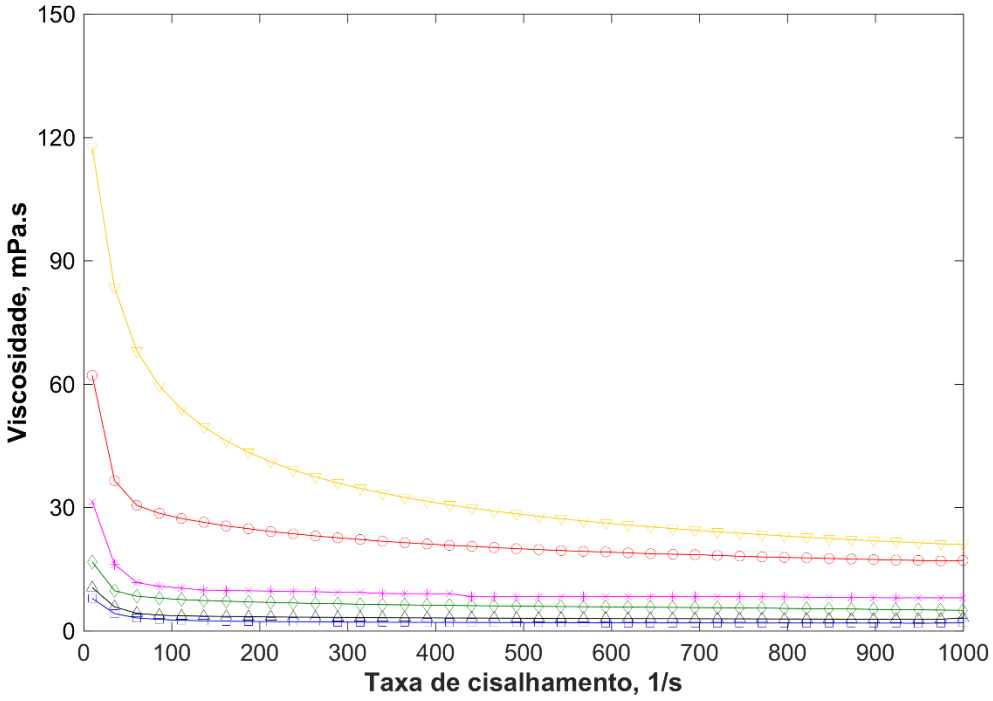
A Figura 103 a Figura 114 apresentam as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para formulações preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de polímero, PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) ou bentonita natural bege.

As Figura 115 a Figura 124 apresentam gráficos de contorno de sistemas gelificantes formulados com diferentes frações mássicas de polímero, argila e PEI, preparados em água de injeção, a 25 °C, que apresentaram viscosidade aparente à taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s, ou seja, bom potencial de propagação em meios porosos. Esses gráficos de contorno foram utilizados para selecionar as frações mássicas limítrofes (mínima e máxima) de polímero, argila e reticulante para as etapas subsequentes do estudo.

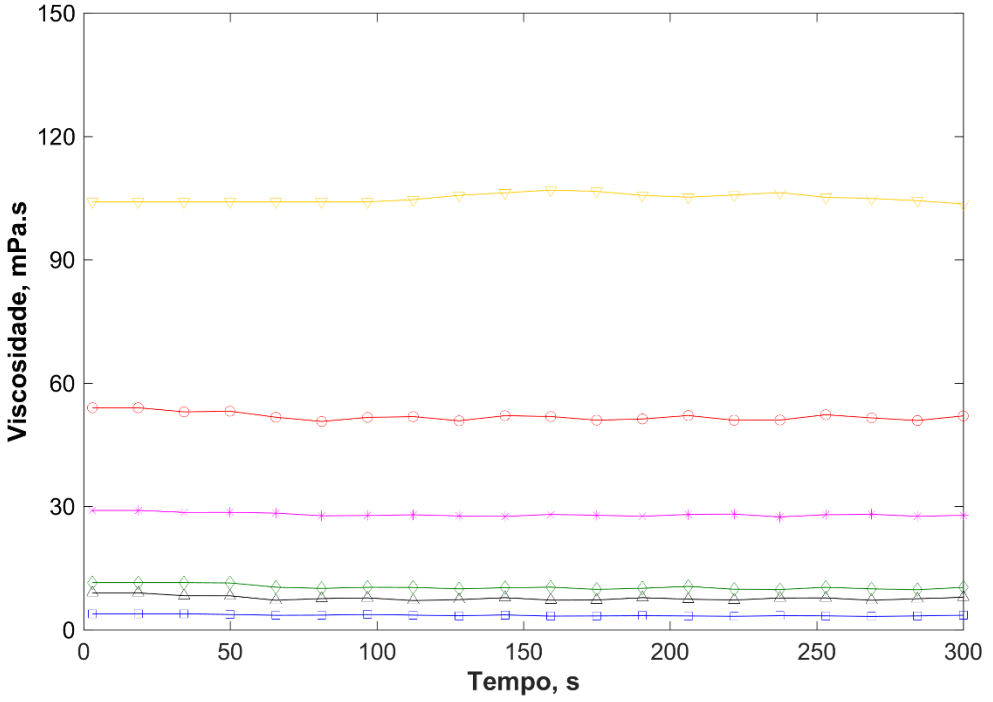
A Tabela 32 apresenta as frações mássicas mínimas e máximas de polímero, reticulante e argila selecionadas para as etapas subsequentes do estudo (planejamento experimental).

Embora as formulações gelificantes à base de PAM 0 HM, PHPA 5 HM e PAM-AMPS 30 HM – polímeros com elevada massa molar viscosimétrica média ≥ 8 x 10^6 kg/kmol – não tenham apresentado viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} adequadas para propagação em meios porosos, estes polímeros base seguiram para as etapas seguintes do estudo visto que podem ser aplicados para tratamentos de conformidade em cenários em que a viscosidade do sistema não seja tão crítica, tais como: problemas de conformidade localizados no interior de poços injetores/produtores e/ou irregularidades de grande permeabilidade (ex. zonas super-K) localizadas próximas aos poços que não requeiram grande permeação da formulação gelificante na matriz rochosa (SYDANSK; SOUTHWELL, 2000).

Figura 103: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM 0 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



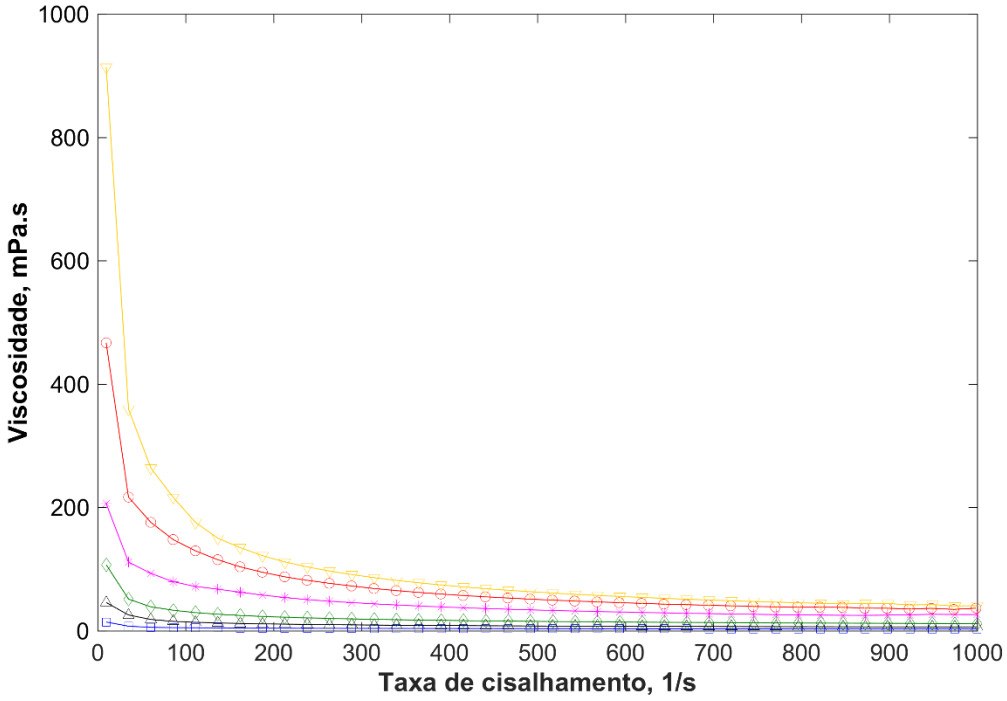
(a)



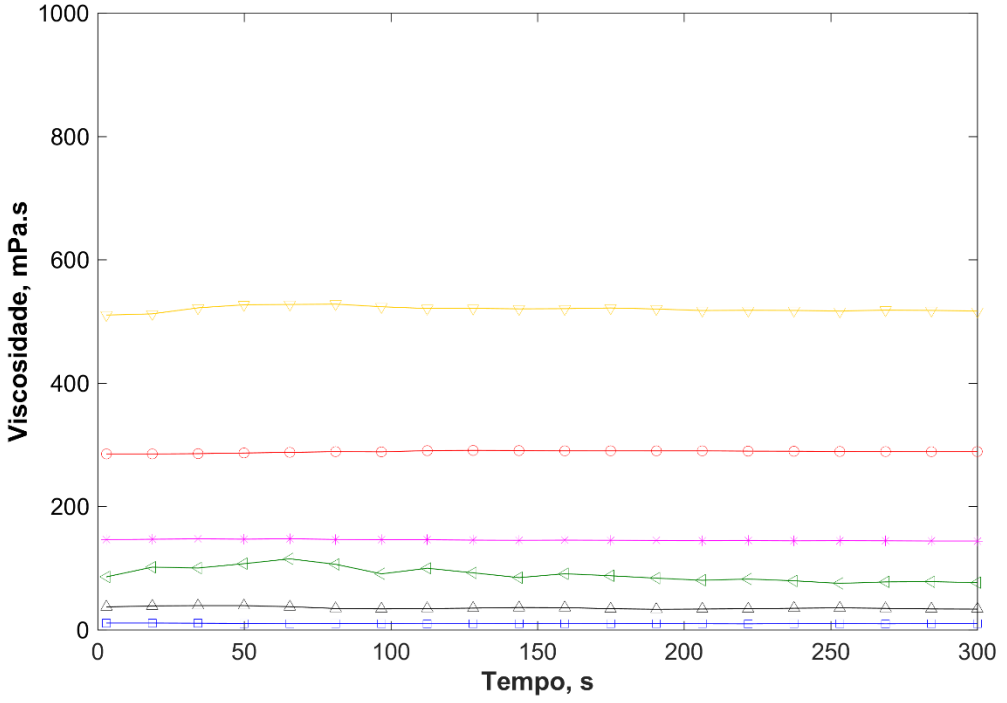
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 104: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM 0 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



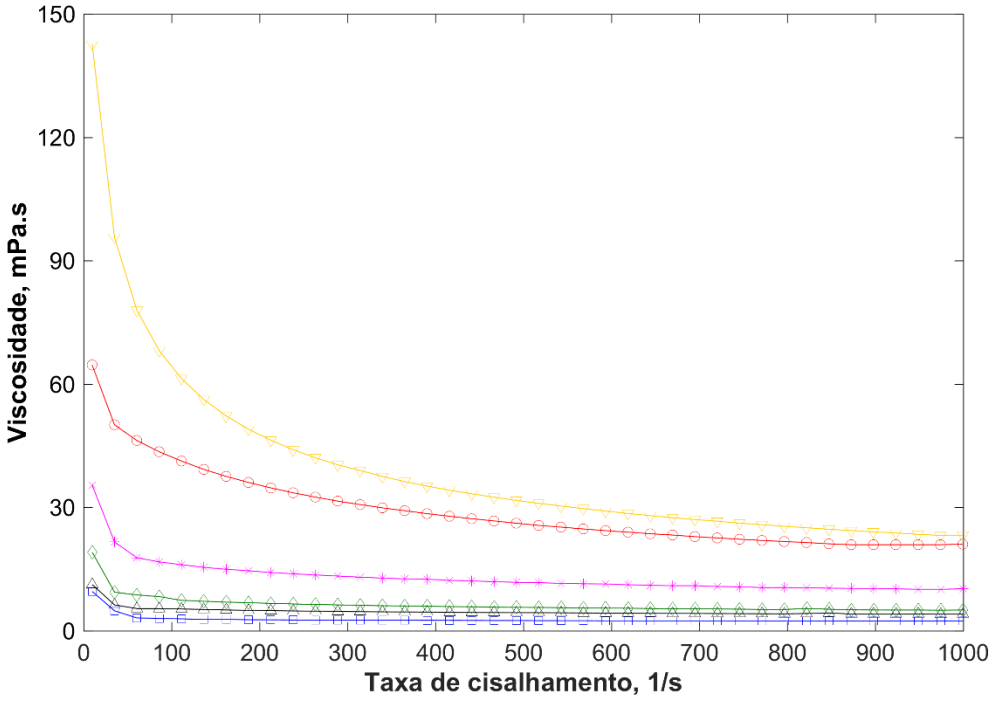
(a)



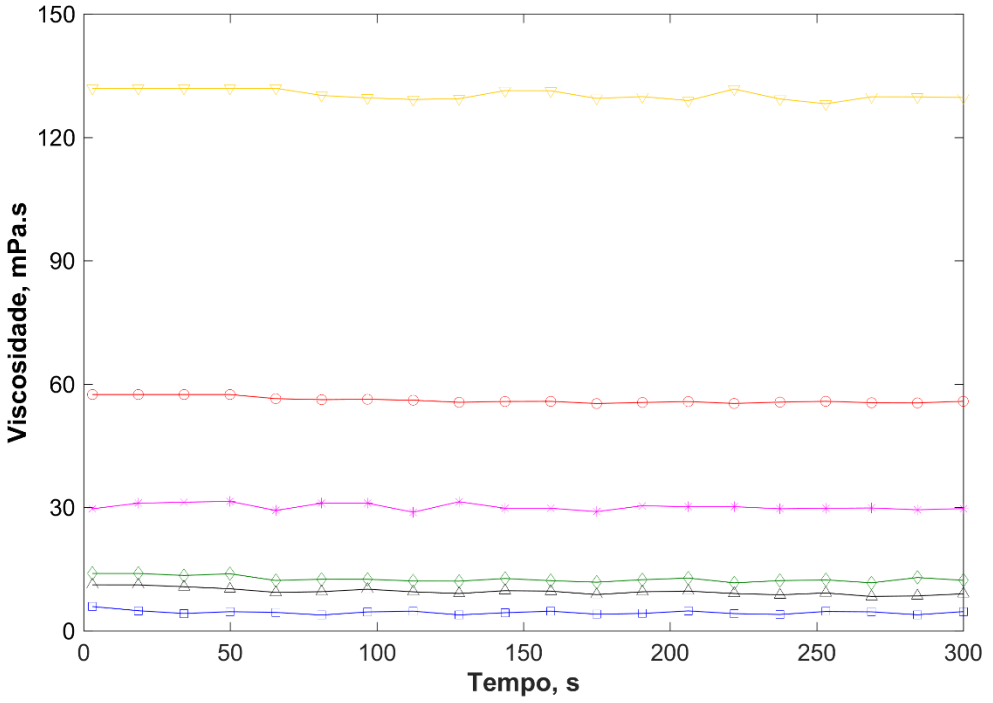
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 105: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 5 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



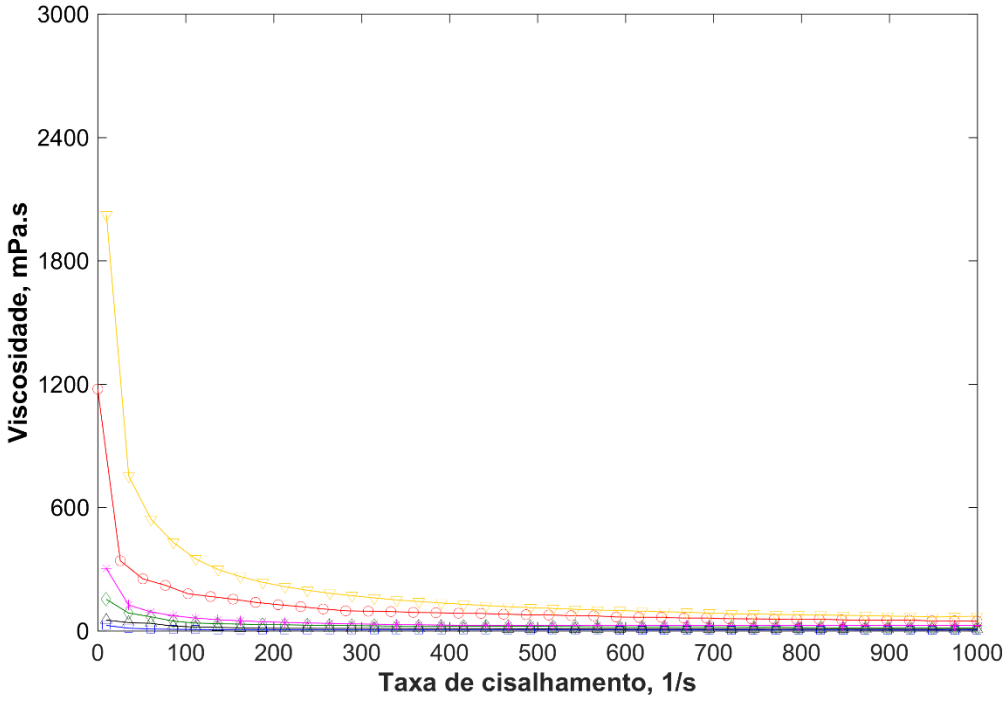
(a)



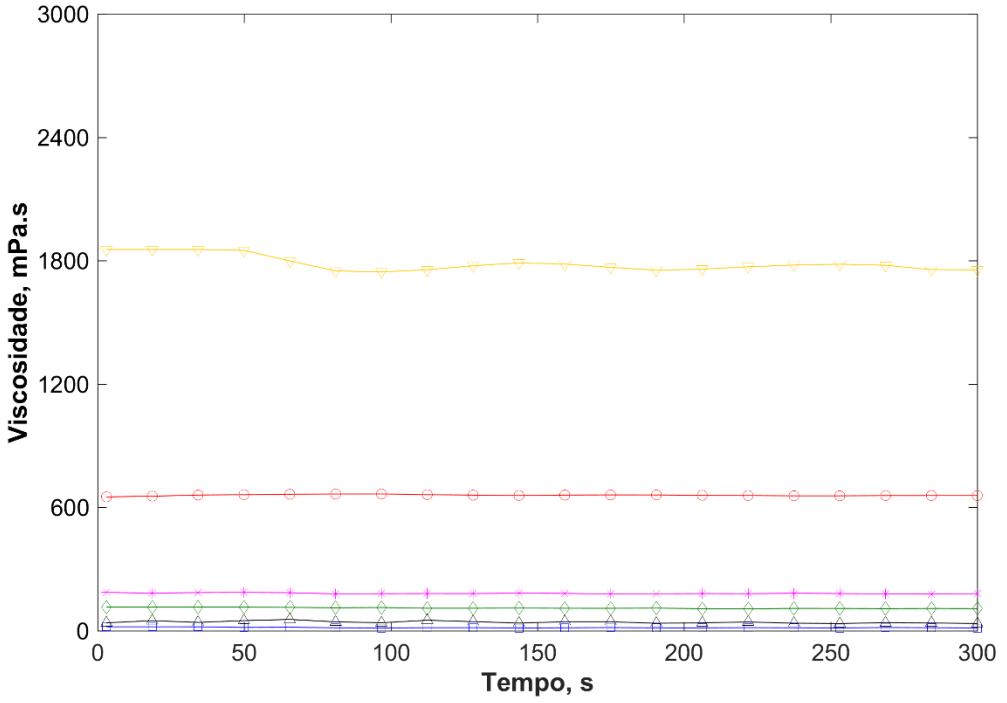
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 106: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 5 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



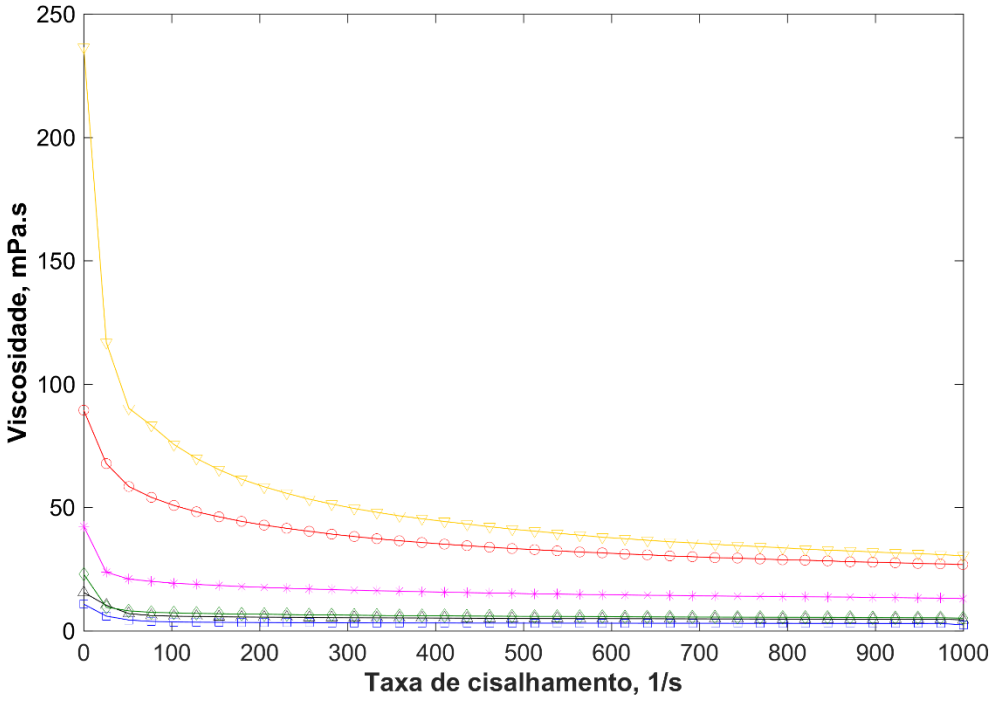
(a)



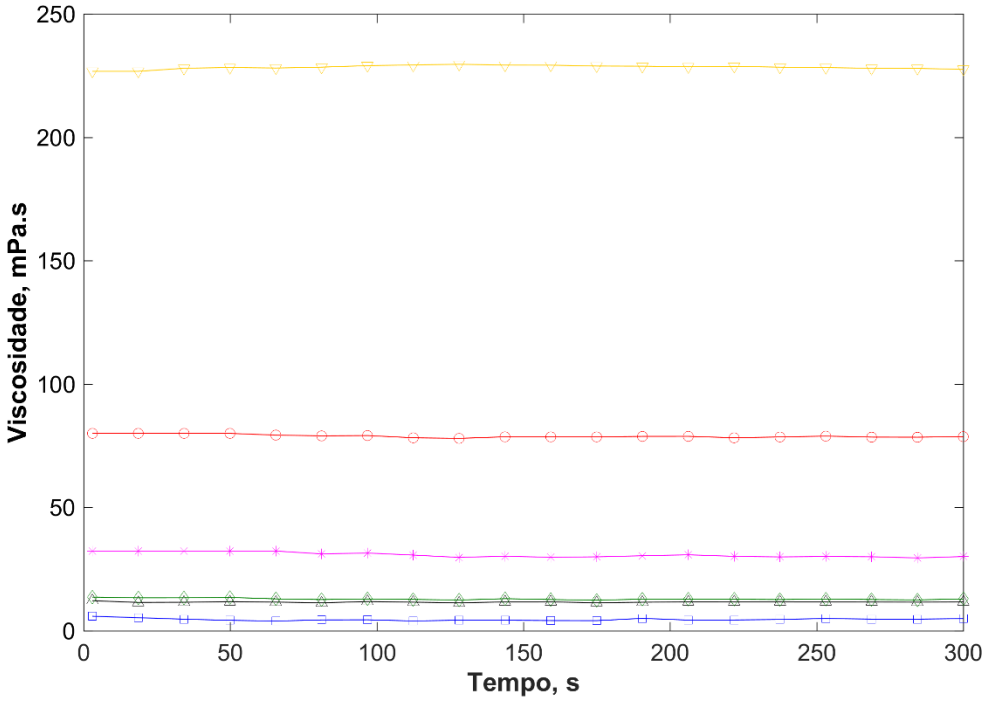
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 107: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 10 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



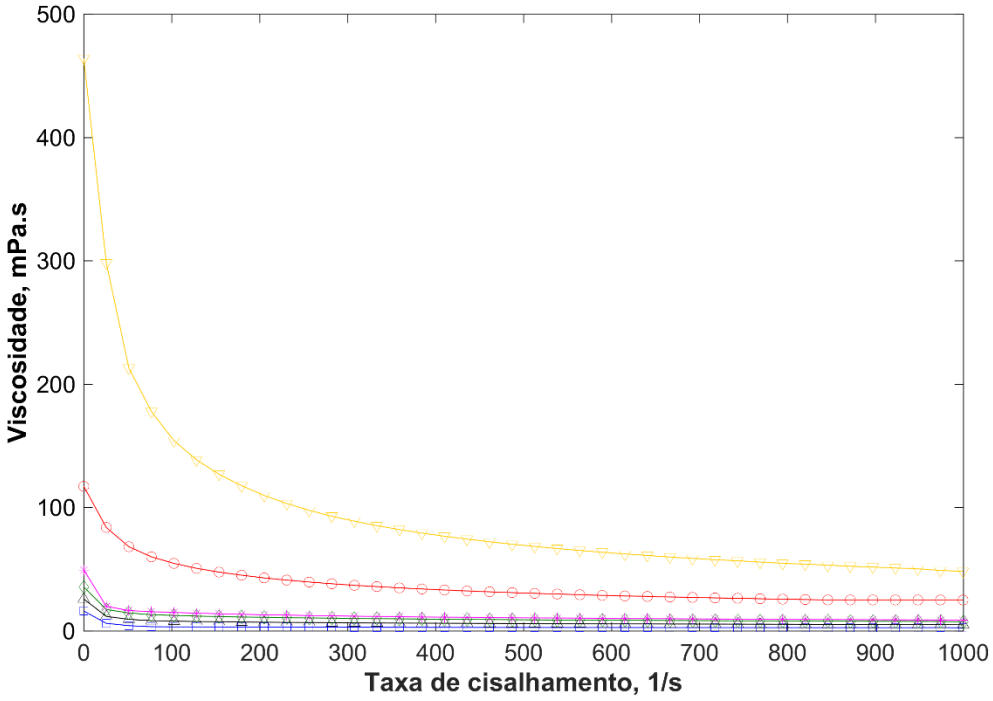
(a)



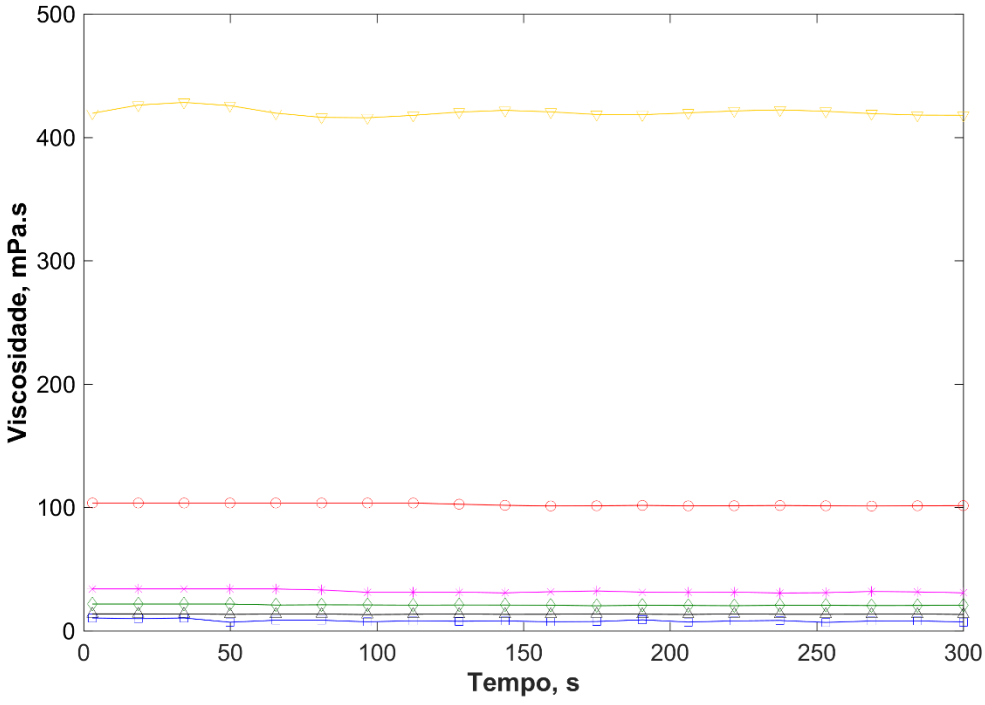
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 108: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PHPA 30 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



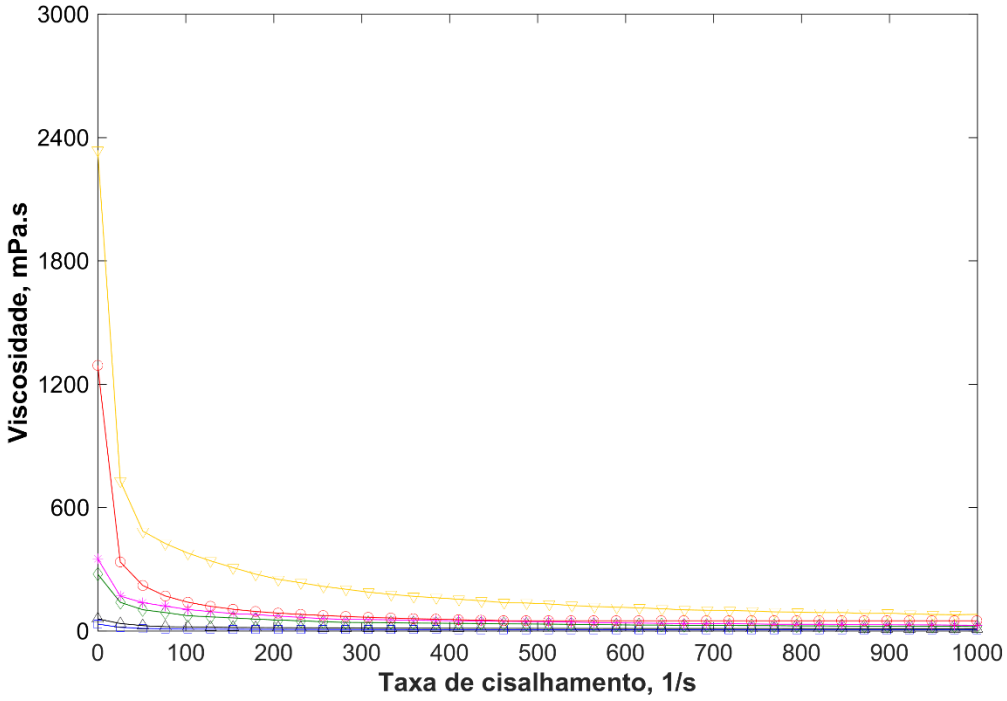
(a)



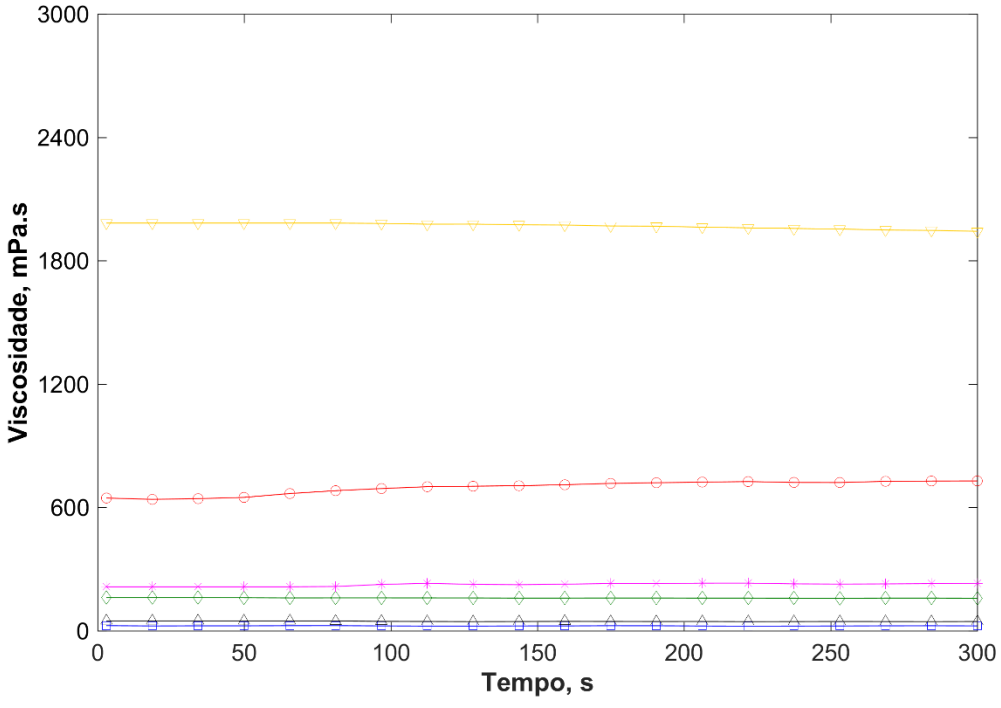
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 109: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS 30 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



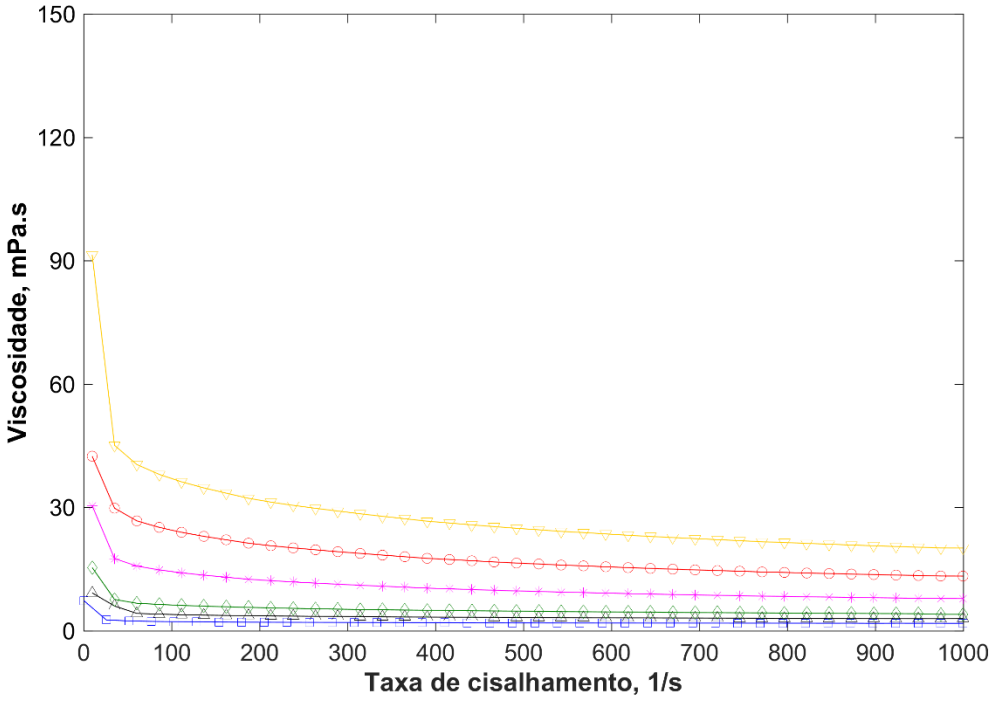
(a)



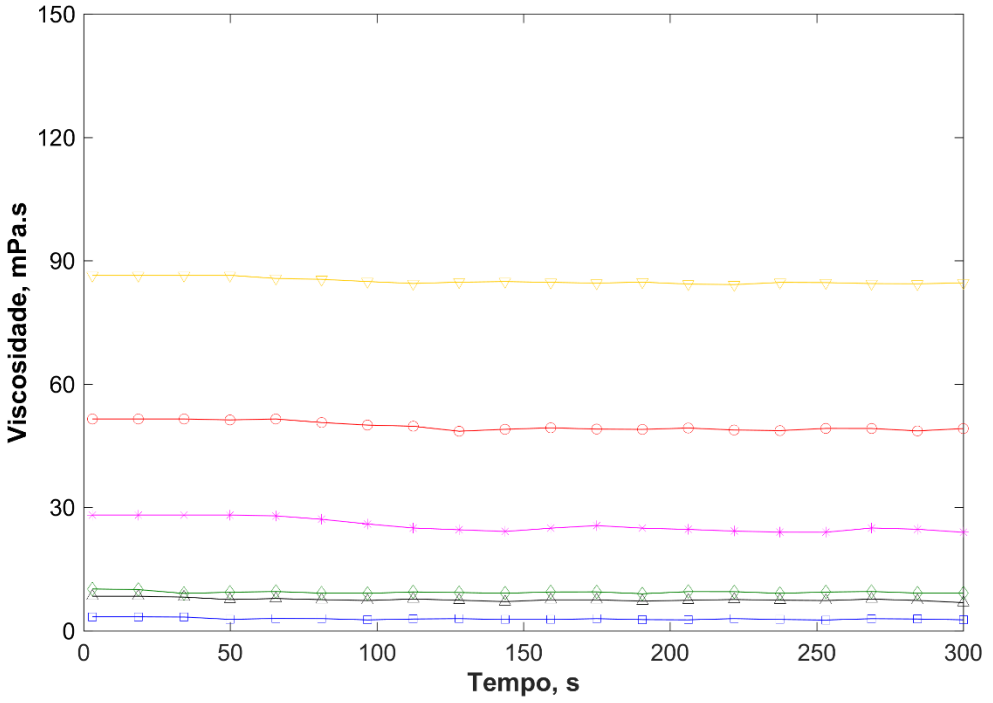
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 110: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 1 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



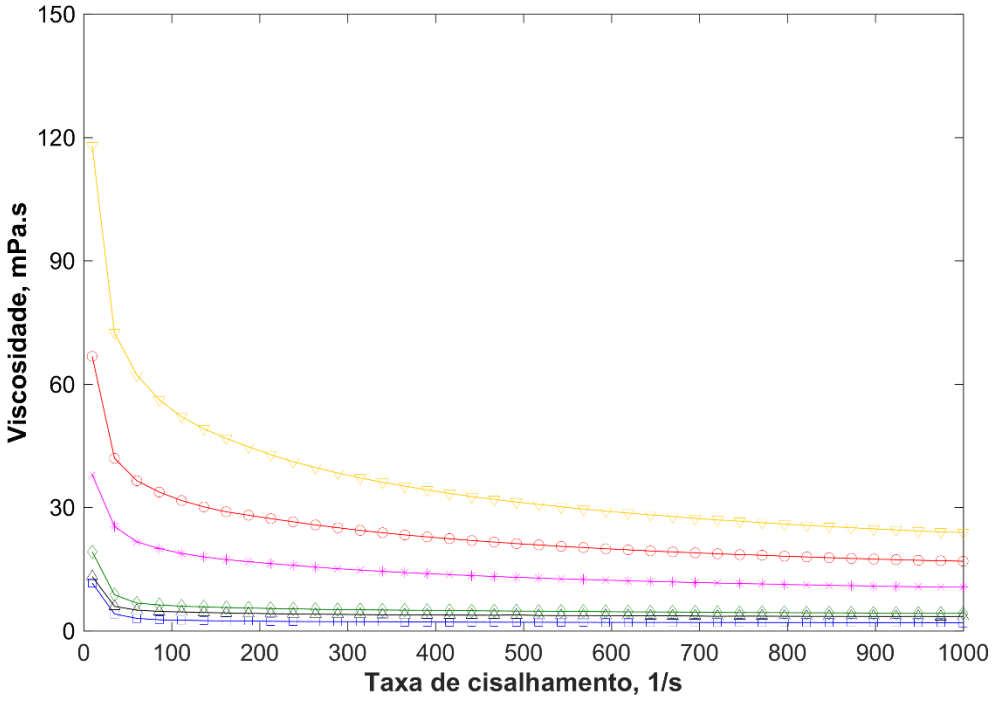
(a)



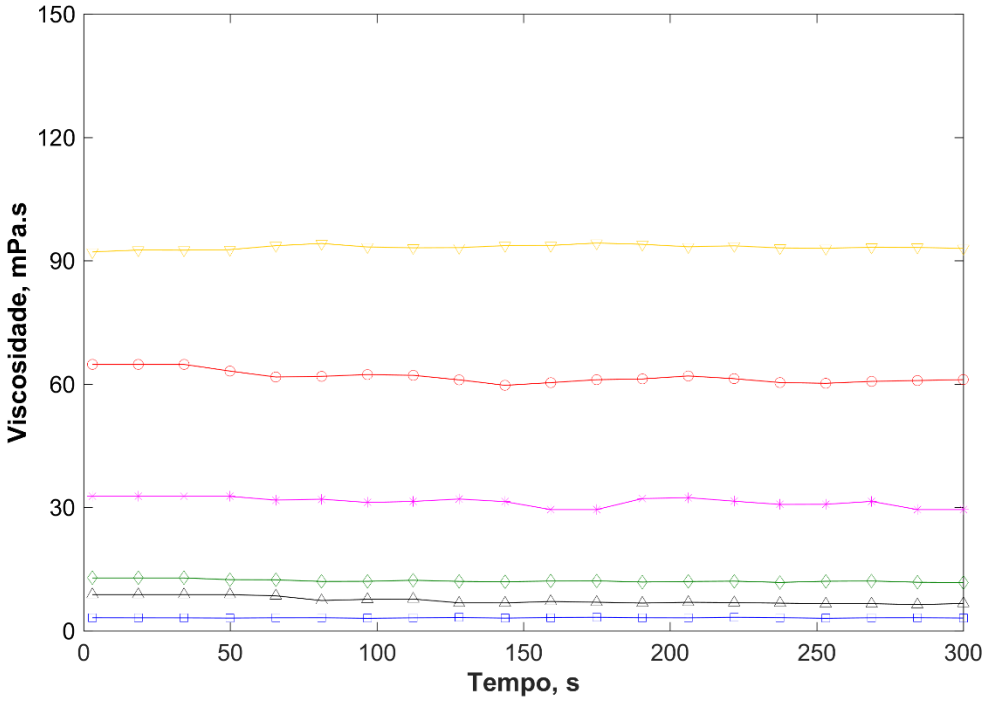
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 111: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 7 LM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



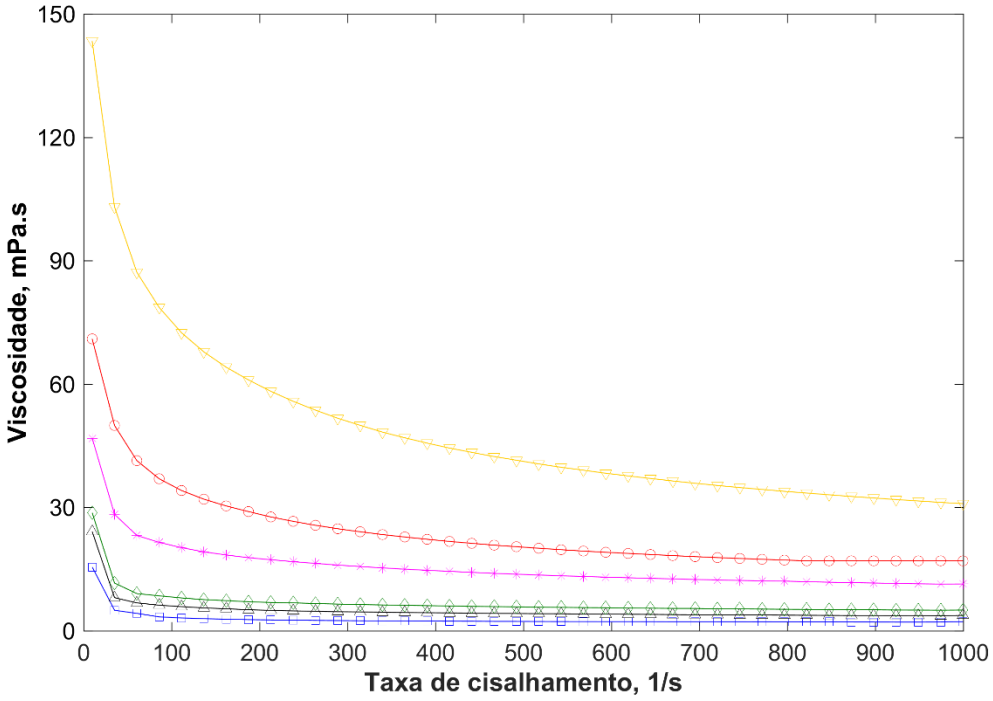
(a)



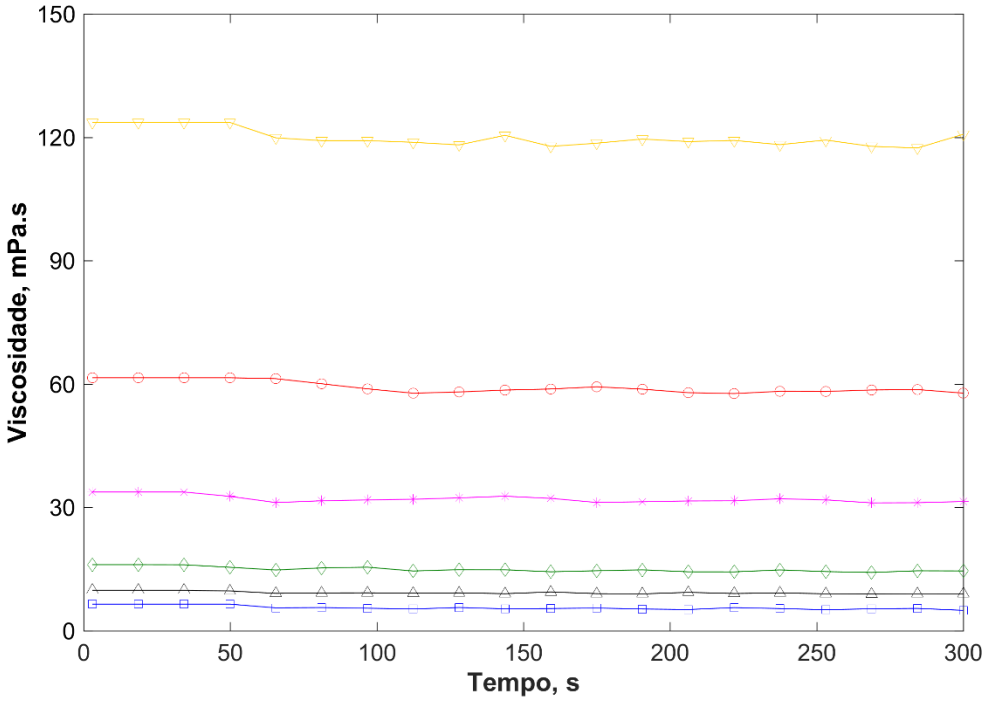
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 112: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 30 HM: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



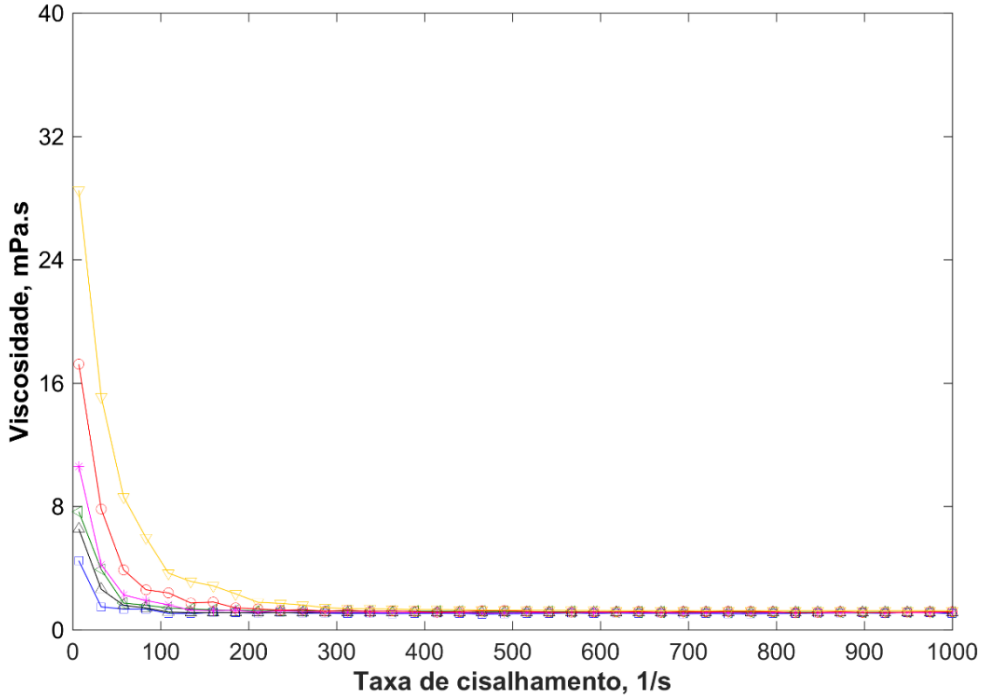
(a)



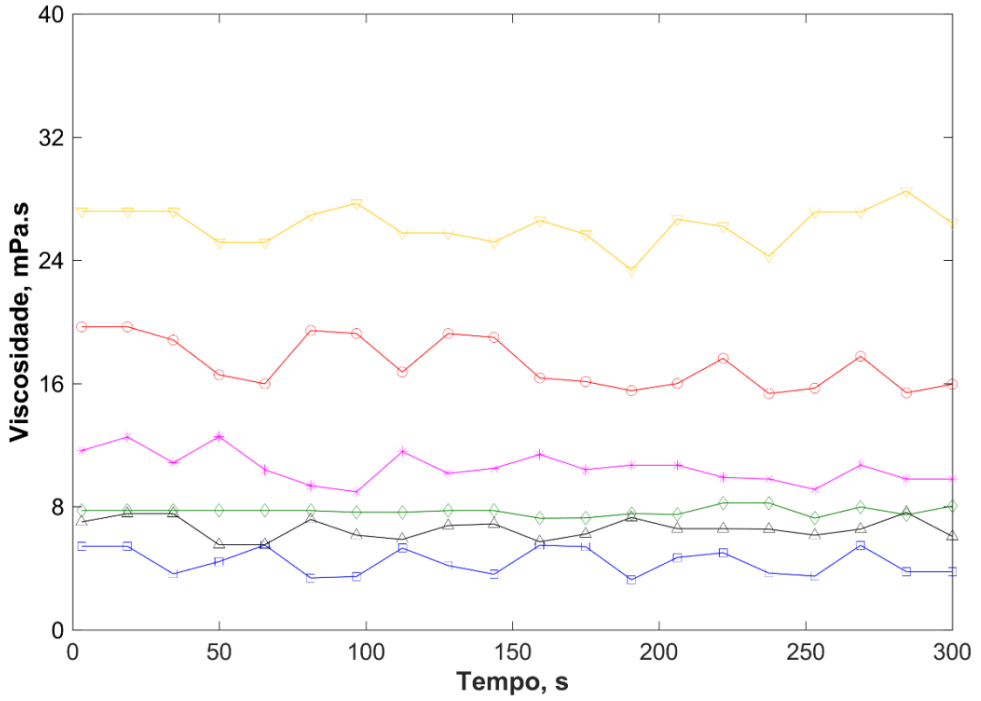
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 113: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



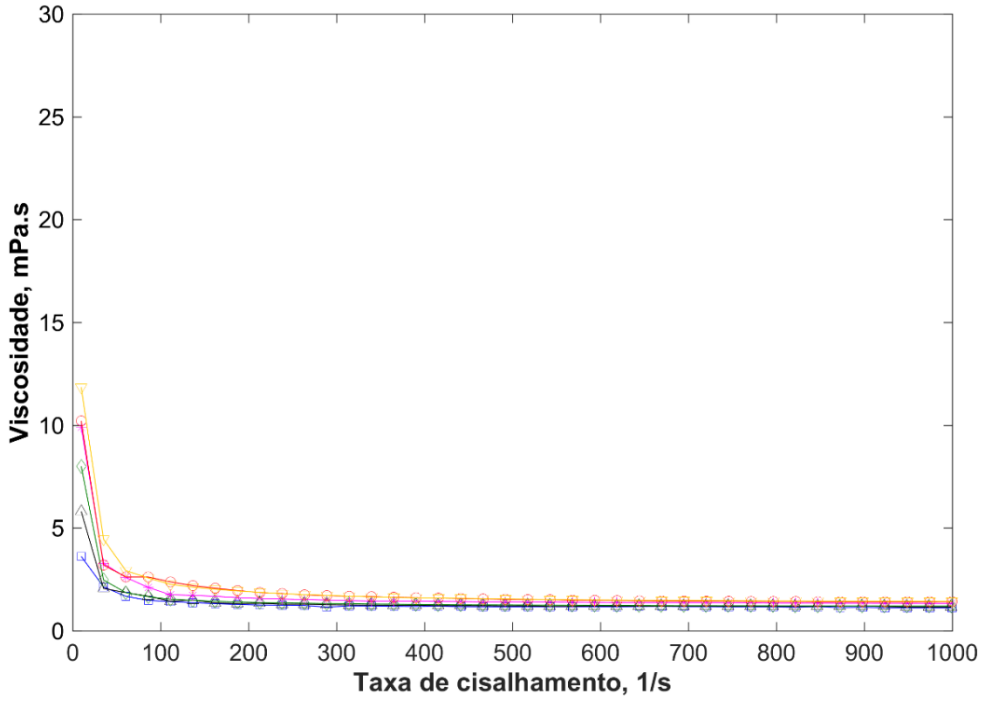
(a)



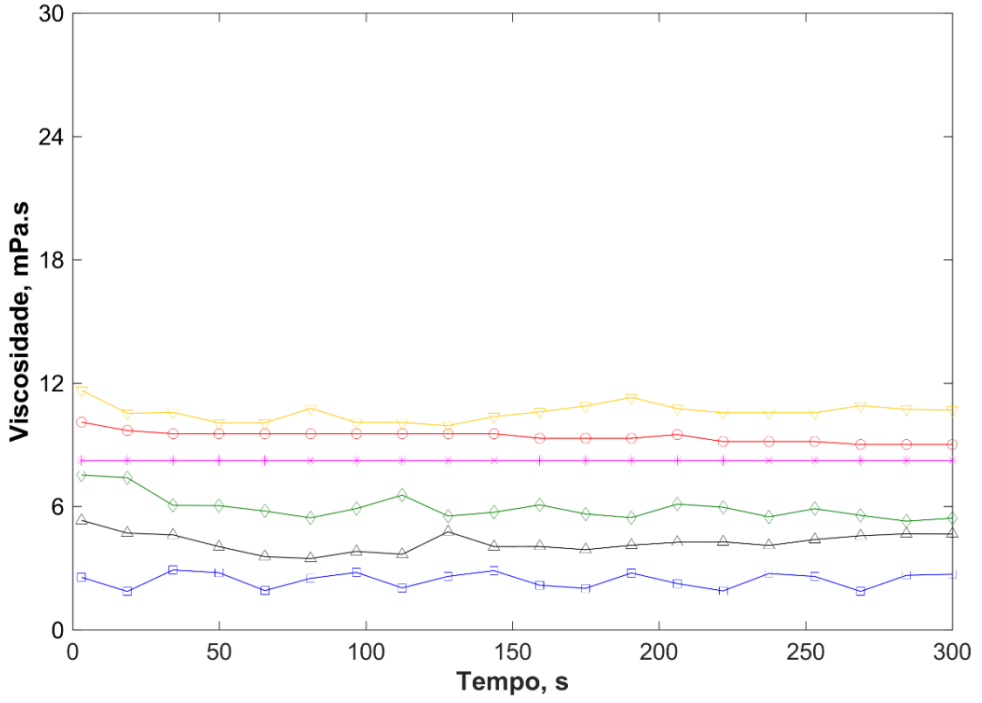
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 114: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}), de soluções poliméricas preparadas em água de injeção, a 25 °C, contendo diferentes frações mássicas de bentonita natural bege: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %



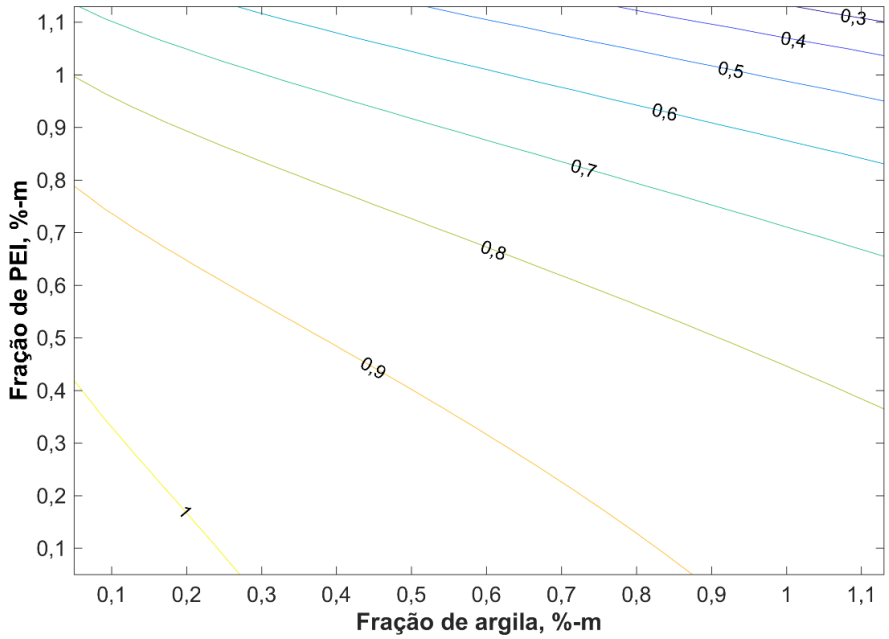
(a)



(b)

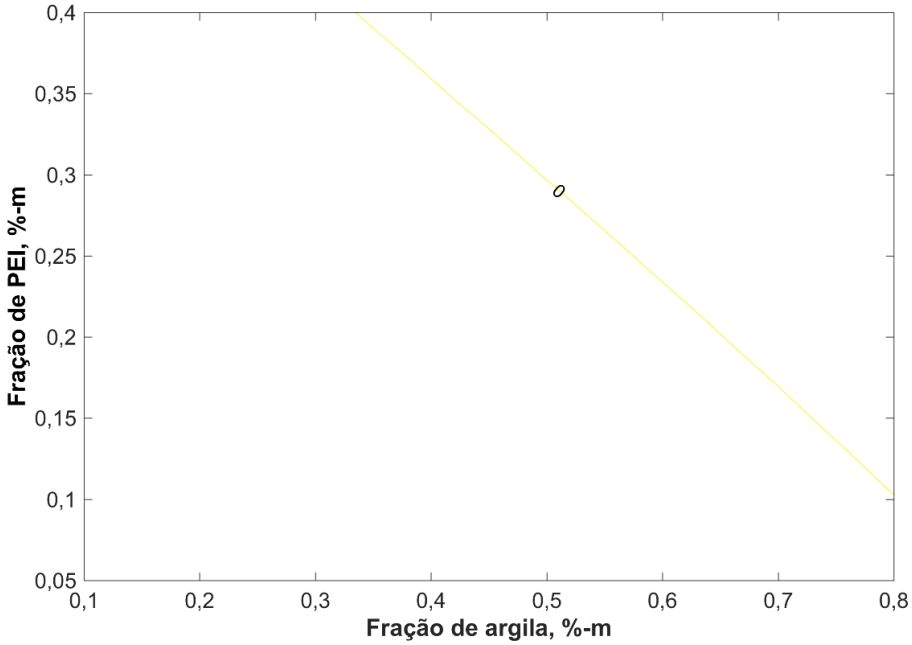
Fonte: próprio autor

Figura 115: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM 0 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



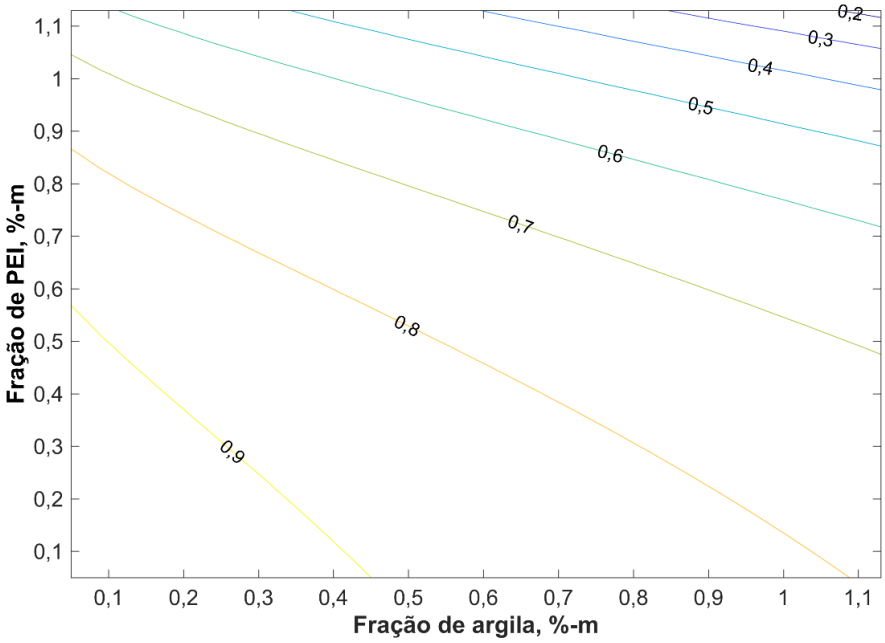
Fonte: próprio autor

Figura 116: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM 0 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



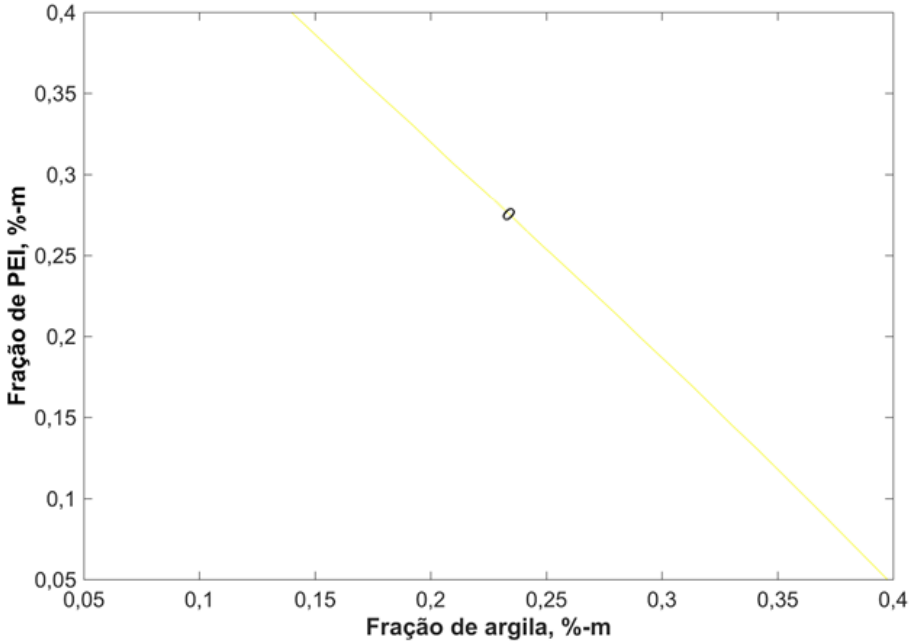
Fonte: próprio autor

Figura 117: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 5 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



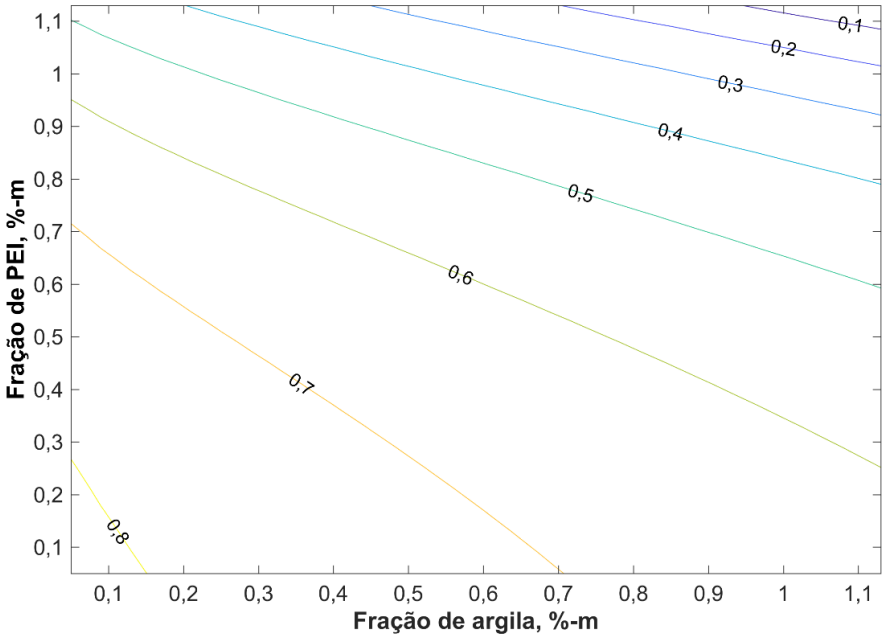
Fonte: próprio autor

Figura 118: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 5 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



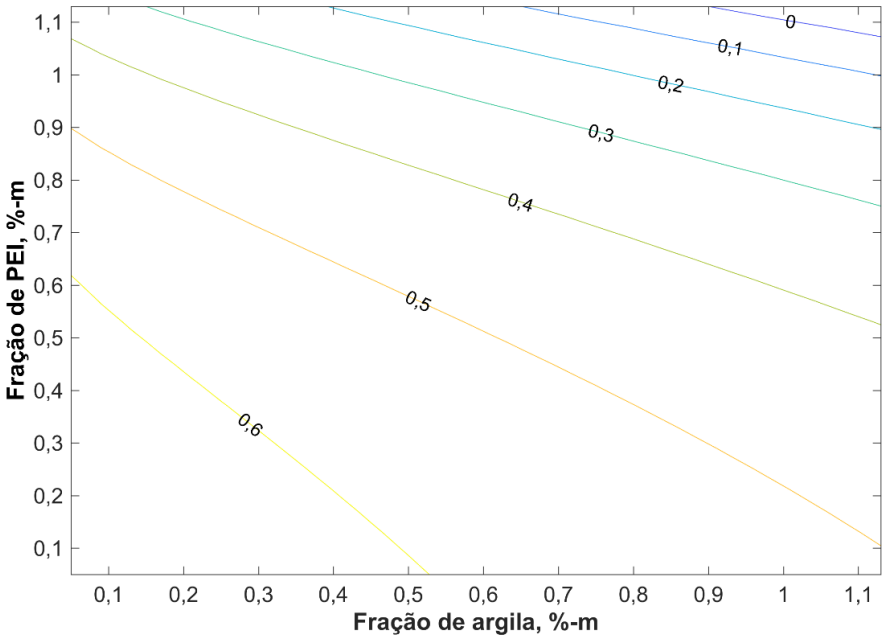
Fonte: próprio autor

Figura 119: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 10 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



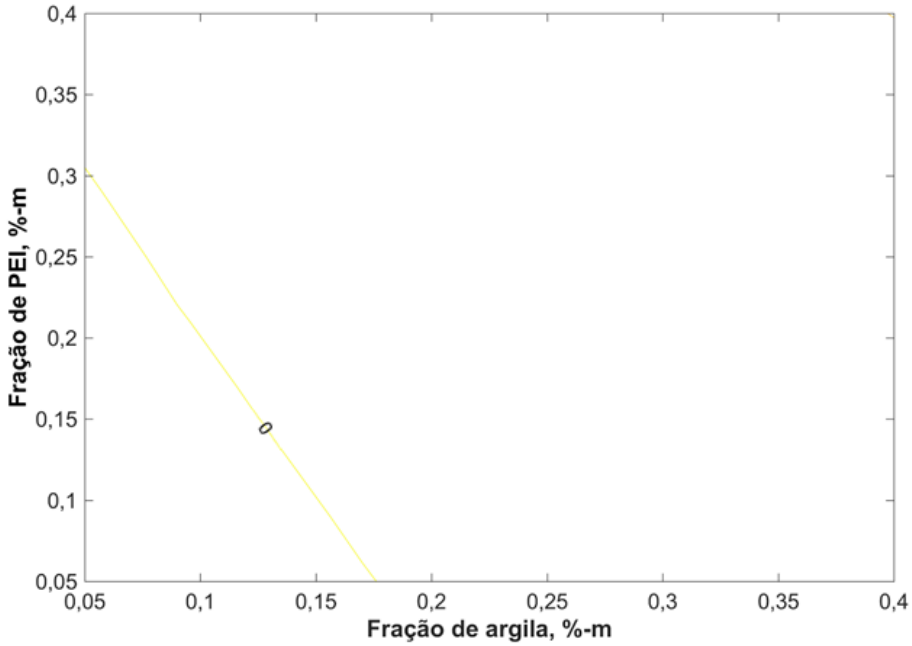
Fonte: próprio autor

Figura 120: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PHPA 30 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



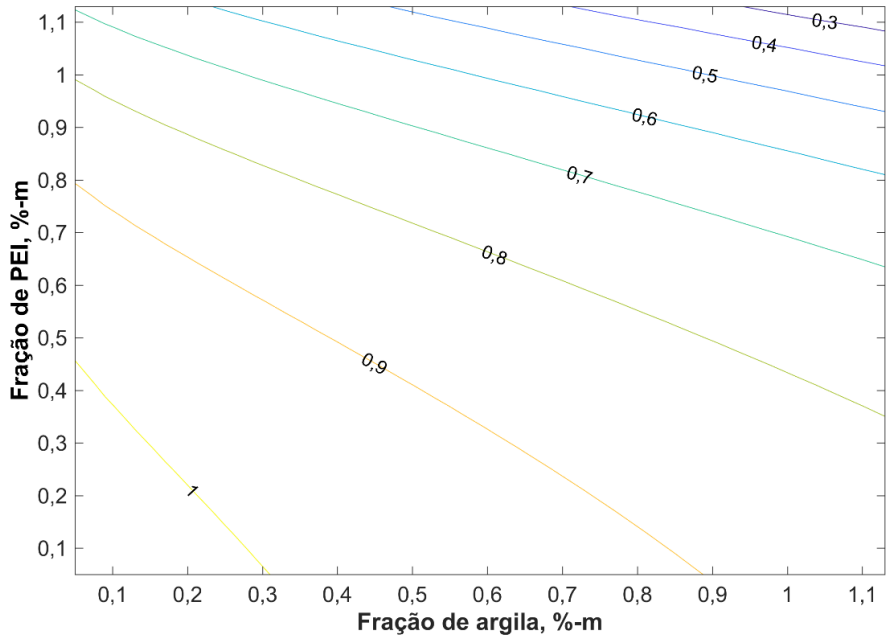
Fonte: próprio autor

Figura 121: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS 30 HM função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



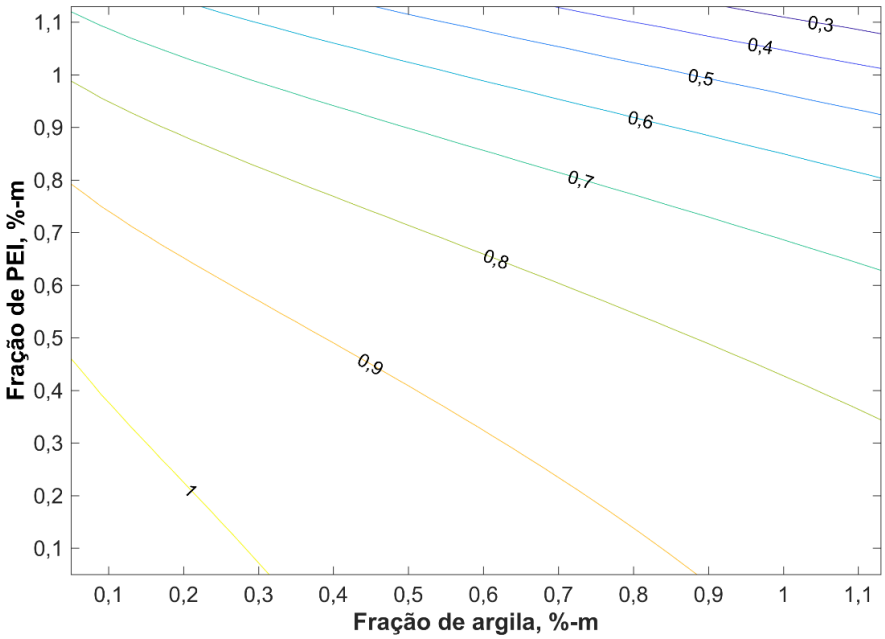
Fonte: próprio autor

Figura 122: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS-NVP 1 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



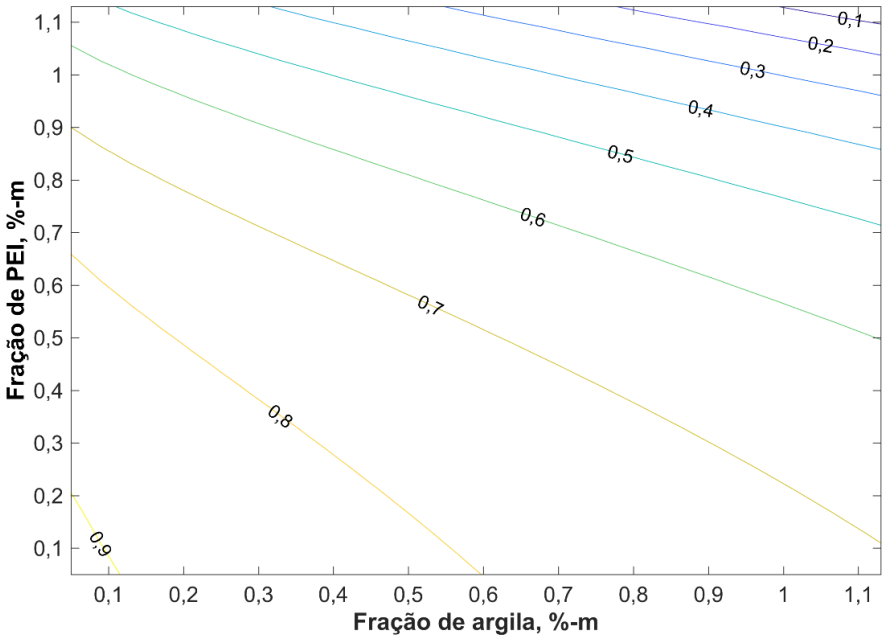
Fonte: próprio autor

Figura 123: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS-NVP 7 LM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



Fonte: próprio autor

Figura 124: Gráfico de contorno das frações mássicas limítrofes de PAM-AMPS-NVP 30 HM em função da fração mássica de bentonita natural bege e da fração mássica de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) para o preparo de formulações gelificantes em água de injeção, a 25 °C, com viscosidades a taxa de 7,3 s^{-1} entre 10 mPa.s e 25 mPa.s



Fonte: próprio autor

Tabela 32: Frações mássicas mínimas e máximas de polímero, PEI e argila selecionadas para o preparo dos sistemas gelificantes

Componentes	**Mínimo**	**Máximo**
Fração mássica de polímero (%)	0,2	1,0
Fração mássica de reticulante (%)	0,0	1,0
Fração mássica de argila (%)	0,0	1,6

Fonte: próprio autor

Segundo Sydansk (2000), formulações gelificantes preparadas com polímeros à base de poliacrilamida com massas molares abaixo de 2 x 10^6 kg/kmol podem ser injetadas tanto pelos poços injetores quanto pelos poços produtores para o tratamento da conformidade de rochas reservatório com permeabilidade abaixo de 2 D em regiões próximas do poço, visando bloquear completamente a canalização de água ou gás (*water-shutoff* ou *gas-shutoff*), abandonar regiões especificas da formação, bem como obstruir vazamentos no revestimento de produção (*casing*) do poço ou fluxo de fluido no espaço anular entre a coluna de produção e o revestimento de produção do poço.

Já, sistemas gelificantes preparados com polímeros à base de poliacrilamida com massas molares entre 4 x 10^6 kg/kmol e 8 x 10^6 kg/kmol devem ser preferencialmente injetados pelos poços produtores para o tratamento da conformidade de rochas reservatório com permeabilidade entre 0,2 D e 2 D em regiões próximas/intermediárias do poço, visando principalmente bloquear a canalização e formação de cones de água (*water-shutoff*).

Por fim, sistemas gelificantes preparados com polímeros à base de poliacrilamida com massas molares entre 4 x 10^6 kg/kmol e 20 x 10^6 kg/kmol podem ser injetadas tanto pelos poços injetores quanto pelos poços produtores para o tratamento da conformidade de irregularidades com permeabilidade acima de 2 D em regiões próximas/intermediárias/distantes do poço, visando principalmente melhorar a eficiência de varrido e bloquear a canalização e formação de cones de água ou de gás (*water-shutoff ou gas-shutoff*).

6.4.2 Estruturação da Base de Dados − Planejamento Experimental

Uma grande base de dados experimentais foi criada com informações dos 340 sistemas gelificantes preparados com os 10 polímeros comerciais à base de poliacrilamida, bentonita natural bege e PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela 15.

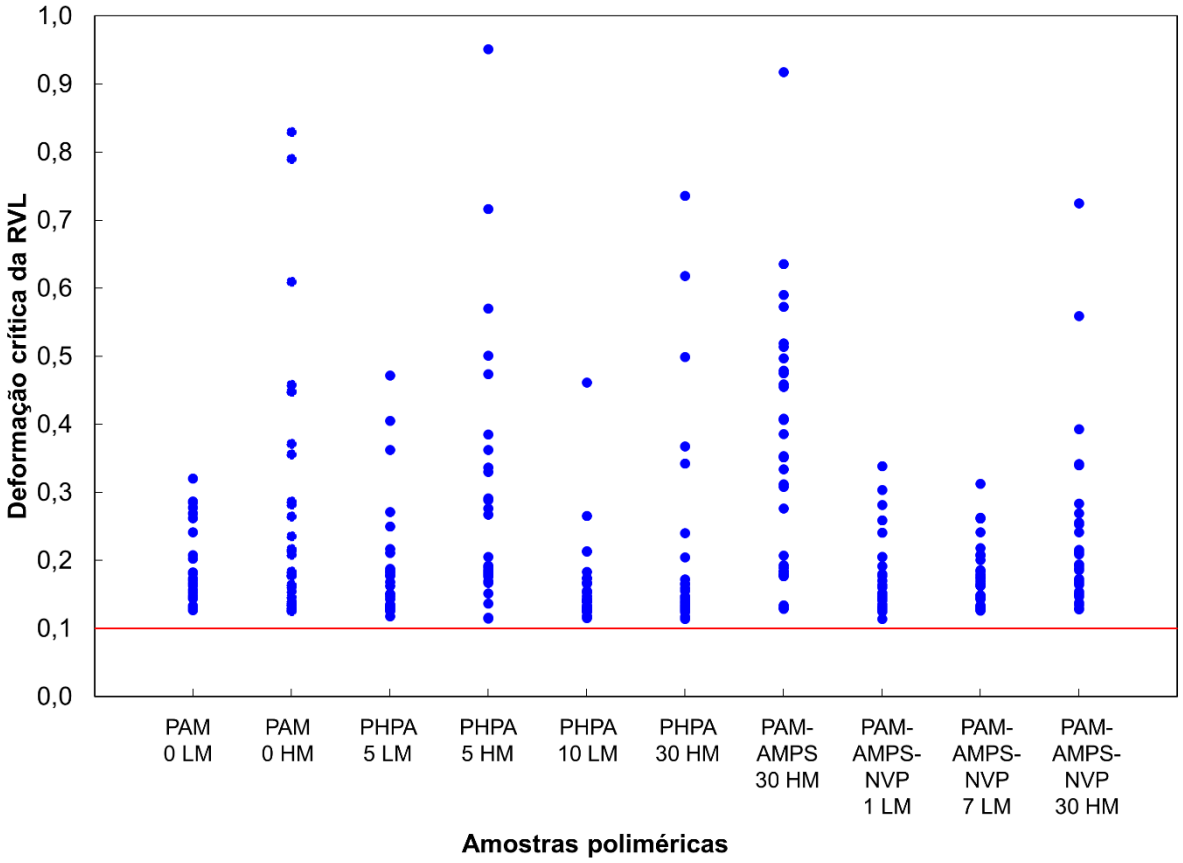
A cada formulação gelificante foi indexada pelo menos: i) uma curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, ii) uma curva de viscosidade em função do tempo à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}, iii) uma curva de variação da força do gel em função do tempo acompanhada pela escala de Sydansk, iv) uma curva de imperfeições do gel em função do tempo acompanhada pela escala de imperfeições, v) uma curva de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da deformação, e vi) uma curva de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função do tempo.

Conforme discutido na seção 6.3.1, as curvas de módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função da deformação foram utilizadas para delimitar a região de viscoelasticidade linear (RVL) para cada sistema gelificante.

A Figura 125 apresenta as deformações críticas que delimitam a região de viscoelasticidade linear (RVL) a frequência de 0,1 Hz das formulações gelificantes analisadas. As deformações críticas foram determinadas a partir do ponto de inflexão da curva de variação do módulo elástico (G') em função da deformação com o auxílio do Módulo 4 da ferramenta de processamento da base de dados experimentais.

A partir da avaliação dos resultados experimentais, verificou-se que para todos os sistemas em estudo a deformação de 0,1 encontrava-se abaixo da deformação crítica que delimita a RVL das formulações gelificantes. Desta forma, nos ensaios de cisalhamento oscilatório de variação do tempo (a frequência constante de 0,1 Hz) utilizou-se a deformação de 0,1, conforme apresentado na Tabela 11, para obter informações sobre o módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e módulo complexo (G*) sem quaisquer perturbações mecânicas ou ruptura de estruturas internas dos sistemas gelificantes e dos hidrogéis.

Figura 125: Deformações críticas que delimitam a região de viscoelasticidade linear (RVL) a frequência de 0,1 Hz para formulações gelificantes preparadas com diferentes amostras poliméricas



Fonte: próprio autor

Conforme apresentado na sequência, a partir da construção e processamento da base de dados experimentais foi possível: i) correlacionar parâmetros (tempo de gelificação e força do gel) obtidos por meio dos *bottle tests* e ensaios reológicos, ii) avaliar a influência da composição dos sistemas gelificantes, da temperatura e da salinidade na injetividade e propagação, bem como na cinética de gelificação, na homogeneidade e na força final dos hidrogéis formados e iii) estruturar um otimizador de composições para auxiliar no desenvolvimento e seleção de formulações gelificantes mais baratas e com bom desempenho para tratamento de problemas de conformidade específicos de reservatórios de petróleo.

6.4.3 Correlação entre os Parâmetros Obtidos pela Escala de Força de Géis de Sydansk e por Ensaios Reológicos de Cisalhamento Oscilatório

Ensaios reológicos de cisalhamento oscilatório são condiderados mais robustos e confiáveis para determinar a consistência de sistemas gelificantes do que a escala

visual de força de gel de Sydansk tradicionalmente empregada pelos operadores da indústria de petróleo. Além disso, medidas de módulo complexo (G*) − parâmetro reológico que quantifica a resistência total (consistência) de um sistema gelificante − podem ser utilizadas para normalizar escalas alfanuméricas adotadas por diferentes companhias de petróleo durante os *bottle tests* (KAKADJIAN; RAUSEO; MEJIAS, 1999).

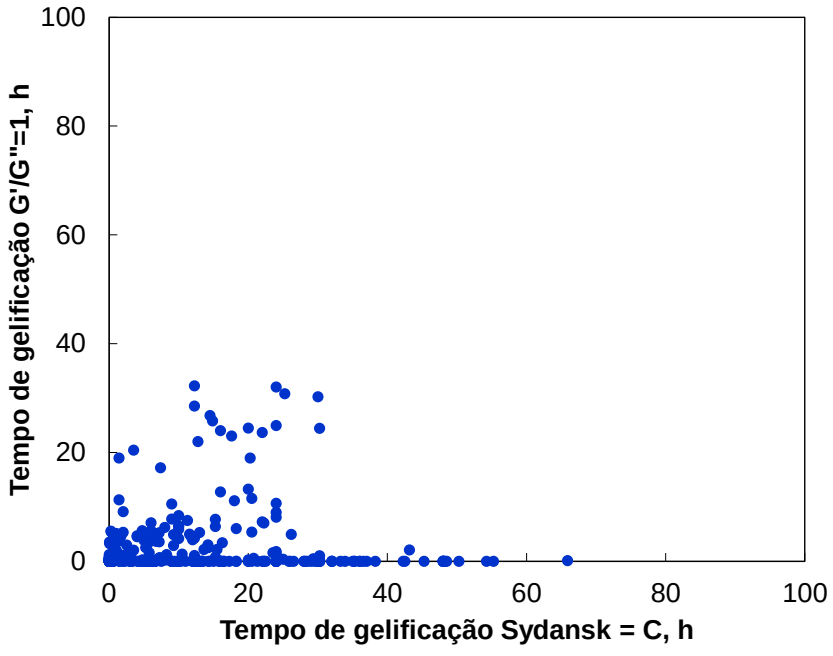
Desta forma, as curvas de variação da força do gel em função do tempo acompanhadas pela escala de Sydansk e as curvas de variação do módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") e módulo complexo (G*) em função do tempo de todos os sistemas polímero-PEI-argila cadastrados na base de dados experimentais foram utilizadas como insumo para: i) avaliar qual método de determinação do tempo de gelificação (cruzamento de G´e G" ou inflexão da curva de G' e G*) melhor se correlaciona às estimativas obtidas pelos *bottle tests* (transição do código de Sydansk de B para C) e ii) determinar a correspondência entre a escala de força de géis de Sydansk e o módulo complexo (G*) para as formulações estudadas.

A Figura 126 apresenta o tempo de gelificação das formulações à base de poliacrilamida, PEI e bentonita natural bege obtidos por meio de ensaios visuais de Sydansk e pelos ensaios reológicos de cisalhamento oscilatório.

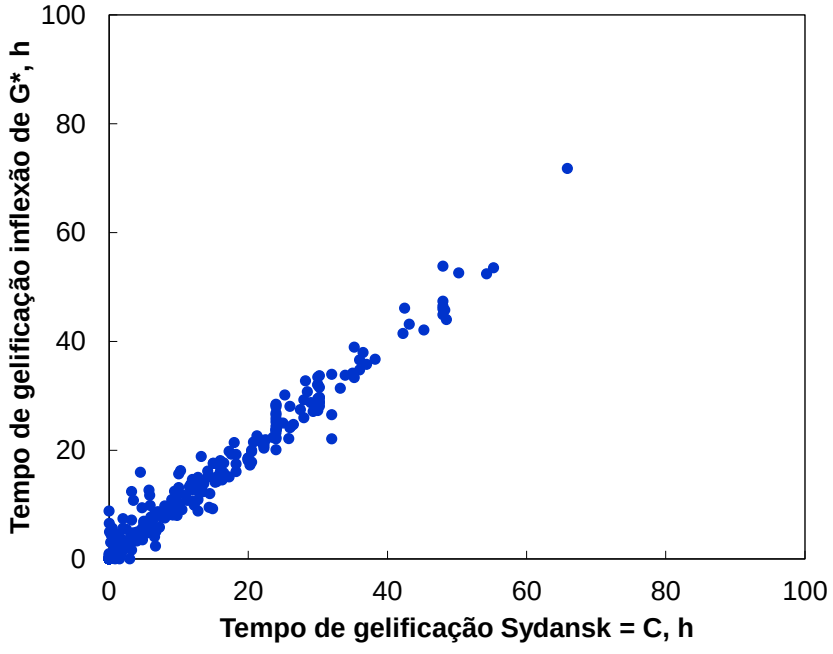
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que para os sistemas gelificantes estudados a determinação do tempo de gelificação a partir do inicio da inflexão da curva de módulo complexo (G*) em função do tempo apresentou correlação forte (coeficiente de correlação de 0,98) com as estimativas obtidas pelos ensaios visuais de Sydansk (transição do código de Sydansk de B para C). Em contrapartida, a determinação do inicio da gelificação das formulações por meio do cruzamento das curvas de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G") em função do tempo apresentou correlação fraca (coeficiente de correlação de 0,05) com os resultados dos *bottle tests.*

A baixa correlação entre os tempos de gelificação determinados a partir da intersecção das curvas de G' e G" em relação aos obtidos nos ensaios de Sydansk deve-se a maior sensibilidade deste método quando comparado ao que utiliza o ponto de inflexão da curva de G* para estimativa do inicio do processo de gelificação.

Figura 126: Estimativas do tempo de gelificação dos sistemas à base de poliacrilamida, PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e bentonita natural bege obtidas a partir dos ensaios visuais de Sydansk (*bottle tests*) e dos ensaios de cisalhamento oscilatórios determinadas a partir: (a) do cruzamento das curvas de módulo elástico (G') e viscoso (G") em função do tempo e (b) da inflexão da curva de módulo complexo (G*) em função do tempo



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Diversas formulações gelificantes classificadas com códigos de Sydansk A ou B pelo método visual e sem inflexão de G* apresentaram curvas de módulo elástico (G')

superiores às curvas de módulo viscoso (G”), ambas com valores inferiores a 1, desde o inicio do ensaio. Esses sistemas já se encontravam gelificados no tempo zero e, portanto, receberam tempo de gelificação nulo pelo método da intersecção de G’ e G”. Entretanto, pelo método visual de Sydansk essas formulações comportavam-se como líquidos (classificadas com código de Sydansk A ou B) no tempo inicial e o tempo de gelificação foi estimado quando identificou-se a transição do código B para C.

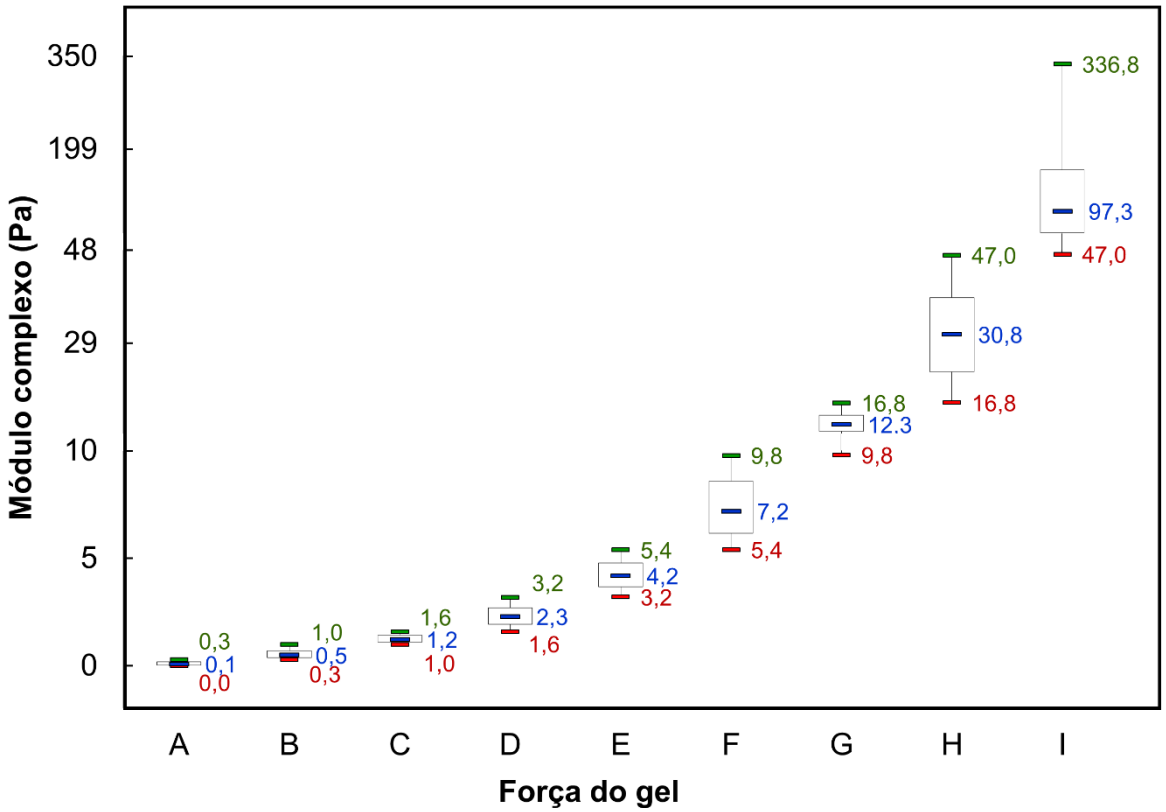
Analogamente, pelo método da inflexão de G* esses sistemas apresentaram um período de indução (sem variação significativa dos valores de G’, G” e consequentemente G*) e o tempo de gelificação foi estimado apenas quando G’, e consequentemente G”, começaram a crescer significativamente devido a formação das ligações cruzadas entre o reticulante e as cadeias poliméricas.

Desta forma, embora menos preciso, dentre os dois métodos reológicos avaliados optou-se por utilizar o método da inflexão de G* para as estimativas dos tempos de gelificação das formulações estudadas por estar mais fortemente associado ao inicio das reações de reticulação das formulações.

A Figura 127 apresenta a correspondência entre a escala de força de géis de Sydansk e o módulo complexo (G*) para os sistemas gelificantes à base de poliacrilamida, PEI e argila. Cada *boxplot* apresenta cinco medidas estatísticas: o valor mínimo, o quartil inferior (percentil 25), a mediana, o quartil superior (percentil 75) e o valor máximo de módulo complexo (G*) encontrado para cada código de Sydansk (de A a I).

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que o ponto de gelificação das amostras (transição sol-gel) só foi visualmente detectável através de *bottle tests* quando o módulo elástico (G') foi maior do que o módulo viscoso (G'') e o valor do módulo complexo (G*) era próximo de 1 (transição do código de Sydansk de B para C). Além disso, os sistemas com G’ e G* < 1 (classificados com códigos de Sydansk A ou B) apresentaram comportamento semelhante ao de um líquido, mesmo quando o módulo elástico (G’) era superior ao módulo viscoso (G’’). As amostras com G’ e G* entre 1 e 10 (classificadas com códigos de Sydansk C, D, E ou F) comportaram-se como géis fracos. As amostras com G' e G* ≥ 10 (classificadas com códigos de Sydansk G, H, I ou J) comportaram-se como géis fortes, apresentando razão G’/G’’ > 10 e G’ e G’’ independentes da frequência. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Han (1996) e Stahl e Schulz (2012).

Figura 127: Correspondência entre a escala de força de gel de Sydansk e o módulo complexo para sistemas gelificantes à base de poliacrilamida-PEI-argila preparados em água destilada e águas salinas



Fonte: próprio autor

6.4.4 Morfologia e Estrutura Sugerida para os Hidrogéis à Base de Poliacrilamida, PEI e Bentonita Natural Bege

Conforme discutido anteriormente, os hidrogéis convencionais à base de poliacrilamida e PEI foram formados por meio do ataque nucleofílico dos nitrogênios amínicos do agente de reticulação aos carbonos das carbonilas dos grupamentos amida da poliacrilamida gerando ligações covalentes entre as cadeias do polímero base (formação de um gel químico) (REDDY et al., 2003b).

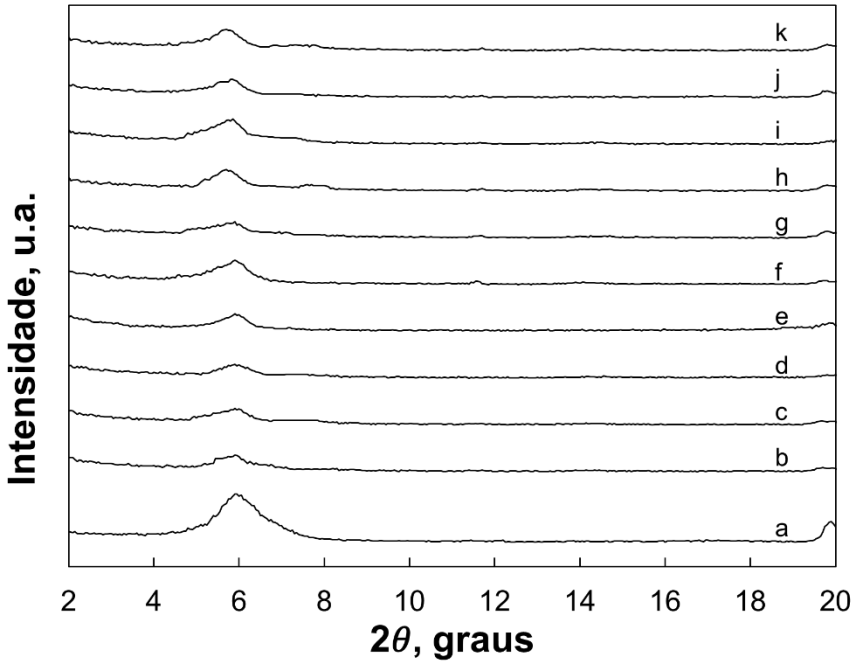
Em valores de pH alcalinos, condições encontradas neste estudo, quando argila foi adicionada às formulações gelificantes à base de poliacrilamida e PEI, o polímero base e o agente de reticulação adsorveram às partículas de argila por meio dos grupamentos funcionais não iônicos da cadeia polimérica (por exemplo, acrilamida e NVP) e da PEI (por exemplo, amina primária e secundária) por meio de ligações hidrogênio fortes entre os prótons da amida do grupo acrilamida, os oxigênios carbonílicos do grupo NVP e/ou os prótons da amina da PEI e os grupamentos silanol

(−SiOH) e aluminol (−AlOH) das lamelas de argila (MPOFU; ADDAI-MENSAH; RALSTON, 2005; AALAIE; RAHMATPOUR, 2007).

Ademais, as cadeias poliméricas com grupos funcionais anionicamente carregados, tais como carboxilatos ($-COO^-$) e sulfonatos ($-SO_3^-$), repeliram fortemente as partículas de argila negativamente carregadas melhorando a dispersão das lamelas/tactóides de nanocarga na rede tridimensional do hidrogel (MCCORMICK; CHEN; HUTCHINSON, 1982; GÜNGÖR et al., 2001; LOCHHEAD; MCCONNELL BOYKIN, 2002; SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003; AALAIE; RAHMATPOUR, 2007; WU et al., 2012; LIU; EDRAKI; BERRY, 2018).

A Figura 128 apresenta difratogramas de raios X típicos da bentonita natural bege *in natura* em pó seca e de hidrogéis contendo 1,0 %-m de polímero, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege, preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 90 °C, após 48 h de gelificação.

Figura 128: Difratogramas de raio X (a) da bentonita natural bege *in natura* e dos hidrogéis preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de polímero, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,4 %-m de bentonita natural bege: (b) PAM 0 LM (água destilada), (c) PAM 0 HM (água salina), (d) PHPA 5 LM (água salina), (e) PHPA 5 HM (água salina), (f) PHPA 10 LM (água salina), (g) PHPA 30 HM (água salina), (h) PAM-AMPS 30 HM (água destilada), (i) PAM-AMPS-NVP 1 LM (água salina), (j) PAM-AMPS-NVP 7 LM (água salina), and (k) PAM-AMPS-NVP 30 HM (água salina)

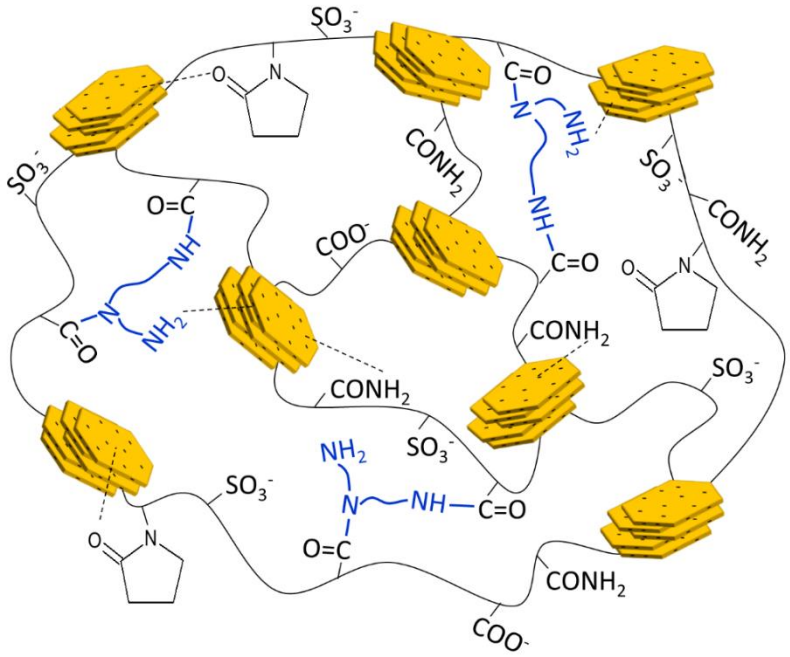


Fonte: próprio autor

Os espectros de difração de raios-X dos sistemas à base de poliacrilamida, PEI e bentonita bege preparados em água destilada e água de reservatório 25 % foram semelhantes aos obtidos para a amostra de argila *in natura* apresentando um pico de forte intensidade localizado em 2θ em torno de 5,9°, que corresponde a um espaçamento basal de aproximadamente 15 Å. Desta forma, como não houve deslocamento do pico 2θ característico do argilomineral montmorilonita para ângulos menores e, consequentemente aumento do espaçamento basal da nanocarga, sugere-se que a morfologia dos hidrogéis à base de poliacrilamida, PEI e bentonita bege seja do tipo microcompósito, ou seja, que as cadeias poliméricas não penetram entre as lamelas de argila interagindo apenas com as superfícies externas dos tactóides ou agregados de tactóides de nanocarga (VAN OLPHEN, 1959; BLACKMORE; WARKENTIN, 1960; SHAINBERG; OTOH, 1968; GAO; HEIMANN, 1993; GÜNGÖR et al., 2001; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; ZOLFAGHARI et al., 2006; SANTIAGO et al., 2007; SEGAD et al., 2012; MOUZON; BHUIYAN; HEDLUND, 2016; TAN et al., 2017).

A Figura 129 apresenta uma representação esquemática da estrutura proposta para os hidrogéis à base de policrilamida, PEI e bentonita natural policatiônica bege formados em valores de pH alcalinos.

Figura 129: Representação esquemática da estrutura dos hidrogéis à base de poliacrilamida e argila natural bege reticulados por PEI



Fonte: próprio autor

6.4.5 Influência das Interações Polímero-PEI-Argila na Homogeneidade e Estabilidade dos Hidrogéis

Conforme discutido anteriormente, as partículas de bentonita geralmente carregam carga permanente negativa no plano basal, devido principalmente a substituições isomórficas nas folhas tetraédricas (por exemplo, Al^{3+} por Si^{4+}) e nas folhas octaédricas (por exemplo, Mg^{2+} por Al^{3+}). As faces das lamelas de argila sempre carregam cargas negativas, independentemente do valor do pH do meio. Em contrapartida, os sítios polares anfóteros localizados nas bordas quebradas das partículas de argila, como os grupos octaédricos aluminol (−AlOH) e tetraédricos silanol (−SiOH), são carregados condicionalmente de acordo com o valor de pH do meio dispersante. Em valores de pH ácidos ou neutros, as bordas das partículas de argila carregam cargas positivas. Em valores de pH alcalinos, as bordas e as faces das lamelas de argila carregam cargas negativas (LOCHHEAD; MCCONNELL BOYKIN, 2002; BAIK; LEE, 2010).

Independentemente do valor de pH do meio, os grupamentos funcionais não iônicos das cadeias poliméricas (como a acrilamida e a NVP) e da PEI (aminas primárias e secundárias), adsorveram às partículas de bentonita por meio de ligações hidrogênio fortes entre os prótons da amida do grupo acrilamida, os oxigênios carbonílicos do grupo NVP e/ou os prótons da amina da PEI e os grupamentos silanol (−SiOH) e aluminol (−AlOH) das lamelas de argila (MPOFU; ADDAI-MENSAH; RALSTON, 2005; AALAIE; RAHMATPOUR, 2007).

Em contrapartida, em valores de pH ácidos ou neutros, a PEI encontrava-se predominantemente protonada comportando-se como um polieletrólito positivamente carregado em meios aquosos. Nestas condições, as interações iônicas entre os íons amônio ($-NH_3^+$) do agente de reticulação e as faces negativamente carregadas da argila e os grupos aniônicos do polímero base foram favorecidas, aumentando a aglomeração das partículas de argila e reduzindo a homogeneidade do hidrogel formado (LOCHHEAD; MCCONNELL BOYKIN, 2002; MPOFU; ADDAI-MENSAH; RALSTON, 2005).

Por outro lado, em valores de pH alcalinos, condição à qual os sistemas foram expostos neste estudo, a adsorção de PEI na superfície da argila carregada negativamente foi reduzida devido à baixa densidade de cargas positivas e à conformação mais compacta das cadeias desprotonadas do agente reticulante. Com isso, a floculação das partículas de argila pela adsorção do reticulante foi minimizada,

e mais moléculas de PEI encontravam-se efetivamente disponíveis para reagir com os polímeros à base de poliacrilamida (ÖZTEKIN et al., 2002; MÉSZÁROS; VARGA; GILÁNYI, 2004; ALEMDAR et al., 2005).

Ademais, em valores de pH alcalinos, cadeias poliméricas com grupos funcionais anionicamente carregados, tais como carboxilatos ($-COO^-$) e sulfonatos ($-SO_3^-$), repelem fortemente as partículas de argila negativamente carregadas, levando à adsorção mais fraca do polímero na superfície da argila por meio de ligações de hidrogênio (MPOFU; ADDAI-MENSAH; RALSTON, 2005). Além disso, a introdução de AMPS no esqueleto do polímero promove um impedimento estérico maior do que os grupamentos acrilato, reduzindo ainda mais a força das ligações hidrogênios entre grupamentos não iônicos e partículas de argila, melhorando assim, a dispersão da nanocarga na rede tridimensional do hidrogel (MCCORMICK; CHEN; HUTCHINSON, 1982; GÜNGÖR et al., 2001; LOCHHEAD; MCCONNELL BOYKIN, 2002; SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003; AALAIE; RAHMATPOUR, 2007; WU et al., 2012; LIU; EDRAKI; BERRY, 2018).

Além da composição química do polímero e do valor de pH do meio, a homogeneidade do hidrogel formado resultante das interação argila-polímero-PEI também foi influenciada pela massa molar e pela densidade de carga do polímero base e do reticulante, bem como pela salinidade/dureza do meio dispersante.

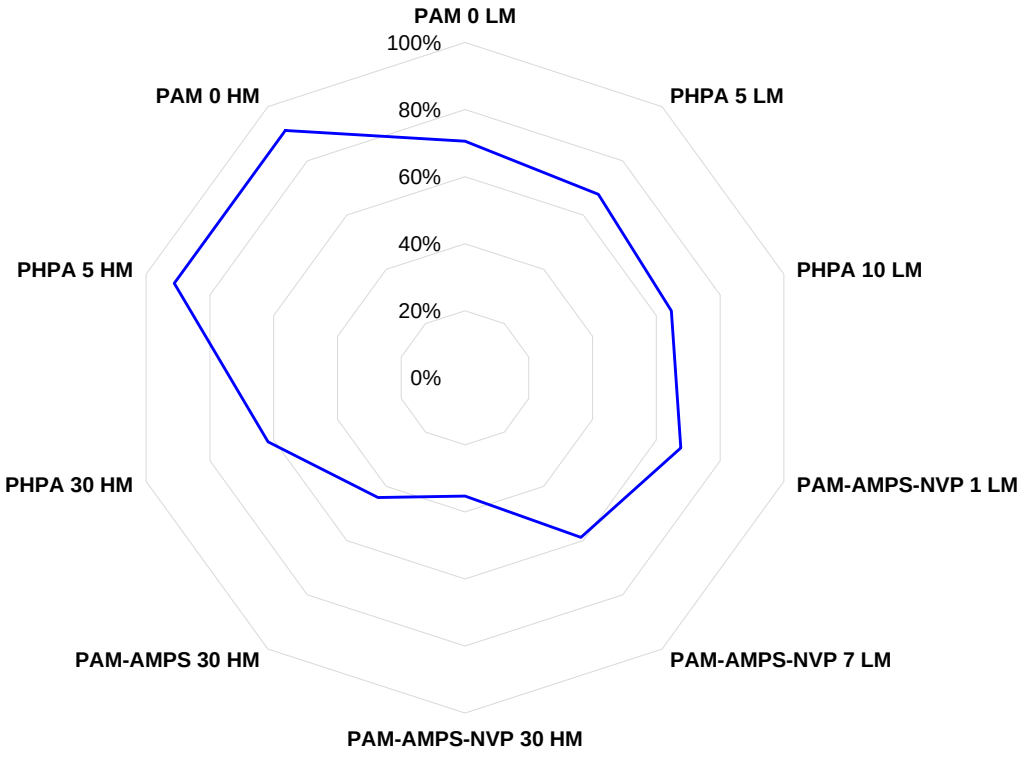
A Figura 130 apresenta a frequência de aparecimento de imperfeições do tipo heterogeneidade e floculação, relacionadas à homogeneidade do sistema, para os 34 hidrogéis formulados para cada amostra polimérica comercial, de acordo com composições e condições de temperatura e salinidade do planejamento experimental (Tabela 15), após 60 dias de envelhecimento em estufa.

Polímeros de alta massa molar com baixa densidade de carga (por exemplo, polímeros base com ($\overline{M_v}$ ≥ 8 x 10^6 kg/kmol e PEI com $\overline{M_w}$ de 750.000 kg/kmol) tendem a formar pontes entre partículas adjacentes de argila unindo-as quando as dimensões das cadeias poliméricas são maiores do que a distância entre as partículas da argila. A fixação das macromoléculas em diferentes partículas de bentonita causa agregação. A densidade de carga da cadeia polimérica e a relação polímero/argila têm forte influência sobre este mecanismo de floculação por ponte entre partículas (BARBOSA, 2006; RABIEE, 2010).

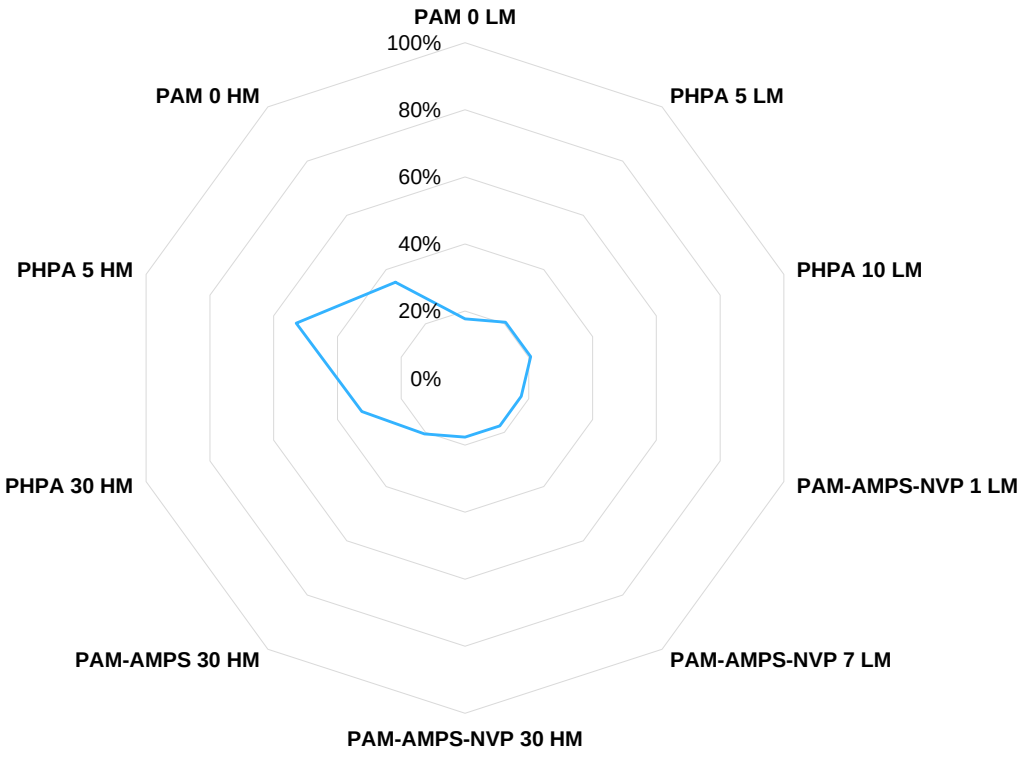
Em contrapartida, polieletrólitos aniônicos de baixa massa molar com alta densidade de carga melhoram a dispersão e a estabilização da argila dentro da

estrutura do hidrogel. As cadeias poliméricas e as partículas de argila carregadas negativamente repelem-se de forma eficaz devido às forças de repulsão eletrostática ou ao impedimento estérico dos grupamentos laterais, evitando a aglomeração das partículas de argila. A adsorção das cadeias de polímero nas partículas de argila resultantes de ligações hidrogênio também é reduzida, e o número de cadeias poliméricas que permanecem em suspensão para reagir efetivamente com o agente de reticulação aumenta (TAKENO; KIMURA, 2016).

Figura 130: Frequência de aparecimento de imperfeições relacionadas à homogeneidade dos hidrogéis preparados com diferentes amostras poliméricas, após 60 dias de envelhecimento em estufa: (a) heterogeneidade e (b) floculação



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Polieletrólitos com alto grau de anionicidade apresentam maior dificuldade de adsorver nas superfícies das partículas de argila negativamente carregadas. No entanto, algum grau de carga (até 5 %) pode auxiliar o processo de adsorção das cadeias poliméricas e a agregação das partículas de argila. Neste caso, as forças repulsivas entre as cadeias poliméricas e a superfície das argilas promovem a expansão das moléculas de polímero, que por sua vez potencializam a formação de pontes poliméricas entre as partículas de argila (BOLTO; GREGORY, 2007).

As amostras PAM 0 HM e PHPA 5 HM, com alta massa molar e baixa densidade de carga, foram as que promoveram a pior dispersão da argila na rede tridimensional do hidrogel, provavelmente devido ao mecanismo de formação de ponte de polímero descrito anteriormente. A adsorção destes polímeros na superfície da argila levou à formação de grandes flocos com estrutura aberta para hidrogéis preparados tanto em água destilada quanto em água salina (Figura 131c).

Figura 131: Hidrogéis preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 1,0 %-m de polímero, 0,6 %-m de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0,4 %-m massa de bentonita natural bege: (a) PHPA 5 LM, (b) PHPA 30 HM, (c) PHPA 5 HM, e (d) PAM-AMPS-NVP 30 LM

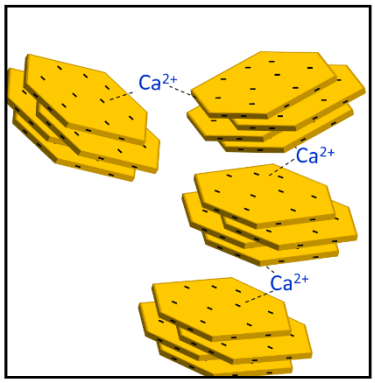
(a) (b) (c) (d)

Fonte: próprio autor

A salinidade/dureza da água também é um fator importante que afeta as interações argila-polímero-PEI e a dispersão das partículas de bentonita. Em água salinas, poliacrilamidas não iônicas e polieletrólitos aniônicos podem flocular partículas de argila carregadas negativamente, especialmente quando íons metálicos divalentes estão presentes (por exemplo, Ca^{2+} e Mg^{2+}).

Estes cátions do meio dispersante neutralizam as repulsões eletrostáticas entre os grupamentos aniônicos das cadeias poliméricas e/ou as superfícies negativamente carregadas da argila, promovendo a adsorção do polímero nas partículas de argila, bem como a associação do tipo face-face e/ou face-aresta das lamelas por pontes de cátions multivalentes, o que pode induzir a agregação dos minerais argilosos (formação de flocos largos e espessos), afetando assim a homogeneidade da dispersão de argila dentro da rede tridimensional de hidrogel (Figura 131 a e b) (LUCKHAM; ROSSI, 1999; RABIEE, 2010; FORUZANFAR; HAMIDIAN; DEHESTANI, 2017; LIU; EDRAKI; BERRY, 2018).

Figura 132: Associações de partículas de argila do tipo face-face e face-aresta



Fonte: próprio autor

Este fenômeno de agregação de argila assistida pela salinidade foi observado para as amostras de poliacrilamida não iônica com baixa massa molar (PAM 0 LM), copolímeros aniônicos de acrilato-acrilamida com densidades de carga baixas e elevadas (PHPA 5 LM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM) e terpolímeros de AMPS-NVP-acrilamida com grau de sulfonação menor do que 10 % (PAM-AMPS-NVP 1 LM e PAM-AMPS-NVP 7 LM). Essas amostras formaram hidrogéis homogêneos em água destilada e hidrogéis heterogêneos em águas de elevada salinidade/dureza.

Por outro lado, os copolímeros de AMPS-acrilamida e AMPS-NVP-acrilamida com grau de sulfonação maior do que 10 % (PAM-AMPS 30 HM e PAM-AMPS-NVP 30 HM) formaram hidrogéis mais homogêneos tanto em água destilada quanto em água de elevada salinidade. Para estas amostras, a maior densidade de carga dos grupamentos sulfonatos do AMPS aumentou a tolerância à salinidade das cadeias poliméricas, ligando-se mais fracamente aos cátions do meio do que os grupamentos carboxilatos dos copolímeros aniônicos de acrilato-acrilamida (por exemplo, PHPA 30 HM).

Desta forma, sob condições extremas de salinidade e dureza, o aumento do teor de AMPS na estrutura do polímero, melhorou a dispersão das partículas de argila no hidrogel devido ao maior impedimento estérico e repulsões eletrostáticas intra e inter moleculares promovidas pelos grupamentos sulfonatos carregados (Figura 131d). Este resultado está de acordo com outros estudos reportados na literatura (FORUZANFAR; HAMIDIAN; DEHESTANI, 2017).

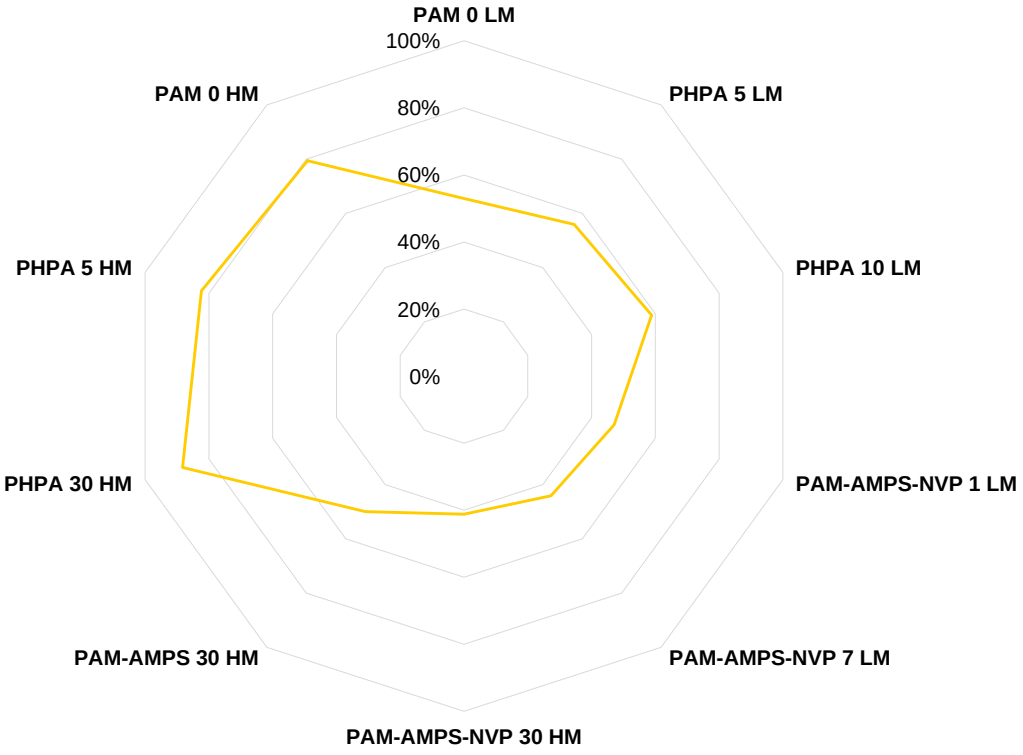
A Figura 133 e a Figura 134 apresentam, respectivamente, a frequência de aparecimento de imperfeições do tipo degradação e espuma, bem como sinerese, colapso e precipitação, relacionadas à estabilidade do sistema, para os 34 hidrogéis

formulados para cada amostra polimérica comercial, de acordo com composições e condições de temperatura e salinidade do planejamento experimental (Tabela 15), após 60 dias de envelhecimento em estufa.

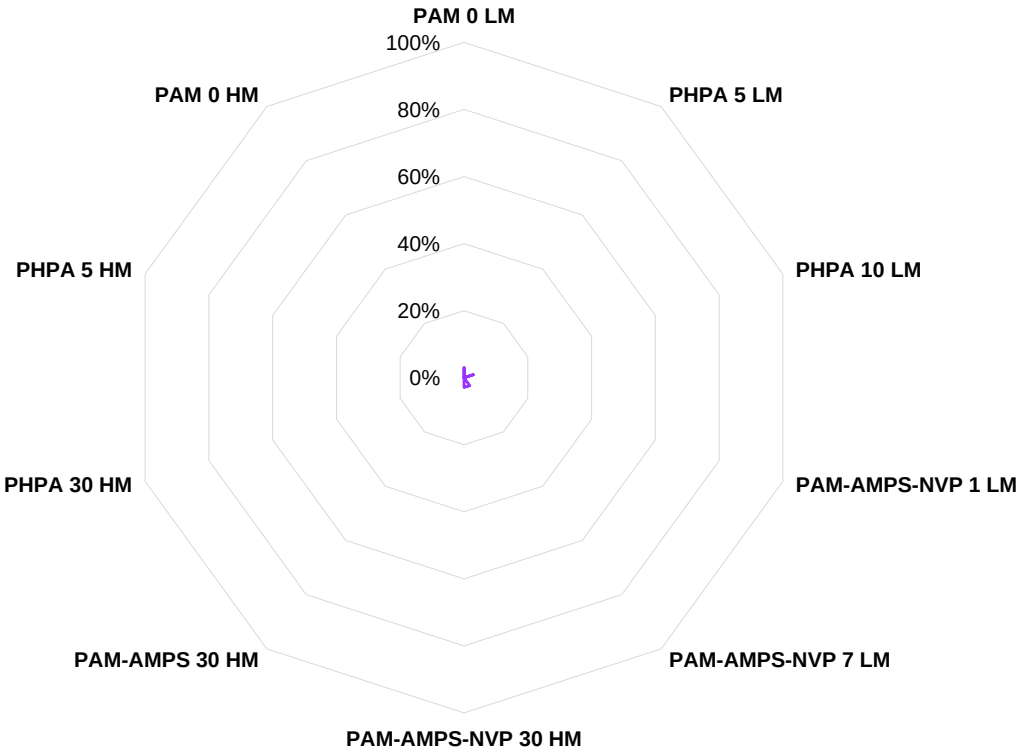
Os hidrogéis formulados com amostras poliméricas de menor massa molar e com maiores teores de AMPS e/ou NVP (PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM) foram os que sofreram menor degradação ao longo dos 60 dias de envelhecimento. O amarelamento das formulações ao longo do tempo foi atribuído a dois tipos de degradação: i) degradação química e ii) degradação térmica. A degradação química se refere a hidrólise dos grupamentos funcionais da cadeia polimérica, em especial da acrilamida, formando grupamentos carboxilatos e íons amônio, e pode ser prevenida em temperaturas até 120 °C pela modificação da estrutura química do polímero mediante inclusão de grupamentos quimicamente estáveis, tais como AMPS e NVP. Já a degradação térmica está relacionada a quebra das cadeias poliméricas induzida por radicais livres, resultando na redução da massa molar do polímero e/ou reações de despolimerização quando oxigênio, ferro ou iniciador residual da polimerização estão presentes. A degradação térmica de polímeros à base de poliacrilamida pode ser retardada pela adição de sequestrantes de radicais livres ou minerais (ex. bentonita) à formulação gelificante (MULLER, 1981; AUDIBERT; ARGILLIER, 1995; LEVITT, 2009).

O aprisionamento de ar ou de amônia (NH_3) gerado pelas reações de reticulação ou degradação dos hidrogéis foi observado apenas para cinco sistemas, não sendo possível relacionar o aparecimento da imperfeição espuma com a composição química e/ou massa molar das amostras poliméricas utilizadas no estudo.

Figura 133: Frequência de aparecimento de imperfeições relacionadas à estabilidade nos hidrogéis preparados com diferentes amostras poliméricas, após 60 dias de envelhecimento em estufa: (a) degradação e (b) espuma



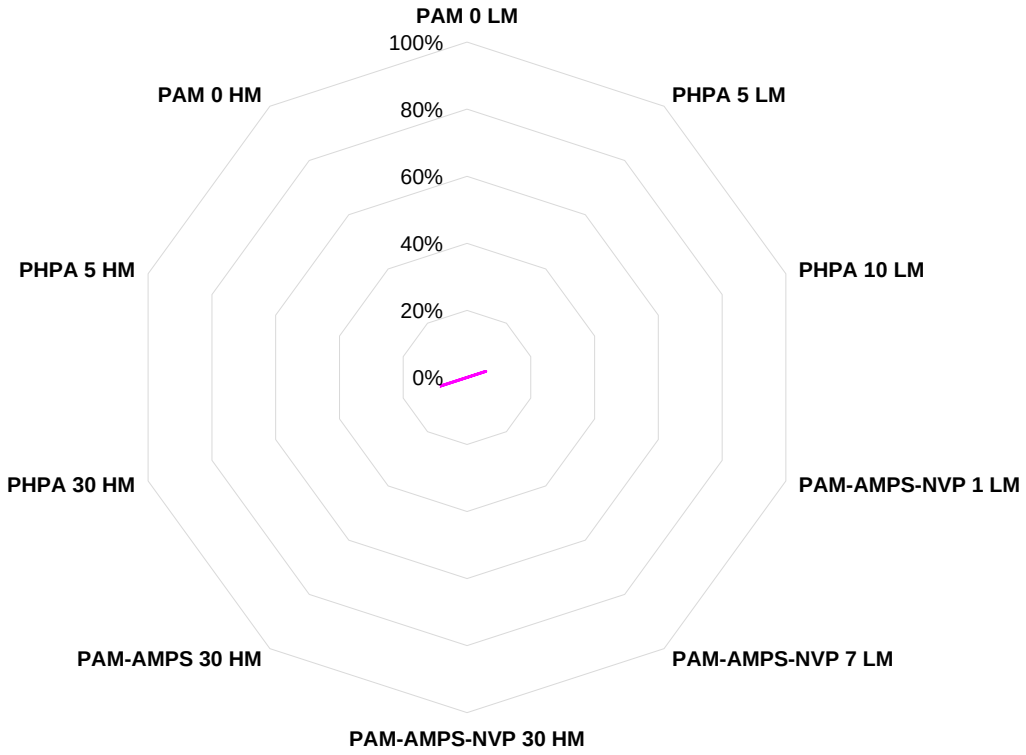
(a)



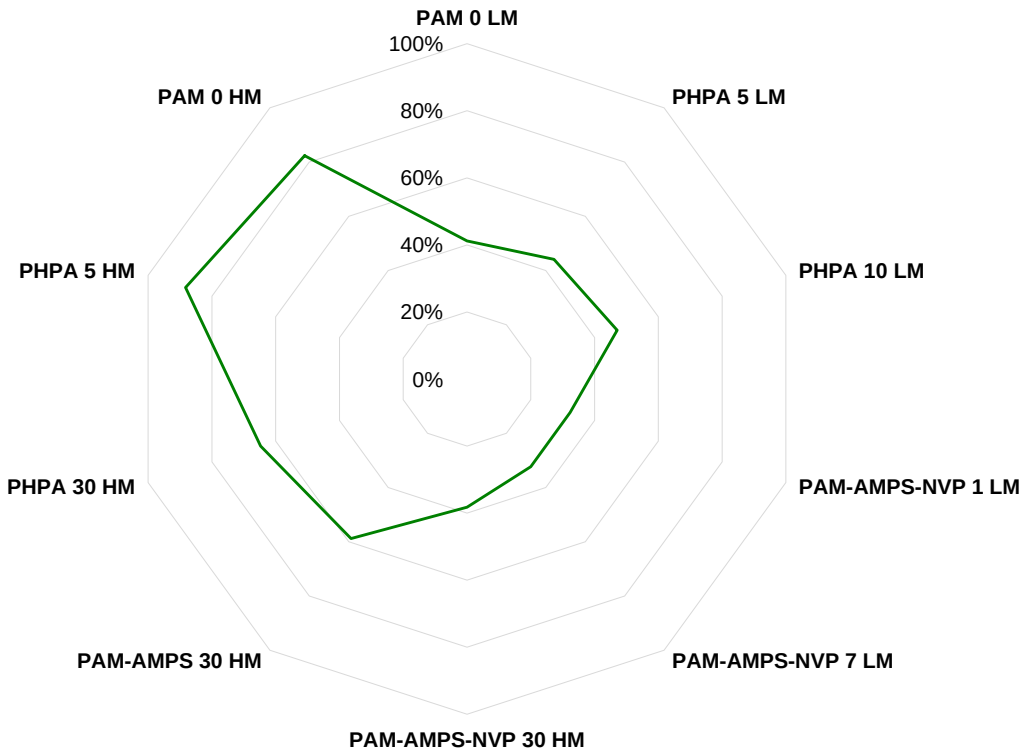
(b)

Fonte: próprio autor

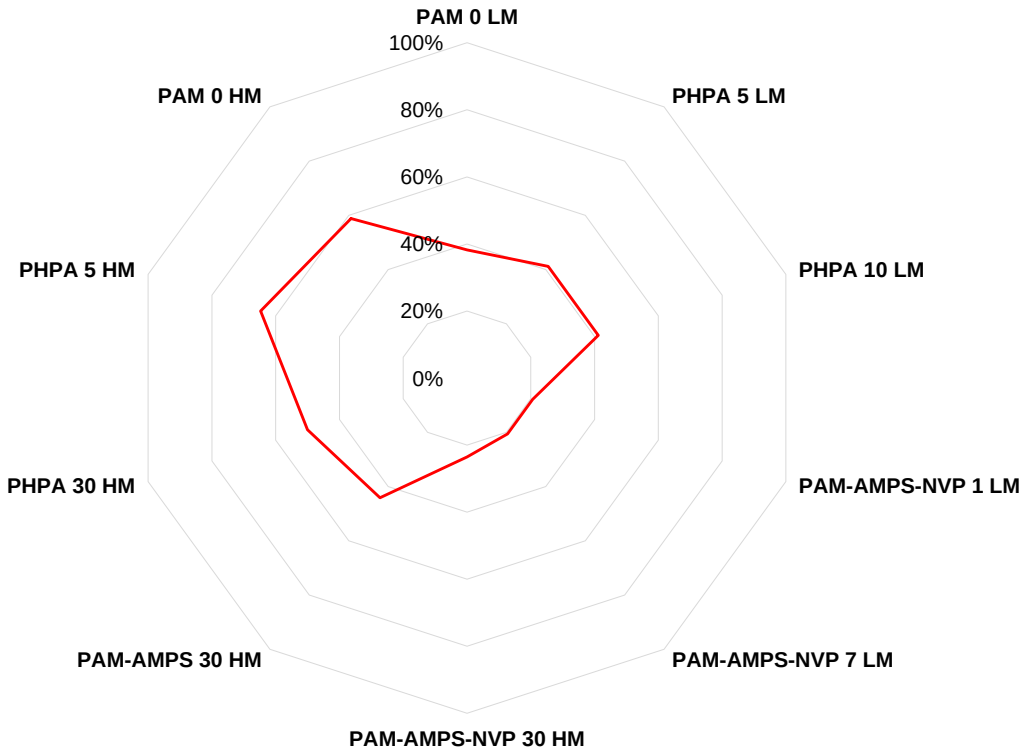
Figura 134: Frequência de aparecimento de cada tipo de imperfeição nas formulações preparadas com diferentes amostras poliméricas: (a) precipitação, (b) sinerese e (c) colapso



(a)



(b)



(c)

Fonte: próprio autor

Hidrogéis formulados com PHPA com maior grau de hidrólise (PHPA 10 LM e PHPA 30 HM) foram os únicos que sofreram precipitação ao longo dos 60 dias de envelhecimento em estufa. Ademais, hidrogéis formulados com PHPA 5 HM foram os que sofreram maior sinerese e colapso nas condições avaliadas.

De acordo com Levitt (2009) em temperaturas acima de 70 °C e valores de pH básicos, as reações de hidrólise dos grupamentos acrilamida é rápida, porém limitada (cinética auto-retardada) pela repulsão eletrostática entre os grupamentos acrilatos formados e as moléculas de hidróxidos (OH^-) presentes no meio, resultando em cadeias poliméricas com grau máximo de hidrólise em torno de 70 %.

Contudo, na presença de cátions divalentes (ex. cálcio e magnésio), cadeias poliméricas com fração de acrilato (grau de hidrólise) em torno de 40 % podem sofrer precipitação tonando-se ineficientes para bloqueio de regiões-alvo de reservatórios de petróleo (DEXTER; RYLES, 1989). A precipitação do polímero ocorre quando cátions divalentes presentes no meio dispersante atuam como íons quelantes fortes ligando-se aos grupamentos aniônicos das cadeias poliméricas por meio de ligações intra-cadeias ou inter-cadeias (isto é, ligações cruzadas iônicas).

Além da precipitação do polímero, o aumento da densidade de ligações cruzadas na rede tridimensional pela complexação de grupamentos carboxilatos por cátions divalantes pode provocar sinerese, e em condições mais extremas, promover colapso do hidrogel.

Portanto, a substituição de grupamentos acrilamida da cadeia polimérica por grupamentos AMPS e NVP, além de melhorar a homogeneidade da dispersão da argila na rede tridimensional do hidrogel formado, aumentou a estabilidade das formulações gelificantes. Os grupamentos AMPS aumentaram a tolerância à salinidade das cadeias poliméricas e os grupamentos NVP previniram que grupamentos acrilamida vizinhos sofressem auto-hidrólise, reduzindo a precipitação de cadeias poliméricas e/ou sinerese e colapso da rede tridimensional tornando terpolímeros PAM-AMPS-NVP mais favoráveis para aplicações em condições extremas de temperatura e salinidade/dureza do que copolímeros de acrilato-acrilamida (DOE et al., 1987; VASQUEZ et al., 2005; VERMOLEN et al., 2011; WU et al., 2012).

6.4.6 Influência da Composição e das Condições de Reservatório na Viscosidade e Cinética de Gelificação dos Sistemas Gelificantes

A influência da composição da formulação gelificante − estrutura do polímero base (massa molar, teor de acrilato, teor de AMPS e/ou teor de NVP), concentração de polímero, concentração de reticulante e concentração de argila − e das condições de reservatório − temperatura e salinidade (teor de sólidos totais dissolvidos e tipo de sal) − na injetividade, propagação, tempo de gelificação e força final dos géis foram avaliadas por meio dos resultados obtidos nos ensaios de avaliação visual da consistência das formulações (*bottle tests*) e nos ensaios reológicos de cisalhamento contínuo e oscilatório.

6.4.6.1.1 Influência da massa molar e da composição química do polímero base

Os resultados das dez formulações gelificantes (composição C33 da Tabela 15) contendo 1,0 % em massa de polímero à base de poliacrilamida, 0,6 % em massa de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0,4 % em massa de bentonita natural bege preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção) e em água de reservatório 25 % foram selecionados para ilustrar a influência típica da

massa molar e da composição química do polímero base nos parâmetros de interesse deste estudo (viscosidade, tempo de gelificação e força do gel).

6.4.6.1.1.1 Influência da massa molar do polímero

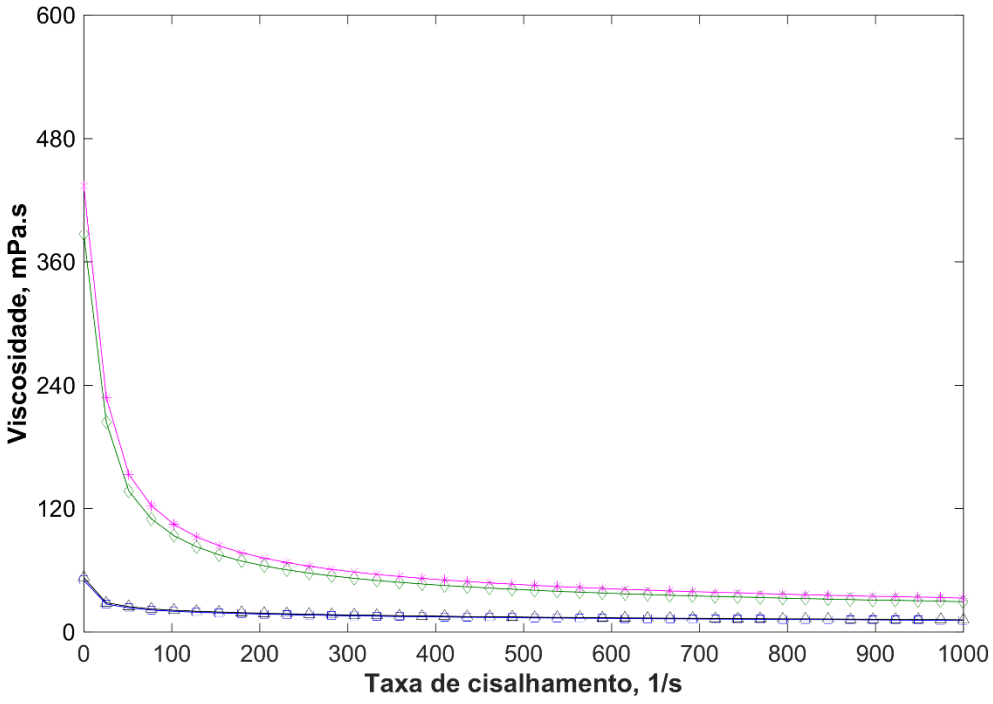
A Figura 135 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM 0 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 LM e PHPA 5 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 136 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base de PAM 0 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 LM e PHPA 5 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

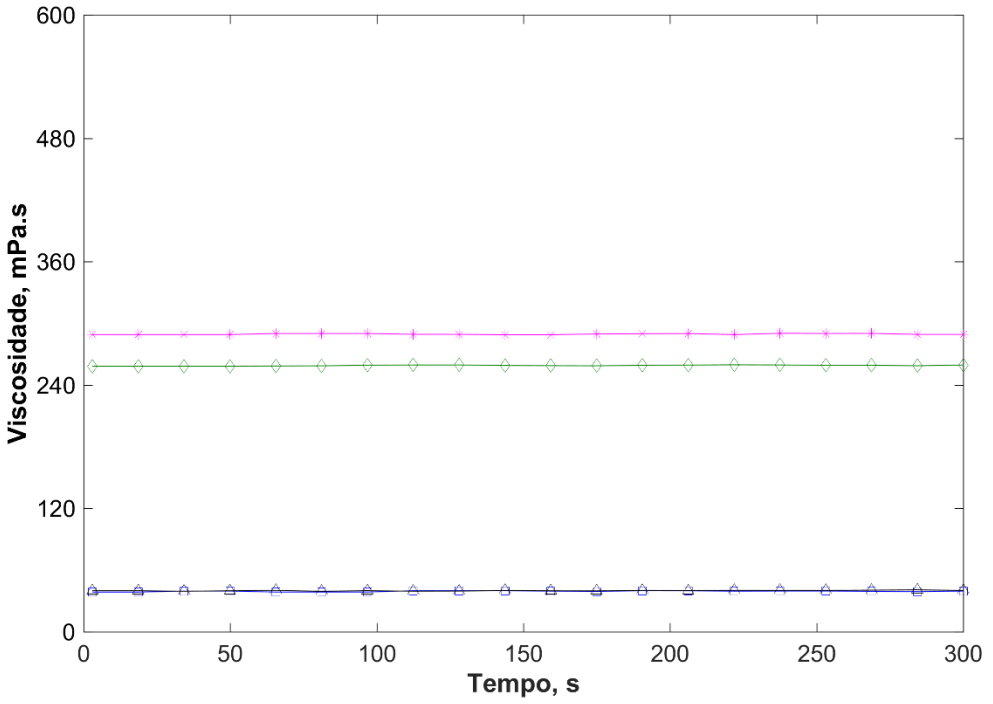
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que a massa molar do polímero base utilizado no preparo dos sistemas gelificantes impactou significativamente a viscosidade, a cinética de gelificação, o grau de dipersão da argila e a força final do hidrogéis formados.

Os sistemas gelificantes preparados com amostras poliméricas de maior massa molar apresentaram maior viscosidade, menores tempos de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel) devido ao maior número de entrelaçamentos físicos intermoleculares e ligações hidrogênio entre as cadeias poliméricas e com o solvente, bem como ao maior número de sítios disponíveis (grupamentos amida) para reagir com o reticulante (PEI) formando ligações cruzadas. Ademais, as cadeias poliméricas de maior massa molar formaram pontes entre os tactóides de argila promovendo a floculação da nanocarga durante a formação do hidrogel.

Figura 135: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM e PHPA 5 HM



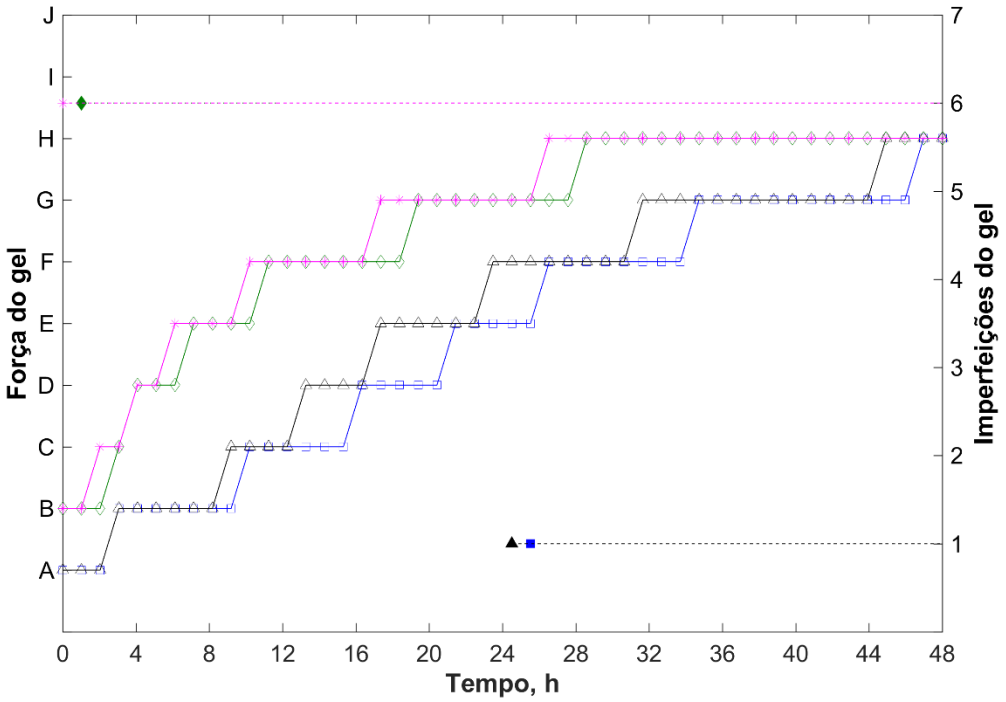
(a)



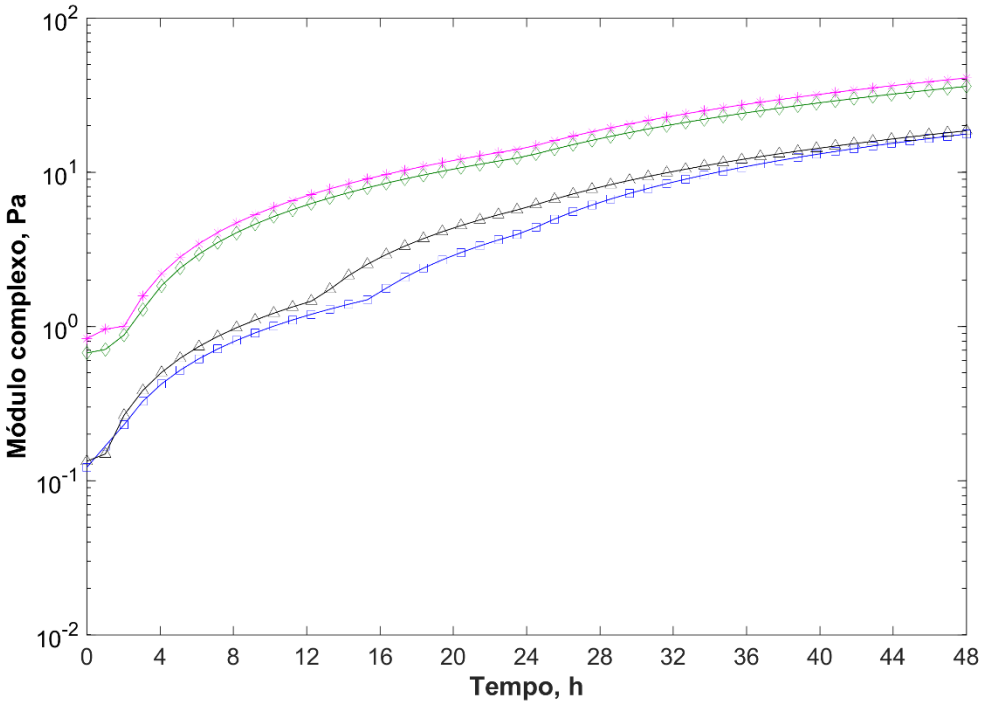
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 136: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM e PHPA 5 HM



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

6.4.6.1.1.2 Influência do teor de acrilato (grau de hidrólise do polímero)

A Figura 137 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM 0 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 LM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

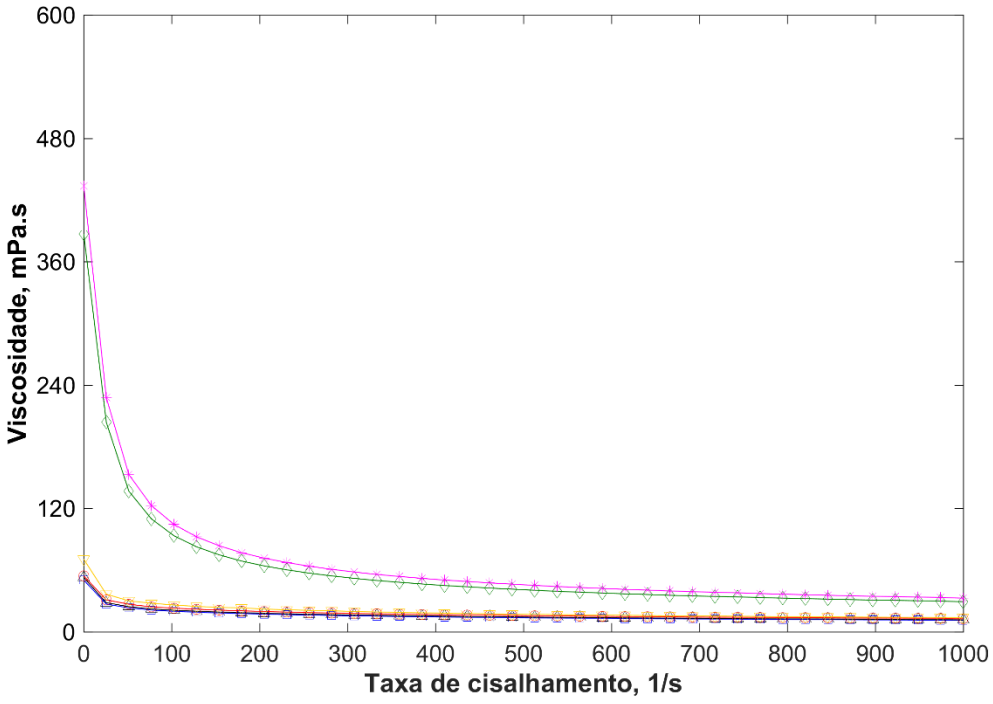
A Figura 138 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base PAM 0 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 LM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes preparados com amostras poliméricas com maior teor de acrilato (grau de hidrólise) apresentaram maior viscosidade, menor tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel). Ademais, as amostras com maior grau de hidrólise mostraram-se mais sensíveis à salinidade do meio, em especial a presença de íons divalentes.

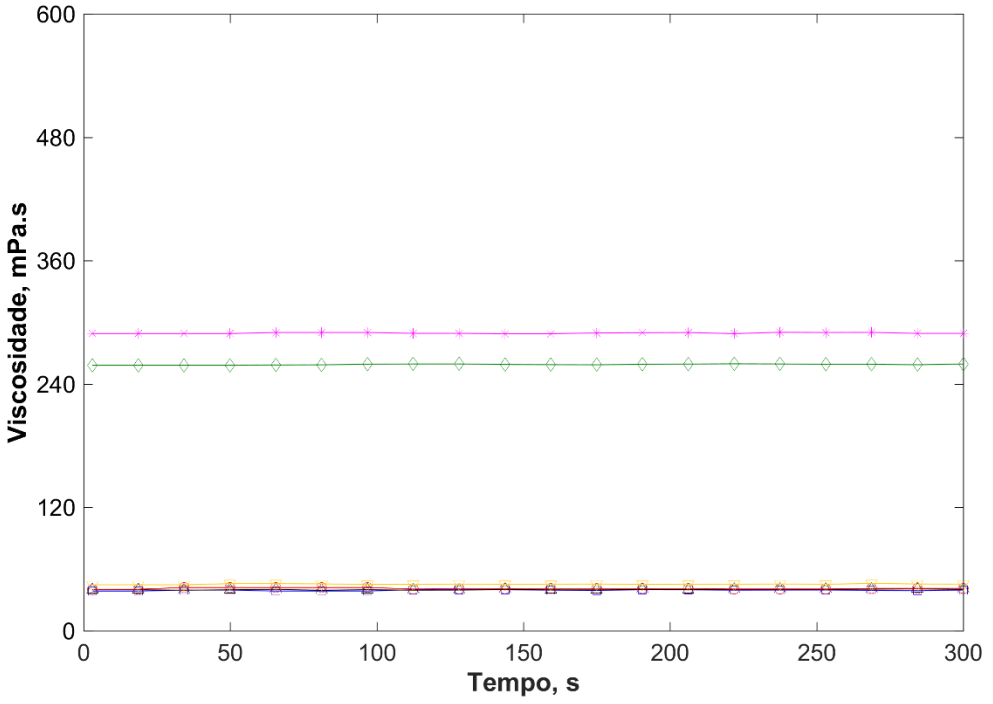
A repulsão eletrostática intra e intermolecular entre os grupamentos carboxilatos carregados ($-COO^-$) da PHPA fez com que o esqueleto flexível do polímero assumisse uma conformação mais estendida, desenovelando as cadeias poliméricas e aumentando seu raio hidrodinâmico e a viscosidade do sistema. Consequentemente, os grupos acrilamida das cadeias poliméricas tornaram-se mais acessíveis às moléculas do reticulante (PEI), reduzindo o tempo de gelificação e aumentando a força final do gel formado (ELKARSANI, 2013).

Entretanto, em meios salinos, a presença de cátions monovalentes e, especialmente a presença de cátions divalentes, reduziu fortemente as forças repulsivas intra- e intermoleculares entre cadeias de PHPA. Com isso, a uma certa concentração salina, a quantidade de cátions presentes no meio tornou-se suficiente para promover o enovelamento completo das cadeias do polieletrólito (colapso), fazendo com que os copolímeros de acrilato-acrilamida (PHPA) com alto teor de acrilato comportassem-se como poliacrilamidas não iônicas (PAM) (SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003).

Figura 137: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM



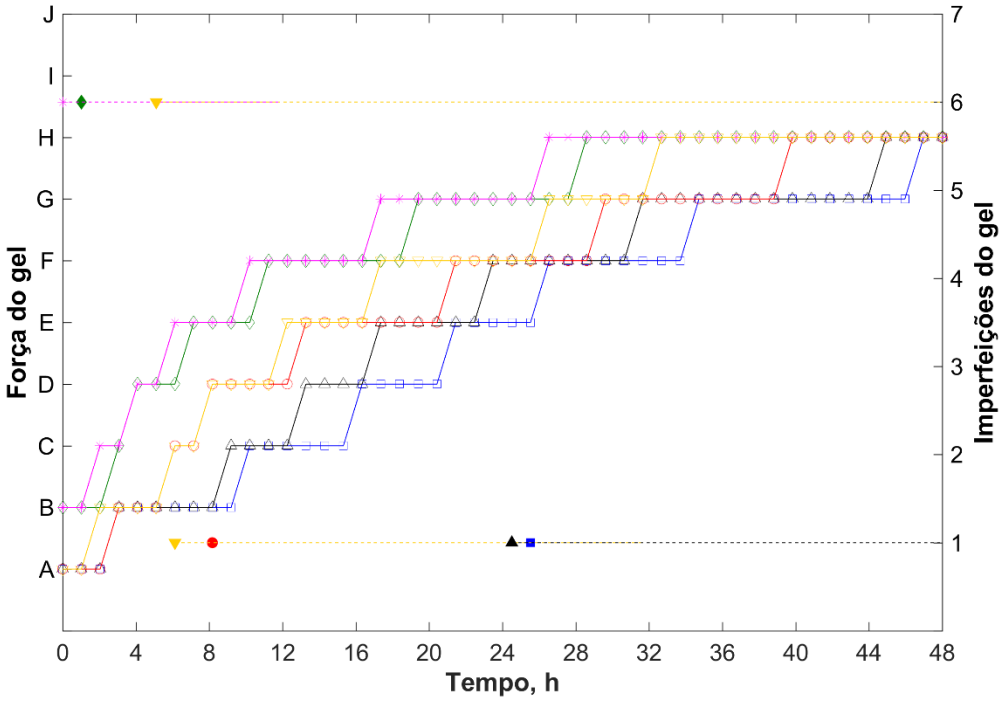
(a)



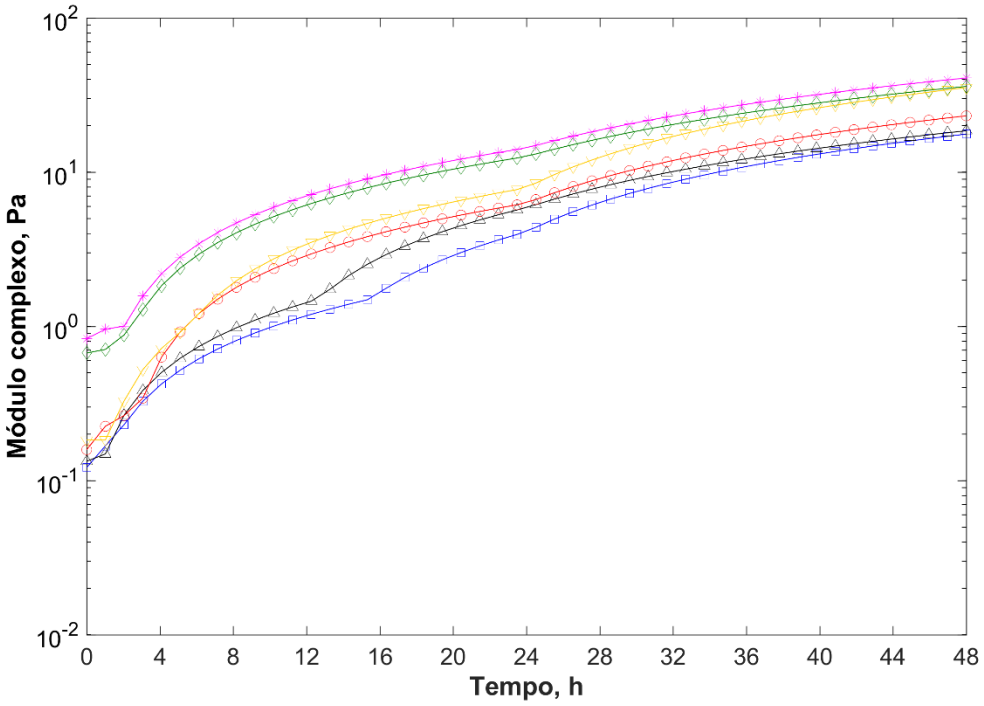
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 138: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PHPA 5 LM, PAM 0 HM, PHPA 5 HM, PHPA 10 LM e PHPA 30 HM



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Além disso, condições extremas de reservatório (combinação de alta salinidade, alta dureza e alta temperatura) reduziram significativamente a estabilidade química das amostras de PAM e PHPA, especialmente de copolímeros com alto grau de hidrólise como, por exemplo, a amostra PHPA 30 HM (com 27 % de hidrólise). Nestas condições, os grupamentos amida da PAM e PHPA são particularmente vulneráveis à se hidrolisarem em grupamentos carboxilato. Estes grupamentos carboxilato possuem baixa resistência à salinidade (interagem fortemente com cátions presentes no meio) e podem formar sais insolúveis (precipitados) na presença de íons metálicos divalentes (DAVISON; MENTZER, 1982).

O sistema gelificante preparado com PHPA 30 HM, polímero de alta massa molar ($\overline{M_v}$ = 8 x 10^6 kg/kmol) e alto grau de hidrólise (27 %), mostrou-se mais sensível a salinidade do meio apresentando viscosidade, tempo de gelificação e módulo complexo de equilíbrio comparáveis aos das formulações preparadas com amostras poliméricas de baixa massa molar molar ($\overline{M_v}$ = 2 x 10^6 kg/kmol).

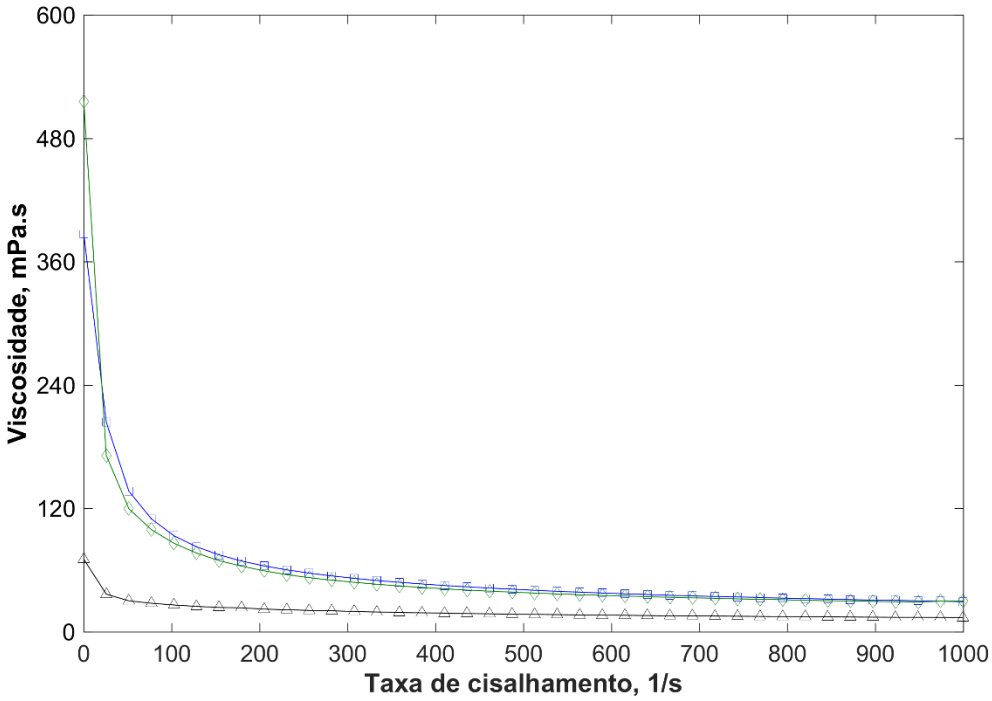
Neste estudo, observou-se que todos os hidrogéis preparados com PHPA de baixa massa molar molar ($\overline{M_v}$ = 2 x 10^6 kg/kmol) formaram precipitados brancos em água do mar dessulfatada (água de injeção), águas de reservatório 25 %, 50 % e 75 % e água de formação (água conata) em até 60 dias a 90 °C. Em contrapartida, nenhuma precipitação foi observada para amostras preparadas em água destilada nas mesmas condições.

6.4.6.1.1.3 Influência do teor de AMPS (grau de sulfonação do polímero)

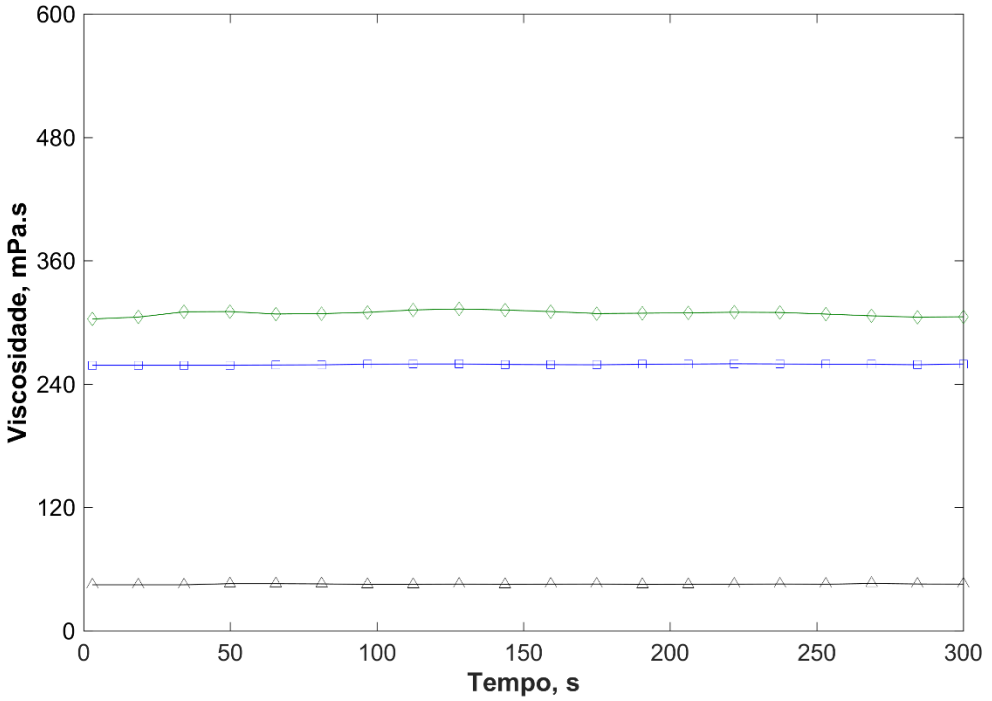
A Figura 139 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM 0 HM, PHPA 30 HM e PAM-AMPS 30 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 140 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base de PAM 0 HM, PHPA 30 HM e PAM-AMPS 30 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

Figura 139: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 HM, PHPA 30 HM e PAM-AMPS 30 HM



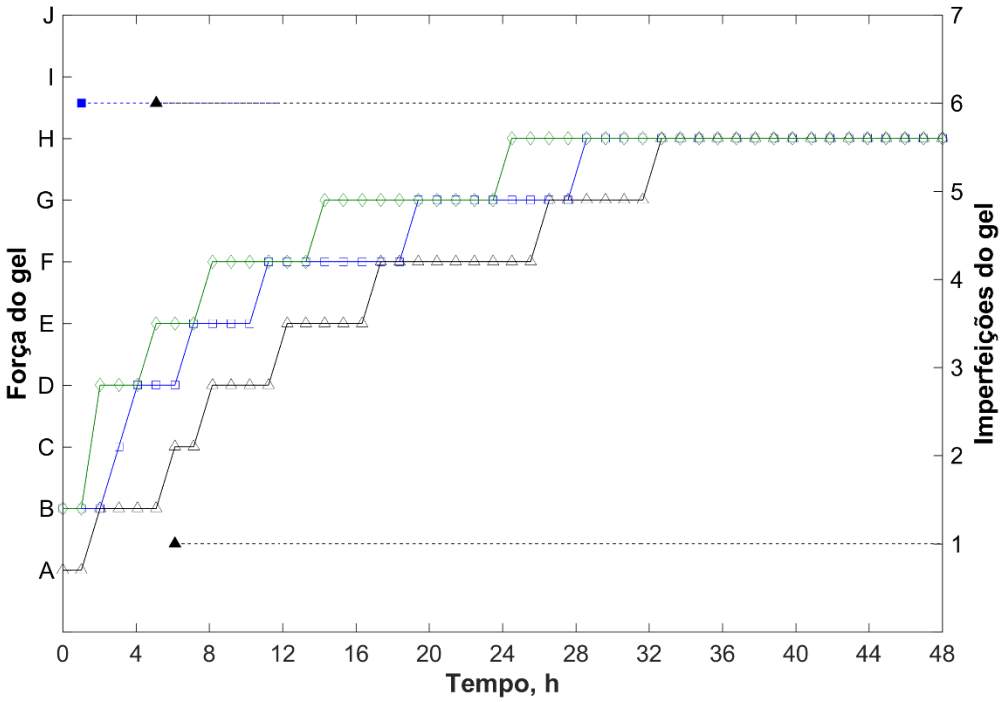
(a)



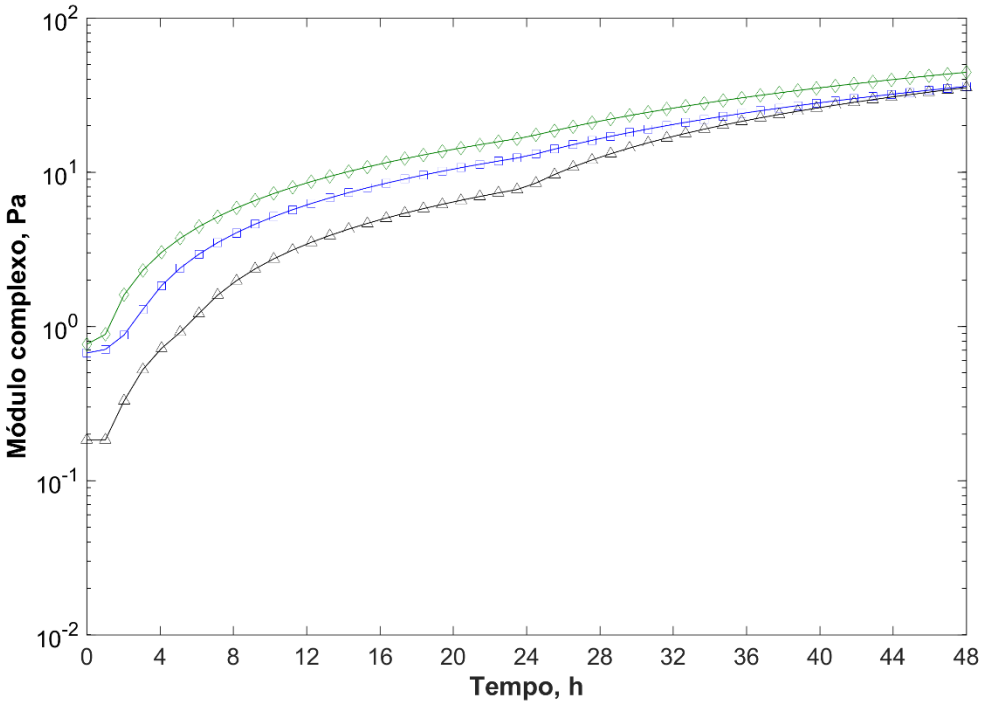
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 140: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 HM, PHPA 30 HM e PAM-AMPS 30 HM



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes preparados com amostras poliméricas com maior teor de AMPS (grau de sulfonação) apresentaram maior viscosidade, menor tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel). Ademais, a maior presença de AMPS na cadeia do polímero base favoreceu a melhor dispersão da argila na rede tridimesnional do hidrogel.

A introdução de AMPS na estrutura do polímero aumentou a rigidez da cadeia devido à formação de ligações hidrogênio entre os grupamentos amida ($-CONH_2$) e sulfonato ($-SO_3^-$). Além disso, por serem grupos polares fortes negativamente carregados, os grupamentos sulfonato elevaram as interações hidrofílicas entre as cadeias poliméricas e os solventes aquosos, bem como as repulsões eletrostáticas intra- e intermoleculares entre os grupamentos sulfonato e os tactóides de argila aumentando a solubilidade, o volume hidrodinâmico, o grau de dispersão da nanocarga e a viscosidade do sistema. Ademais, os grupamentos acrilamida da cadeia polimérica tornaram-se mais acessíveis para reagir com a PEI, reduzindo o tempo de gelificação e aumentando a densidade de reticulação e a força final do gel formado (MCCORMICK; CHEN; HUTCHINSON, 1982; SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003; WU et al., 2012).

Em condições extremas de salinidade/dureza, o copolímero à base de AMPS-acrilamida (PAM-AMPS) mostrou-se menos sensível à presença de eletrólitos e menos sucetível a sofrer preciptação na presença de íons metálicos divalentes do que a poliacrilamida não iônica (PAM) e copolímero de acrilato-acrilamida (PHPA) (LEVITT; POPE, 2008).

A maior tolerância à salinidade do grupamento AMPS foi atribuída à maior rigidez trazida às cadeias poliméricas e ao fato dos grupamentos sulfonatos ($-SO_3^-$) estarem localizados mais distantes do esqueleto principal do polímero, ligando-se mais fracamente aos cátions do meio dispersante do que os grupamentos carboxilatos ($-COO^-$), por exemplo. Ademais, por ser uma amida secundária, o grupamento AMPS é menos suscetível a sofrer hidrólise (transformar-se em grupamento carboxilato) do que a amida primária do grupamento acrilamida. O grande volume do grupo lateral da cadeia polimérica com AMPS confere proteção adicional ao polímero contra hidrólise por meio de impedimento estereoquímico e, também, pode proteger grupamentos acrilamida vizinhos contra a hidrólise. Desta forma, enquanto os grupamentos amida hidrolisam-se a 70 °C, os grupamentos AMPS hidrolisam-se a temperaturas acima de

120 °C (MCCORMICK; CHEN; HUTCHINSON, 1982; MIDDLETON; CUMMINS; MCCORMICK, 1991; FERNANDEZ, 2005; LEVITT; POPE, 2008).

Neste estudo, observou-se que os hidrogéis à base de PAM-AMPS preparados preparados em água destilada, água do mar dessulfatada (água de injeção), águas de reservatório 25 %, 50 % e 75 % e água de formação (água conata) não formaram precipitados brancos a 90 °C e apresentaram boa estabilidade por aproximadamente 3 meses.

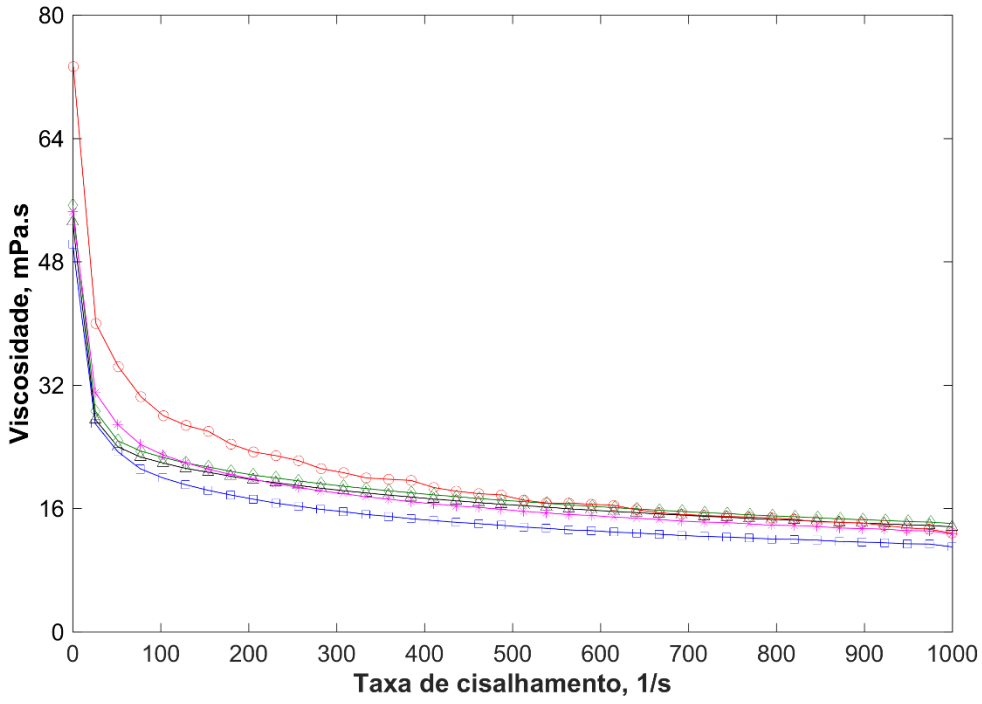
6.4.6.1.1.4 Influência do teor de NVP

A Figura 141 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

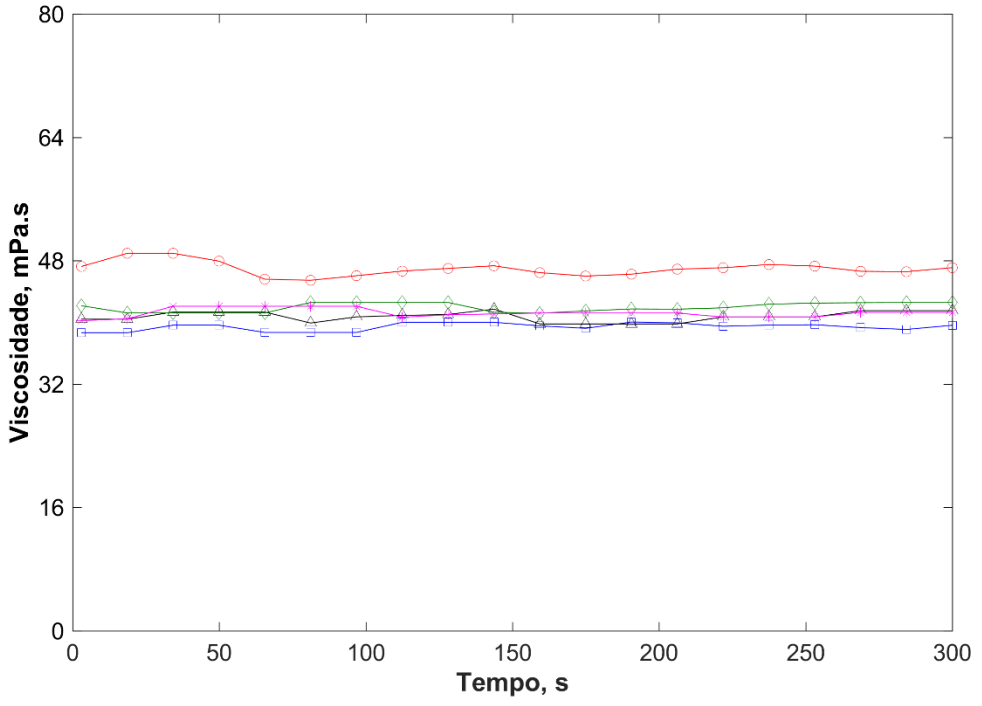
A Figura 142 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 1,0 %-m de polímero, 0,4 %-m de bentonita natural bege e 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C.

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes preparados com amostras poliméricas com maior teor de NVP apresentaram maior viscosidade, maior tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel). Entretanto, o poder viscosificante dos grupamentos NVP mostrou-se superior apenas ao da poliacrilamida não iônica (PAM), porém foi inferior ao dos grupamentos aniônicos carboxilatos e sulfonatos.

Figura 141: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM, PHPA 10 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM



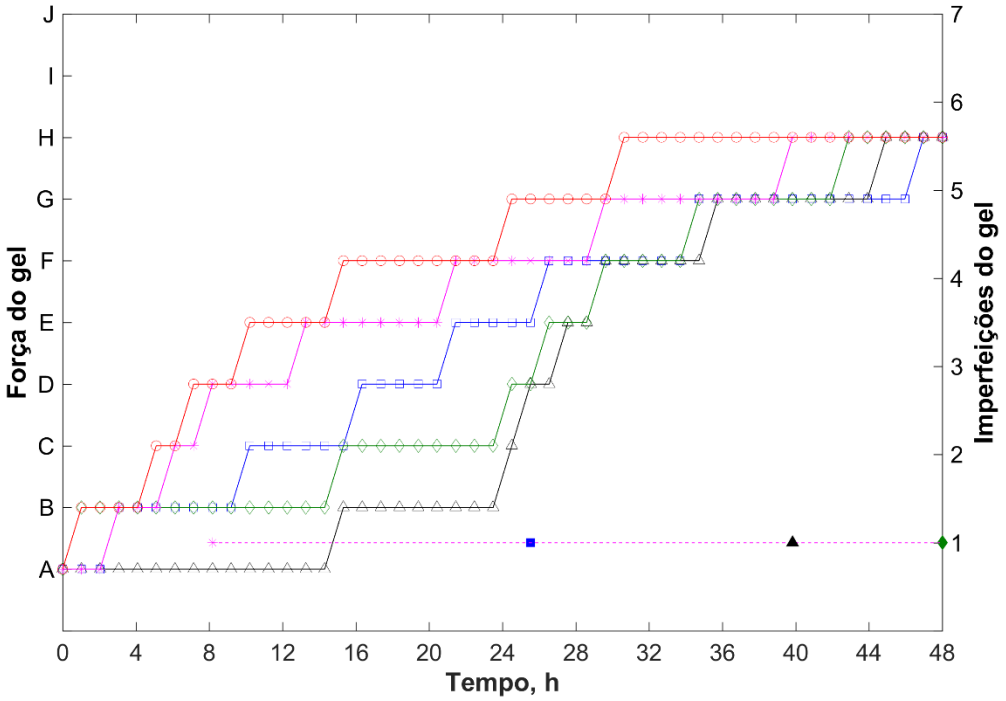
(a)



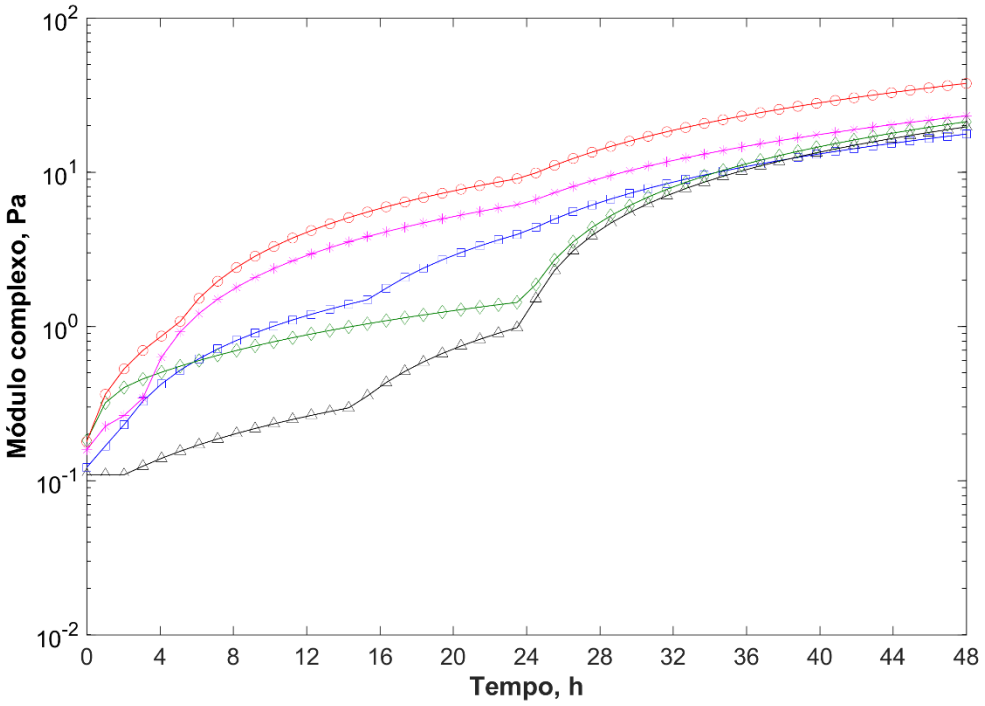
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 142: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 90 °C, contendo 0,4 %-m de bentonita natural bege, 0,6 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 1,0 %-m de polímero: PAM 0 LM, PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM, PHPA 10 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Para os copolímeros à base de NVP-acrilamida, acredita-se que a reticulação das cadeias poliméricas tenha sido mais lenta do que para a poliacrilamida homopolimérica (PAM), copolimeros de acrilato-acrilamida (PHPA) e copolímeros acrilamida-AMPS (PAM-AMPS) devido ao impedimento estérico proporcionado pelos grupamentos volumosos NVP. Com isso, os grupamentos acrilamida tornaram-se menos acessíveis para reagir com o agente reticulante (PEI), retardando as reações de reticulação (ELKARSANI, 2013).

Ademais, por ser um grupamento não iônico, a NVP é mais resistente a sofrer alterações químicas do que grupamentos acrilato e AMPS. O grupamento NVP protege os grupos acrilamida da cadeia polimérica contra hidrólise, melhorando a estabilidade térmica dos polímeros até temperatura de 150 °C (DAVISON; MENTZER, 1982; DOE et al., 1987; HSIEH et al., 1992; FERNANDEZ, 2005; LEVITT; POPE, 2008; VERMOLEN et al., 2011; KULAWARDANA et al., 2012; WU et al., 2012).

O mecanismo pelo qual os grupamentos amida primários da acrilamida são protegidos pelos grupos NVP contra a hidrólise térmica é atribuido ao impedimento esteroquímico promovido por este grupo, e às ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos acrilamida e NVP. Em meio aquoso, estas interações entre unidades adjacentes de acrilamida e NVP levam as cadeias poliméricas a uma conformação particular, que confere rigidez ao polímero e, desse modo, aumenta a viscosidade e o módulo de elástico das formulações à base de NVP-acrilamida (FERNANDEZ, 2005).

A estabilidade dos copolímeros à base de NVP-acrilamida pode ser melhorada por meio da incorporação de grupamentos AMPS no esqueleto do polímero para aumentar a tolerância à salinidade da cadeia polimérica (DOE et al., 1987; LEVITT; POPE, 2008; GAILLARD; SANDERS; FAVERO, 2010; VERMOLEN et al., 2011). Os terpolímeros à base de acrilamida-AMPS-NVP mostraram-se bons candidatos para a recuperação melhorada e para tratamentos de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de salinidade, dureza e temperatura. Copolímeros contendo 60 % de grupamentos NVP e 40 % de grupamentos de acrilamida são recomendados para aplicações em reservatórios de petróleo com temperaturas de até 150 °C e alta concentração de íons divalentes (dureza) em torno de 1.900 mg/L (MORADI-ARAGHI; CLEVELAND; WESTERMAN, 1987; FERNANDEZ, 2005).

Como a incorporação de NVP tem um impacto significativo no custo final do copolímero e, portanto, no custo operacional (*Operational Expenditure*, OPEX) do tratamento de conformidade, é importante ajustar o teor deste comonômero nas

cadeias poliméricas de acordo com as condições do reservatório em que será aplicado (salinidade, dureza e temperatura) (VERMOLEN et al., 2011).

Neste estudo, observou-se que todos os hidrogéis à base de PAM-AMPS-NVP preparados em água destilada, água do mar dessulfatada (água de injeção), águas de reservatório 25 %, 50 % e 75 % e água de formação (água conata) não formaram precipitados brancos a 90 °C e apresentaram boa estabilidade por aproximadamente 6 meses.

6.4.6.1.2 Influência da composição do sistema gelificante

Os resultados de seis formulações gelificantes (composições C19, C21, C27, C22, C20 e C18 da Tabela 15) contendo 0,2 %, 0,6 % ou 1,0 % em massa de PAM-AMPS-NVP 30 HM, 0 %, 0,5 % ou 1,0 % em massa de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0 %, 0,8 % ou 1,6 % em massa de bentonita natural bege preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção), água de reservatório 25 % ou água de formação (água conata) foram selecionados para ilustrar a influência qualitativa da concentração de polímero, PEI e argila nos parâmetros de interesse deste estudo (viscosidade, tempo de gelificação e força do gel).

Além disto, sistemas gelificantes adicionais contendo 0,6 % em massa de PAM-AMPS-NVP 30 HM, 0,5 % em massa de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0,8 % em massa de bentonita sódica comercial e bentonita organicamente modificada comercial foram preparados em água destilada, água de injeção e água de reservatório 25 % para melhor compreender a influência do tipo de argila nos parâmetros de interesse do estudo (viscosidade, tempo de gelificação e força do gel) e avaliar a efetividade do método de seleção de argila (Figura 10) proposto na seção 5.6.2.

6.4.6.1.2.1 Influência da fração mássica de polímero base

A Figura 143 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,2 %, 0,6 % ou 1,0 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 144 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,2 %, 0,6 % ou 1,0 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C.

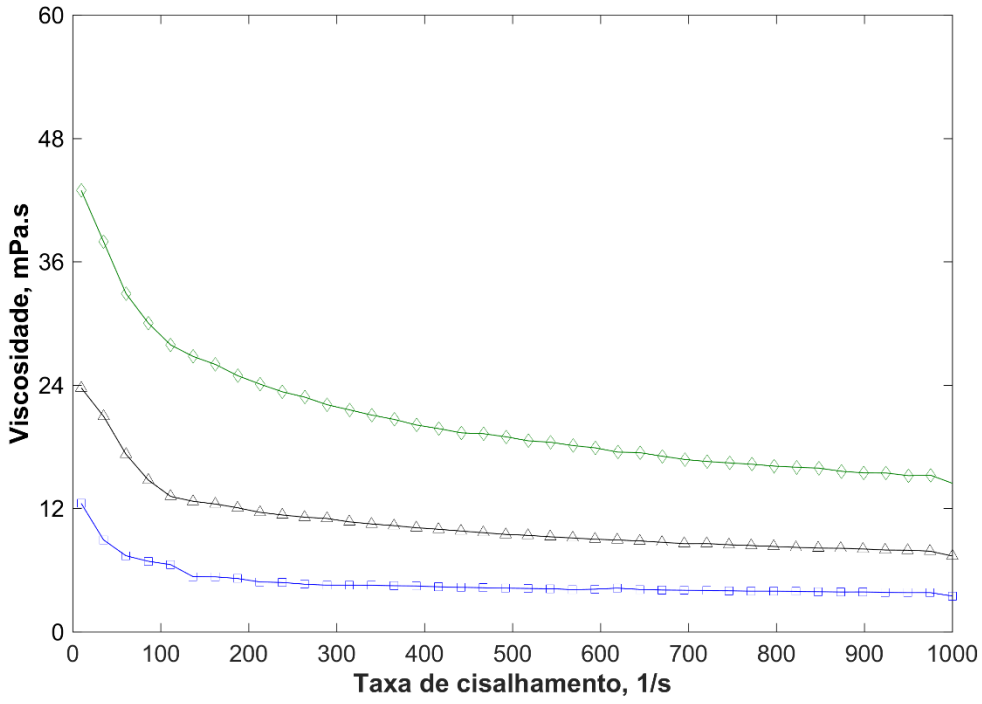
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes preparados com maiores frações mássicas de polímero apresentaram maior viscosidade, menor tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel).

Quanto maior a concentração de polímero na formulação gelificante, maior o número de entrelaçamentos intermoleculares, de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas e as partículas de argila, bem como de repulsões eletrostáticas intra- e intermoleculares entre grupamentos sulfonato do AMPS ($-SO_3^-$) e novos grupos carboxilatos carregados ($-COO^-$) formados pela hidrólise térmica da acrilamida a temperaturas acima de 70 °C que promovem o desenovelamento das cadeias poliméricas (aumentando a viscosidade) e melhoram a dispersão das nanopartículas carregadas negativamente no sistema gelificante. Consequentemente, mais grupamentos acrilamida tornaram-se disponíveis e acessíveis para reagir com a PEI, reduzindo o tempo de gelificação e aumentando a força final do gel (EHSAN et al., 2017).

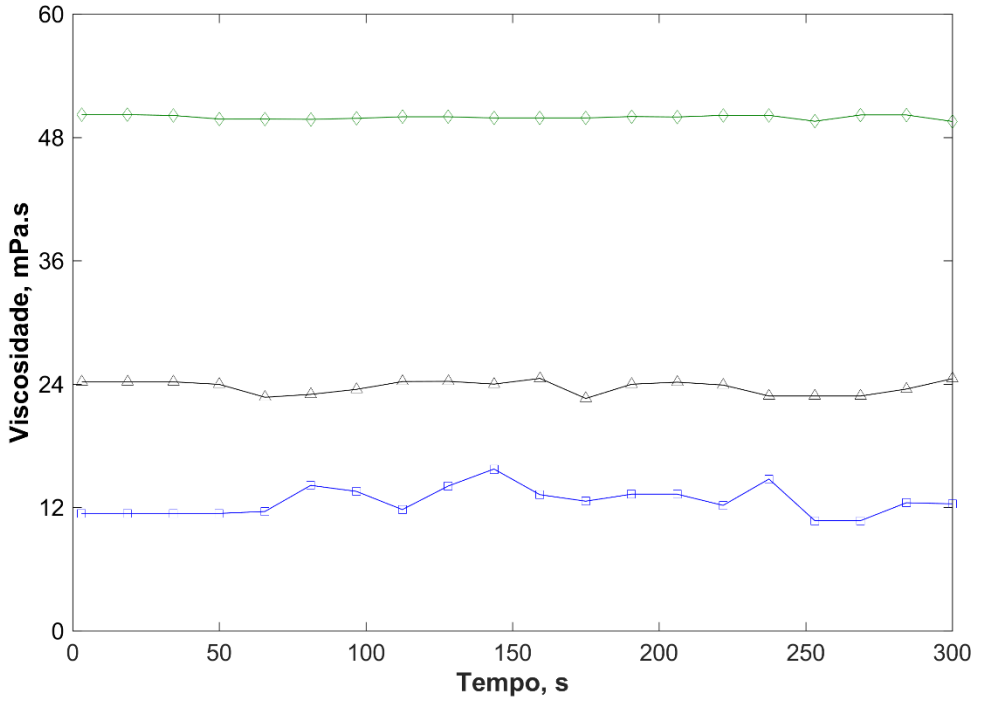
Desta forma, embora frações mássicas mais elevadas de polímero base sejam necessárias para a formulação de hidrogéis fortes (com maiores módulos), maiores concentrações poliméricas resultam em viscosidades mais altas e tempos de gelificação mais curtos limitando a injetividade e o potencial de propagação das formulações gelificantes em meios porosos.

Portanto, para tratamentos de conformidade de regiões mais profundas do reservatório, nos quais são necessários formulações gelificantes com viscosidades mais baixas e tempos de gelificação mais longos, a redução da concentração polimérica na formulação deve ser adequadamente balanceada para não reduzir demasiadamente a força do hidrogel formado prejudicando as propriedades de bloqueio do sistema (AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; ELKARSANI, 2013).

Figura 143: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,8 %-m de bentonita natural bege, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 30 HM: 0,2 %, 0,6 % e 1,0 %



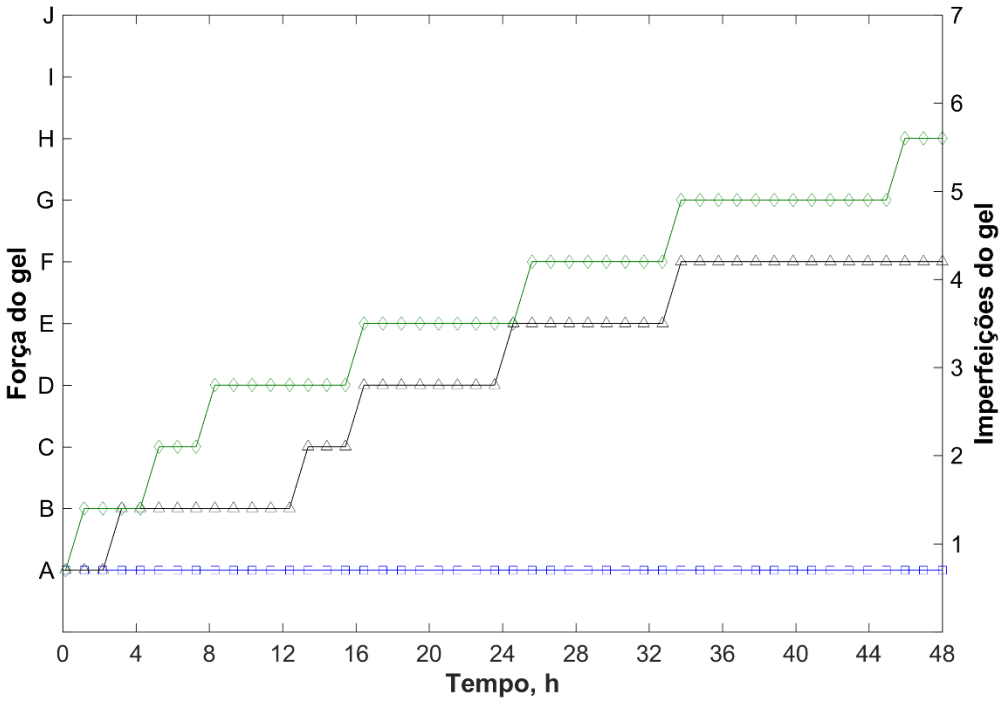
(a)



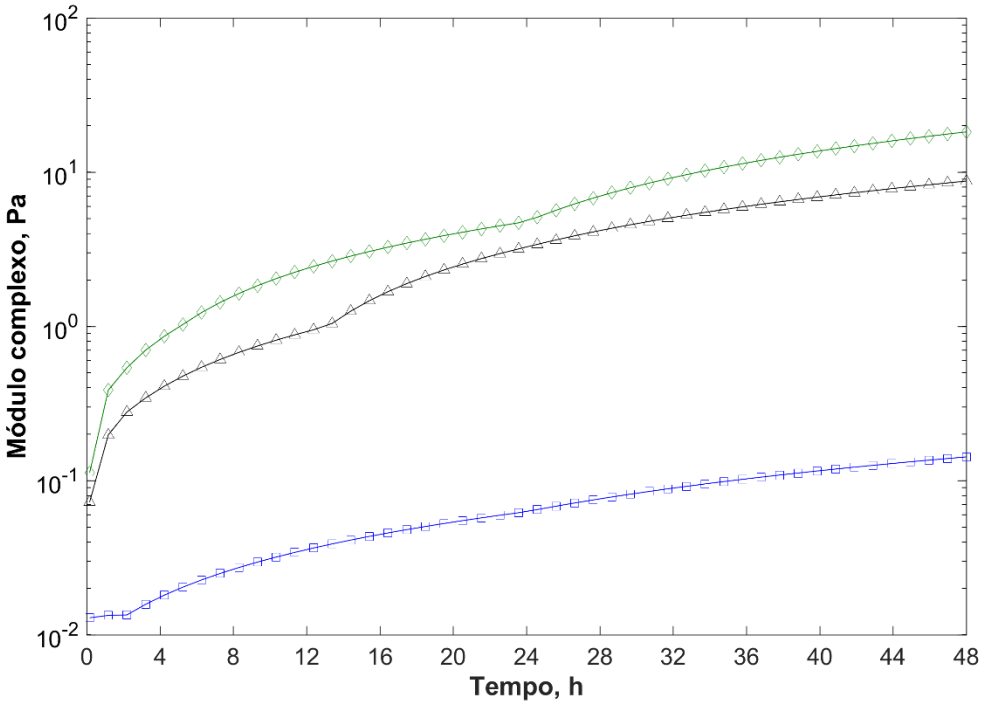
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 144: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,8 %-m de bentonita natural bege, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de PAM-AMPS-NVP 30 HM: 0,2 %, 0,6 % e 1,0 %



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

6.4.6.1.2.2 Influência da fração mássica de reticulante

A Figura 145 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,0 %-m, 0,5 %-m e 1,0 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 146 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,0 %-m, 0,5 %-m e 1,0 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C.

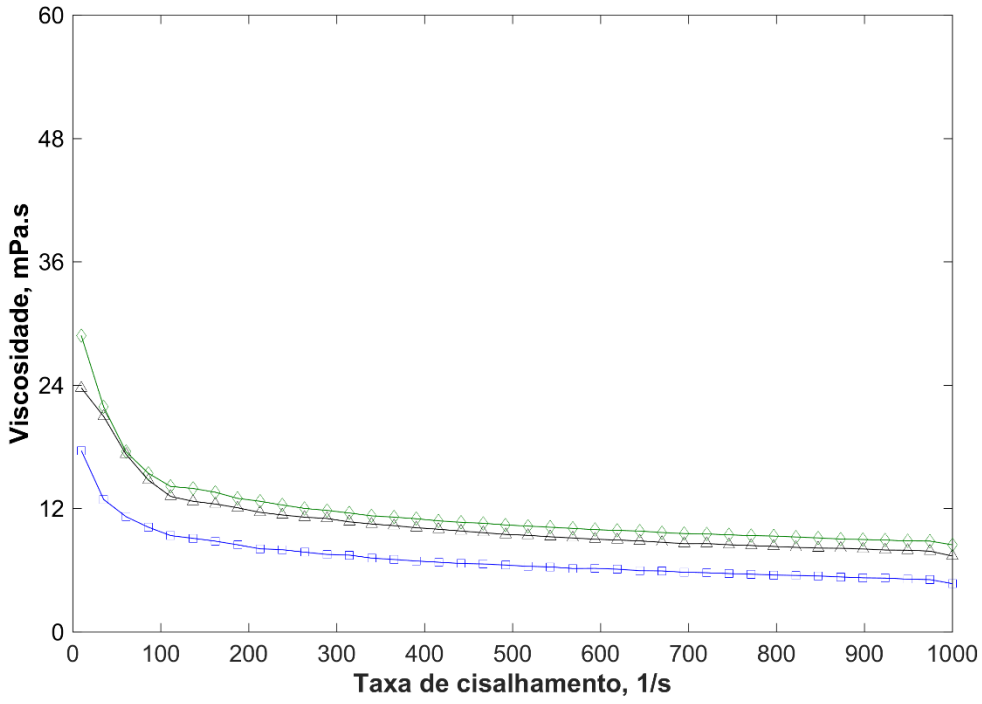
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes preparados com maiores frações mássicas de reticulante (PEI) apresentaram maior viscosidade, menor tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel).

Quanto maior a concentração de reticulante na formulação gelificante, maior o número de entrelaçamentos intermoleculares entre as cadeias de PEI e do polímero base e as ligações hidrogênio entre a PEI e as partículas de argila, aumentando a viscosidade do sistema gelificante. Além disto, mais grupamentos amina do reticulante tornaram-se disponíveis reagir com os grupamentos acrilamida das cadeia polimérica, reduzindo o tempo de gelificação e aumentando a força final do gel.

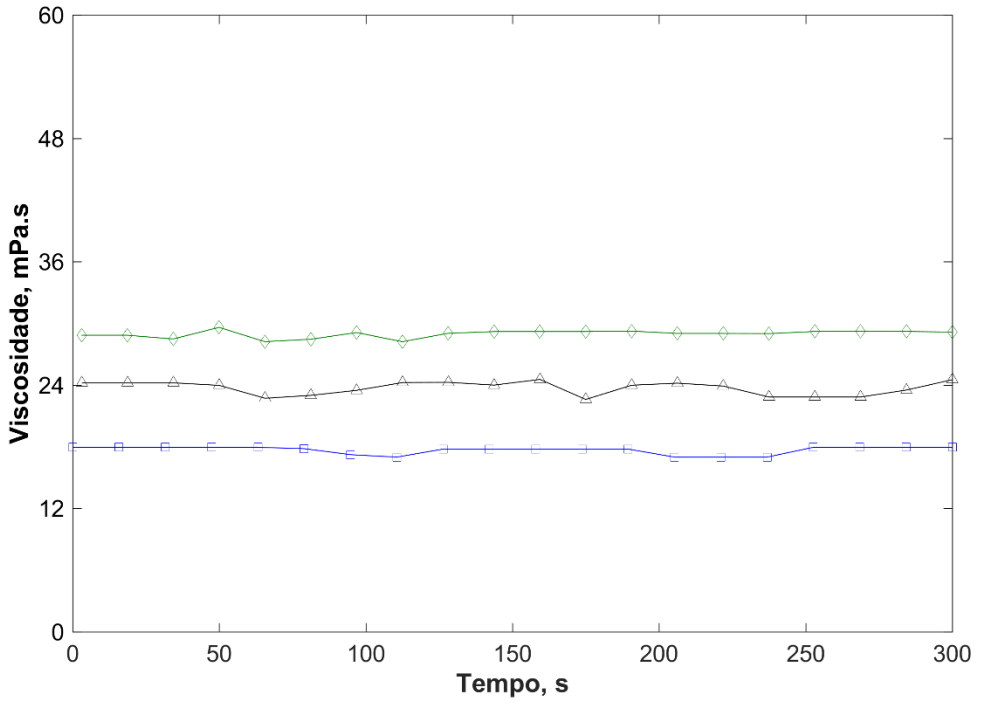
Entretanto, a taxa de crescimento do módulo complexo de equilíbrio (G^*_e) promovida pelo aumento da concentração de reticulante na formulação gelificante foi menos pronunciada do que a taxa proporcionada pelo aumento da concentração de polímero base, e a força final dos hidrogéis foi determinada, principalmente, pela fração mássica de polímero na formulação, e não pela fração mássica de PEI (AL-MUNTASHERI, 2004; ZHAO et al., 2011).

Ademais, quando o sistema gelificante foi preparado sem adição de reticulante ou com fração mássica de PEI muito baixa (< 0,1 %-m), embora a viscosidade à taxa de 7,3 s^{-1} tenha sido baixa (~ 15 mPa.s), a gelificação não ocorreu e o sistema apresentou comportamento semelhante a de um líquido (com código de Sydansk A, sem imperfeições e G^*_e ~ 0,1, após 48 h). Contudo, isso não significa que quanto maior a concentração de reticulante, melhor o desempenho da formulação gelificante.

Figura 145: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege, diferentes frações mássicas de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: 0,0 %, 0,5 % e 1,0 %



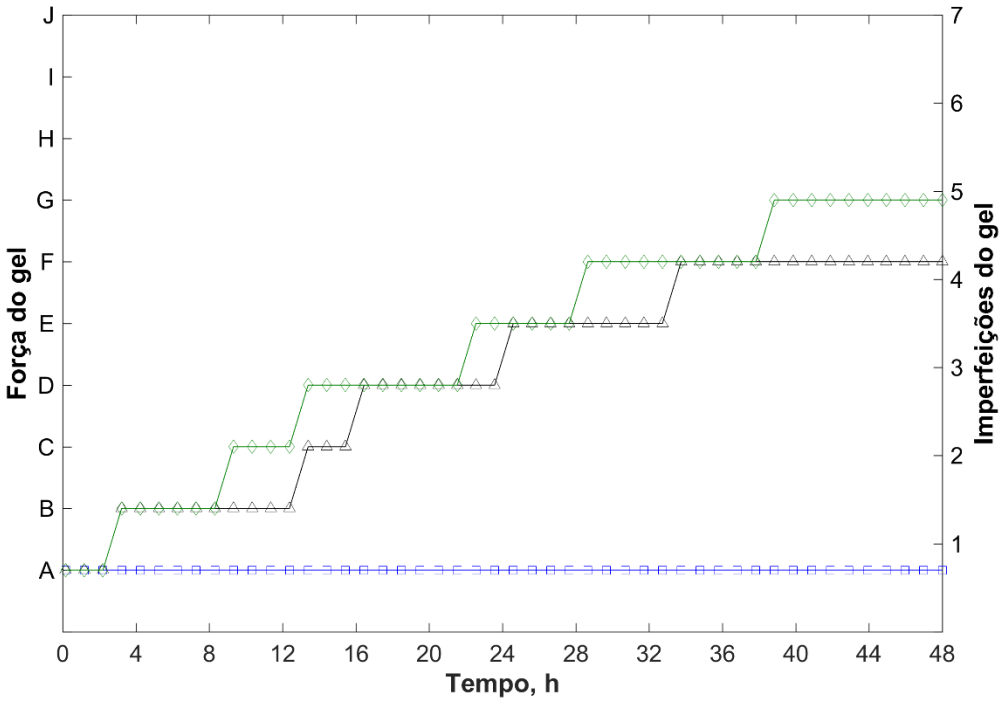
(a)



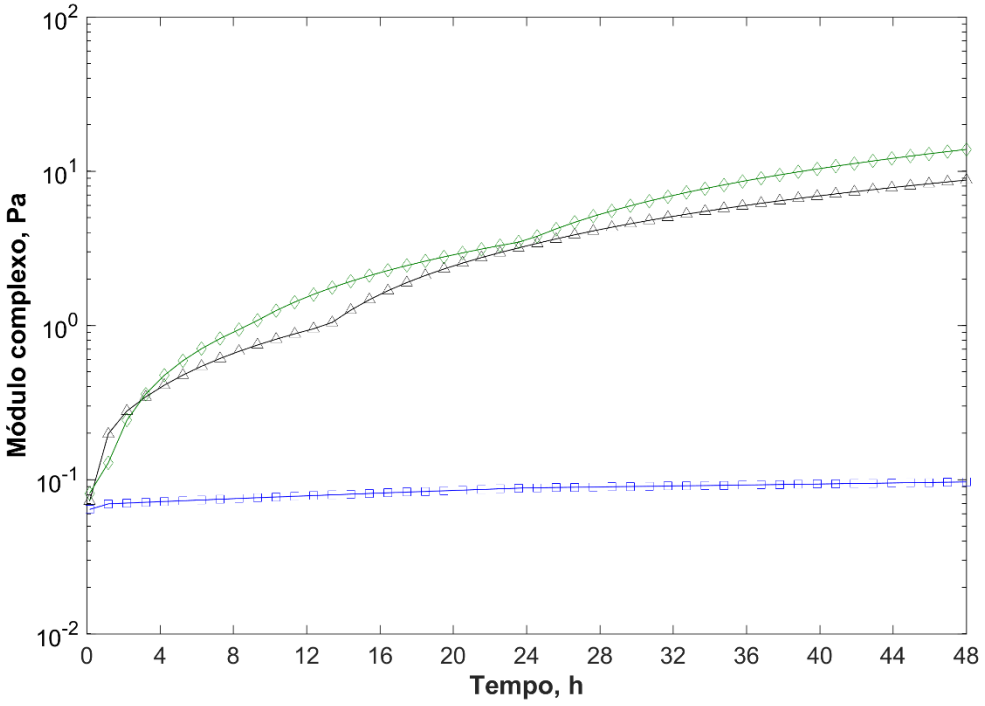
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 146: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege, diferentes frações mássicas de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11: 0,0 %, 0,5 % e 1,0 %



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

A adição de agente de reticulação em excesso pode levar a sobre-reticulação das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, causar sinerese do hidrogel, reduzindo a efetividade do bloqueio durante o tratamento de conformidade (EGGERT; WILLHITE; GREEN, 1992; BRYANT; RABAIOLI; LOCKHART, 1996; ELKARSANI, 2013).

Neste estudo verificou-se que sistemas gelificantes formulados com frações mássicas de reticulante acima de 0,8 % apresentaram sinerese após 30 dias, a 85 °C. Portanto, para aumentar a estabilidade de longo prazo dos hidrogéis em condições de subsuperfície, é importante utilizar concentrações adequadas de PEI na formulação de sistemas gelificantes (SYDANSK; MOORE, 1990; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007).

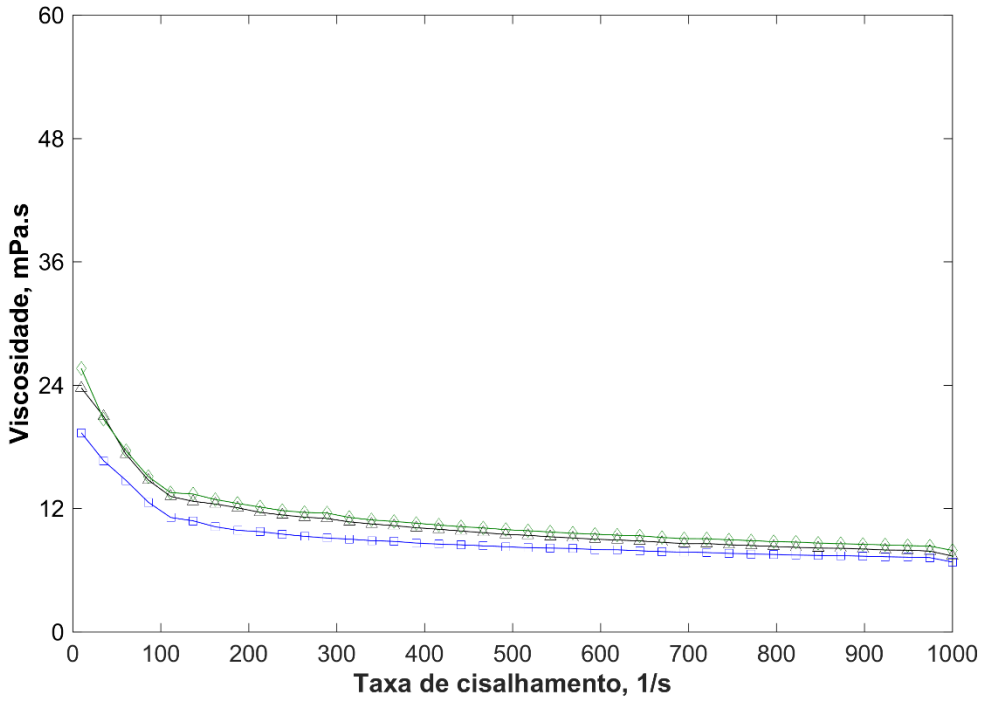
6.4.6.1.2.3 Influência da adição e da fração mássica de argila

A Figura 147 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,0 %-m, 0,8 %-m e 1,6 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

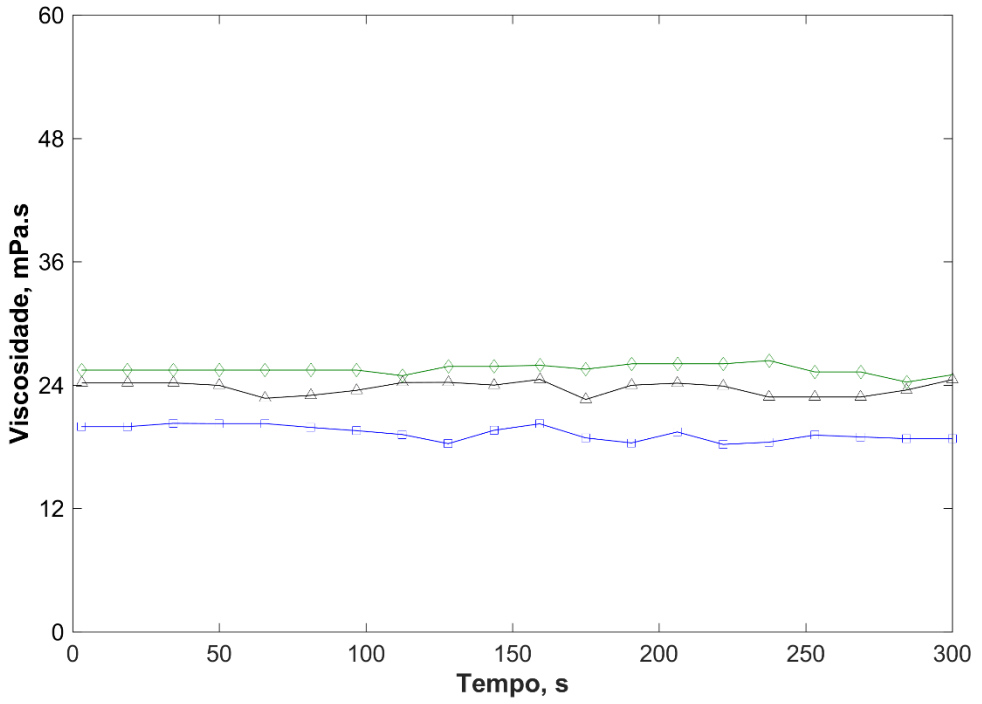
A Figura 148 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,0 %-m, 0,8 %-m e 1,6 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C.

De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes preparados com maiores frações mássicas de argila apresentaram maior viscosidade, maior tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel).

Figura 147: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água de injeção, a 25 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de bentonita natural bege: 0,0 %, 0,8 % e 1,6 %



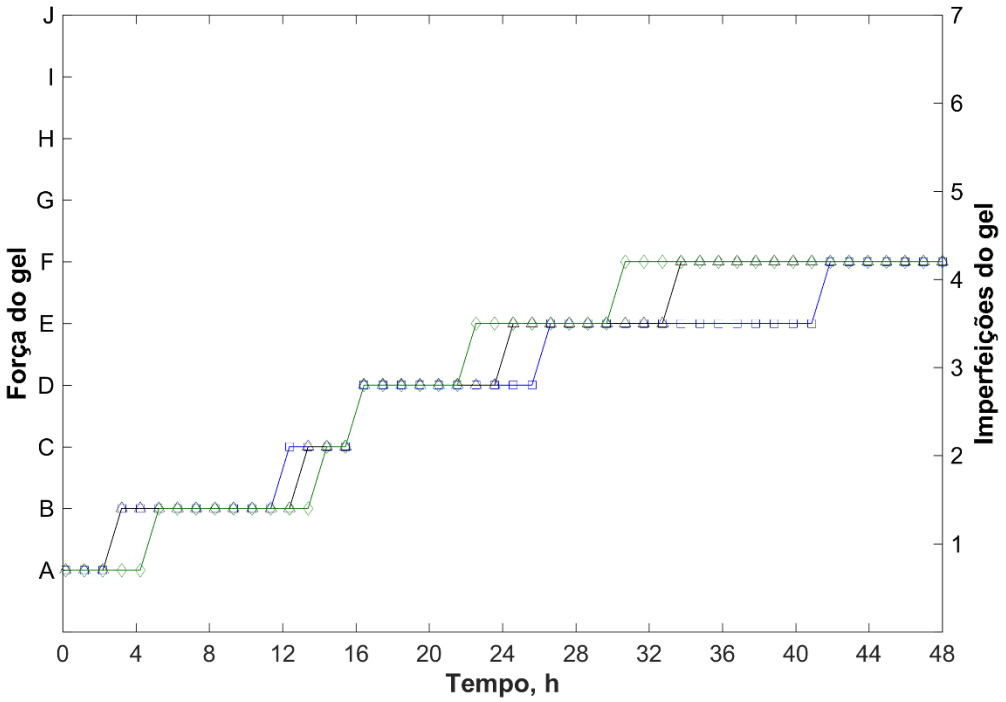
(a)



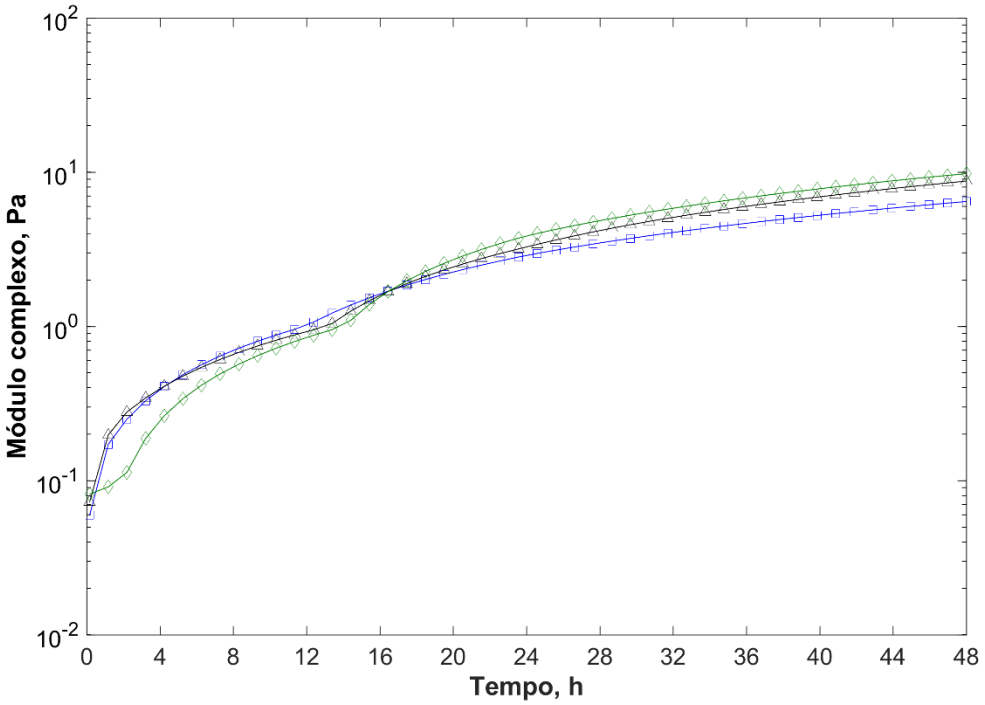
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 148: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e diferentes frações mássicas de bentonita natural bege: 0,0 %, 0,8 % e 1,6 %



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Na ausência de argila, as cadeias poliméricas foram aleatoriamente reticuladas pela PEI formando um hidrogel convencional. Entretanto, quando argila foi adicionada à formulação gelificante, os grupos funcionais não iônicos das cadeias poliméricas (acrilamida e NVP) e da PEI (aminas primárias e secundárias) adsorveram nas partículas de argila por meio de ligações hidrogênio fortes entre os prótons da amida do grupo acrilamida, os oxigênios carbonílicos do grupo NVP e/ou os prótons da amina da PEI e os grupamentos silanol (−SiOH) e aluminol (−AlOH) das lamelas de argila, reduzindo o número de sítios de reticulação efetivamente disponíveis no polímero base e na PEI para formar ligações cruzadas, retardando as reações de gelificação (MPOFU; ADDAI-MENSAH; RALSTON, 2005; AALAIE; RAHMATPOUR, 2007).

Além disso, a adsorção das cadeias poliméricas (polímero base e PEI) às partículas de argila aumentou a viscosidade da formulação gelificante e reforçou a rede tridimensional do hidrogel, principalmente por meio de interações entre as partículas de nanocarga (rede inorgânica de argila) e da difusão das cadeias poliméricas entre tactóides de argila (restringindo sua mobilidade) formando regiões interfaciais híbridas.

Dentro da estrutura do hidrogel, as partículas de argila atuaram como cargas de enchimento ativas, aumentando a viscosidade e o tempo de gelificação das formulações gelificantes e contribuindo para um pequeno aumento do módulo elástico e, portanto, do módulo complexo (força final do gel) do hidrogel formado (ZOLFAGHARI et al., 2006; AALAIE et al., 2008; RABIEE, 2010; SIROUSAZAR et al., 2012).

A força final (módulo complexo) dos hidrogéis formulados com argila permaneceu inalterada por períodos mais longos do que os hidrogéis convencionais (sem argila) durante o envelhecimento das formulações a 85 °C, evidenciando a maior estabilidade térmica destas estruturas híbridas de argila/polímero (~ 6 meses) .

Ademais, na presença de soluções de alta salinidade/dureza (por exemplo, águas de reservatório 25 %, 50 % e 75 % e água conata), os hidrogéis com argila exibiram menor sinerese do que os hidrogéis convencionais. A maior resistência à contração volumétrica do hidrogel com argila foi atribuída às interações inter-tactóides de argila (rede inorgânica de argila) e entre tactóides da nanocarga e segmentos poliméricos ao longo de toda a rede tridimensional do gel.

Embora a adição de argila à formulação gelificante tenha aumentado o tempo de gelificação, a estabilidade térmica e a resistência à sinerese do hidrogel formado,

quando adicionada acima de uma certa concentração (> 3,0 %-m), a dispersão adequada das partículas de argila entre as cadeias poliméricas não ocorreu (AALAIE et al., 2008; RAJAEE et al., 2017).

6.4.6.1.2.4 Influência do tipo de argila

Conforme discutido anteriormente na seção 6.2.2.1, as bentonitas são aluminossilicatos naturalmente hidrofílicos, cujas propriedades dependem principalmente do tamanho das partículas, da estrutura e composição química do mineral argiloso e e tipo de íon interlamelar trocável.

Em água destilada, a bentonita sódica comercial sofreu esfoliação (inchamento intralamelar completo), gerando lamelas individuais de argila no meio dispersante. Em contrapartida, a bentonita natural bege e a bentonita organicamente modificada comercial sofreram inchamento extralamelar entre os tactóides (a distância intertactóide aumentou), mantendo a separação lamela-lamela em cada tactóide praticamente inalterada (VAN OLPHEN, 1959; BLACKMORE; WARKENTIN, 1960; SHAINBERG; OTOH, 1968; SEGAD et al., 2012; MOUZON; BHUIYAN; HEDLUND, 2016; TAN et al., 2017).

Tactóides inchados de bentonitas cálcicas são formados em média por 5 a 20 lamelas com distâncias intralamelares bem definidas em torno de 19 Å e 20 Å (SEGAD et al., 2012). No entanto, quando 20 % a 50 % de íons sódio são dispersos no meio aquoso, a quebra dos tactóides da argila cálcica pode ocorrer via substituição parcial dos cátions interlamelares, melhorando a dispersão global da nanocarga (SHAINBERG; OTOH, 1968; MOUZON; BHUIYAN; HEDLUND, 2016; TAN et al., 2017).

Além disto, dependendo da salinidade do meio e da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e a nanocarga, diferentes tipos de microestruturas são possíveis termodinamicamente, tais como: hidrogéis convencionais (sem nanocarga), hidrogéis compósitos (microcompósitos), e hidrogéis nanocompósitos com morfologias intercaladas ou esfoliadas (GÜNGÖR et al., 2001; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; ZOLFAGHARI et al., 2006).

A Figura 149 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,5 %-m de PEI com massa molar de

70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11 e 0,8 %-m de bentonita sódica comercial, bentonita natural policatiônica bege e bentonita organicamente modificada comercial, preparados em água destilada e água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C.

A Figura 150 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11 e 0,8 %-m de bentonita sódica comercial, bentonita natural policatiônica bege e bentonita organicamente modificada comercial, preparados em água destilada e água de reservatório 25 %, a 85 °C.

A Figura 151 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de argila secas *in natura* e dos hidrogéis formados após 48 h de gelificação a 85 °C.

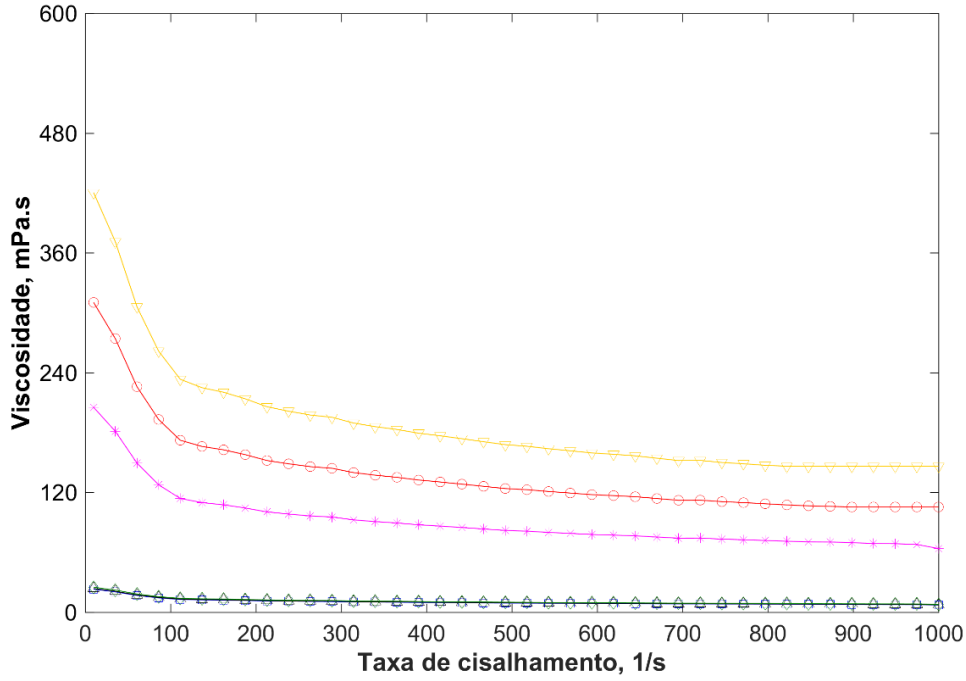
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que, dependendo da salinidade do meio dispersante, o tipo de argila utilizado no preparo dos sistemas gelificantes impactou significativamente a viscosidade, a cinética de gelificação e a força final do hidrogéis formados.

Por meio da avaliação dos espectros de difração de raios X, diferentes morfologias foram propostas para os hidrogéis formados, Figura 152.

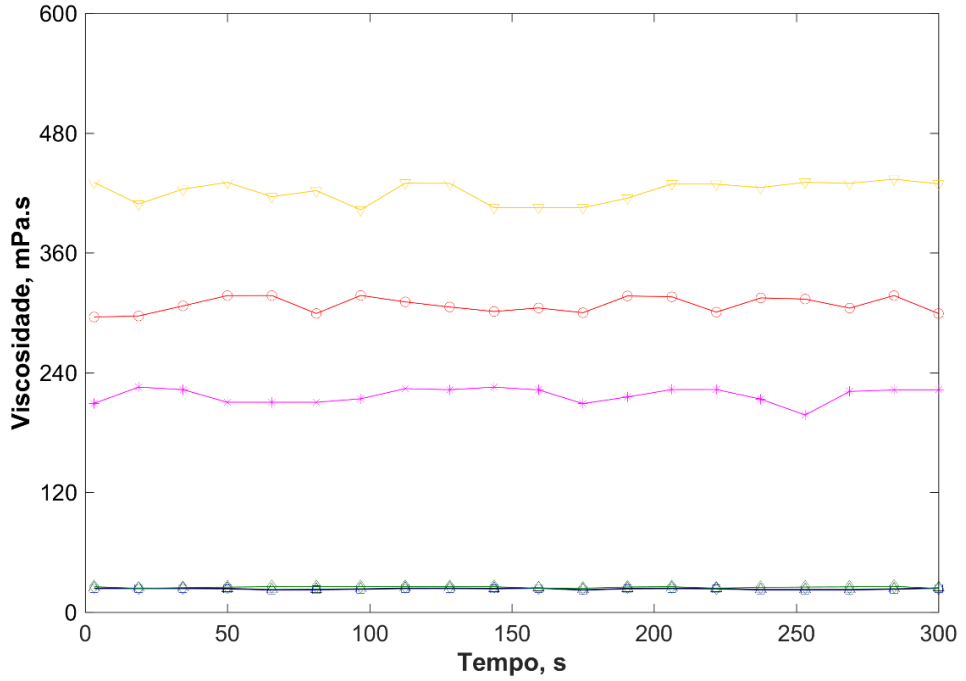
Conforme sugerido pelo desaparecimento do pico 2θ característico do argilomineral montmorilonita no espectro de DRX, em água destilada, a bentonita sódica formou um hidrogel nanocompósito com estrutura esfoliada, com lamelas individuais homogeneamente dispersas na rede polimérica em escala nanométrica (Figura 152b). As maiores interações formadas entre as cadeias poliméricas e as lamelas de argila resultaram no aumento da viscosidade e da força final do gel, bem como na redução do tempo de gelificação uma vez que as lamelas individuais de argila atuaram como sítios adicionais de reticulação entre as cadeias poliméricas.

Por outro lado, conforme sugerido pelo deslocando do pico 2θ para ângulos menores (5,45°) que correspondem a espaçamentos basais maiores (~ 16 Å), em água de reservatório 25 % (com íons divalentes), a bentonita sódica formou um hidrogel nanocompósito parcialmente intercalado (Figura 152c). Nesta estrutura parte das cadeias poliméricas foram inseridas no espaço interlamelar da argila ligando-se fracamente aos cátions trocáveis hidratados e às camadas do aluminosilicato por meio de forças de van der Waals e ligações hidrogênio, respectivamente (SANTIAGO et al., 2007).

Figura 149: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes preparados em água destilada ou água de injeção, a 25 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,8 %-m de diferentes tipos de argila: bentonita organicamente modificada (água salina), bentonita bege (água salina), bentonita sódica (água salina), bentonita organicamente modificada (água destilada), bentonita bege (água destilada) e bentonita sódica (água destilada)



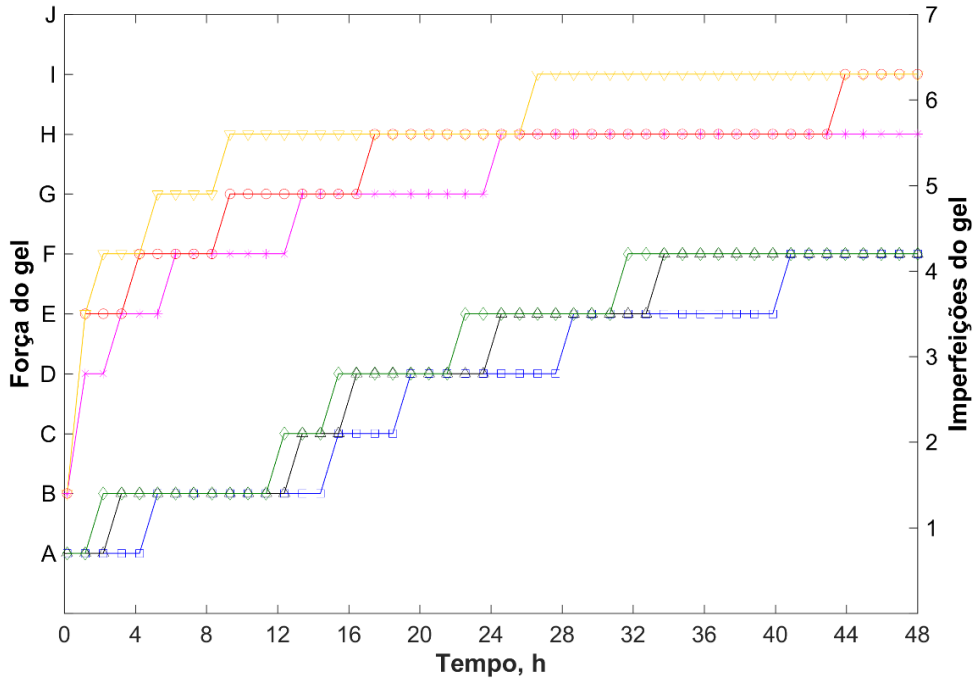
(a)



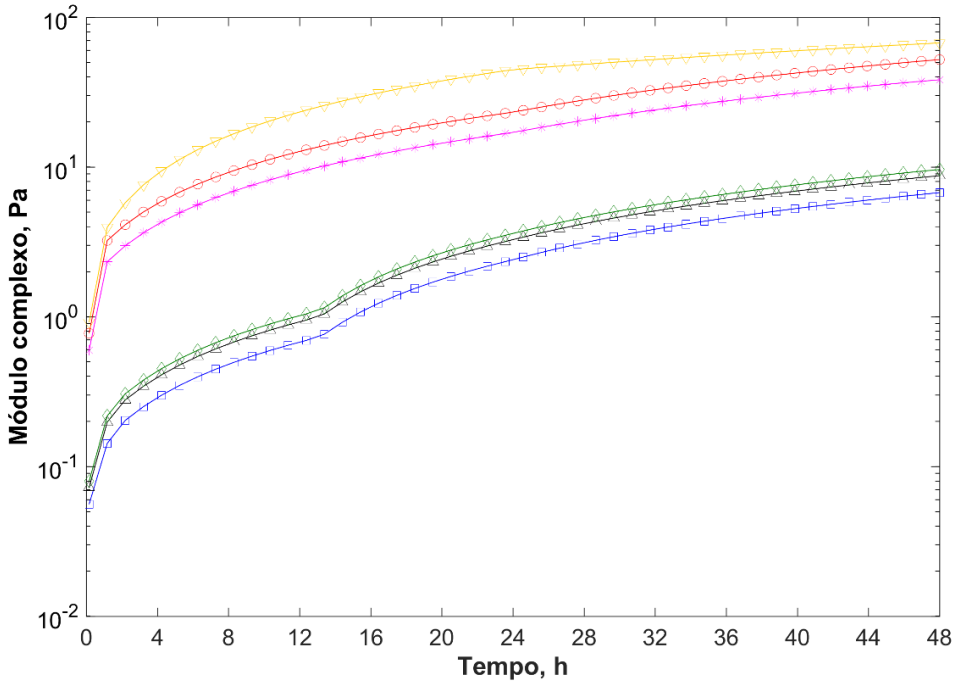
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 150: Curvas de (a) força do gel e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,8 %-m de diferentes tipos de argila: bentonita organicamente modificada (água salina), bentonita bege (água salina), bentonita sódica (água salina), bentonita organicamente modificada (água destilada), bentonita bege (água destilada) e bentonita sódica (água destilada)



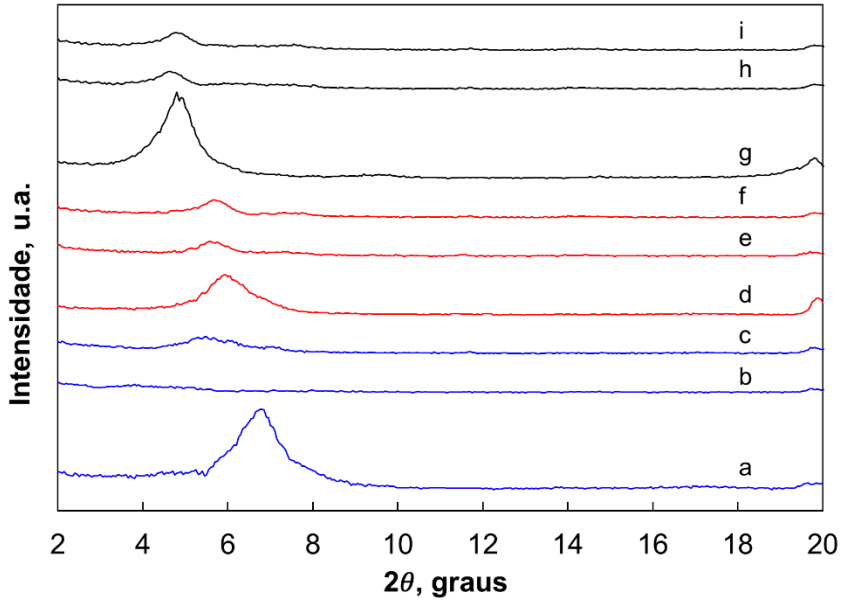
(a)



(b)

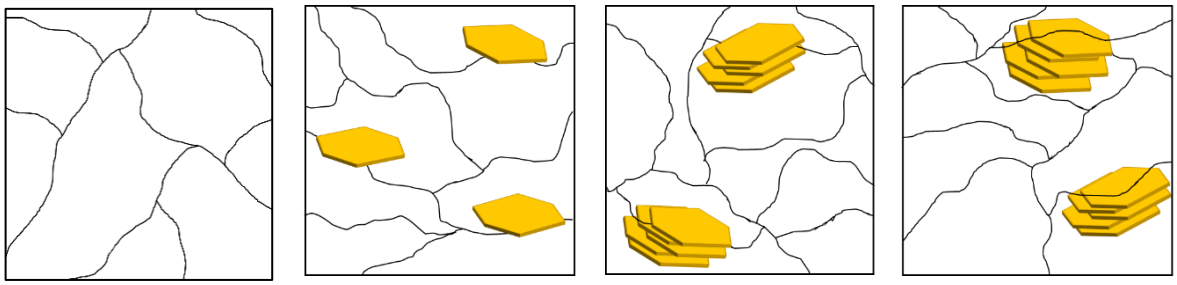
Fonte: próprio autor

Figura 151: Difratogramas de raios X das argilas secas e dos hidrogéis preparados em água destilada ou água de reservatório 25 %, a 85 °C, contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP 30 HM, 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11 e 0,8 %-m de argila: (a) bentonita sódica *in natura*, (b) nanocompósito de bentonita sódica (água destilada), (c) compósito de bentonita sódica (água salina), (d) bentonita natural bege *in natura*, (e) compósito de bentonita bege (água destilada), (f) compósito de bentonita bege (água salina), (g) bentonita organicamente modificada *in natura*, (h) compósito de bentonita organicamente modificada (água destilada) e (i) compósito de bentonita organicamente modificada (água salina)



Fonte: próprio autor

Figura 152: Representação esquemática da microestrutura de um: (a) hidrogel convencional sem (nano)carga, (b) hidrogel nanocompósito com morfologia esfoliada, (c) hidrogel nanocompósito com morfologia intercalada e (d) hidrogel compósito (microcompósito)



Fonte: próprio autor

Já a bentonita bege e a bentonita organicamente modificada formaram microcompósitos tanto em água destilada como em água de reservatório 25 %. Os espectros de DRX desses hidrogéis compósitos foram semelhantes aos obtidos para as amostras de argila *in natura*, sugerindo que as cadeias poliméricas não penetraram entre as lamelas de argila (não houve deslocamento do pico 2θ e, consequentemente,

aumento do espaçamento basal da nanocarga), interagindo apenas com as superfícies externas dos tactóides ou agregados de tactóides (Figura 152d).

Esta morfologia reduz as interações entre as cadeias poliméricas e as partículas de argila quando comparadas à de nanoestruturas totalmente esfoliadas. Consequentemente, estes hidrogéis compósitos apresentaram menores viscosidades e forças finais dos hidrogéis, bem como tempos de gelificação mais longos do que o hidrogel nanocompósito à base de bentonita sódica preparado em água destilada.

No entanto, em meios dispersantes com salinidade/dureza, como os encontrados durante os tratamentos de conformidade, o desempenho superior da bentonita sódica em relação a argila natural bege e argila organicamente modificada não foi observado. As formulações gelificantes preparadas com argilas comerciais sódica e organicamente modificada apresentaram comportamento reológico, tempo de gelificação e força final do gel semelhante ao formulado com a bentonita natural bege de baixo custo.

Desta forma, a adição de argila natural bege de menor custo como carga de enchimento ativa em formulações gelificantes mostra-se promissora para melhorar a a viabilidade econômica de sistemas OCP para tratamentos de conformidade em condições extremas (alta temperatura, alta salinidade e alta dureza). Este resultado ratifica a efetividade do método de seleção de argila (Figura 10) proposto no item 6.2.4 utilizado para escolha da bentonita natural bege para o preparo das formulações gelificantes deste estudo.

6.4.6.1.3 Influência das condições de reservatório

Os resultados de cinco formulações gelificantes (composições C23, C24, C27, C34 e C35 da Tabela 15) contendo 0,6 % em massa de PAM-AMPS-NVP 30 HM, 0,5 % em massa de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0,8 % em massa de bentonita natural bege preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção), água de reservatório 25 % ou água de formação (água conata) foram selecionados para ilustrar a influência típica das condições de reservatório (temperatura e salinidade) nos parâmetros de interesse deste estudo (tempo de gelificação e força do gel).

Ademais, para melhor compreender a influência da temperatura ambiente e da salinidade da água utilizada para o preparo dos sistemas gelificantes, a viscosidade da formulação preparada em água do mar dessulfatada (C34) foi também avaliada a

15 °C e 35 °C e a viscosidade dos sistemas preparados em água de reservatório 25 % (C27) e água de formação (C35) foram avaliadas a 25 °C.

Além disto, sistemas gelificantes adicionais contendo 0,6 % em massa de PAM-AMPS-NVP 30 HM, 0,5 % em massa de PEI (com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11) e 0,8 % em massa de bentonita natural bege foram preparados em soluções de sais de cloreto (mesmo ânion) contendo 1,0 % em massa de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$, para avaliar a influência da valência e do tamanho (raio) dos cátions tradicionalmente presentes nos tratamentos de conformidade na viscosidade, cinética de gelificação e força final dos hidrogéis.

6.4.6.1.3.1 Influência da temperatura

Durante o tratamento de conformidade, os sistemas gelificantes são submetidos a vários gradientes de temperatura. Inicialmente, durante o preparo nas instalações de superfície, as formulações gelificantes são expostas a variações na temperatura ambiente. Logo após serem injetadas no reservatório, os sistemas gelificantes resfriam a formação ao redor do poço, levando a temperaturas muito mais baixas do que a temperatura do reservatório. Na ausência de fluxo convectivo, a temperatura à qual o sistema gelificante é exposto aumenta lentamente devido às baixas condutividades térmicas das rochas e fluidos do reservatório. Após um tempo apropriado de fechamento do reservatório, as formulações gelificantes finalmente atingem a temperatura do reservatório.

Portanto, é muito importante avaliar a cinética do sistema gelificante em várias temperaturas, especialmente a temperatura ambiente (instalações de superfície) e a temperatura do reservatório, para melhor entender o comportamento das formulações nas condições mais extremas às quais estes sistemas podem ser expostos durante o tratamento de conformidade.

A Figura 153 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 15 °C, 25 °C e 35 °C.

A Figura 154 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de

bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, preparados em água de reservatório 25 %, a 65 °C, 85 °C e 105 °C.

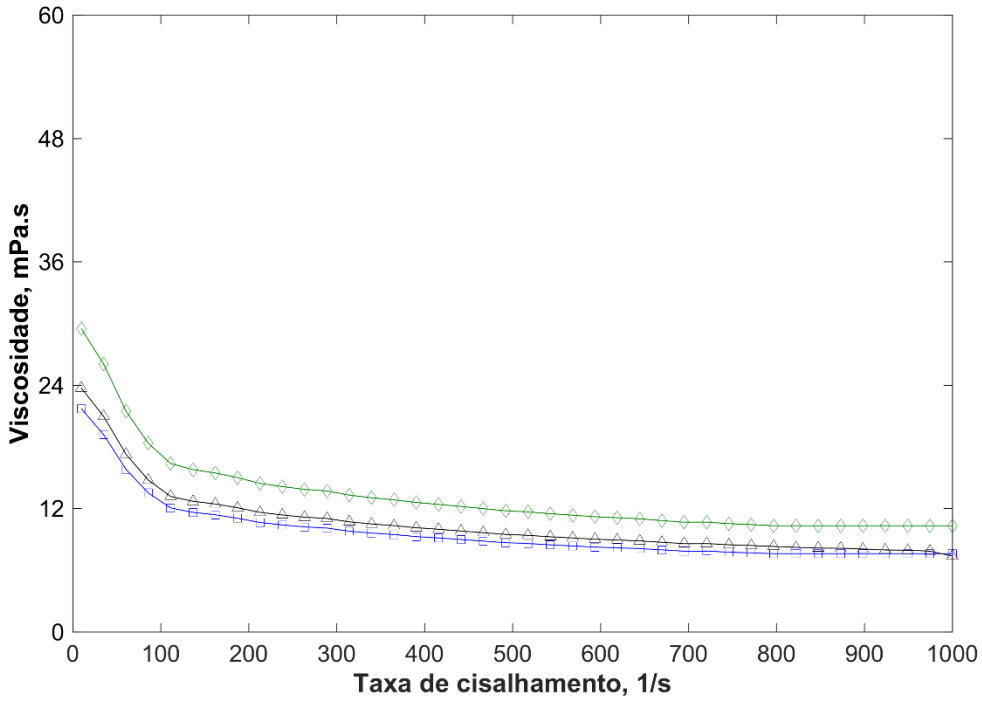
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes expostos a maiores temperaturas apresentaram menor viscosidade, menor tempo de gelificação e maior módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel).

A temperatura ambiente (25 °C), todos os sistemas gelificantes estudados, preparados em água do mar dessulfatada, não sofreram gelificação durante seis dias. Este comportamento é altamente desejável para formulações aplicadas em tratamentos de conformidade, visto que caso estes sistemas sejam misturados nas instalações de superfície e não possam ser imediatamente injetados na formação devido a quaisquer problemas operacionais, estas formulações não gelificariam no vaso de mistura, e estariam disponíveis para serem bombeadas até a zona-alvo por aproximadamente uma semana (AL-MUNTASHERI, 2004).

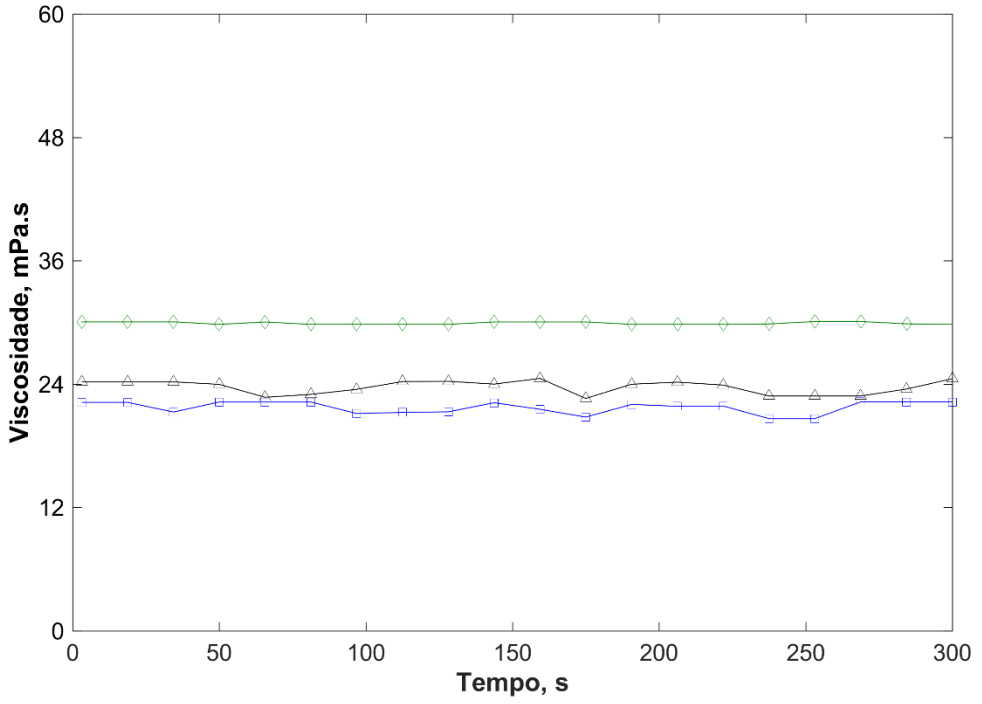
Em temperaturas de reservatório acima de 65 °C, como as reações de gelificação de polímeros à base de poliacrilamida e PEI são endotérmicas, quanto maior a temperatura, mais rápida foi a cinética de gelificação (reações de reticulação entre o polímero base e o reticulante) e maior foi a força final do hidrogel formado.

Temperaturas mais altas aumentaram a mobilidade molecular e os choques efetivos entre as cadeias do polímero base e da PEI aumentando o número de ligações cruzadas formadas no hidrogel. Além disso, temperaturas mais altas podem causar hidrólise térmica de grupamentos acrilamida (aumentando os teores de acrilato no esqueleto do polímero), acelerando as reações de reticulação devido à maior acessibilidade dos grupamentos acrilamida pela PEI resultante das repulsões eletrostáticas entre os novos grupos carboxilatos carregados formados e os grupamentos sulfonatos (KAKADJIAN; RAUSEO; MEJIAS, 1999; CALVET; WONG; GIASSON, 2004; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; ELKARSANI, 2013).

Figura 153: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de injeção, em diferentes temperaturas: 35 °C, 25°°C e 15 °C



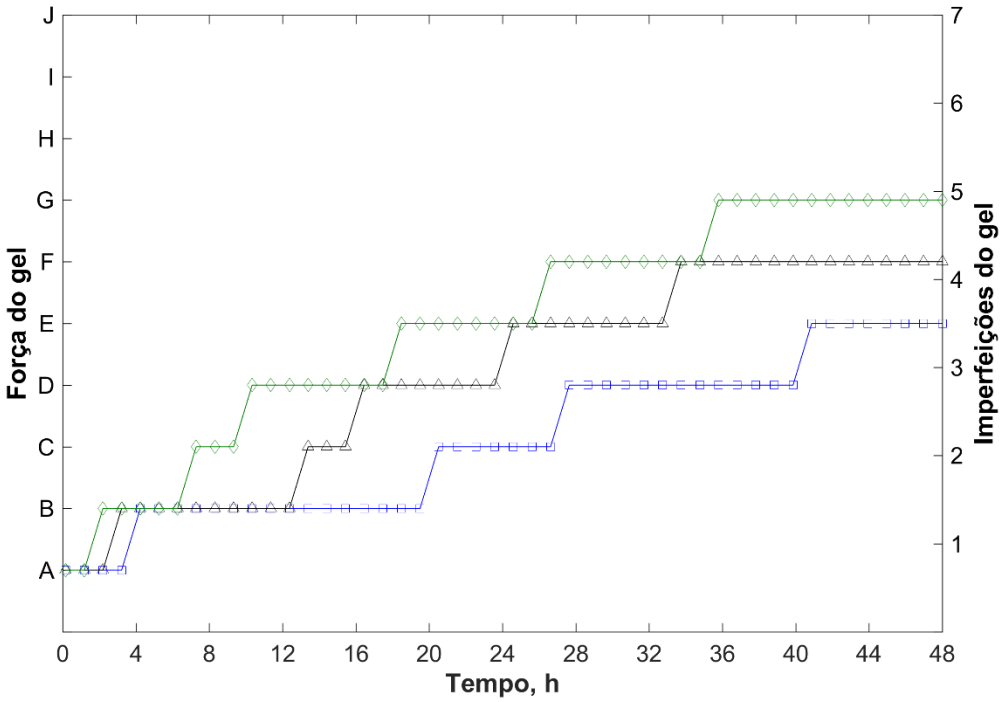
(a)



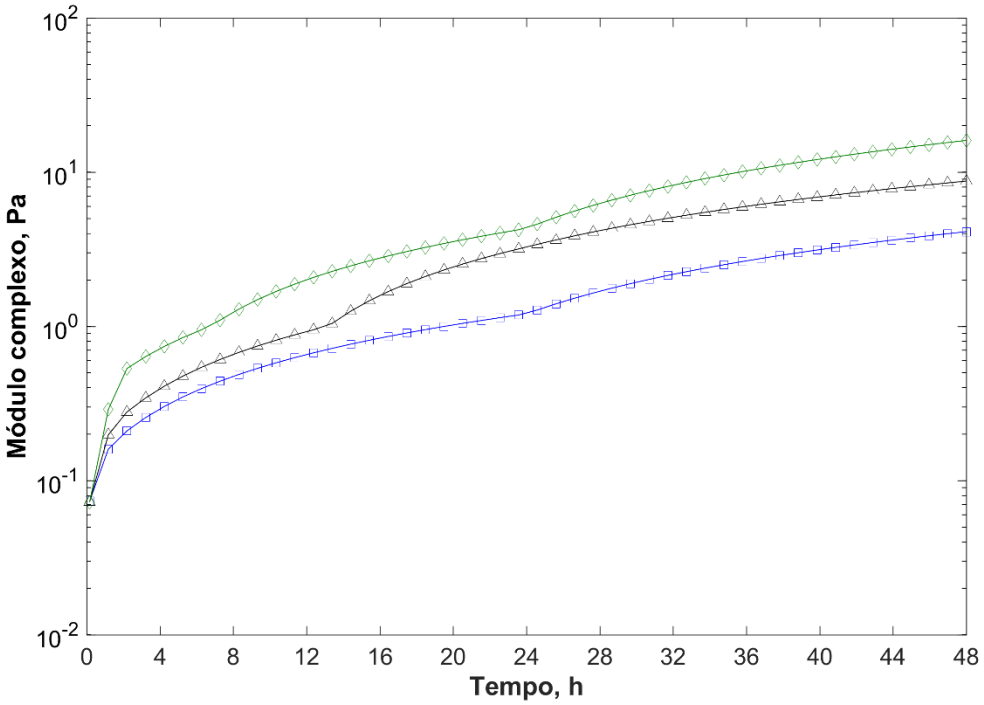
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 154: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8%-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, preparados em água de reservatório 25 %, em diferentes temperaturas: 65 °C, 85 °C e 105 °C



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Desta forma, para preparo de formulações em regiões mais frias e/ou para o tratamento de problemas de conformidade em regiões mais profundas de reservatórios com temperaturas elevadas pode ser necessário reduzir a viscosidade e a cinética de gelificação do sistema gelificante. Para tanto, recomenda-se preparar formulações contendo menores frações mássicas de polímero e agente de reticulação e maiores frações mássicas de argila, adicionar retardantes químicos ao sistema e/ou realizar pré-lavagem da região a ser tratada para resfriamento antes da injeção do sistema gelificante (AL-MUNTASHERI, 2008).

6.4.6.1.3.2 Influência da salinidade (teor total de sólidos dissolvidos, TDS)

Durante o tratamento de conformidade, os sistemas gelificantes são submetidos a vários gradientes de salinidade. Inicialmente, nas instalações de superfície, os sistemas gelificantes são preparados por meio da mistura do polímero base e do agente de reticulação em água de injeção. Em aplicações *offshore*, a água do mar dessulfatada é geralmente usada para este fim. Água fresca ou qualquer outra água salina de produção disponível também pode ser utilizada em formulações gelificantes, especialmente em aplicações *onshore*. Depois de serem injetados no reservatório, os sistemas gelificantes entram progressivamente em contato com os fluidos do reservatório, e a água originalmente contida na formulação pode ser parcialmente ou totalmente substituída pela água da formação.

Para tratamentos de conformidade no poço ou na formação em regiões próximas ao poço (distâncias < 15 m), a formação do hidrogel pode ocorrer em água salina com salinidade próxima a da água de injeção. Para tratamentos de conformidade em profundidade, a formação do hidrogel no interior do reservatório geralmente ocorre em águas salinas com salinidades intermediárias entre a da água de injeção e a da água conata, representadas neste estudo pela composição das águas de reservatório 25 %, 50 % e 75 %. A formação do gel também pode ocorrer em águas salinas com salinidade da água conata se, durante o tratamento, o sistema gelificante entrar em contato com um aquífero.

A viscosidade, o tempo de gelificação e a força final do gel são fortemente dependentes da salinidade (força iônica) da água na qual os sistemas gelificantes são preparados e os hidrogéis são formados (AL-MUNTASHERI, 2004; ZOLFAGHARI et al., 2006; VERMOLEN et al., 2011). Portanto, é muito importante avaliar a cinética de gelificação dos sistemas gelificantes em água salinas com diferentes salinidades,

especialmente a da água de injeção e da água conata, para melhor entender o comportamento das formulações nas condições mais extremas às quais estes sistemas podem ser expostos durante o tratamento de conformidade.

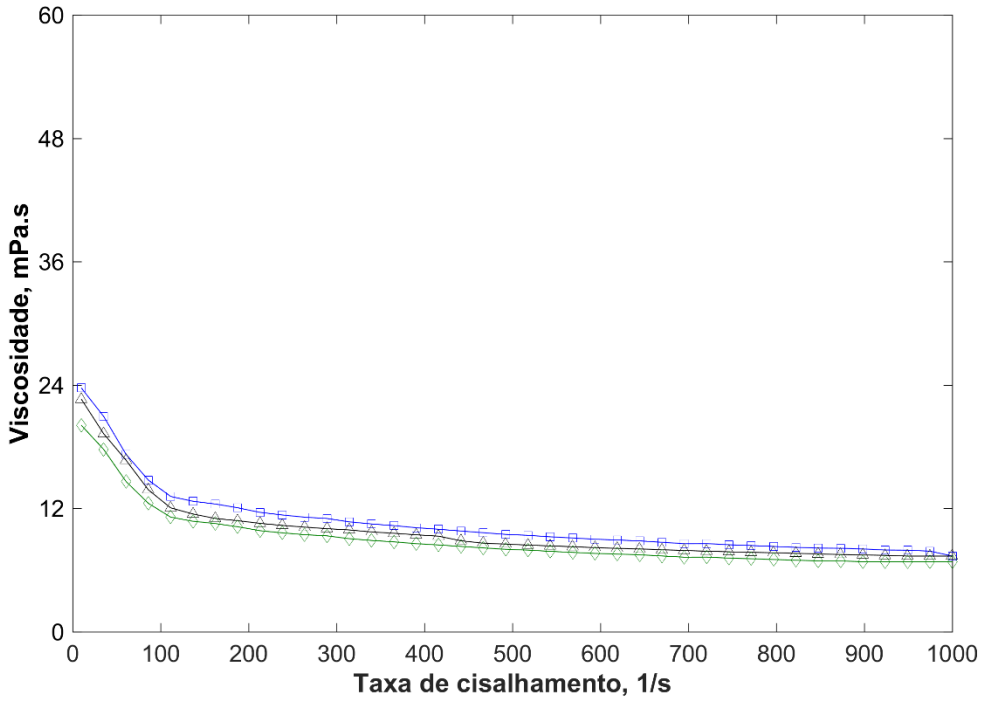
A Figura 155 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, a 25 °C, preparados em água de injeção (33.489,20 mg/L TDS), água de reservatório 25 % (56.012,51 mg/L TDS) e água conata (123.582,42 mg/L TDS).

A Figura 156 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, a 85 °C, preparados em água de injeção (33.489,20 mg/L TDS), água de reservatório 25 % (56.012,51 mg/L TDS) e água conata (123.582,42 mg/L TDS).

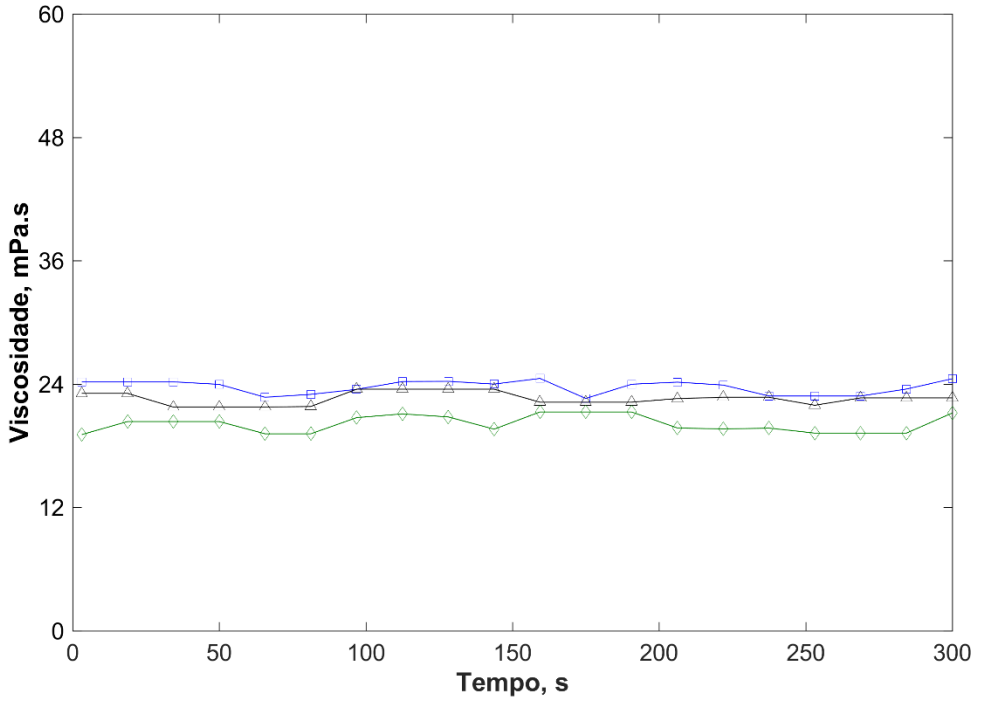
De acordo com os resultados experimentais, verificou-se que os sistemas gelificantes expostos a maiores salinidades apresentaram menor viscosidade, maior tempo de gelificação e menor módulo elástico e, portanto, módulo complexo (força final do gel).

Nestas formulações, os sais do meio dispersante interagiram diretamente com as partículas de argila e com as cadeias poliméricas, ligando-se aos grupos hidrofílicos carregados da superfície da nanocarga e do polímero (por exemplo, grupamentos sulfonato e carboxilato). A proteção dos grupamentos negativamente carregados do polímero e da argila pelos íons metálicos, especialmente pelos cátions divalentes, promoveu o enovelamento das cadeias poliméricas (redução do volume hidrodinâmico) e a agregação dos tactóides da nanocarga. Com isso, as interações argila/polímero foram enfraquecidas e os grupamentos acrilamida da cadeia polimérica não estavam tão acessíveis para reagir com a PEI, resultando em maiores tempo de gelificação e hidrogéis mais fracos (AL-MUNTASHERI, 2004; ELKARSANI, 2013).

Figura 155: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 25 °C, em diferentes salinidades: 33.489,20 mg/L TDS (água de injeção), 56.012,51 mg/L TDS (água de reservatório 25 %) e 123.582,42 mg/L TDS (água conata)



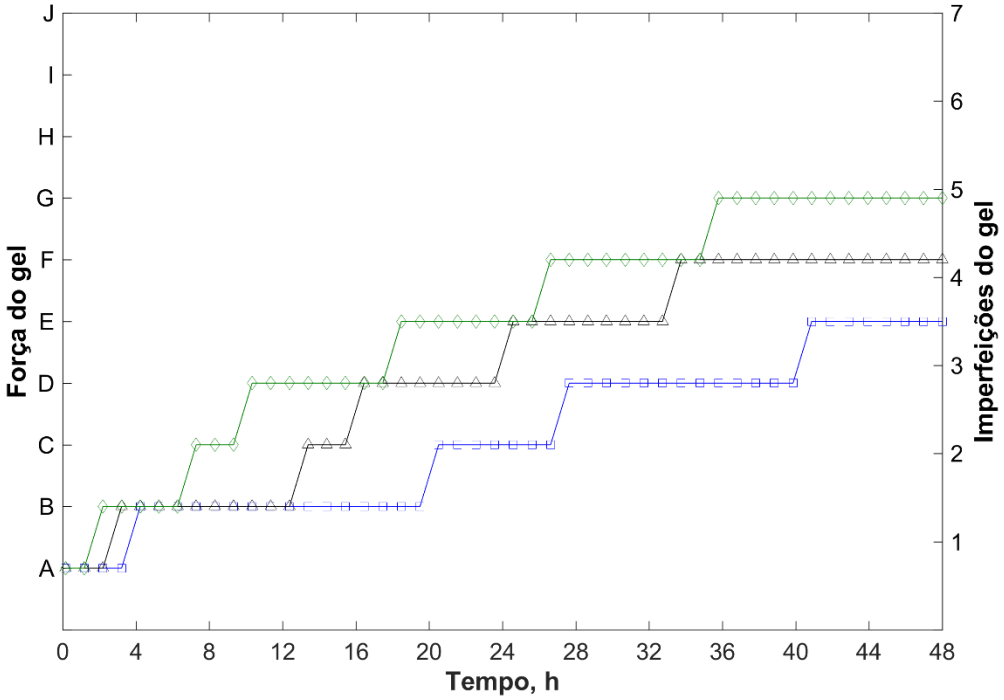
(a)



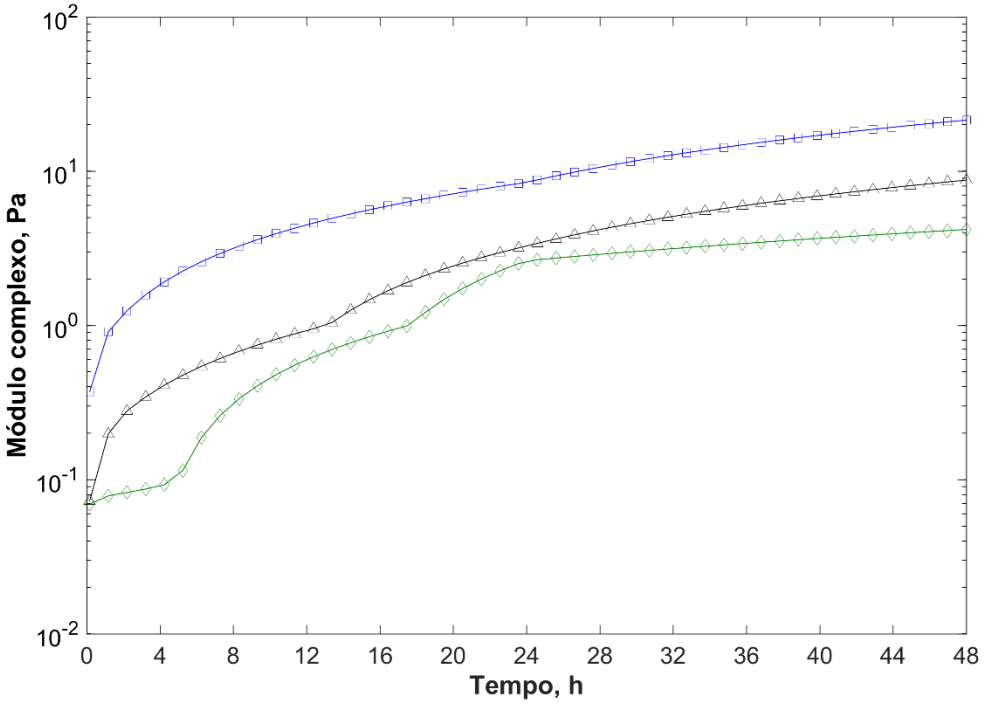
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 156: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8%-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 85 °C, em diferentes salinidades: 33.489,20 mg/L TDS (água de injeção), 56.012,51 mg/L TDS (água de reservatório 25 %) e 123.582,42 mg/L TDS (água conata)



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Desta forma, para o tratamento de problemas de conformidade em reservatórios onde água conata de alta salinidade/dureza está presente (por exemplo, quando a água de um aquífero é canalizada através de uma fratura vertical chegando a região de produção de petróleo), sistemas gelificantes com maiores frações mássicas de polímero e/ou a pré-lavagem da zona tratada com água doce podem ser necessários. Além disso, nos casos em que fraturas ou irregularidades de grande permeabilidade (> 2 D) estão presentes, a resistência mecânica e as propriedades de bloqueio do hidrogel podem ser aumentadas pela adição de material particulado à formulação (por exemplo, areia, fibras, cascas de nozes e argila) (SYDANSK; ROMERO-ZERN̈, 2011).

6.4.6.1.3.3 Influência do tipo de sal

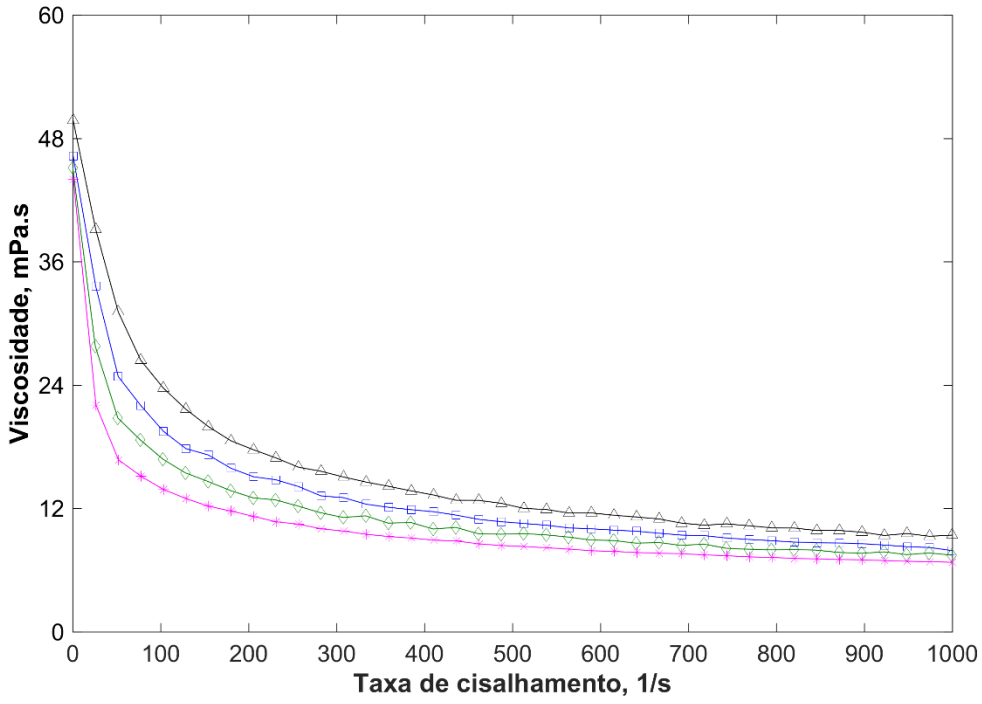
Os sais desempenham um papel importante no escoamento (fluidez) dos sistemas gelificantes em reservatórios. Conforme discutido no item 6.4.6.1.3.2, os cátions mono e divalentes retardam a cinética de gelificação das formulações injetadas e reduzem a viscosidade e a força do gel, podendo prolongar o fechamento do reservatório (tempo de *shut-in*) para que a força final do gel necessária para um dado tratamento de conformidade seja atingida.

Desta forma, é muito importante compreender a influência da valência e do tamanho (raio) dos cátions tradicionalmente presentes nos tratamentos de conformidade – sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) – na viscosidade, cinética de gelificação e força final dos hidrogéis.

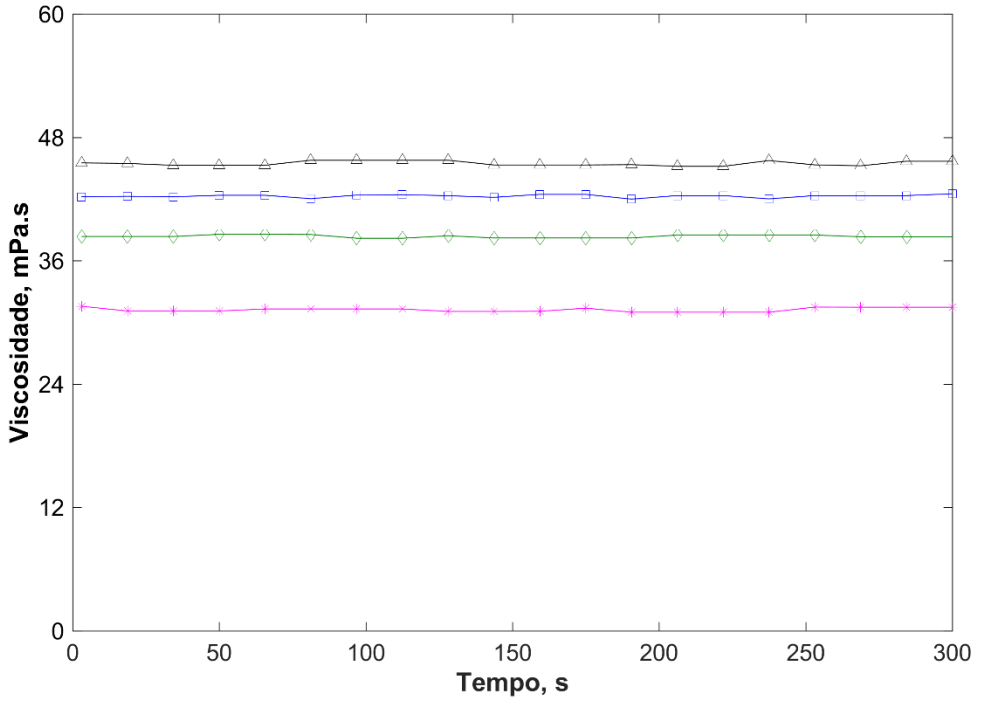
A Figura 157 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1}, para sistemas gelificantes à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, a 25 °C, preparados em soluções salinas contendo 1,0 % em massa de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$.

A Figura 158 apresenta a cinética de gelificação de sistemas gelificantes à base à base de PAM-AMPS-NVP 30 HM contendo 0,6 %-m de polímero, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH inicial 11, a 85 °C, preparados em soluções salinas contendo 1,0 % em massa de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$.

Figura 157: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8 %-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 25 °C, preparados em soluções salinas contendo 1,0 %-m de: NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$



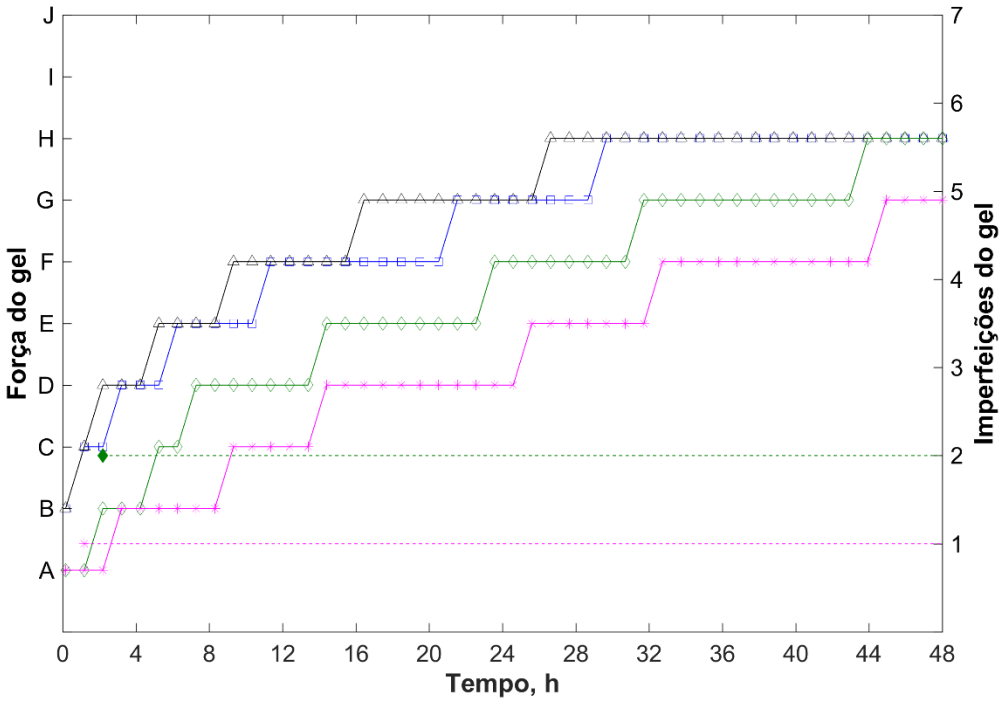
(a)



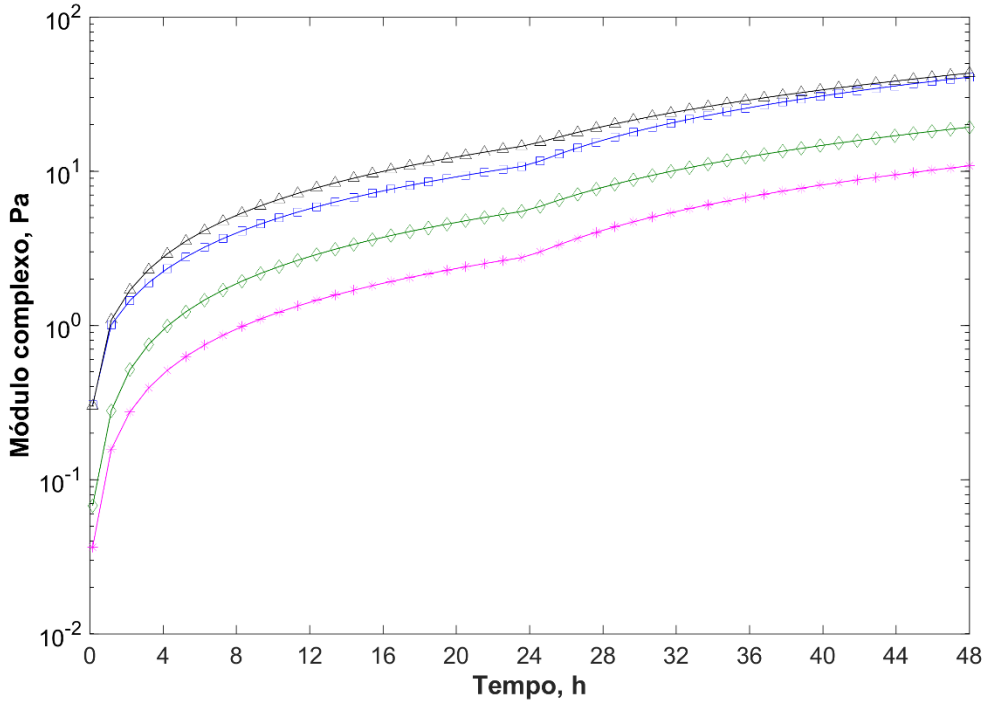
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 158: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo de sistemas gelificantes contendo 0,6 %-m de PAM-AMPS-NVP-30 HM, 0,8%-m de bentonita natural bege e 0,5 %-m de PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e valor de pH 11, a 85 °C, em soluções salinas contendo 1,0 %-m de: NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Conforme discutido anteriormente, os cátions mono e divalentes interagem com os grupamentos negativos das cadeias poliméricas e das partículas de argila (blindagem eletrostática), reduzindo a repulsão eletrostática intra- e intermolecular entre os grupos aniônicos carboxilato e sulfonato do polímero e os tactóides de argila.

Além disso, os íons mono e divalentes interagiram com os grupamentos não carregados (acrilamida e NVP) da cadeia polimérica, e da PEI desprotonada por meio de forças atrativas entre os cátions e dipolos poliméricos. Os sítios de ligação mais prováveis são o oxigênio da carbonila do grupamento acrilamida do polímero e o nitrogênio da amina da PEI, que possuem carga parcialmente negativa devido aos estados ressonantes dos dipolos (LIVNEY et al., 2003; OKUR; KHERB; CREMER, 2013).

A valência, a força da camada de hidratação e o tamanho do cátion afetaram a sua interação com os sítios hidrofílicos do polímero, da PEI e das partículas de argila, bem como com moléculas de água circundantes, que influenciaram a viscosidade, o tempo de gelificação, a força final do gel e a dispersão da argila nos sistemas gelificantes estudados. Esses resultados estão de acordo com outros estudos reportados na literatura (LIVNEY et al., 2003; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; TANSEL, 2012).

Cátions com maiores densidades de carga (carga iônica/tamanho iônico) − valências mais altas e raios menores − retardaram a cinética de gelificação e reduziram a viscosidade, a dispersão da argila e a força final do gel mais intensamente. Além disso, cátions de mesma valência com camadas de hidratação mais fortes exerceram menor influência sobre a viscosidade, coagulação da argila e cinética de gelificação das formulações gelificantes.

A valência do cátion (carga iônica) foi o principal parâmetro que influenciou a viscosidade, a cinética de gelificação e a dispersão de argila no hidrogel. Os cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), com maiores cargas iônicas (maiores valências), tiveram um efeito mais pronunciado no retardamento da cinética de gelificação, assim como na redução da viscosidade, dispersão de argila e força final do gel do que os cátions monovalentes (Na^{+} e K^{+}).

Além disso, para cátions de mesma valência e com camadas de hidratação fracas, o tamanho do íon foi o parâmetro responsável pela variação da viscosidade e da cinética de gelificação dos sistemas gelificantes. Por exemplo, em soluções aquosas, os íons monovalentes (Na^{+} e K^{+}), com camadas de hidratação fracas,

ligaram-se diretamente aos sítios hidrofílicos do polímero, da PEI e das partículas de argila, com pouca interferência da camada de hidratação. Com isso, os cátions de sódio desidratados (Na^+), com menores raios (raio iônico de 0,95 Å) e, portanto, com maiores densidades de carga, retardaram a gelificação e reduziram a viscosidade e a força final do gel, mais significativamente do que os cátions potássio desidratados (K^+) (raio iônico de 1,33 Å) (WARD; MARTIN, 1981; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; ISRAELACHVILI, 2011; JIA et al., 2016).

Além disto, os cátions monovalentes do meio dispersante (Na^+ e K^+) substituiram parcialmente os íons interlamelares da bentonita natural bege melhorando a dispersão da nanocarga no hidrogel (Figura 159a e b) devido à esfoliação parcial das lamelas de argila, contribuindo para reduzir o tempo de gelificação, bem como aumentar a viscosidade do sistema gelificante e a força final dos hidrogéis formados.

Figura 159: Hidrogéis à base de poliacrilamida, PEI e argila preparados a 85 °C em soluções salinas contendo 1,0 %-m de: (a) NaCl, (b) KCl, (c) $MgCl_2$ e (d) $CaCl_2$

(a) (b) (c) (d)

Fonte: próprio autor

Em contrapartida, para os cátions divalentes, mais fortemente solvatados pelas moléculas de água do que os cátions monovalentes, a viscosidade, a cinética de gelificação e a dispersão de argila no hidrogel foram influenciadas pela força da camada de hidratação do íon.

Os íons de cálcio (Ca^{2+}), que possuem camadas de hidratação relativamente fracas que podem ser facilmente desidratadas pela atração eletrostática entre os cátions e os grupamentos negativos das cadeias poliméricas e/ou das partículas de argila, sofreram menor influência da camada de hidratação durante as interações cátion-polímero-argila. Por outro lado, os íons de magnésio (Mg^{2+}), que possuem camadas de hidratação estáveis e difíceis de desidratar, interagiram mais fracamente e indiretamente com as cadeias poliméricas e com as partículas de argila do que os

íons Ca^{2+}, pois a camada de hidratação densa e fortemente aderida evitou a aproximação dos cátions Mg^{2+} às cadeias de polímero e aos tactóides de argila.

Os cátions de cálcio hidratado (Ca^{2+}), com raios menores (raios hidratados de 4,1 Å), e com maiores densidades de carga, retardaram a gelificação e reduziram a viscosidade e a força final do hidrogel, mais significativamente do que os cátions de magnésio hidratado Mg^{2+}) (raio hidratado de 4,3 Å) (WARD; MARTIN, 1981; AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; HUSSEIN, 2007; ISRAELACHVILI, 2011; YUAN et al., 2013).

Além disso, os íons Ca^{2+} atuaram como coagulantes ligando-se às partículas de argila negativamente carregadas, promovendo a sedimentação da nanocarga e, portanto, aumentando a heterogeneidade do hidrogel formado (Figura 159d). Já os íons Mg^{2+}, devido a suas maiores camadas de hidratação, não se ligaram às partículas de argila e atuaram como agentes de reticulação iônicos, complexando-se com grupamentos sulfonatos ($–SO_3^-$) e carboxilatos formados ($–COO^-$) da cadeia polimérica (LIU; EDRAKI; BERRY, 2018), e aumentando a viscosidade, a força e a instabilidade (sinerese) do hidrogel (Figura 159c).

Portanto, além de variar com a densidade de carga e com a força da camada de hidratação do cátion, a influência do tipo de sal no aumento do tempo de gelificação, assim como na redução da viscosidade, força final do gel e dispersão da argila nos hidrogéis à base de poliacrilamida seguiu a série de Hofmeister: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$.

6.4.7 Visão Geral da Influência dos Diferentes Parâmetros Estudados na Injetividade, Tempo de Gelificação e Força Final do Hidrogel

A Tabela 33 apresenta uma visão geral sobre a influência qualitativa dos diferentes parâmetros estudados na injetividade e potencial de propação, no tempo de gelificação e na força final de géis à base de poliacrilamida-PEI-argila.

Tabela 33: Influência de diferentes parâmetros na injetividade, propagação e cinética de gelificação de formulações à base de poliacrilamida-PEI-argila

Parâmetros		Injetividade e potencial de propagação do sistema gelificante	Tempo de gelificação	Força final do hidrogel
Estrutura química do polímero base	↑ massa molar do polímero	↓	↓	↑
	↑ teor de acrilato	↓	↓	↑
	↑ teor de AMPS	↓	↓	↑
	↑ teor de NVP	↓	↑	↑
Propriedades do reticulante	↑ massa molar da PEI	↓	↓	↑
	↑ valor do pH inicial da PEI	↑	↓	↑
Propriedades da argila	↑ cátions trocáveis divalentes no espaço interlamelar	↑	↑	↓
Formulação do sistema gelificante	↑ concentração de polímero	↓	↓	↑
	↑ concentração de reticulante	↓	↓	↑
	↑ concentração de argila	↓	↑	↑
Condições do poço ou reservatório	↑ temperatura	↑	↓	↑
	↑ salinidade	↑	↑	↓
	↑ dureza	↑	↑	↓
	↑ valor de pH da formulação	↑	↓	↑

Fonte: próprio autor

6.4.8 Otimização e Seleção de Formulações Gelificantes

Conforme discutido anteriormente, durante o desenvolvimento do Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes, duas estratégias foram avaliadas para estimativa de parâmetros de interesse em condições não amostradas: i) ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais e ii) interpolação dos dados experimentais.

Os principais resultados obtidos a partir das duas estratégias, em especial aqueles que motivaram a implantação da estratégia de interpolação dos dados experimentais para o Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações estão apresentados na sequência.

6.4.8.1 Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais

A análise de regressão dos dados experimentais cadastrados na base de dados experimentais foi realizada com o auxílio do *software* Statistica 12 para a obtenção de modelos matemáticos empíricos que pudessem ser utilizados para estimativas de

viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, tempo de gelificação e força final do gel dentro da região experimental estudada.

Nestes modelos, as variáveis de resposta (Y) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, tempo de gelificação e força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) foram relacionadas com as variáveis independentes (x_i) fração mássica de polímero (x_1), fração mássica de argila (x_2), fração mássica de PEI (x_3), salinidade (x_4) e temperatura (x_5) por meio de uma equação polinomial (Equação 23) com termos lineares, quadráticos e de interação entre as variáveis. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para determinar os coeficientes de regressão (β_i) dos modelos matemáticos ajustados.

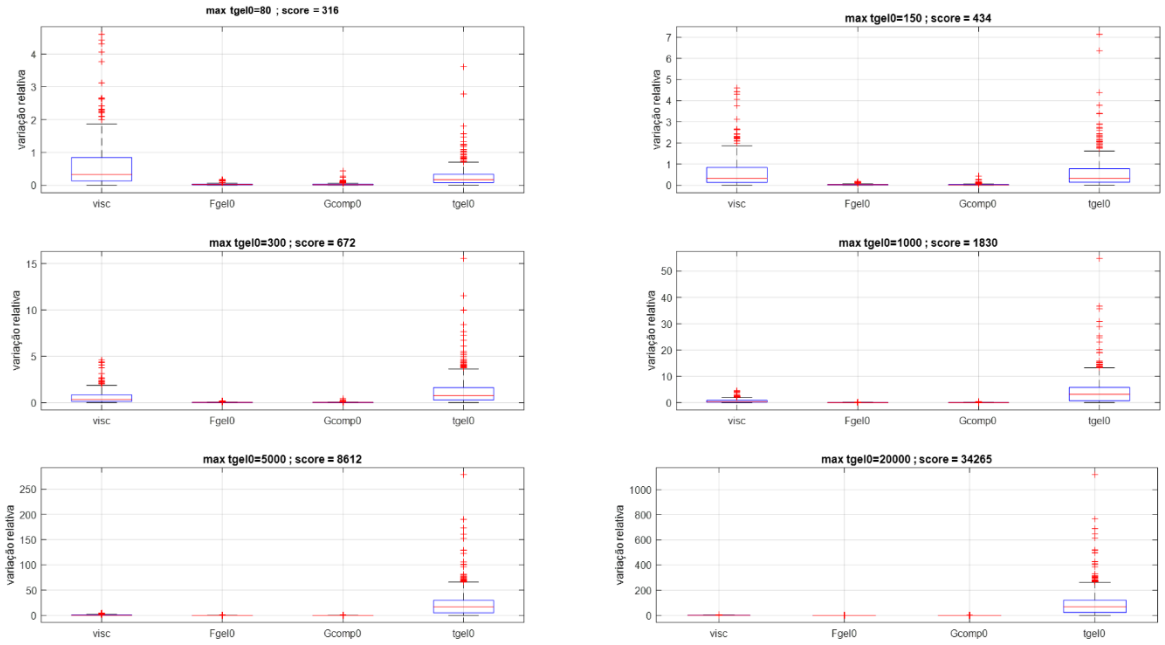
$$Y = \beta_o + \beta_1 x_1 + +\beta_2 {x_1}^2 + \beta_3 x_2 + \beta_4 {x_2}^2 + \beta_5 x_3 + \beta_6 {x_3}^2 + \beta_7 x_4 + \beta_8 {x_4}^2 + \beta_9 x_5 + \beta_{10} {x_5}^2 + \beta_{11} x_1 x_2 + \beta_{12} x_1 x_3 + \beta_{13} x_1 x_4 + \beta_{14} x_1 x_5 + \beta_{15} x_2 x_3 + \beta_{16} x_2 x_4 + \beta_{17} x_2 x_5 + \beta_{18} x_3 x_4 + \beta_{19} x_3 x_5 + \beta_{20} x_4 x_5$$

Equação 23

Nos primeiros ajustes de modelos à base de dados observou-se que a atribuição de valor infinito para a variável tempo de gelificação de amostras que não sofreram gelificação nas condições do ensaio aumentou significativamente o erro dos modelos matemáticos, trazendo grande imprecisão para estimativas realizadas próximas destas regiões experimentais. Desta forma, foi necessário a realização de um estudo específico de robustez visando definir o melhor valor de tempo de gelificação a ser atribuído para as formulações não gelificadas na base de dados (ao invés do valor infinito) de modo que a qualidade das estimativas das demais regiões experimentais não fosse fortemente impactada.

Neste estudo específico calculou-se um *score* agregado levando em consideração todas as variáveis de resposta e perturbações individuais de 1 % em nas variáveis independentes (x_i) fração mássica de polímero (x_1), fração mássica de argila (x_2), fração mássica de PEI (x_3), salinidade (x_4) e temperatura (x_5), para todos os pontos experimentais cadastrados na base de dados. Ademais, por meio de *boxplots* foi possível avaliar a dispersão dessa variação, bem como quais variáveis de saida foram mais fortemente afetadas pelas perturbações nas variáveis independentes (Figura 160).

Figura 160: Estudo de robustez da influência do valor atribuído a variável tempo de gelificação para amostras não gelificadas na base de dados experimentais



Fonte: próprio autor

Desta forma, por apresentar o menor *score* agregado e proporcionar a menor dispersão das variações relativas das variáveis de saida mediante perturbações individuais de 1 % nas variáveis independentes em relação ao valor cadastrado na base de dados, selecionou-se o valor de 80 h (ao invés de infinito) para a variável tempo de gelificação das amostras não gelificadas na base de dados experimentais.

A Tabela 34, a Tabela 35 e a Tabela 36 apresentam, respectivamente, os valores dos coeficientes de regressão, a significância de cada coeficiente do modelo de regressão (valor-p), bem como a qualidade global (coeficiente de determinação, R^2) dos modelos matemáticos polinomiais (Equação 23) ajustados aos dados experimentais para estimativa de viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, tempo de gelificação e força final do gel (módulo complexo de equilíbrio).

A Figura 161 a Figura 170 apresentam para cada polímero base, respectivamente, os valores previstos pelos modelos matemáticos ajustados em função dos valores experimentais observados para as variáveis de resposta (Y) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, tempo de gelificação e força final do gel (módulo complexo de equilíbrio).

Tabela 34: Coeficientes de correlação e valores-p do modelo de estimativa de viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}

Coeficiente de regressão	PAM 0 LM		PAM 0 HM		PHPA 5 LM		PHPA 5 HM		PHPA 10 LM		PHPA 30 LM		PAM-AMPS 30 HM		PAM-AMPS-NVP 1 LM		PAM-AMPS-NVP 7 LM		PAM-AMPS-NVP 30 HM	
	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor
β0	1302,8	0,6123	3849,9	0,6709	1690,7	0,5953	5419,2	0,5653	2025,2	0,5794	2081,0	0,5665	6822,9	0,5389	1385,5	0,6036	1514,3	0,5819	2123,2	0,5524
β1	-1514,2	0,3639	-5312,3	0,3666	-1865,8	0,3658	-5044,4	0,4073	-2101,0	0,3745	-2076,4	0,3768	-5587,8	0,4347	-1593,6	0,3573	-1615,9	0,3646	-1990,2	0,3889
β2	869,1	0,2190	3213,1	0,1992	1155,4	0,1886	3989,3	0,1293	1322,4	0,1896	1344,6	0,1800	4804,2	0,1214	930,7	0,2055	1004,0	0,1861	1347,5	0,1726
β3	-452,2	0,6080	-1273,3	0,6819	-542,3	0,6191	-1837,1	0,5697	-681,9	0,5862	-696,7	0,5756	-2226,6	0,5584	-464,9	0,6113	-495,4	0,5992	-697,4	0,5691
β4	40,7	0,8214	16,2	0,9796	44,4	0,8421	309,3	0,6407	77,8	0,7615	86,5	0,7341	432,2	0,5801	36,3	0,8463	47,5	0,8054	96,5	0,7005
β5	-328,9	0,8275	-1103,8	0,8358	-442,4	0,8128	-1436,2	0,7950	-520,8	0,8080	-532,3	0,8025	-1782,5	0,7841	-347,8	0,8242	-392,8	0,8076	-535,4	0,7982
β6	197,4	0,7156	576,1	0,7630	287,2	0,6687	1126,1	0,5716	352,7	0,6471	373,1	0,6260	1505,1	0,5214	214,3	0,7032	254,3	0,6610	391,4	0,6035
β7	0,0	0,3987	0,0	0,3365	0,0	0,3804	0,0	0,3629	0,0	0,3923	0,0	0,3953	0,0	0,3869	0,0	0,3856	0,0	0,3853	0,0	0,3985
β8	0,0	0,0273	0,0	0,0177	0,0	0,0095	0,0	0,0020	0,0	0,0094	0,0	0,0074	0,0	0,0010	0,0	0,0189	0,0	0,0099	0,0	0,0047
β9	-24,7	0,6374	-76,5	0,6795	-33,4	0,6080	-112,5	0,5592	-39,9	0,5932	-41,1	0,5790	-144,1	0,5255	-26,7	0,6245	-29,6	0,5982	-42,6	0,5593
β10	0,1	0,6685	0,4	0,7037	0,2	0,6246	0,7	0,5369	0,2	0,6055	0,2	0,5883	0,9	0,4890	0,1	0,6529	0,2	0,6157	0,2	0,5610
β11	546,0	0,1523	1868,6	0,1641	655,5	0,1639	1669,7	0,2262	747,8	0,1662	731,3	0,1723	1813,3	0,2621	565,3	0,1531	567,1	0,1633	694,2	0,1868
β12	145,0	0,8523	774,6	0,7782	193,3	0,8410	683,3	0,8106	221,1	0,8414	209,4	0,8487	780,6	0,8160	154,2	0,8486	162,5	0,8452	204,6	0,8497
β13	0,0	0,0348	0,0	0,0173	0,0	0,0179	-0,1	0,0051	0,0	0,0186	0,0	0,0158	-0,1	0,0037	0,0	0,0271	0,0	0,0185	0,0	0,0122
β14	8,9	0,6219	34,0	0,5926	11,3	0,6118	30,9	0,6389	12,4	0,6282	12,3	0,6272	33,9	0,6617	9,5	0,6092	9,7	0,6138	12,0	0,6302
β15	79,7	0,8385	260,7	0,8502	96,2	0,8424	250,5	0,8610	109,9	0,8431	104,3	0,8499	278,3	0,8687	81,1	0,8416	82,6	0,8433	101,3	0,8518
β16	0,0	0,0372	0,0	0,0369	0,0	0,0462	0,0	0,1579	0,0	0,0546	0,0	0,0630	0,0	0,2517	0,0	0,0375	0,0	0,0499	0,0	0,0804
β17	4,1	0,6527	13,5	0,6758	4,9	0,6640	12,1	0,7184	5,7	0,6615	5,7	0,6617	12,9	0,7438	4,4	0,6472	4,3	0,6577	5,4	0,6714
β18	0,0	0,7758	0,0	0,7298	0,0	0,7459	0,0	0,6891	0,0	0,7455	0,0	0,7458	0,0	0,6736	0,0	0,7659	0,0	0,7493	0,0	0,7354
β19	1,4	0,9265	5,0	0,9257	1,8	0,9250	4,2	0,9397	1,9	0,9300	1,9	0,9299	4,5	0,9445	1,5	0,9254	1,6	0,9212	1,8	0,9311
β20	0,0	0,5615	0,0	0,5072	0,0	0,5010	0,0	0,4057	0,0	0,5045	0,0	0,4940	0,0	0,3830	0,0	0,5360	0,0	0,5018	0,0	0,4736
R^2	0,8929		0,8355		0,8342		0,8910		0,8317		0,8406		0,9021		0,8104		0,8337		0,8538	

Fonte: próprio autor

Tabela 35: Coeficientes de correlação e valores-p do modelo de estimativa do tempo de gelificação

Coeficiente de regressão	PAM 0 LM		PAM 0 HM		PHPA 5 LM		PHPA 5 HM		PHPA 10 LM		PHPA 30 LM		PAM-AMPS 30 HM		PAM-AMPS-NVP 1 LM		PAM-AMPS-NVP 7 LM		PAM-AMPS-NVP 30 HM	
	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor
β0	199,4	0,2728	186,0	0,4862	257,0	0,2305	203,9	0,4637	183,4	0,4245	122,2	0,6179	-45,3	0,8481	175,3	0,2336	163,1	0,3761	-25,8	0,9251
β1	-143,7	0,2206	-312,0	0,0835	-186,0	0,1791	-334,1	0,0758	-208,1	0,1683	-207,5	0,1988	-104,4	0,4951	-143,6	0,1346	-139,4	0,2436	-165,8	0,3544
β2	178,1	0,0022	156,8	0,0421	190,2	0,0041	170,5	0,0349	196,6	0,0058	204,2	0,0072	77,1	0,2366	142,9	0,0022	142,2	0,0107	204,3	0,0142
β3	60,1	0,3327	-42,5	0,6410	52,2	0,4694	-53,3	0,5750	49,4	0,5284	36,8	0,6611	15,9	0,8443	56,5	0,2615	40,7	0,5164	33,9	0,7196
β4	-3,7	0,7682	-3,8	0,8400	0,7	0,9619	-2,6	0,8923	3,0	0,8525	5,1	0,7662	-6,4	0,7012	1,1	0,9148	0,1	0,9948	5,4	0,7787
β5	-42,1	0,6882	-103,8	0,5092	-80,7	0,5144	-160,5	0,3317	-69,2	0,6065	-61,3	0,6709	-71,6	0,6089	-77,8	0,3642	-76,7	0,4778	-52,1	0,7479
β6	100,7	0,0170	115,7	0,0547	121,4	0,0146	121,8	0,0524	129,4	0,0164	136,2	0,0183	128,4	0,0211	91,8	0,0085	90,7	0,0314	134,5	0,0343
β7	0,0	0,0071	0,0	0,0447	0,0	0,0255	0,0	0,0570	0,0	0,0165	0,0	0,0127	0,0	0,1430	0,0	0,0047	0,0	0,0082	0,0	0,0072
β8	0,0	0,2817	0,0	0,6264	0,0	0,6515	0,0	0,6394	0,0	0,8484	0,0	0,9380	0,0	0,9416	0,0	0,0483	0,0	0,1300	0,0	0,9016
β9	-4,3	0,2503	-2,0	0,7131	-5,1	0,2441	-1,9	0,7375	-3,7	0,4277	-2,5	0,6127	1,3	0,7817	-3,4	0,2547	-3,4	0,3614	-0,1	0,9804
β10	0,0	0,1591	0,0	0,7261	0,0	0,1747	0,0	0,7676	0,0	0,2789	0,0	0,3997	0,0	0,9948	0,0	0,1386	0,0	0,2639	0,0	0,6104
β11	-17,9	0,4844	-26,8	0,4827	-13,4	0,6552	-9,2	0,8162	-8,7	0,7901	-10,6	0,7621	-7,3	0,8294	0,0	0,9983	-8,2	0,7513	-10,7	0,7861
β12	20,3	0,7070	38,3	0,6357	10,5	0,8683	53,5	0,5260	11,3	0,8694	7,8	0,9157	13,0	0,8562	28,6	0,5142	6,4	0,9075	4,4	0,9577
β13	0,0	0,0858	0,0	0,1388	0,0	0,1678	0,0	0,2533	0,0	0,2441	0,0	0,2586	0,0	0,6529	0,0	0,0365	0,0	0,0634	0,0	0,3002
β14	-1,0	0,4265	1,3	0,4773	-0,7	0,6094	1,1	0,5845	-0,7	0,6534	-0,8	0,6335	0,0	0,9870	-0,7	0,5157	-0,4	0,7317	-1,2	0,5209
β15	-47,2	0,0994	42,0	0,3081	-34,4	0,2905	30,2	0,4763	-28,0	0,4248	-29,4	0,4348	3,1	0,9311	-24,0	0,2834	-21,4	0,4449	-9,7	0,8171
β16	0,0	0,5909	0,0	0,9488	0,0	0,5161	0,0	0,8008	0,0	0,4742	0,0	0,4525	0,0	0,9700	0,0	0,3650	0,0	0,3857	0,0	0,4965
β17	-0,2	0,7921	0,6	0,5456	-0,3	0,7143	0,6	0,5328	-0,4	0,6475	-0,2	0,7766	0,0	0,9626	-0,6	0,2899	-0,3	0,6367	-0,3	0,7311
β18	0,0	0,3112	0,0	0,8848	0,0	0,2337	0,0	0,7483	0,0	0,1390	0,0	0,1431	0,0	0,9617	0,0	0,5288	0,0	0,3302	0,0	0,1303
β19	-0,6	0,5996	-1,2	0,4577	-0,3	0,8098	-0,5	0,7631	-0,4	0,7568	-0,5	0,7099	-1,1	0,4209	-0,4	0,6180	-0,1	0,9271	-0,7	0,6697
β20	0,0	0,1479	0,0	0,2229	0,0	0,2422	0,0	0,2393	0,0	0,1542	0,0	0,1041	0,0	0,2545	0,0	0,2173	0,0	0,2348	0,0	0,0601
R^2	0,9343		0,8241		0,9110		0,8918		0,8976		0,8878		0,8735		0,9514		0,9254		0,8626	

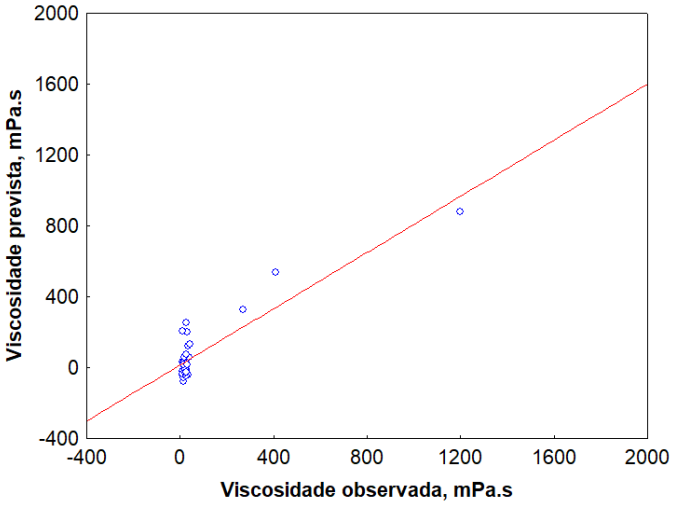
Fonte: próprio autor

Tabela 36: Coeficientes de correlação e valores-p do modelo de estimativa do módulo complexo de equilíbrio

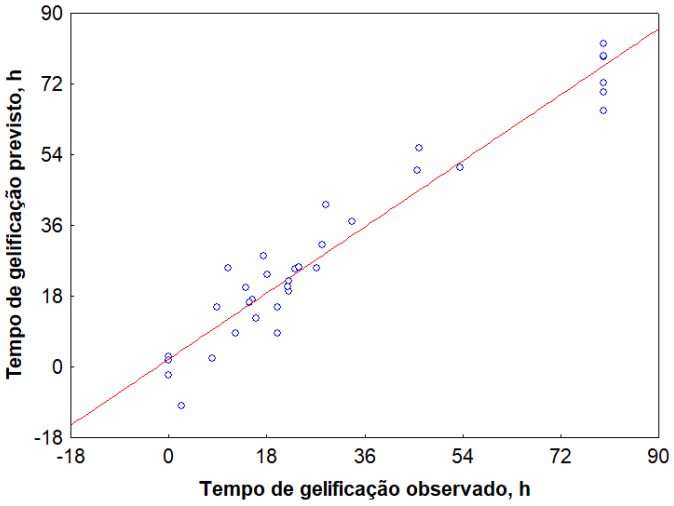
Coeficiente de regressão	PAM 0 LM		PAM 0 HM		PHPA 5 LM		PHPA 5 HM		PHPA 10 LM		PHPA 30 LM		PAM-AMPS 30 HM		PAM-AMPS-NVP 1 LM		PAM-AMPS-NVP 7 LM		PAM-AMPS-NVP 30 HM	
	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor	Valor	p-valor
β0	-21,2	0,8824	191,2	0,7426	-50,7	0,7196	212,6	0,7468	-74,1	0,6866	-54,1	0,8076	121,2	0,8978	-27,6	0,8691	-22,3	0,9037	-34,3	0,8804
β1	-135,4	0,1577	-416,1	0,2754	-128,0	0,1723	-429,0	0,3182	-154,2	0,2032	-224,5	0,1317	-557,1	0,3647	-146,5	0,1876	-161,3	0,1867	-237,0	0,1225
β2	23,9	0,5382	154,3	0,3310	12,6	0,7398	179,2	0,3187	7,3	0,8814	34,7	0,5628	184,0	0,4713	31,3	0,4895	33,4	0,5021	17,4	0,7768
β3	26,5	0,5926	-6,8	0,9726	30,7	0,5289	13,9	0,9507	48,9	0,4410	56,6	0,4617	70,0	0,8287	21,5	0,7086	27,4	0,6650	65,5	0,4089
β4	-13,2	0,2068	-26,9	0,5153	-13,0	0,2050	-32,2	0,4907	-19,9	0,1388	-23,4	0,1516	-53,4	0,4275	-15,4	0,2051	-16,8	0,2093	-26,2	0,1211
β5	16,7	0,8432	-73,0	0,8313	21,9	0,7927	-79,6	0,8373	18,5	0,8637	-11,9	0,9274	-132,5	0,8117	-7,3	0,9411	-10,6	0,9223	-17,4	0,8968
β6	-27,0	0,3799	-20,4	0,8683	-30,6	0,3141	-16,8	0,9036	-41,3	0,2963	-41,2	0,3862	-30,2	0,8796	-29,7	0,4080	-31,5	0,4234	-54,5	0,2695
β7	0,0	0,2602	0,0	0,3139	0,0	0,2632	0,0	0,3732	0,0	0,2763	0,0	0,2849	0,0	0,3514	0,0	0,2681	0,0	0,3409	0,0	0,2905
β8	0,0	0,0925	0,0	0,0290	0,0	0,1576	0,0	0,0142	0,0	0,1602	0,0	0,2829	0,0	0,0259	0,0	0,1968	0,0	0,1502	0,0	0,4988
β9	0,4	0,8935	-4,0	0,7368	1,0	0,7249	-4,7	0,7262	1,5	0,6868	1,4	0,7516	-2,9	0,8790	0,7	0,8364	0,7	0,8545	1,0	0,8383
β10	0,0	0,7667	0,0	0,7960	0,0	0,5905	0,0	0,7657	0,0	0,5524	0,0	0,5886	0,0	0,9338	0,0	0,7022	0,0	0,7045	0,0	0,6357
β11	5,8	0,7789	82,8	0,3285	2,9	0,8847	66,1	0,4864	3,3	0,8996	-0,7	0,9829	89,8	0,5094	7,3	0,7601	6,3	0,8097	-4,8	0,8832
β12	22,5	0,6074	82,2	0,6432	24,8	0,5658	84,9	0,6721	35,9	0,5224	50,1	0,4624	143,7	0,6179	24,6	0,6308	30,1	0,5924	49,3	0,4818
β13	0,0	0,1974	0,0	0,0437	0,0	0,2134	0,0	0,0387	0,0	0,2190	0,0	0,2425	0,0	0,0535	0,0	0,3253	0,0	0,2632	0,0	0,3711
β14	1,6	0,1251	3,9	0,3510	1,7	0,0997	4,1	0,3751	2,2	0,1097	2,7	0,1012	5,9	0,3809	1,6	0,1782	1,8	0,1673	3,1	0,0666
β15	-10,2	0,6443	9,1	0,9187	-8,1	0,7075	8,6	0,9317	-9,5	0,7339	-8,9	0,7939	-15,8	0,9128	-2,7	0,9157	-5,2	0,8519	-16,2	0,6436
β16	0,0	0,1049	0,0	0,0467	0,0	0,1421	0,0	0,1114	0,0	0,1439	0,0	0,1971	0,0	0,1260	0,0	0,0616	0,0	0,0959	0,0	0,1540
β17	0,1	0,8284	0,7	0,7269	0,0	0,9438	0,6	0,7963	0,0	0,9785	0,0	0,9909	0,6	0,8684	0,2	0,7249	0,2	0,7904	0,0	0,9648
β18	0,0	0,3125	0,0	0,6468	0,0	0,2468	0,0	0,6328	0,0	0,2760	0,0	0,3862	0,0	0,6035	0,0	0,3581	0,0	0,4153	0,0	0,4837
β19	0,5	0,5816	1,2	0,7259	0,5	0,5738	1,3	0,7328	0,7	0,5419	0,9	0,4797	2,4	0,6704	0,8	0,4508	0,8	0,4698	1,2	0,3823
β20	0,0	0,3008	0,0	0,4143	0,0	0,3403	0,0	0,4126	0,0	0,3548	0,0	0,3694	0,0	0,4214	0,0	0,3281	0,0	0,3847	0,0	0,3533
R^2	0,9085		0,8638		0,9118		0,8737		0,9006		0,8977		0,8487		0,8963		0,8960		0,9045	

Fonte: próprio autor

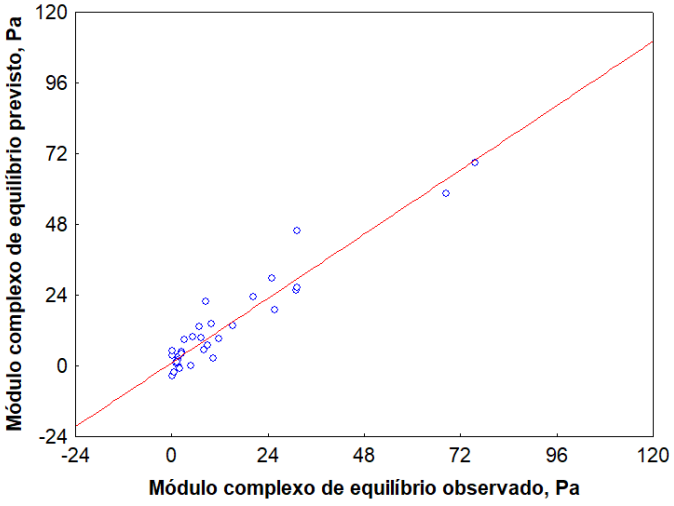
Figura 161: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM 0 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



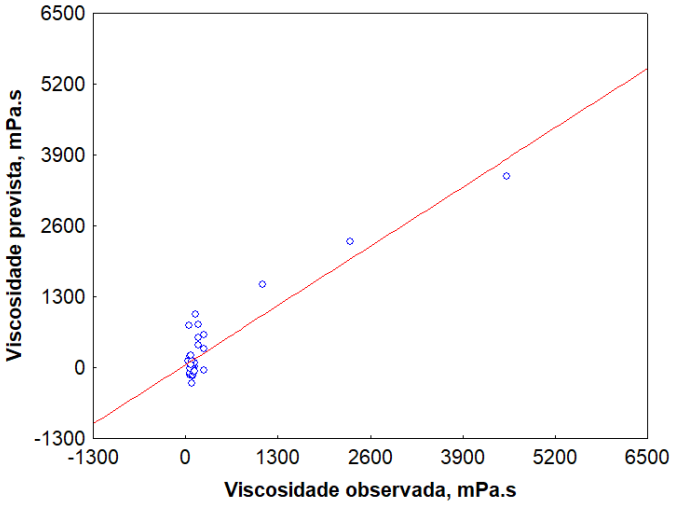
(b)



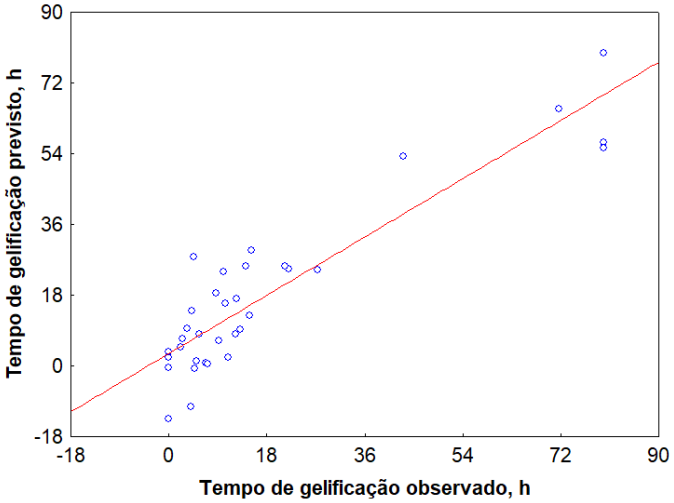
(c)

Fonte: próprio autor

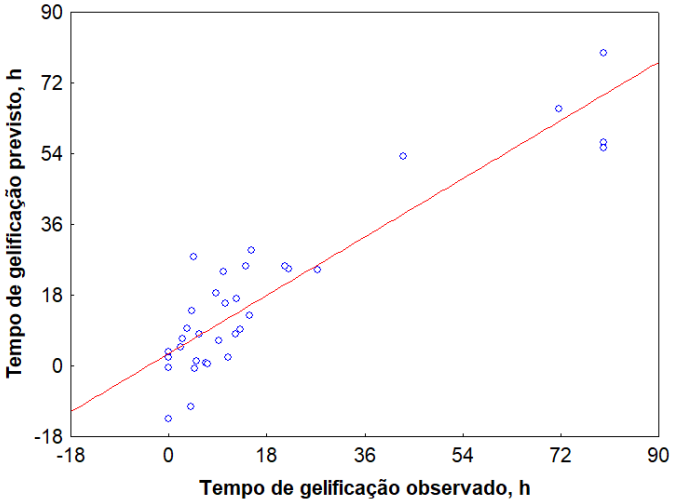
Figura 162: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM 0 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



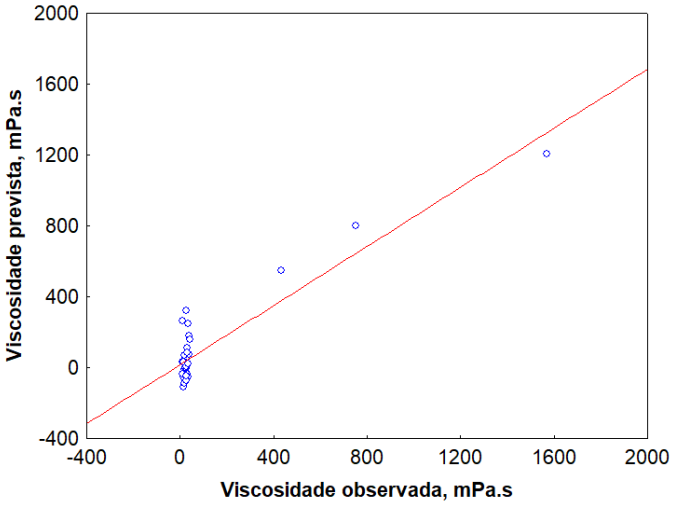
(b)



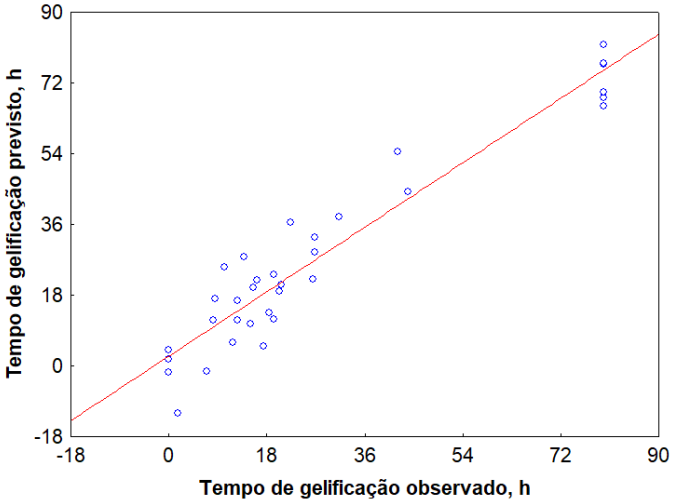
(c)

Fonte: próprio autor

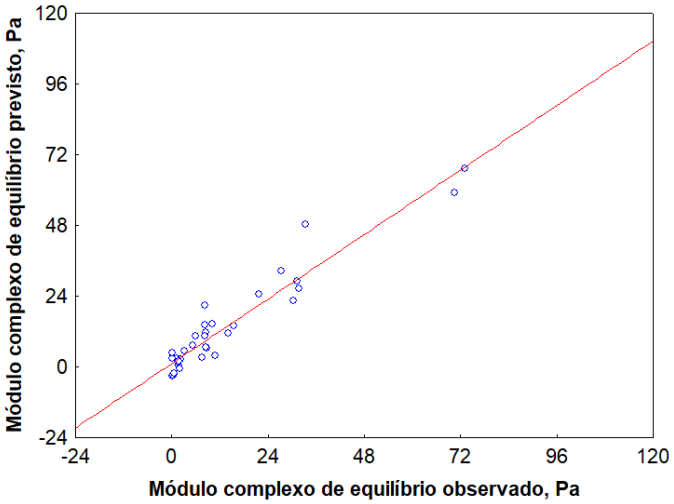
Figura 163: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 5 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



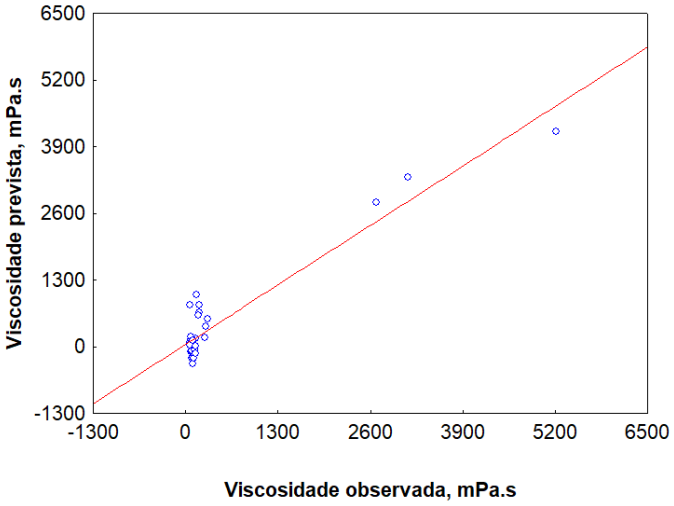
(b)



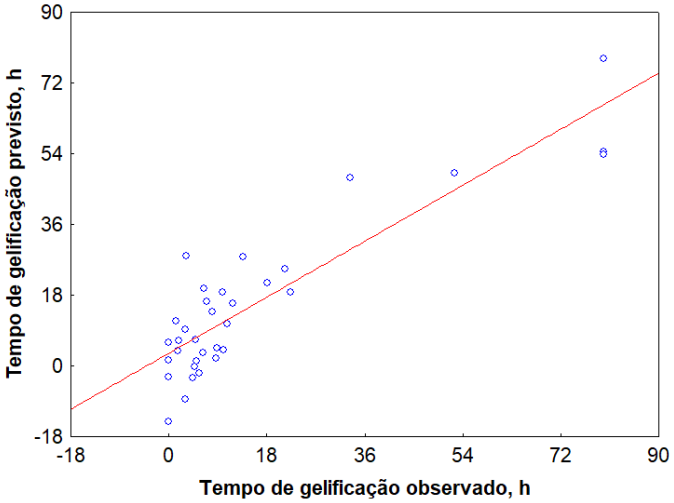
(c)

Fonte: próprio autor

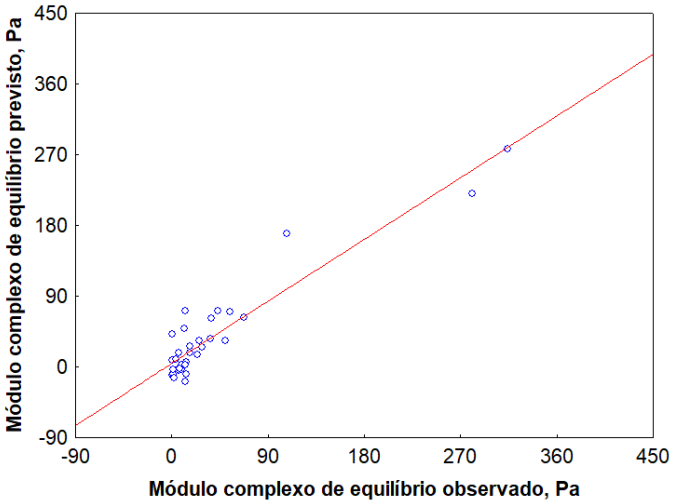
Figura 164: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 5 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



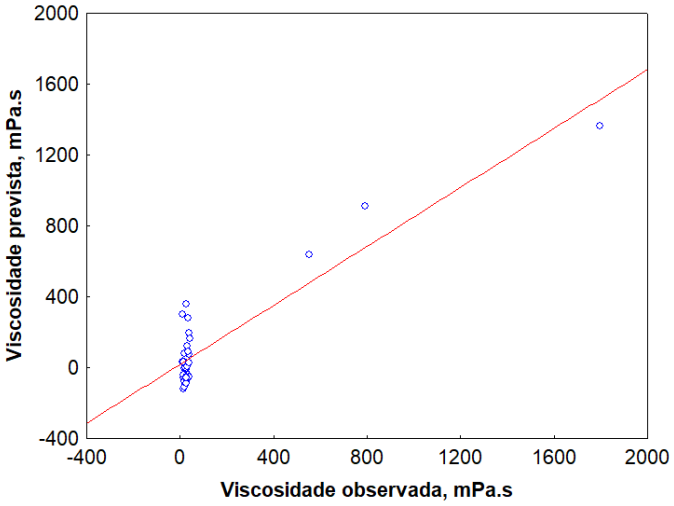
(b)



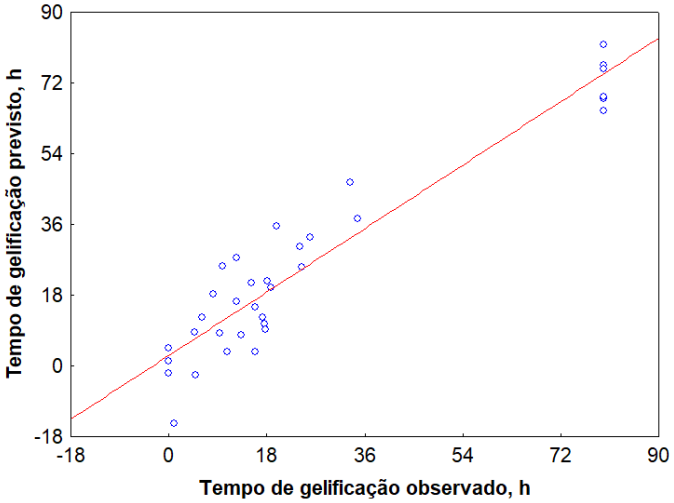
(c)

Fonte: próprio autor

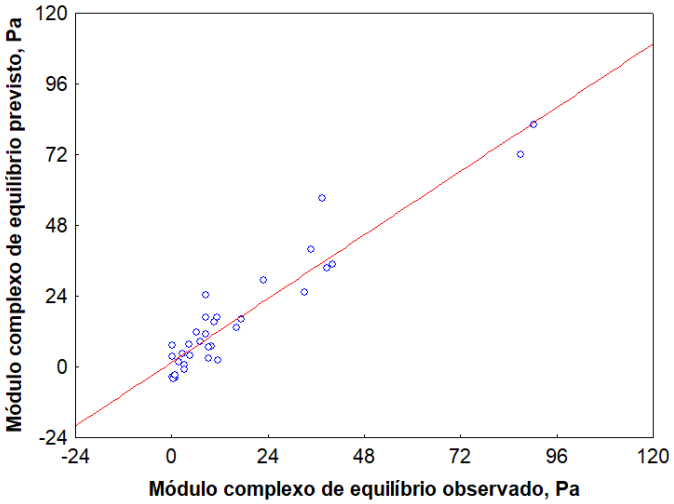
Figura 165: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 10 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



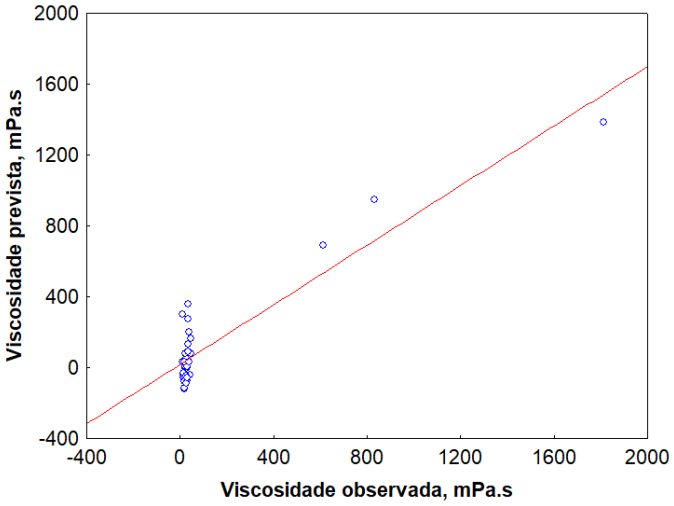
(b)



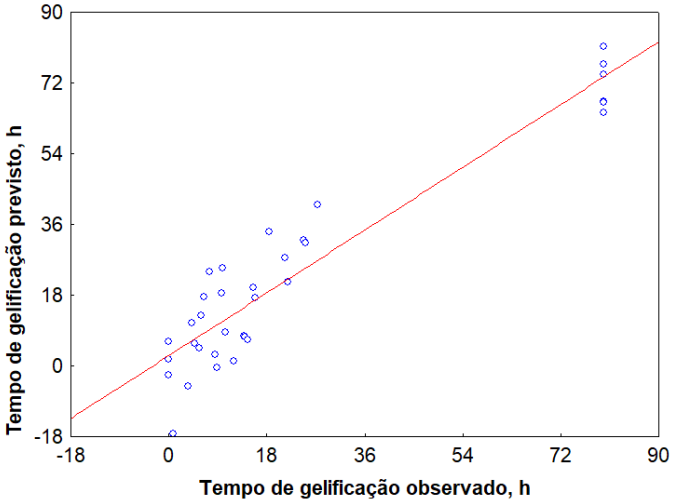
(c)

Fonte: próprio autor

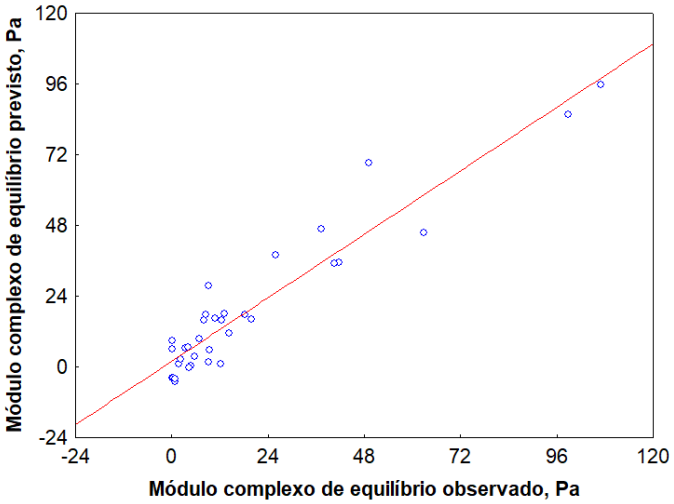
Figura 166: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PHPA 30 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



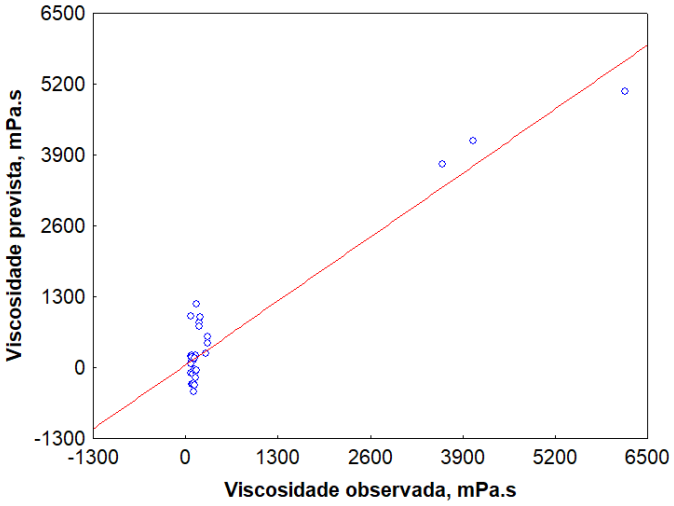
(b)



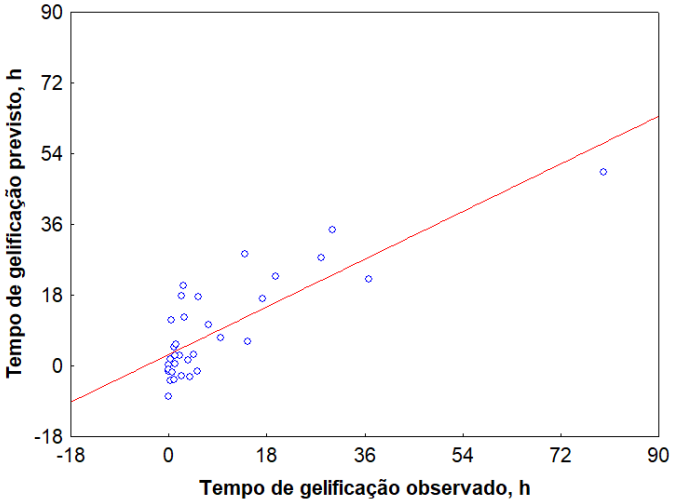
(c)

Fonte: próprio autor

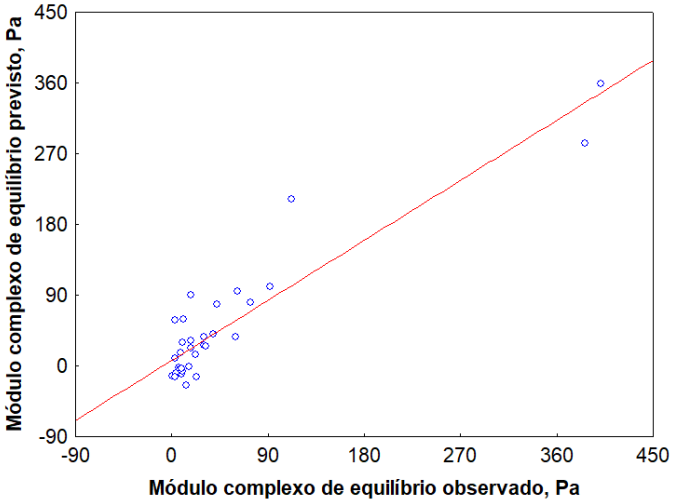
Figura 167: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS 30 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



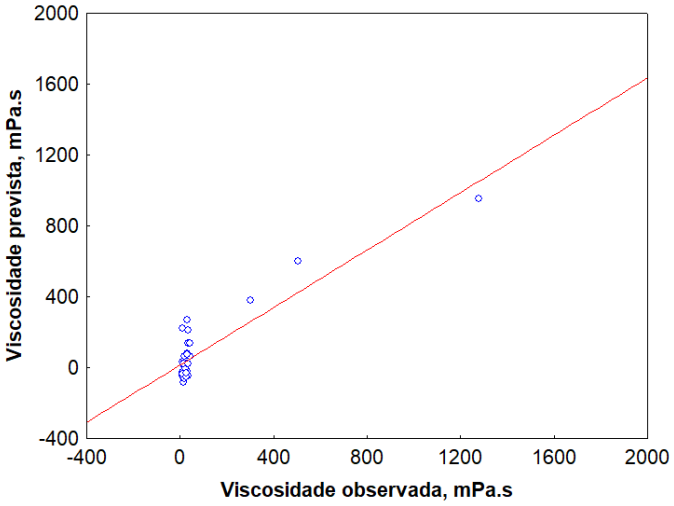
(b)



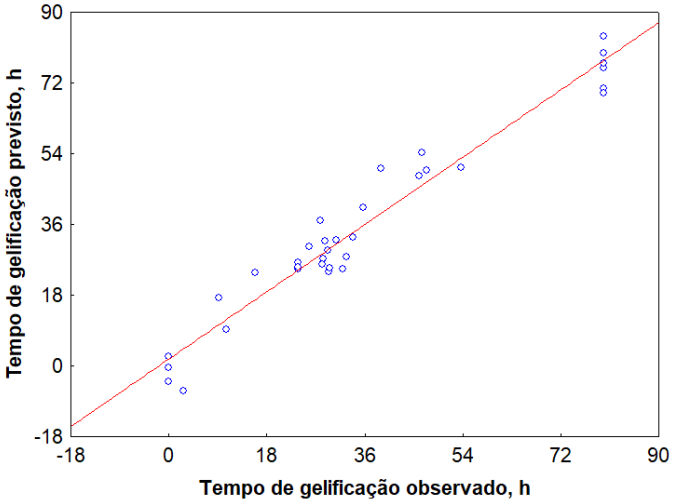
(c)

Fonte: próprio autor

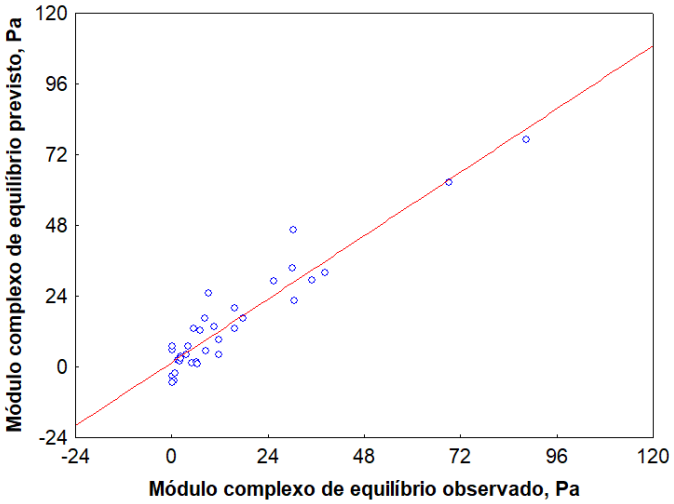
Figura 168: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS-NVP 1 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



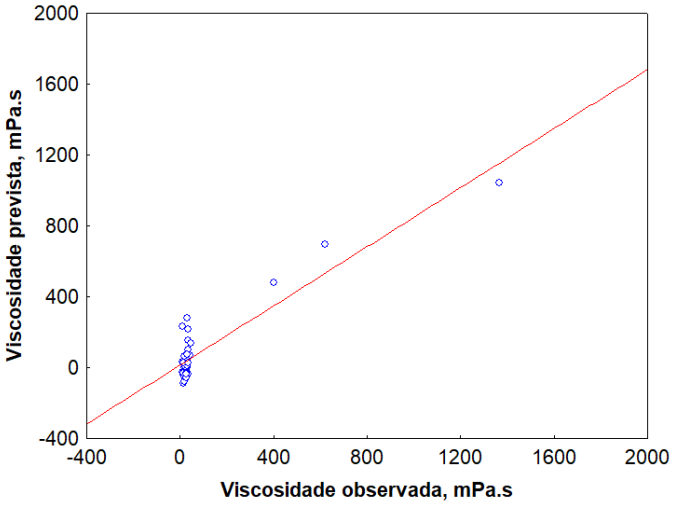
(b)



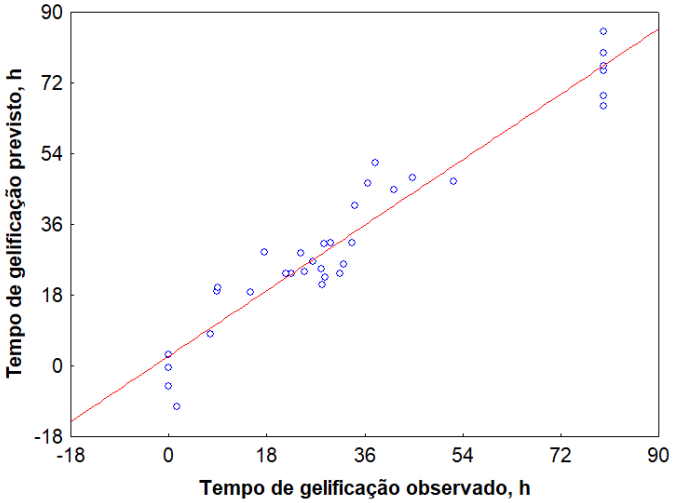
(c)

Fonte: próprio autor

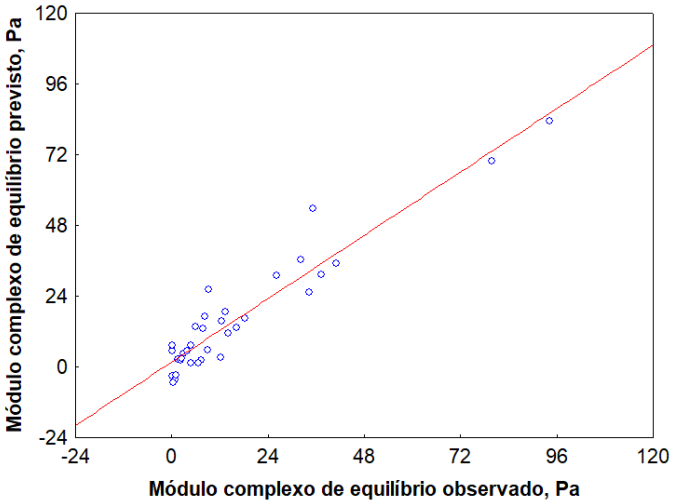
Figura 169: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS-NVP 7 LM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



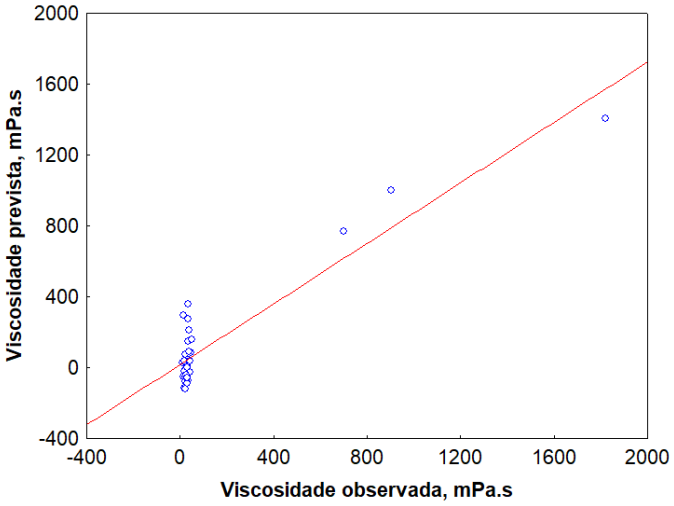
(b)



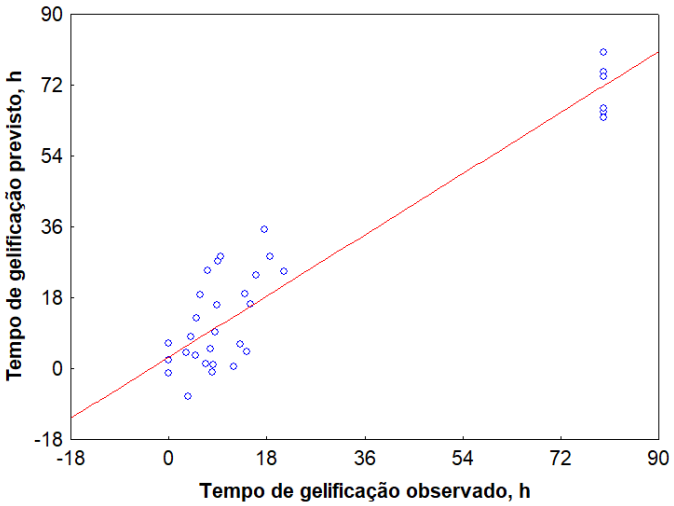
(c)

Fonte: próprio autor

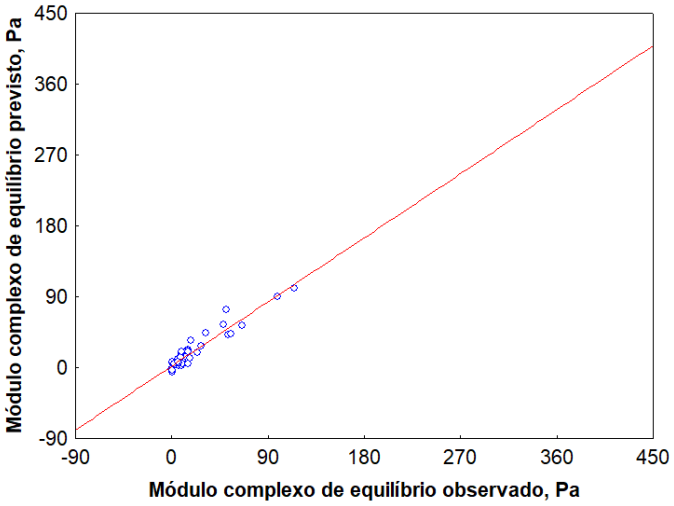
Figura 170: Valores previstos pelo modelo matemático ajustado em função dos valores experimentais observados a amostra PAM-AMPS-NVP 30 HM das variáveis de resposta (Y): (a) viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, (b) tempo de gelificação e (c) força final do gel (módulo complexo de equilíbrio)



(a)



(b)



(c)

Fonte: próprio autor

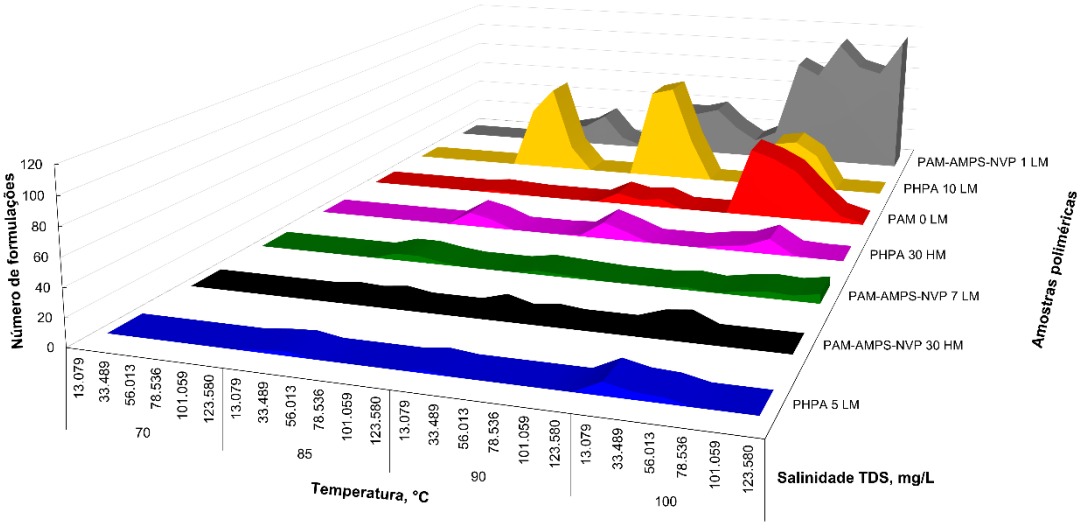
Apesar de todos os modelos de regressão terem apresentado coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,8, indicando a boa qualidade global do ajuste do modelo aos dados experimentais, grande parte dos valores-p dos regressores foram superiores a 0,05 sinalizando que os efeitos dos coeficientes das equações não foram considerados significativos.

Desta forma, optou-se por não utilizar estes modelos matemáticos polinomiais ajustados para estimativas das variáveis de resposta viscosidade a taxa de 7,3 s^{-1}, tempo de gelificação e força final do gel (módulo complexo de equilíbrio) no Módulo 6 da ferramenta de interpolação e seleção de formulações gelificantes para controle da conformidade de reservatórios de petróleo.

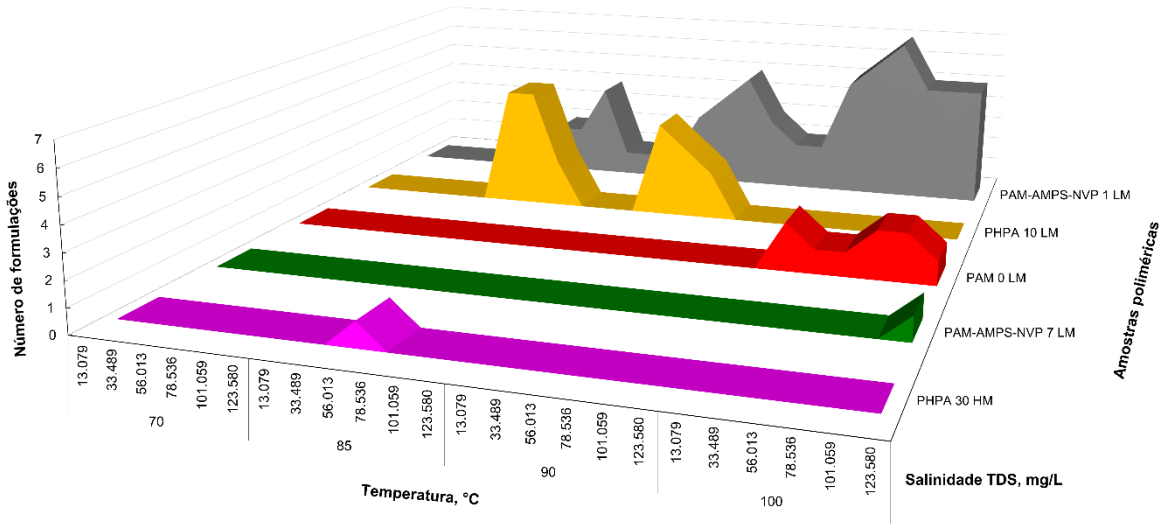
6.4.8.2 Interpolação dos dados experimentais e seleção de formulações gelificantes para condições específicas de temperatura e salinidade

A Figura 171 apresenta as amostras poliméricas e o respectivo número de composições interpoladas pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade localizados nos reservatórios de petróleo para condições específicas de temperatura e salinidade. Todas as formulações gelificantes interpoladas pela ferramenta (Figura 171a) respeitaram as restrições de desempenho relacionadas à aplicação em reservatórios apresentadas na seção 5.7.3. As formulações gelificantes ótimas selecionadas para condições específicas de temperatura e salinidade (Figura 171b), além de atenderem aos requisitos técnicos para aplicação em reservatórios de petróleo apresentaram o menor custo total dentre todos os sistemas interpolados.

Figura 171: Amostras poliméricas e número de composições interpoladas pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com diferentes condições de temperatura e salinidade: (a) formulações que atenderam simultaneamente todas as restrições de desempenho relacionadas à aplicação em reservatórios e (b) formulações ótimas que atenderam aos requisitos técnicos da aplicação e apresentaram o menor custo total



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

As amostras poliméricas de alta massa molar (PAM 0 HM, PHPA 5 HM e PAM-AMPS 30 HM) não atenderam aos critérios de injetividade e propagação do fluxograma da Figura 11, sendo penalizadas pela ferramenta de otimização e não selecionadas para as condições de temperatura e salinidade avaliadas. Além disto, o Módulo 6 da ferramenta não identificou formulações gelificantes que atendessem simultaneamente a todos os requisitos de injetividade e propagação, segurança para bombeio, propriedade de bloqueio e estabilidade (Figura 11) para temperaturas de 65 °C e 70 °C, em todo o intervalo de salinidade analisado (13.079,25 mg/L a 123.582,42mg/L TDS) indicando que as formulações gelificantes à base de poliacrilamida-PEI-bentonita em desenvolvimento são mais recomendadas para tratamento de regiões-alvo com temperaturas acima de 85 °C.

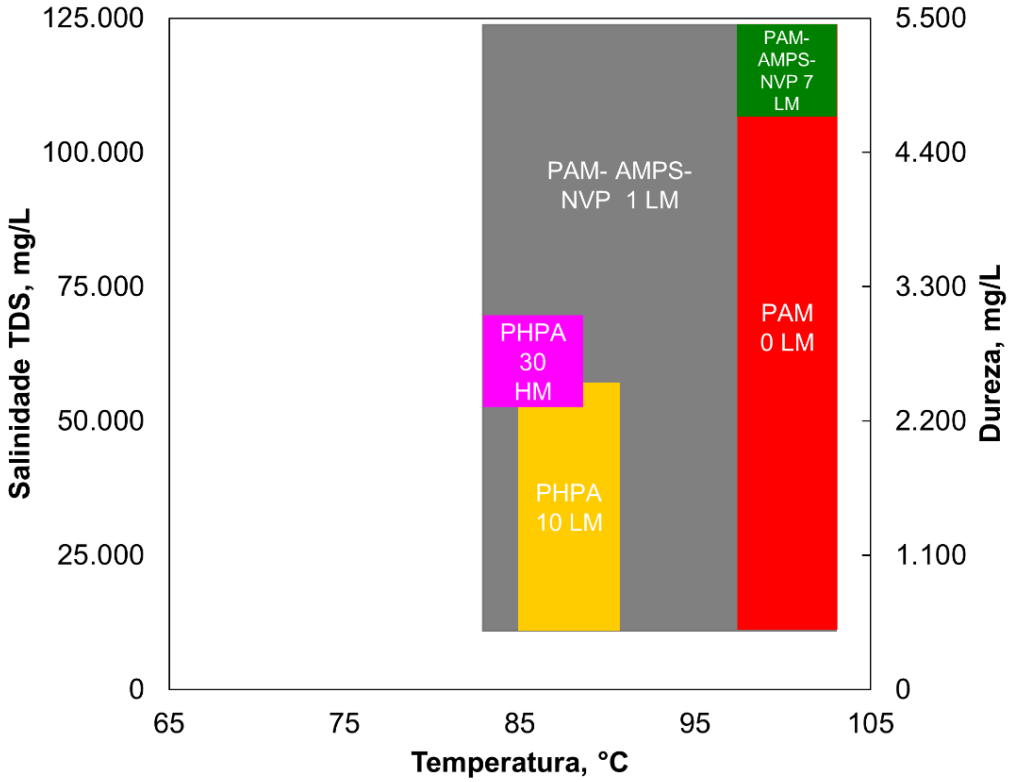
Para tratamento de reservatórios com condições intermediárias de temperatura (85 °C e 90 °C) e salinidade (13.079,25 mg/L a 56.012,51 mg/L TDS) formulações à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA 10 LM e PHPA 30 HM) foram selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta. Em contrapartida, para tratamento de reservatórios com condições severas de temperatura (100 °C) e salinidade (13.079,25 mg/L a 123.582,42 mg/L TDS) formulações à base de poliacrilamida não-hidrolisada (PAM 0 LM) e copolímeros de acrilamida-AMPS-NVP (PAM-AMPS-NVP 1 LM, PAM-AMPS-NVP 7 LM e PAM-AMPS-NVP 30 HM) foram selecionadas pela ferramenta por apresentarem maior estabilidade quando comparadas as formulações à base de PHPA. Estes resultados estão de acordo com estudos reportados na literatura por Seright e colaboradores (2010), Levitt (2009) e Gaillard e colaboradores (2015).

Segundo Seright e colaboradores (2010), copolímeros à base de acrilamida-acrilato (PHPA) e poliacrilamidas não hidrolisadas (PAM) podem ser utilizadas para tratamento de reservatórios de petróleo com temperaturas de até 75 °C e 100 °C, respectivamente, quando a concentração de cátions divalentes no meio dispersante é inferior a 2.000 mg/L. Já copolímeros à base de acrilamida-AMPS (PAM-AMPS) ou acrilamida-AMPS-NVP (PAM-AMPS-NVP) são recomendados para o tratamento de reservatórios com temperaturas de até 150 °C e concentrações de cátions divalentes superiores a 2.000 mg/L (FERNANDEZ, 2005; LEVITT, 2009; VERMOLEN et al., 2011; GAILLARD et al., 2015).

A Figura 172 apresenta de forma resumida quais amostras poliméricas comerciais foram selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para o preparo de

formulações gelificantes ótimas (por atenderem simultaneamente a todos os requisitos técnicos da aplicação e possuirem o menor custo total) para diferentes condições de temperatura, salinidade e dureza.

Figura 172: Amostras poliméricas comerciais selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para preparo de formulações gelificantes ótimas com potencial para controlar problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com diferentes condições de temperatura, salinidade e dureza



Fonte: próprio autor

Dentre as dez amostras poliméricas comerciais avaliadas, o copolímero PAM-AMPS-NVP 1 LM foi o que apresentou o melhor balanço custo-propriedades em todo intervalo de temperatura e salinidade/dureza analisado no estudo, mostrando-se o polímero mais versátil para o tratamento de problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura (de 85 °C a 100 °C) e salinidade (de 13.079,25 mg/L a 123.582,42 mg/L TDS).

Conforme discutido na seção 5.7.3, para o tratamento de problemas de conformidade localizados em poços ou em zonas de elevada permeabilidade (zonas super-K) localizadas próximas aos poços, a restrição do limite máximo de viscosidade das formulações em 25 mPa.s pode ser flexibilizada, porém deve ser avaliada com

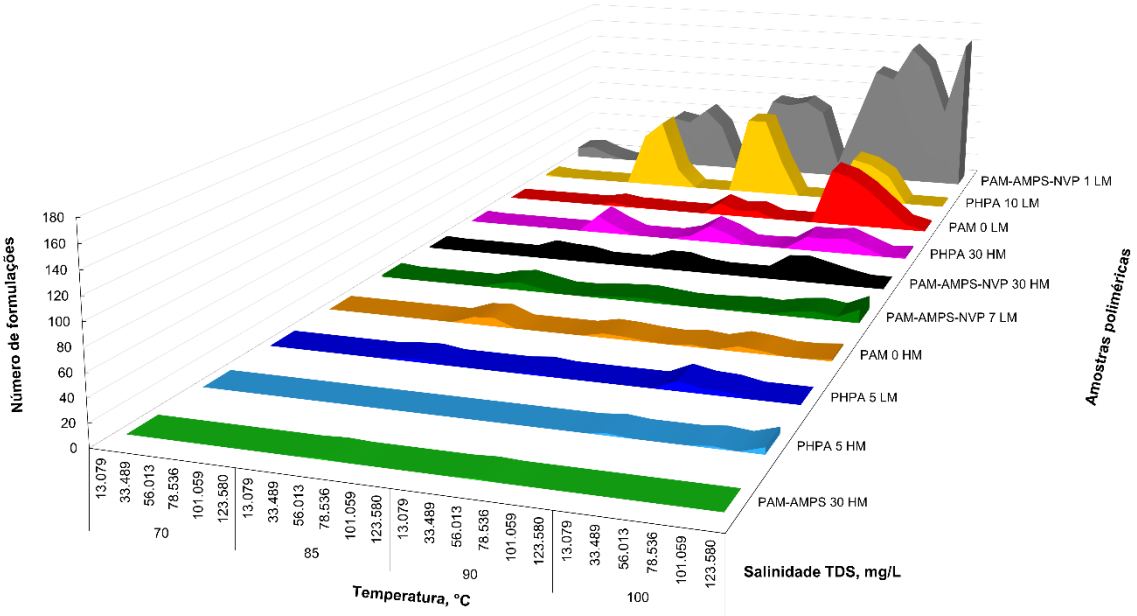
cautela a fim de evitar problemas de bombeio dos sistemas gelificantes. Desta forma, uma nova rodada de análise foi realizada com o auxílio do Módulo 6 da ferramenta adotando-se 100 mPa.s como limite máximo de viscosidade (restrição) para os sistemas gelificantes.

A Figura 173 apresenta as amostras poliméricas e o respectivo número de composições interpoladas pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade em poços ou zonas super-K localizadas próximas aos poços para condições específicas de temperatura e salinidade.

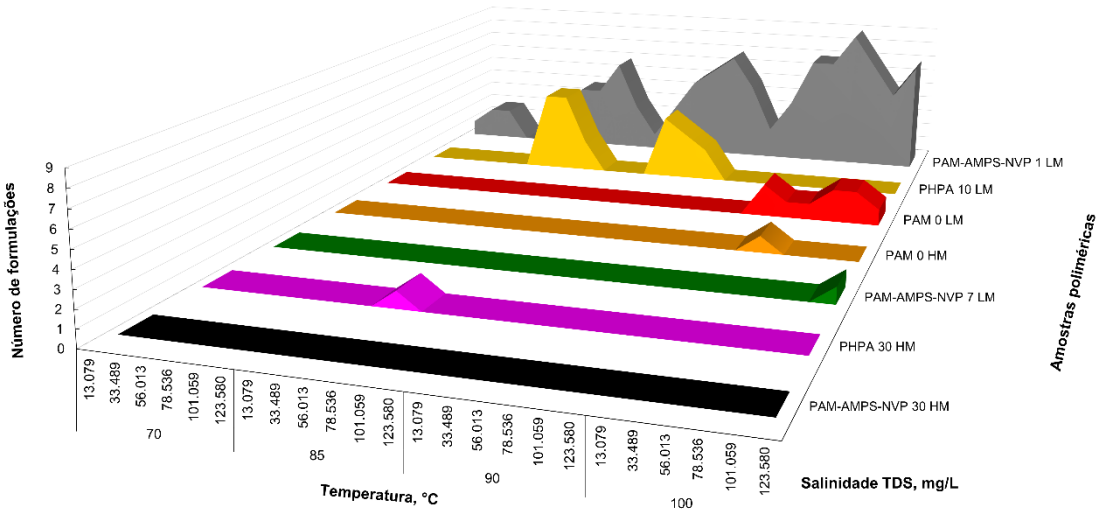
Todas as formulações gelificantes interpoladas pela ferramenta (Figura 173a) respeitaram às novas restrições de desempenho relacionadas à aplicação em reservatórios. Além disto, as formulações gelificantes ótimas selecionadas para condições específicas de temperatura e salinidade (Figura 173b), além de atenderem aos novos requisitos técnicos da aplicação, apresentaram o menor custo total dentre todos os sistemas identificados.

Conforme esperado, em cenários em que formulações gelificantes com maior viscosidade média podem ser utilizadas para tratamentos de conformidade, amostras poliméricas de maior massa molar (> 8 x 10^6 kg/kmol) e/ou maiores frações mássicas poliméricas tornam-se soluções tecnicamente viáveis e selecionáveis pelo Módulo 6 da ferramenta.

Figura 173: Amostras poliméricas e número de composições interpoladas pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes com potencial para controlar problemas de conformidade em poços ou zonas super-K para diferentes condições de temperatura e salinidade: (a) formulações que atenderam simultaneamente todas as restrições de desempenho relacionadas à aplicação em reservatórios e (b) formulações ótimas que atenderam aos requisitos técnicos da aplicação e apresentaram o menor custo total



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

6.4.8.3 Seleção de formulações gelificantes para cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade

O Módulo 6 da ferramenta foi utilizado para selecionar formulações gelificantes ótimas para quatro cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade apresentados na Tabela 16.

A Tabela 37 apresenta as composições ótimas selecionadas (tipo de polímero, fração mássica de polímero, fração mássica de argila e fração mássica de PEI) para cada cenário teórico.

Tabela 37: Composições ótimas selecionadas para os quatro cenários teóricos de reservatórios com problemas de conformidade

Denominação do cenário	Tipo de polímero selecionado	Fração mássica de polímero, %	Fração mássica de argila, %	Fração mássica de reticulante, %
C1	PAM-AMPS-NVP 1 LM	0,42	1,60	0,22
C2	PAM-AMPS-NVP 1 LM	0,52	1,46	0,18
C3	PAM-AMPS-NVP 7 LM	0,33	1,57	0,18
C4	PAM-AMPS-NVP 1 LM	0,61	1,59	0,46

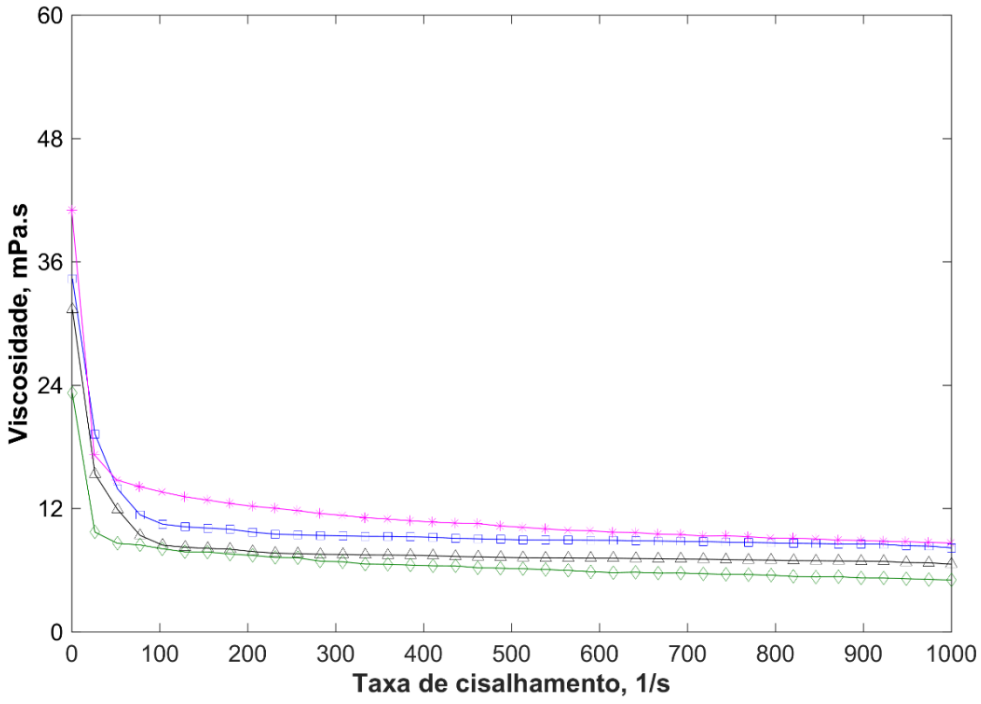
Fonte: próprio autor

A Figura 174 apresenta as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e as curvas de viscosidade aparente em função do tempo, à taxa de cisalhamento constante de 7,3 s^{-1} experimentais das formulações gelificantes ótimas preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C, selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para tratamento dos cenários teóricos C1, C2, C3 e C4 de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade.

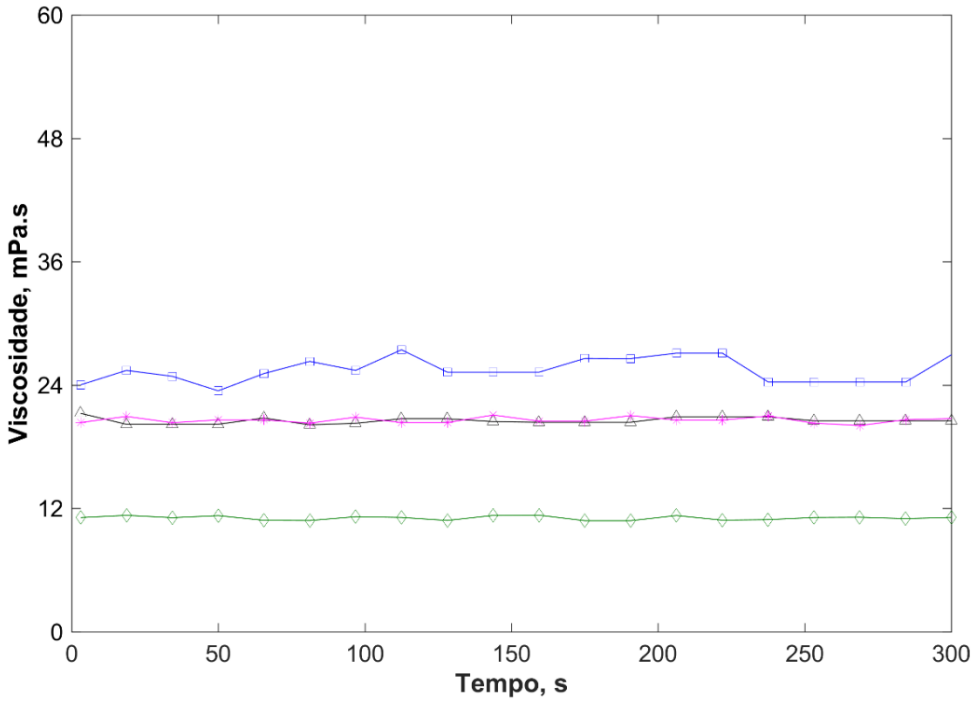
A Figura 175 apresenta a cinética de gelificação experimental das formulações ótimas selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para tratamento dos cenários teóricos de reservatórios com zonas-alvo com diferentes temperaturas e salinidades: i) C1, água de injeção e 85 °C, ii) C2, água salina 25 % e 90 °C, iii) C3, água conata e 100 °C e iv) C4, água salina 25 % e 85 °C.

A Tabela 38 apresenta a comparação entre os valores experimentais e os valores interpolados obtidos pelo Módulo 6 da ferramenta de seleção de formulações gelificantes para os parâmetros de interesse para tratamentos de conformidade de reservatórios de petróleo, tais como: força inicial de Sydansk, módulo complexo inicial viscosidade média e tempo de gelificação do sistema gelificante, bem como tempo de maturação (*shut-in*) necessário para formação de gel forte.

Figura 174: Curvas de viscosidade em função (a) da taxa de cisalhamento e (b) do tempo (a taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}) experimentais das formulações gelificantes ótimas,preparadas em água do mar dessulfatada (água de injeção), a 25 °C, selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para tratamento dos cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade: C1, C2, C3 e C4



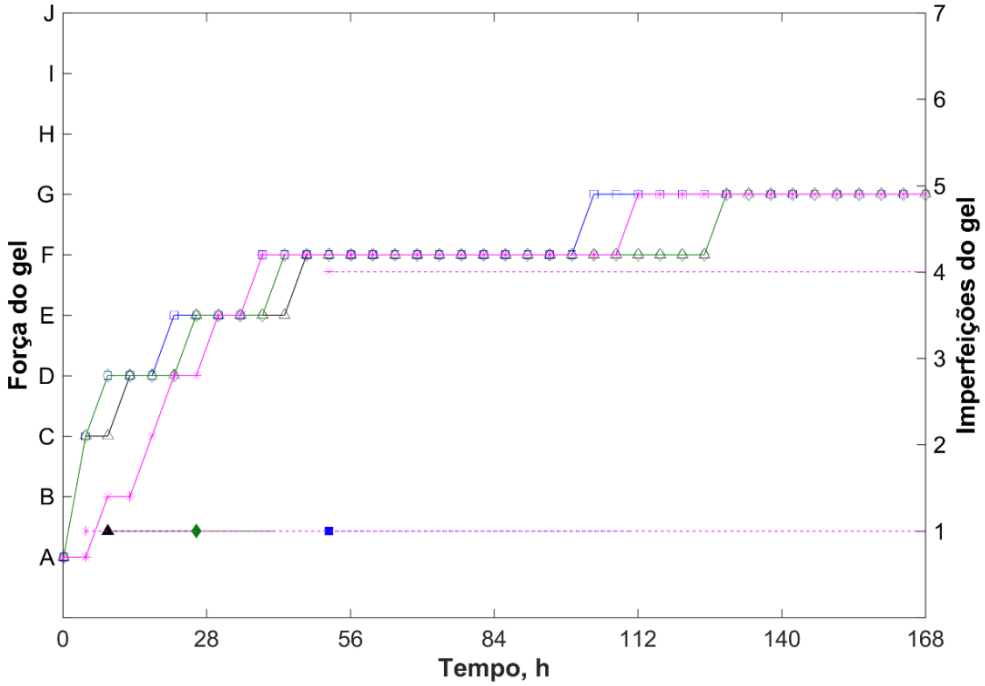
(a)



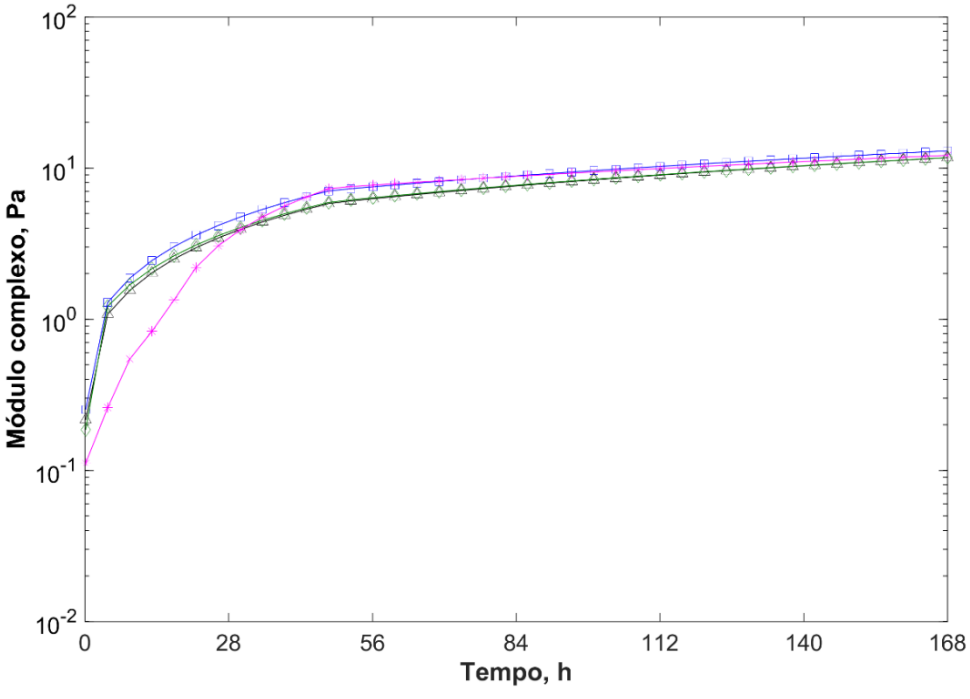
(b)

Fonte: próprio autor

Figura 175: Curvas de (a) força do gel e imperfeições do gel (linhas tracejadas com símbolos cheios, quando presentes) e (b) módulo complexo em função do tempo experimentais das formulações gelificantes ótimas, preparadas em diferentes temperaturas e salinidades, selecionadas pelo Módulo 6 da ferramenta para tratamento dos cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade: C1, água de injeção e 85 °C, C2, água salina 25 % e 90 °C, C3, água conata e 100 °C e C4, água salina 25 % e 85 °C



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Tabela 38: Composições ótimas selecionadas para os quatro cenários teóricos de reservatórios com problemas de conformidade

Parâmetros	Valor	Cenários teóricos			
		C1	C2	C3	C4
Força inicial de Sydansk do sistema gelificante (t=0)	Experimental	A	A	A	A
	Interpolador	A	A	A	A
	Desvio	-	-	-	-
Módulo complexo inicial (G^*_0) do sistema gelificante(t=0), Pa	Experimental	0,25	0,21	0,18	0,11
	Interpolador	0,27	0,22	0,17	0,10
	Desvio	+7,1 %	+2,2 %	-8,2 %	-10 %
Viscosidade média, mPa.s	Experimental	25,53	20,56	11,21	20,78
	Interpolador	24,86	21,64	10,00	21,34
	Desvio	-2,6 %	+5,2 %	-9,7 %	+3,7 %
Tempo de gelificação, h	Experimental	2,3	3,8	2,5	15,7
	Interpolador	2,1	4,0	2,3	16,0
	Desvio	-8,7 %	+5,3 %	-8,0 %	+1,9 %
Tempo de maturação (*shut-in*) para formação de gel forte, h	Experimental	163	162	166	164
	Interpolador	159	165	168	168
	Desvio	-2,5%	+1,9%	+1,2 %	+2,4 %

Fonte: próprio autor

Com base nos resultados experimentais e nos valores interpolados pelo Módulo 6 da ferramenta para os diferentes parâmetros de interesse do estudo (força de Sydansk e módulo complexo incial do sistema gelificante, viscosidade média, tempo de gelificação e tempo de maturação para formação de gel forte) verificou-se que os desvios entre os parâmetros medidos experimentalmente e os valores interpolados foi inferior a 15 % para os quatro cenários teóricos avaliados.

Desta forma, a ferramenta de interpolação e otimização desenvolvida mostrou-se promissora para auxiliar a seleção de formulações ótimas em regiões não amostradas experimentalmente, fornecendo estimativas precisas para parâmetros de interesse e minimizando consideravelmente o número de ensaios experimentais necessários para o desenvolvimento de sistemas gelificantes para condições de contorno específicas (tempo de propagação alvo, tempo de *shut-in* alvo, temperatura alvo e salinidade alvo).

7 CONCLUSÃO

A metodologia proposta para o desenvolvimento e seleção de sistemas gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida, bentonita natural e PEI para o tratamento de problemas de conformidade específicos de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade mostrou-se adequada.

Os ensaios de caracterização dos polímeros comerciais à base de poliacrilamida (FTIR, RMN, reologia e GPC) forneceram informações sobre as diferenças de composição química e massa molar das amostras avaliadas.

A análise conjunta dos resultados dos ensaios de caracterização das dispersões de argila (EDX, DRX, inchamento de Foster, ADA, diâmetro médio de partícula e potencial zeta) permitiu a seleção da amostra de bentonita natural bege policatiônica de baixo custo para a formulação dos sistemas gelificantes.

A associação dos ensaios de Sydansk modificado e dos ensaios reológicos possibilitou avaliar qualitativamente a influência da massa molar, do teor de acrilato, do teor de AMPS, do teor de NVP, da fração mássica de polímero, de reticulante e de argila, bem como da temperatura e da salinidade do meio nos parâmetros de interesse para tratamentos de conformidade de reservatórios (viscosidade média, força inicial de Sydansk, módulo complexo inicial, tempo de gelificação, tempo de maturação para formação de gel forte e tempo de aparecimento da imperfeição colapso).

A injetividade, o potencial de propagação, o tempo de gelificação, a força final do gel e o grau de dispersão da argila na estrutura tridimensional do hidrogel foram fortemente influenciados pela composição química dos polímeros base, pelas frações mássicas dos componentes do sistema gelificante, bem como pelas condições de temperatura, salinidade e dureza do meio reacional.

Quanto maior a massa molar, os teores de acrilato ou de AMPS, as frações mássicas de polímero e de reticulante, a massa molar ou o valor inicial de pH da PEI no sistema gelificante ou quanto maior a temperatura do meio, menor foi o tempo de gelificação e maior foi o módulo elástico e, portanto, módulo complexo de equilíbrio do hidrogel formado. Em contrapartida, quanto maior a salinidade e/ou dureza do reservatório, maior o tempo de gelificação e menor a força final do gel.

Por outro lado, quanto maior o teor de NVP no polímero ou a fração mássica de argila, maior o tempo de gelificação e maior a força final do hidrogel. Ademais, a

adição de bentonita às formulações gelificantes melhorou a estabilidade térmica e a resistência a sinerese dos hidrogéis formados.

A fração mássica de polímero, a salinidade/dureza e a temperatura do meio foram os parâmetros que mais influenciaram o tempo de gelificação e o tempo de maturação (*shut-in*) necessário para formação de gel forte. Além disso, a força final do hidrogel foi principalmente controlada pela fração mássica de polímero, de reticulante, bem como pela massa molar da PEI e pela concentração de íons divalentes no meio dispersante (dureza). No entanto, quanto maior a fração mássica de reticulante ou maior a massa molar da PEI, maior foi a sinerese e a intensidade de colapso dos hidrogéis.

Sob condições extremas de temperatura e salinidade/dureza, as formulações à base de PAM e PHPA formaram hidrogéis compósitos heterogêneos com forte sinerese e degradação após aproximadamente 2 meses de envelhecimento.

Por outro lado, as amostras de PAM-AMPS e PAM-NVP-AMPS apresentaram maior tolerância à salinidade e formaram hidrogéis compósitos com baixa sinerese e boa estabilidade a longo prazo (~ 3 a 6 meses). Além disso, o maior impedimento estérico e as repulsões eletrostáticas intra e intermolares promovidas pelos grupos aniônicos AMPS melhoraram a dispersão das partículas de argila na estrutura dos hidrogéis e aumentaram a força final do hidrogel, especialmente para amostras com grau de sulfonação superior a 10 %.

Dos 10 polímeros comerciais avaliados, formulações à base de PAM-AMPS-NVP com concentrações de polímero e PEI abaixo de 1,0 % em massa, bentonita natural policatiônica bege e PEI com massa molar de 70.000 kg/kmol e pH inicial em torno de 11 foram selecionadas pela ferramenta de interpolação e otimização de formulações para o tratamento dos quatro cenários teóricos de reservatórios de petróleo com problemas de conformidade. As formulações selecionadas pela ferramenta apresentaram simultaneamente comportamento reológico adequado para garantir boa injetividade e propagação em meios porosos (fluido moderadamente pseudoplástico e viscosidade entre 10 mPa.s e 25 mPa.s a 7,3 s^{-1}); tempo de gelificação adequado (G* ~ 1 e escala de Sydansk C) para tratamento de zonas-alvo localizadas próximas do poço (por exemplo, sistemas com tempo de gelificação ~ 2 h) e distantes do poço (por exemplo, sistemas com tempo de gelificação > 8 h); e formaram hidrogéis compósitos fortes sob condições de subsuperficie (G’ e $G^*_e \geq$

10 Pa e escala de Sydansk > G, em até 7 dias), apresentando boas propriedades de bloqueio e boa estabilidade a longo prazo (~ 6 meses).

Portanto, a ferramenta de interpolação e otimização de formulações desenvolvida mostrou-se adequada para a seleção de sistemas gelificantes *in situ* com potencial para tratar problemas de conformidade específicos de reservatórios de petróleo a partir de um conjunto restrito e esparso de pontos experimentais. Ademais, formulações à base de PAM-AMPS-NVP de alta massa molar (> 1 x 10^6 kg/kmol) e PEI, com adição de bentonita natural de baixo custo como carga de enchimento ativa mostraram-se promissoras para melhorar a relação custo-benefício de sistemas OCP para tratamentos de problemas de conformidade de reservatórios de petróleo com condições extremas de temperatura e salinidade.

8 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e conclusões obtidos neste estudo tem-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos experimentais:

- Avaliação da capacidade de eluição e bloqueio de sistemas gelificantes à base de poliacrilamida, bentonita e PEI em meios porosos (arenitos e calcarenitos);
- Avaliação da estabilidade de longo prazo dos hidrogéis à base de poliacrilamida, bentonita e PEI em condições anaeróbicas;
- Avaliação de ações mitigadoras para destruição de hidrogéis à base de poliacrilamida, bentonita e PEI em meios porosos;
- Avaliação da compatibilidade dos sistemas gelificantes à base de poliacrilamida, bentonita e PEI com outros aditivos, em especial com floculantes comerciais, bem como do potencial de deposição/incrustação em equipamentos da planta de processamento primário;
- Avaliação da toxicidade, biodegradabilidade e potencial de descarte em ambiente *offshore* dos sistemas gelificantes à base de poliacrilamida, bentonita e PEI;
- Liberação controlada do agente de reticulação para aumentar o tempo de gelificação dos sistemas gelificantes *in situ* em condições de subsuperfície;
- Síntese de micro/nanogéis nanocompósitos com dimensões controladas para bloqueio de camadas com permeabilidades conhecidas da matriz rochosa;
- Hidrogéis para liberação controlada de surfactantes no meio poroso melhorando a eficiência de varrido e de deslocamento;
- Avaliação do uso de polímeros solúveis em água hidrofobicamente modificados e de polímeros associativos hidrofóbicos para reservatórios com alta salinidade para bloqueio de camadas de alta permeabilidade, e acidificação de reservatório;
- Melhoria da dispersão e inchamento de argilas em meios de elevada salinidades, inclusive na presença de íons divalentes;
- Avaliação de outros polímeros sintéticos e biopolimeros para a produção de hidrogéis (nano)compósitos;

- Construção de isotermas experimentais de adsorção de sais inorgânicos tipicamente encontrados em reservatórios de petróleo nas argilas, bem como avaliação do ajuste de modelos matemáticos (ex. Langmuir, Freundlich e Temkin) com o objetivo de descrever quantitativamente o grau de extensão da adsorção do adsorbato pelo adsorvente. Avaliação da cinética e adsorção.

REFERÊNCIAS

AALAIE, J. Viscoelastic properties of polyacrylamide nanocomposite hydrogels prepared in electrolyte media: effect of gelant volume. **Journal of Petroleum Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 80–87, 23 jan. 2016. Disponível em: <http://jpst.ripi.ir/article_571.html>. Acesso em: 10 jan. 2019.

AALAIE, J.; RAHMATPOUR, A. Preparation and swelling behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 47, n. 1, p. 98–108, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00222340701746085>. Acesso em: 10 jan. 2019.

AALAIE, J.; VASHEGHANI-FARAHANI, E. Swelling behavior of sulfonated polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions: comparison of theoretical and experimental results. **Iranian Polymer Journal**, v. 21, n. 3, p. 175–183, 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s13726-012-0016-3>. Acesso em: 15 jul. 2015.

AALAIE, J.; VASHEGHANI-FARAHANI, E.; RAHMATPOUR, A.; SEMSARZADEH, M. A. Effect of montmorillonite on gelation and swelling behavior of sulfonated polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 7, p. 2024–2031, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305708002000>. Acesso em: 1 maio 2013.

AALAIE, J.; YOUSSEFI, M. Study on the dynamic rheometry and swelling properties of the polyacrylamide/laponite nanocomposite hydrogels in electrolyte media. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 51, n. 6, p. 1027–1040, 1 jun. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.624044>. Acesso em: 3 abr. 2019.

ADEWUNMI, A. A.; ISMAIL, S.; SULTAN, A. S. Crosslinked polyacrylamide composite hydrogels impregnated with fly ash: synthesis, characterization and their application as fractures sealant for high water producing zones in oil and gas wells. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1–13, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1204-9>. Acesso em: 1 out. 2015.

ADEWUNMI, A. A.; ISMAIL, S.; SULTAN, A. S.; AHMAD, Z. Performance of fly ash based polymer gels for water reduction in enhanced oil recovery: gelation kinetics and dynamic rheological studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, p. 1–13, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11814-017-0071-8>. Acesso em: 13 set. 2017.

ALBONICO, P.; BARTOSEK, M.; MALANDRINO, A.; BRYANT, S.; LOCKHART, T. P. Studies on phenol-formaldehyde crosslinked polymer gels in bulk and in porous media. 1995, [S.l: s.n.], 1995. p. 403–415. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/28983-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

ALBONICO, P.; LOCKHART, T. P. Stabilization of polymer gels against divalent ion-induced syneresis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p.

61–71, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0920-4105(97)00004-1>. Acesso em: 1 out. 2015.

ALEMDAR, A.; ÖZTEKIN, N.; GÜNGÖR, N.; ECE, Ö. I.; ERIM, F. B. Effects of Polyethyleneimine Adsorption on the Rheological Properties of Purified Bentonite Suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, n. 2–3, p. 95–98, jan. 2005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775704007071>. Acesso em: 19 ago. 2018.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1–2, p. 1–63, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7>. Acesso em: 1 out. 2015.

ALMEIDA, A. S. de. Recuperação secundária em campos de produção de petróleo. In: SEMINÁRIO DE RECURSOS ENERGÉTICOS DO BRASIL: PETRÓLEO, GÁS, URÂNIO E CARVÃO, 2004, Rio de Janeiro. *Anais*... Rio de Janeiro: [s.n.], 2004.

AL-MUNTASHERI, G. A. Conformance control with polymer gels: what it takes to be successful. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 37, n. 4, p. 1131–1141, 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s13369-012-0234-1>. Acesso em: 26 nov. 2014.

AL-MUNTASHERI, G. A. **Polymer gels for water control: NMR and CT scan studies**. 2008. Tese–Delft University of Technology, Holanda, 2008. Disponível em: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:4cbce4d4-c25d-4801-94f4-4b6e67ff75cb>. Acesso em: 1 out. 2015.

AL-MUNTASHERI, G. A. **Rheology of gelling polymers used in reservoir water shutoff treatments**. 2004. Dissertação–King Fahd University of Petroleum and Minerals, Arábia Saudita, 2004. Disponível em: <http://eprints.kfupm.edu.sa/10515/>. Acesso em: 1 out. 2015.

AL-MUNTASHERI, G. A.; HUSSEIN, I. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; AMIN, M. B. Viscoelastic properties of a high temperature cross-linked water shut-off polymeric gel. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 55, n. 1, p. 56–66, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410506001239>. Acesso em: 1 maio 2013.

AL-MUNTASHERI, G. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; HUSSEIN, I. A. A rheological investigation of a high temperature organic gel used for water shut-off treatments. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 59, n. 1, p. 73–83, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041050700037X>. Acesso em: 1 maio 2013.

AL-MUNTASHERI, G.; NASR-EL-DIN, H.; AL-NOAIMI, K.; ZITHA, P. A study of polyacrylamide-based gels crosslinked with polyethyleneimine. **SPE Journal**, v. 14, n. 2, p. 245–251, 2009. Disponível em:

<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-105925-PA>. Acesso em: 1 maio 2013.

AL-MUNTASHERI, G.; NASR-EL-DIN, H.; ZITHA, P. Gelation kinetics and performance evaluation of an organically crosslinked gel at high temperature and pressure. **SPE Journal**, v. 13, n. 3, p. 337–345, 2008. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-104071-PA>. Acesso em: 1 maio 2013.

AMIRI, S. Preparation and characterization of nanoclay-based (Na-MMT and bentonite) polyacrylamide hydrogels as water shut-off agent for enhanced oil recovery. **Silicon**, p. 1–11, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12633-017-9691-1>. Acesso em: 1 out. 2018.

AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. 2007. Tese–Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://antigo.nuclear.ufrj.br/DScTeses/Cintia/Tese_Cintia%20Amorim.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30–40, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762006000100006>. Acesso em: 1 out. 2015.

AN, Y.; JIANG, G.; QI, Y.; GE, Q.; ZHANG, L.; REN, Y. Synthesis of nano-plugging agent based on AM/AMPS/NVP terpolymer. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 505–514, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515301406>. Acesso em: 13 dez. 2015.

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009. Tese–Universidade Federal de São Carlos, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6109>. Acesso em: 13 dez. 2015.

ATTA, A. M.; ABDEL-AZIM, A.-A. A. Synthesis of polymeric hydrogels containing sulfonate group. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 10, n. 3, p. 187–194, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199903)10:3%3C187::AID-PAT863%3E3.0.CO;2-2>. Acesso em: 8 dez. 2015.

AUDIBERT, A.; ARGILLIER, J. F. Thermal stability of sulfonated polymers. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/28953-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

AWADALLAH-F, A.; MOSTAFA, T. B. Effect of functionalized multi-walled carbon nanotubes with poly (N-vinyl pyrrolidone-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) on the release of tramadol hydrochloride. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 33, n. 3, p. 376–385, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10118-015-1591-5>. Acesso em: 8 dez. 2015.

AZMEERA, V.; ADHIKARY, P.; KRISHNAMOORTHI, S. Synthesis and characterization of graft copolymer of dextran and 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, 2012. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/ijcc/2012/209085/abs/>. Acesso em: 13 dez. 2015.

BAGHBAN SALEHI, M.; SEFTI, M. V.; VASHEGHANI-FARAHANI, E.; MOUSAVI MOGHADAM, A. Effect of Process Variable on the Gelation Time of Sulfonated Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogel. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, p. 663–671, 2014.

BAI, B.; ZHOU, J.; YIN, M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Petroleum Exploration and Development**, v. 42, n. 4, p. 525–532, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876380415300458>. Acesso em: 21 set. 2017.

BAIK, M. H.; LEE, S. Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 837–841, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.05.002>. Acesso em: 1 out. 2015.

BAILEY, B.; CRABTREE, M.; TYRIE, J.; ELPHICK, J.; KUCHUK, F.; ROMANO, C.; ROODHART, L. Water control. **Oilfield Rev**, v. 12, n. 1, p. 30–51, 2000. Disponível em: <http://www.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield_review/ors00/spr00/p30_51.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2014.

BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. Dissertação–UFG, 2016. Disponível em: <http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/7044>. Acesso em: 11 jun. 2017.

BARBOSA, M. I. R. **Bentonitas aditivadas com polímeros para aplicação em fluidos de perfuração**. 2006. 98 f. Tese–Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=34775>. Acesso em: 1 out. 2015.

BARREIRO-IGLESIAS, R.; ALVAREZ-LORENZO, C.; CONCHEIRO, A. Thermal and FTIR characterization of films obtained from carbopol/surfactant aqueous solutions. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 68, n. 2, p. 479–488, 2002. Disponível em: <http://www.akademiai.com/index/Y2YRCQ4GWXDD6CGN.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2013.

BERTUOLI, P. T.; FRIZZO, V. P.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Modificação química da argila organofílica Cloisite® 30B com o silano 3-aminopropiltrietoxisilano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2014, Cuiabá, MT. *Anais*... Cuiabá, MT: [s.n.], 2014. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/213-024.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

BLACKMORE, A. V.; WARKENTIN, B. P. Swelling of calcium montmorillonite. **Nature**, v. 186, n. 4727, p. 823, 1960. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/186823a0>. Acesso em: 1 out. 2015.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>. Acesso em: 1 out. 2015.

BRANDENBURG, U.; LAGALY, G. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 3, n. 3, p. 263–279, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0169-1317(88)90033-6>. Acesso em: 1 out. 2015.

BROSETA, D.; MARQUER, O.; BLIN, N.; ZAITOUN, A. Rheological screening of low-molecular-weight polyacrylamide/chromium (III) acetate water shutoff gels. **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium**, 2000. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00059319>. Acesso em: 4 jun. 2013.

BRYANT, S. L.; BARTOSEK, M.; LOCKHART, T. P.; GIACCA, D. Polymer gelants for high temperature water shutoff applications. **SPE Journal**, v. 2, n. 04, p. 447–454, 1997. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-36911-PA>. Acesso em: 18 nov. 2014.

BRYANT, S. L.; RABAIOLI, M. R.; LOCKHART, T. P. Influence of syneresis on permeability reduction by polymer gels. **SPE Production & Facilities**, v. 11, n. 04, p. 209–215, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/35446-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

CALVET, D.; WONG, J. Y.; GIASSON, S. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7762–7771, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma049072r>. Acesso em: 1 out. 2015.

CHANGA, D. M. The binding of free calcium ions in aqueous solution using chelating agents, phosphates and poly(acrylic acid). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 3, p. 618–622, 1983. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02679800>. Acesso em: 19 nov. 2014.

CHEN, L.; WANG, J.; YU, L.; ZHANG, Q.; FU, M.; ZHAO, Z.; ZUO, J. Experimental investigation on the nanosilica-reinforcing polyacrylamide/polyethylenimine hydrogel for water shutoff treatment. **Energy & Fuels**, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.8b00840>. Acesso em: 1 mar. 2018.

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**, v. 34, n. 2, p. 122–133, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567030903567683>. Acesso em: 1 maio 2013.

CLAMPITT, R. L.; AL-RIKABI, H. M.; DABBOUS, M. K. A hostile environment gelled polymer system for well treatment and profile control. **Middle East Oil Show, SPE-**

25629-MS, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/25629-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

CORDOVA, M.; CHENG, M.; TREJO, J.; JOHNSON, S. J.; WILLHITE, G. P.; LIANG, J.-T.; BERKLAND, C. Delayed HPAM gelation via transient sequestration of chromium in polyelectrolyte complex nanoparticles. **Macromolecules**, v. 41, n. 12, p. 4398–4404, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma800211d>. Acesso em: 22 nov. 2014.

CUNHA, A. de P. C. B. **Avaliação da adição de montmorilonita sódica na cristalinidade de nanocompósitos de PVAL via solução e via polimerização in situ**. 2011. Dissertação–UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

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**, v. 36, n. 11, p. 1219–1233, 2014. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567036.2010.551259>. Acesso em: 26 nov. 2014.

DAVISON, P.; MENTZER, E. Polymer flooding in North Sea reservoirs. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 22, n. 03, p. 353–362, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/9300-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

DE ALMEIDA NETO, M. P. **Hidrogéis de Poliacrilamida e Bentonita**. 2010. Tese–UFC, 2010. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/19098>. Acesso em: 1 out. 2015.

DE LIMA, A. P. D. **Sintese e caracterização de hidrogéis compósitos superabsorventes a base de poliacrilamida e vermiculita**. 2008. Dissertação–UFC, 2008. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/14091>. Acesso em: 1 out. 2015.

DEXTER, R. W.; RYLES, R. G. Effect of anionic co-monomers on the hydrolytic stability of polyacrylamides at high-temperatures in alkaline-solution. **ACS Symposium series**, v. 396, p. 102–110, 1989. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1989-0396.ch003>. Acesso em: 1 out. 2015.

DIAZ, I.; NAVA, T.; DEOLARTE, C.; CASTILLO, O.; VASQUEZ, J.; CANCINO, V.; CABALLERO, C. Successfully controlling unwanted gas production in a highly naturally fractured carbonate reservoir. **SPE Western Venezuela Section South American Oil and Gas Congress, SPE-163085-MS**, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/163085-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

DIJKSTRA, M.; HANSEN, J. P.; MADDEN, P. A. Gelation of a clay colloid suspension. **Physical review letters**, v. 75, n. 11, p. 2236, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2236>. Acesso em: 1 out. 2015.

DIJVEJIN, Z. A.; SALEHI, M. B.; SADEGHNEJAD, S. Mechanical Properties Comparison of Nanocomposite Polyacrylamide Hydrogel Composed of Nanoclay

MMT and Nanosilica. 2018, Tehran, Iran. *Anais*... Tehran, Iran: [s.n.], 2018. . Acesso em: 13 out. 2018.

DOE, P. H.; MORADI-ARAGHI, A.; SHAW, J. E.; STAHL, G. A. Development and evaluation of EOR polymers suitable for hostile environments part 1: copolymers of vinylpyrrolidone and acrylamide. **SPE Reservoir Engineering, SPE-14233-PA**, v. 2, n. 04, p. 461–467, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/14233-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

DU TOIT, W. **Radial basis function interpolation**. 2008. Tese–Stellenbosch: Stellenbosch University, 2008. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/37320748.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

DU, Z.; HU, Y.; GU, X.; HU, M.; WANG, C. Poly (acrylamide) microgel-reinforced poly (acrylamide)/hectorite nanocomposite hydrogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 489, p. 1–8, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715302272>. Acesso em: 19 set. 2017.

DURMAZ, S.; OKAY, O. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. **Polymer**, v. 41, n. 10, p. 3693–3704, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199005583>. Acesso em: 20 nov. 2014.

EBRAHIMI, M. V.; BARIKANI, M.; MOHAGHEGH, S. M. S. Synthesis and properties of ionic polyurethane dispersions: influence of polyol molecular weight. **Iranian Polymer Journal**, v. 15, n. 4, p. 323–330, 2006. Disponível em: <https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:37105563>. Acesso em: 1 out. 2015.

EGGERT, R. W.; WILLHITE, G. P.; GREEN, D. W. Experimental Measurement of the Persistence of Permeability Reduction in Porous Media Treated with Xanthan/Cr(III) Gel Systems. **SPE Reservoir Engineering**, v. 7, n. 01, p. 29–35, 1 fev. 1992. Disponível em: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/19630-PA>. Acesso em: 7 set. 2018.

EHSAN, A.; JAMAL, A.; MAHMOOD, H.; AHMAD, S. V. Thermal stability, adsorption and rheological behaviors of sulfonated polyacrylamide/chromium triacetate/laponite nanocomposite weak gels. **Macromolecular Research**, v. 25, n. 1, p. 27–37, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13233-017-5005-0>. Acesso em: 1 out. 2018.

ELKARSANI, K. S.; AL-MUNTASHERI, G. A.; SULTAN, A. S.; HUSSEIN, I. A. Impact of salts on polyacrylamide hydrolysis and gelation: new insights. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, 2014a. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.41185/full>. Acesso em: 26 nov. 2014.

ELKARSANI, K. S. M. **Development of a new cost-effective polymer gel for water control in oil and gas wells**. 2013. Tese–King Fahd University of Petroleum and

Minerals (Saudi Arabia), 2013. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2310-2861/5/1/7/pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

ELKARSANI, 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, SPE-163100-PA**, v. 19, n. 01, p. 135–149, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/163100-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

ELKARSANI, K. S. M.; AL-MUNTASHERI, G. A.; SULTAN, A. S.; HUSSEIN, I. A. Gelation kinetics of PAM/PEI system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 3, p. 1409–1415, 2014b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3754-y>. Acesso em: 1 out. 2015.

ELKARSANI, K. S. M.; AL-MUNTASHERI, G. A.; SULTAN, A. S.; HUSSEIN, I. A. Performance of PAM/PEI gel system for water shut-off in high temperature reservoirs: laboratory study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 17, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.41869>. Acesso em: 1 out. 2016.

EOFF, L.; DALRYMPLE, E.; EVERETT, D.; VASQUEZ, J. Worldwide field applications of a polymeric gel system for conformance applications. **SPE Production & Operations**, v. 22, n. 2, p. 231–235, 2007. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-98119-PA>. Acesso em: 1 maio 2013.

FERNANDEZ, I. J. Evaluation of cationic water-soluble polymers with improved thermal stability. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/93003-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas (Influence of the process variables on obtaining organoclays). **Cerâmica**, v. 59, p. 277–284, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000200013>. Acesso em: 1 out. 2015.

FLETCHER, A. J. P.; FLEW, S.; FORSDYKE, I. N.; MORGAN, J. C.; ROGERS, C.; SUTTLES, D. Deep diverting gels for very cost-effective waterflood control. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 7, n. 1, p. 33–43, 1992. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092041059290006M>. Acesso em: 22 nov. 2014.

FORUZANFAR, R.; HAMIDIAN, H.; DEHESTANI, M. Stability and rheological behavior of sulfonated polyacrylamide/laponite nanoparticles dispersions in electrolyte media. **Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)**, v. 14, n. 3, p. 41–54, 2017. Disponível em: <http://www.ijche.com/article_51450.html>. Acesso em: 1 out. 2018.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals. 2. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **American Mineralogist**, v. 38, n. 11–1, p. 994–1006, 1953.

FREITAS, R. D. C. A. **Argila dispersa em água determinada por agitação rápida, lenta e ultrassom**. 2011. Tese–Universidade Federal de Viçosa, 2011. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/handle/123456789/5459>. Acesso em: 1 out. 2015.

GAILLARD, N.; GIOVANNETTI, B.; LEBLANC, T.; THOMAS, A.; BRAUN, O.; FAVERO, C. Selection of customized polymers to enhance oil recovery from high temperature reservoirs. **SPE Latin American and Caribbean petroleum engineering conference**, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/177073-MS>. Acesso em: 1 out. 2016.

GAILLARD, N.; SANDERS, D. B.; FAVERO, C. Improved oil recovery using thermally and chemically protected compositions based on co-and ter-polymers containing acrylamide. **SPE improved oil recovery symposium**, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/129756-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

GAO, D.; HEIMANN, R. B. Structure and mechanical properties of superabsorbent poly (acrylamide)-montmorillonite composite hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, v. 1, n. 4, p. 225–246, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0966-7822(93)90002-Y>. Acesso em: 1 out. 2015.

GEHRKE, S. H. Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels. **Responsive Gels Vol. Transit. II**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993. p. 81–144. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BFb0021130>. Acesso em: 1 out. 2015.

GHAZALI, H. A.; WILLHITE, G. P. Permeability modification using aluminum citrate/polymer treatments: mechanisms of permeability reduction in sandpacks. **SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, SPE-13583-MS**, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/13583-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

GIANNELIS. Polymer layered silicate nanocomposites. 1996. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.19960080104>. Acesso em: 31 out. 2018.

GOMES, M. P. S. **Caracterização de poliacrilamida parcialmente hidrolisada em regime concentrado**. 2011. Dissertação–UFRN, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/17676>. Acesso em: 13 dez. 2015.

GRATTONI, C. A.; AL-SHARJI, H. H.; YANG, C.; MUGGERIDGE, A. H.; ZIMMERMAN, R. W. Rheology and permeability of crosslinked polyacrylamide gel. **Journal of colloid and interface science**, v. 240, n. 2, p. 601–607, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979701976337>. Acesso em: 22 nov. 2014.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. New York; Toronto; London: Mcgraw-Hill Book Company, Inc, 1953.

GUAN, H.; BERKLAND, C.; MORADI-ARAGHI, A.; LIANG, J.-T.; CHRISTIAN, T. M.; NEEDHAM, R. B.; CHENG, M.; SCULLY, F. L.; HEDGES, J. H. **Nanogels for delayed gelation**. . [S.l: s.n.]. Disponível em:

<https://patents.google.com/patent/US9796909B2/en>. Acesso em: 1 out. 2015. , 2013

GÜNGÖR, N.; ALEMDAR, A.; ATICI, O.; ECE, I. O. The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions. **Materials Letters**, v. 51, n. 3, p. 250–254, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00299-3>. Acesso em: 1 out. 2015.

HAJIPOUR, A.; BAGHBAN SALEHI, M.; VAFAIE SEFTI, M.; HEIDARI, A. Experimental study of polyacrylamide gel in close-in well operation. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 4, p. 1278–1286, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pat.4239>. Acesso em: 1 dez. 2018.

HALVERSON, F.; LANCASTER, J. E.; O'CONNOR, M. N. Sequence distribution of carboxyl groups in hydrolyzed polyacrylamide. **Macromolecules**, v. 18, n. 6, p. 1139–1144, 1985. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00148a016>. Acesso em: 29 nov. 2015.

HAN, M.; SHI, L.; YE, M.; GUO, Q. Characterization of viscoelastic properties of polyacrylamide/Cr (III) hydrogels. **Polymer Bulletin**, v. 36, n. 4, p. 483–487, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00315067>. Acesso em: 1 out. 2015.

HARAGUCHI, K. Nanocomposite gels: new advanced functional soft materials. **Macromolecular Symposia**, v. 256, p. 120–130, 2007a. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.200751014/abstract>. Acesso em: 17 nov. 2014.

_____. Nanocomposite hydrogels. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 3, p. 47–54, 2007b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028608000144>. Acesso em: 18 nov. 2014.

HARDY, M. New organically crosslinked polymer system provides competent propagaton at high temperature in conformance treatments. **SPE international symposium on oilfield chemistry**, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/112411-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

HARDY, M.; BOTERMANS, W.; HAMOUDA, A.; VALDAL, J.; WARREN, J. The first carbonate field application of a new organically crosslinked water shutoff polymer system. **SPE international symposium on oilfield chemistry**, p. 361–376, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/50738-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00099a003>. Acesso em: 1 out. 2015.

HILL, F.; MONROE, S.; MOHANAN, R. Water management: an increasing trend in the oil and gas industry. **SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference & Exhibition-From Potential to Production**, 2012. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-154720-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

HSIEH, H. L.; MORADI-ARAGHI, A.; STAHL, G. A.; WESTERMAN, I. J. Water-soluble polymers for hostile environment enhanced oil recovery applications. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 64, p. 121–135, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/masy.19920640113>. Acesso em: 1 out. 2015.

HU, S.; ZHANG, L. H.; YU, H. J.; WEI, W.; LUO, J. Development and prospect of the profile control/water shutoff technology in reservoir high-capacity channels. **Drilling and Production Technology**, v. 29, n. 6, p. 117, 2006.

HU, Z.; HARUNA, M.; GAO, H.; NOURAFKAN, E.; WEN, D. Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide seeded by nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 12, p. 3456–3463, 2017. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.6b05036>. Acesso em: 13 set. 2017.

HUTCHINS, R. D.; DOVAN, H. T.; SANDIFORD, B. B. Field applications of high temperature organic gels for water control. **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium**, 1996. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-35444-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

INOUE, Y.; FUKUTOMI, T.; CHÛJÔ, R. Carbon-13 NMR analysis of the tacticity of polyacrylamide. **Polymer Journal**, v. 15, n. 1, p. 103–105, 1983. Disponível em: <http://www.nature.com/pj/journal/v15/n1/abs/pj198313a.html>. Acesso em: 30 nov. 2015.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. Intermolecular and surface forces: Academic press, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21560-1>. Acesso em: 1 out. 2015.

JAMSHIDI, H.; RABIEE, A. Synthesis and characterization of acrylamide-based anionic copolymer and investigation of solution properties. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2014. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/728675/abs/>. Acesso em: 13 dez. 2015.

JARIPATKE, O.; DALRYMPLE, E. Water-control management technologies: a review of successful chemical technologies in the last two decades. **SPE International Symposium and Exhibiton on Formation Damage Control**, 2010. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-127806-MS>. Acesso em: 1 maio 2013.

JAYAKUMAR, S. **Hydrolyzed polyacrylamide-polyethylenimine-dextran sulfate polymer gel system as a water shut-off agent in unconventional gas reservoirs**. 2012. Tese–Texas A&M University, USA, 2012. Disponível em: <https://oaktrust.library.tamu.edu/handle/1969.1/149218>. Acesso em: 1 out. 2015.

JAYAKUMAR, S.; LANE, R. Delayed crosslink polymer flowing gel system for water shutoff in conventional and unconventional oil and gas reservoirs. **SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, SPE-151699-MS**,

2012. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-151699-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

JIA, H.; PU, W. F.; ZHAO, J. Z.; JIN, F. Y. 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**, v. 49, n. 20, p. 9618–9624, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie100888q>. Acesso em: 17 jun. 2013.

JIA, H.; REN, Q.; LI, Y. M.; MA, X. P. Evaluation of polyacrylamide gels with accelerator ammonium salts for water shutoff in ultralow temperature reservoirs: Gelation performance and application recommendations. **Petroleum**, v. 2, n. 1, p. 90–97, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.12.003>. Acesso em: 27 dez. 2016.

JIA, H.; YANG, X.-Y. Environmental and strength-enhanced nanosilica-based composite gel for well temporary plugging in high-temperature reservoirs. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, p. e2270, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/apj.2270>. Acesso em: 31 dez. 2018.

JIA, H.; ZHAO, J.-Z.; JIN, F.-Y.; PU, W.-F.; LI, Y.-M.; LI, K.-X.; LI, J.-M. New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12155–12166, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie301818f>. Acesso em: 26 nov. 2014.

JIN, S.; GU, J.; SHI, Y.; SHAO, K.; YU, X.; YUE, G. Preparation and electrical sensitive behavior of poly (N-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogel with flexible chain nature. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 7, p. 1871–1880, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713001912>. Acesso em: 1 dez. 2015.

JOHNSON, S.; TREJO, J.; VEISI, M.; WILLHITE, G. P.; LIANG, J.-T.; 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**, v. 115, n. 2, p. 1008–1014, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.31052>. Acesso em: 1 out. 2015.

KAKADJIAN, S.; RAUSEO, O.; MEJIAS, F. Dynamic rheology as a method for quantify gel strength of water shutoff systems. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 1999. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-50751-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

KALITA, R.; ALI, E.; AL-HIKMANI, S.; AL-MUJAINI, R.; JASPERS, H. Waterflood conformance control in heavy oil, multilayer reservoirs. **International Petroleum Technology Conference**, 2011. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=IPTC-15306-MS>. Acesso em: 1 maio 2013.

KAMAL, M. S.; SULTAN, A. S.; AL-MUBAIYEDH, U. A.; HUSSEIN, I. A. Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 3, p. 491–530, 2015. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2014.982821>. Acesso em: 12 dez. 2015.

KARIMI, S.; ESMAEILZADEH, F.; MOWLA, D. Identification and selection of a stable gel polymer to control or reduce water production in gas condensate fields. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 940–950, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510014003254>. Acesso em: 22 nov. 2014.

KARMAKAR, G. P.; CHAKRABORTY, C. Improved oil recovery using polymeric gelants: a review. **Indian journal of chemical technology**, v. 13, n. 2, p. 162–167, 2006. Disponível em: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/7017>. Acesso em: 19 nov. 2014.

KOCH, D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 1–2, p. 1–11, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00087-4>. Acesso em: 1 out. 2015.

KOOHI, A. D.; SEFTIE, M. V.; GHALAM, A. Z.; MOGHADAM, A. M.; SABET, S. Z. Rheological characteristics of sulphonated polyacrylamide/chromium triacetate hydrogels designed for water shut-off. **Iranian Polymer Journal**, v. 19, n. 10, p. 757–770, 2010. Disponível em: <http://www.sid.ir/EN/VEWSSID/J_pdf/833201012403.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2014.

KULAWARDANA, E. U.; KOH, H.; KIM, D. H.; LIYANAGE, P. J.; UPAMALI, K.; HUH, C.; WEERASOORIYA, U.; POPE, G. A. Rheology and transport of improved EOR polymers under harsh reservoir conditions. **SPE improved oil recovery symposium**, 2012. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-154294-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

KUMAR, P.; SANDEEP, K. P.; ALAVI, S.; TRUONG, V. D.; GORGA, R. E. Effect of type and content of modified montmorillonite on the structure and properties of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite. **Journal of food science**, v. 75, n. 5, 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20629893>. Acesso em: 1 out. 2015.

LAI, N.; QIN, X.; YE, Z.; PENG, Q.; ZHANG, Y.; MING, Z. Synthesis and evaluation of a water-soluble hyperbranched polymer as enhanced oil recovery chemical. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/raa/824785/>. Acesso em: 29 nov. 2015.

LAIRD, D. A. Influence of layer charge on swelling of smectites. **Applied clay science**, v. 34, n. 1–4, p. 74–87, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.01.009>. Acesso em: 1 out. 2015.

LEE, K.-S.; KOBAYASHI, S. **Polymer materials**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. v. 231.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Structural characterization of Brazilian and imported bentonitic clays: before and after the process of organophilization for utilization as nanofiller. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 303–308, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0366-69132008000300006&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 25 nov. 2018.

LENJI, M. A.; HAGHSHENASFARD, M.; SEFTI, M. V.; SALEHI, M. B.; MOGHADAM, A. M. Numerical modeling and experimental investigation of inorganic and organic crosslinkers effects on polymer gel properties. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 160, p. 160–169, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.045>. Acesso em: 1 dez. 2018.

LEVITT, D. B. **The optimal use of enhanced oil recovery polymers under hostile conditions**. 2009. Dissertation–University of Texas, Austin, 2009. Disponível em: <http://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/18417>. Acesso em: 1 dez. 2015.

LEVITT, D.; POPE, G. A. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. **SPE Symposium on Improved Oil Recovery**, 2008. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-113845-MS>. Acesso em: 23 jul. 2015.

LI, Z.; PU, X.; TAO, H.; LIU, L.; SU, J. Synthesis and properties of acrylamide 2-acrylamido-2-methypropane sulfonic acid sodium styrene sulfonate N-vinyl pyrrolidone quadripolymer and its reduction of drilling fluid filtration at high temperature and high salinity. **Journal of Polymer Engineering**, v. 34, n. 2, p. 125–131, 2014. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/polyeng.2014.34.issue-2/polyeng-2013-0257/polyeng-2013-0257.xml>. Acesso em: 13 dez. 2015.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, É. B. A. V. Thermal properties of polypropylene and organophilic bentonite. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 430–435, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0104-14282012000500006&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 29 out. 2018.

LIU, D.; EDRAKI, M.; BERRY, L. Investigating the settling behaviour of saline tailing suspensions using kaolinite, bentonite, and illite clay minerals. **Powder Technology**, v. 326, p. 228–236, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.070>. Acesso em: 1 dez. 2018.

LIU, Y.; BAI, B.; WANG, Y. Applied technologies and prospects of conformance control treatments in China. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 65, n. 6, p. 859–878, 2010. Disponível em: <https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2010/06/ogst09046.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

LIU, Y.; ZHU, M.; LIU, X.; ZHANG, W.; SUN, B.; CHEN, Y.; ADLER, H.-J. P. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and

interesting deswelling kinetics. **Polymer**, v. 47, n. 1, p. 1–5, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.030>. Acesso em: 1 out. 2015.

LIVNEY, Y. D.; PORTNAYA, I.; FAUPIN, B.; RAMON, O.; COHEN, Y.; COGAN, U.; MIZRAHI, S. Interactions between inorganic salts and polyacrylamide in aqueous solutions and gels. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 5, p. 508–519, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polb.10406>. Acesso em: 1 out. 2015.

LOCHHEAD, R. Y.; MCCONNELL BOYKIN, C. An investigative study of polymer adsorption to smectite clay: polyelectrolytes and sodium montmorillonite. **ACS Symposium Series**, v. 804, p. 85–98, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2002-0804.ch008>. Acesso em: 1 out. 2015.

LOCKHART, T. P.; ALBONICO, P. A new gelation technology for in-depth placement of Cr+3/polymer gels in high-temperature reservoirs. **SPE Production & Facilities, SPE-24194-PA**, v. 9, n. 04, p. 273–279, 1994. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-24194-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

LU, X.; WANG, W.; WANG, R.; LIU, Y.; SHAN, J. The performance characteristics of Cr3+ polymer gel and its application analysis in Bohai oilfield. **International Oil and Gas Conference and Exhibition in China**, 2010. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-130382-MS>. Acesso em: 27 nov. 2014.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in colloid and interface science**, v. 82, n. 1–3, p. 43–92, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6>. Acesso em: 1 out. 2015.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. Drilling fluids optimization: a practical field approach. 1986.

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. **SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference**, 2017. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-188654-MS>. Acesso em: 1 out. 2018.

MAGALHÃES, A. S. G. Síntese e caracterização de hidrogeis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de sódio. 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/9604>. Acesso em: 13 dez. 2015.

MAN, V. F.-P.; KILLEEN, Y. M.; ANDERSON, D. R. **High performance low viscoelasticity foaming detergent compositions employing extended chain anionic surfactants**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US9034813>. Acesso em: 1 out. 2017. , 2016

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterizacao estrutural de argilas utilizando DRX com Luz Sincrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 249–256, 2014. Disponível em: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/508>. Acesso em: 1 out. 2015.

MARSALEK, R. Zeta potential-applications. **International Conference on Environment and Industrial Innovation**, v. 35, p. 15–19, 2012. Disponível em: <http://www.ipcbee.com/vol35/004-ICEII2012-E007.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

MAURER, J. J.; HARVEY, G. D.; KLEMANN, L. P. Thermally promoted hydrolysis of polyacrylamide. **Water-Soluble Polym. Pet. Recovery**. New York: Springer, 1988. p. 261–270. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-1985-7_18>. Acesso em: 1 dez. 2015.

MCCARTHY, K. J.; BURKHARDT, C. W.; PARAZAK, D. P. Mark–Houwink–Sakurada constants and dilute solution behavior of heterodisperse poly (acrylamide-co-sodium acrylate) in 0.5M and 1M NaCl. **Journal of applied polymer science**, v. 33, n. 5, p. 1699–1714, 1987. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1987.070330523>. Acesso em: 1 out. 2015.

MCCORMICK, C. L.; CHEN, G.-S.; HUTCHINSON, B. H. Water-soluble copolymers. V. Compositional determination of random copolymers of acrylamide with sulfonated comonomers by infrared spectroscopy and C13 nuclear magnetic resonance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 8, p. 3103–3120, 1982. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.../app.1982.070270832>. Acesso em: 1 out. 2015.

MÉSZÁROS, R.; VARGA, I.; GILÁNYI, T. Adsorption of poly (ethyleneimine) on silica surfaces: effect of pH on the reversibility of adsorption. **Langmuir**, v. 20, n. 12, p. 5026–5029, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la049611l>. Acesso em: 1 out. 2015.

MIDDLETON, J. C.; CUMMINS, D. F.; MCCORMICK, C. L. Rheological properties of hydrophobically modified acrylamide-based polyelectrolytes. **ACS Symposium Series**, v. 467, p. 338, 1991. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.24716>. Acesso em: 1 out. 2015.

MOGHADAM, A. M.; SEFTI, M. V.; SALEHI, M. B.; NADERI, H.; OTHERS. Bulk and rheological properties of polyacrylamide hydrogels for water shutoff treatment. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 532–539, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0242-1>. Acesso em: 21 set. 2017.

MOGHADASI, J.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; JAMIALAHMADI, M.; SHARIF, A. Theoretical and experimental study of particle movement and deposition in porous media during water injection. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 43, n. 3, p. 163–181, 2004. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410504000208>. Acesso em: 1 maio 2013.

MOHAMMADI, S.; VAFAIE SEFTI, M.; BAGHBAN SALEHI, M.; MOUSAVI MOGHADAM, A.; RAJAEE, S.; NADERI, H. Hydrogel swelling properties: comparison between conventional and nanocomposite hydrogels for water shutoff treatment. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, 2015. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/apj.1912/full>. Acesso em: 28 jun. 2015.

MORADI-ARAGHI, A. A review of thermally stable gels for fluid diversion in petroleum production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, n. 1, p. 1–10, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00015-2>. Acesso em: 1 out. 2015.

_____. **Altering high temperature subterranean formation permeability**. USA: Google Patents, 1991. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/4934456.html>. Acesso em: 1 out. 2015.

_____. Application of low-toxicity crosslinking systems in production of thermally stable gels. **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, SPE-27826-MS**, 1994. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-27826-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

MORADI-ARAGHI, A.; BEARDMORE, D. H.; STAHL, G. A. The application of gels in enhanced oil recovery: theory, polymers and crosslinker systems. **Water-Soluble Polym. Pet. Recovery**. Boston, MA: Springer, 1988. p. 299–312. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1985-7_21>. Acesso em: 1 out. 2015.

MORADI-ARAGHI, A.; CLEVELAND, D. H.; WESTERMAN, I. J. Development and evaluation of EOR polymers suitable for hostile environments: II-copolymers of acrylamide and sodium AMPS. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE-16273-MS**, 1987. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-16273-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

MORADI-ARAGHI, A.; DOE, P. H. Hydrolysis and precipitation of polyacrylamides in hard brines at elevated temperatures. **SPE Reservoir Engineering, SPE-13033-PA**, v. 2, n. 02, p. 189–198, 1987. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-13033-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

MORGAN, J. C.; SMITH, P. L.; STEVENS, D. G. Chemical adaptation and deployment strategies for water and gas shut-off gel systems. **Royal Chemistry Society's Chemistry in the Oil Industry 6th International Symposium, Ambleside, UK**, p. 14–17, 1997.

MOUSAVI MOGHADAM, A.; VAFAIE SEFTI, M.; BAGHBAN SALEHI, M.; DADVAND KOOHI, A.; SHEYKHAN, M. Effect of Nanoclay along with Other Effective Parameters on Gelation Time of Hydro Polymer Gels. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 51, p. 2015–2025, 2012.

MOUZON, J.; BHUIYAN, I. U.; HEDLUND, J. The structure of montmorillonite gels revealed by sequential cryo-XHR-SEM imaging. **Journal of colloid and interface**

science, v. 465, p. 58–66, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26641566>. Acesso em: 1 out. 2017.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, n. 3–4, p. 155–171, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.01.008>. Acesso em: 1 out. 2015.

MULLER, G. Thermal stability of high-molecular-weight polyacrylamide aqueous solutions. **Polymer Bulletin**, v. 5, n. 1, p. 31–37, 1981. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00255084>. Acesso em: 1 out. 2015.

MUMALLAH, N. A.; SHIOYAMA, T. K. **Permeability contrast correction employing a sulfate-free propionate-sequestered chromium (III) solution**. USA: Google Patents, 1987. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US4644073>. Acesso em: 22 nov. 2014.

MUSTONI, J.; DENYER, P.; NORMAN, C. Deep conformance control by a novel thermally activated particle system to improve sweep efficiency in mature waterfloods of the San Jorge basin. **SPE Improved Oil Recovery Symposium, SPE-129732-MS**, 2010. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-129732-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

NAGRE, R. D.; ZHAO, L.; FRIMPONG, I. K.; OWUSU, P. A. Evaluation of sulfonated acrylamide-based tetrapolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluid. **Petroleum & Coal**, v. 57, n. 2, p. 93–100, 2015. Disponível em: <http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/files/downloads/pc_2_2015_nagre_316_f.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2015.

NEEDHAM, R. B.; THRELKELD, C. B.; GALL, J. W. Control of water mobility using polymers and multivalent cations. **SPE Improved Oil Recovery Symposium, SPE-4747-MS**, 1974. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-4747-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

NEIDLINGER, H. H.; CHEN, G.-S.; MCCORMICK, C. L. Water-soluble copolymers. VI. Dilute solution viscosity studies of random copolymers of acrylamide with sulfonated comonomers. **Journal of applied polymer science**, v. 29, n. 3, p. 713–730, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290301>. Acesso em: 1 out. 2015.

NETO, R. P. C. **Caracterização de argilas e nanocompósitos de amido de milho por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo**. 2015. 151 f. UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

OKASHA, T. M.; NASR-EL-DIN, H. A.; AL-KHUDAIR, W. S. Abatement of water production from upper Permian gas wells in Saudi Arabia using a new polymer treatment. **SPE Middle East Oil Show**, 2001. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-68152-MS>. Acesso em: 19 nov. 2014.

OKUR, H. I.; KHERB, J.; CREMER, P. S. Cations bind only weakly to amides in aqueous solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 13, p. 5062–5067, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3119256>. Acesso em: 1 out. 2015.

ORTIZ POLO, R. P.; MONROY, R. R.; TOLEDO, N.; DALRYMPLE, E. D.; EOFF, L.; EVERETT, D. Field applications of low molecular-weight polymer activated with an organic crosslinker for water conformance in south Mexico. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 2004. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-90449-MS>. Acesso em: 19 nov. 2014.

ÖZTEKIN, N.; ALEMDAR, A.; GÜNGÖR, N.; ERIM, F. B. Adsorption of Polyethyleneimine from Aqueous Solutions on Bentonite Clays. **Materials Letters**, v. 55, n. 1–2, p. 73–76, jul. 2002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X0100622X>. Acesso em: 19 ago. 2018.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>. Acesso em: 1 out. 2015.

PAOLA, A.; GIOVANNI, B.; DI LULLO, A. Effective gelation-delaying additives for Cr3+/polymer gels. **SPE International Symposium**, v. 433, 1993.

PARKER, W. O.; LEZZI, A. Hydrolysis of sodium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers at elevated temperature in aqueous solution via 13 C NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 34, n. 23, p. 4913–4918, 1993. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386193900186>. Acesso em: 29 nov. 2015.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** 2001. Dissertação–Universidade de São Paulo, 2001. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-21012003-084719/pt-br.php>. Acesso em: 1 out. 2015.

PORTWOOD, J. T. The Kansas Arbuckle formation: performance evaluation and lessons learned from more than 200 polymer-gel water-shutoff treatments. **SPE Production Operations Symposium, SPE-94096-MS**, 2005. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-94096-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

PU, W.-F.; YANG, Y.; YUAN, C.-D. Gelation performance of poly(ethylene imine) crosslinking polymer–layered silicate nanocomposite gel system for potential water-shutoff use in high-temperature reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. n/a-n/a, 2016.

RABIEE, A. Acrylamide-based anionic polyelectrolytes and their applications: a survey. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 16, n. 2, p. 111–119, 2010.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/vnl.20229>. Acesso em: 1 out. 2015.

RAJAEE, S.; SALEHI, M. B.; MOGHADAM, A. M.; SEFTI, M. V.; MOHAMMADI, S. Nanocomposite hydrogels adsorption: experimental investigation and performance on sandstone core. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516308968>. Acesso em: 21 set. 2017.

RAJAEE, S.; VAFAIE SEFTI, M.; MOUSAVI MOGHADAM, A.; BAGHBAN SALEHI, M.; NADERI, H. The adsorption of polyacrylamide nanocomposite hydrogels on sandstone. **Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology**, v. 1, p. 87–99, 2015. Disponível em: <http://jogpt.pgu.ac.ir/article_9486.html>. Acesso em: 1 out. 2016.

REDDY, B. R.; EOFF, L.; DALRYMPLE, E.; BLACK, K.; BROWN, D.; RIETJENS, M. A natural polymer-based cross-linker system for conformance gel systems. **SPE Journal**, v. 8, n. 2, p. 99–106, 2003a. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00084937>. Acesso em: 1 maio 2013.

REDDY, B. R.; EOFF, L.; DALRYMPLE, E. D.; BROWN, D. Natural polymer-based compositions designed for use in conformance gel systems. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE-84510-MS**, 2003b. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-84510-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

RIVAS, B. L.; CASTRO, A. Preparation and adsorption properties of resins containing amine, sulfonic acid, and carboxylic acid moieties. **Journal of applied polymer science**, v. 90, n. 3, p. 700–705, 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.12697/full>. Acesso em: 13 dez. 2015.

ROUTSON, W. G.; CALDWELL, A. L. **Method and composition for controlling flow through subterranean formations**. USA: Google Patents, 1972. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US3701384>. Acesso em: 1 out. 2015.

RYLES, R. G.; NEFF, R. E. Thermally stable acrylic polymer for profile modification applications. **Water-Soluble Polym. Pet. Recovery**. Boston, MA: Springer, 1988. p. 139–146. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-1985-7_8>. Acesso em: 1 dez. 2015.

SABHAPONDIT, A.; BORTHAKUR, A.; HAQUE, I. Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery. **Journal of applied polymer science**, v. 87, n. 12, p. 1869–1878, 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.11491/full>. Acesso em: 13 dez. 2015.

SALEHI, M. B.; VASHEGHANI-FARAHANI, E.; SEFTI, M. V.; MOGHADAM, A. M.; NADERI, H. Rheological and transport properties of sulfonated polyacrylamide hydrogels for water shutoff in porous media. **Polymers for Advanced**

Technologies, v. 25, n. 4, p. 396–405, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.3254>. Acesso em: 1 out. 2015.

SALIMI, F.; SEFTI, M. V.; JARRAHIAN, K.; RAFIPOOR, M.; GHORASHI, S. S. Preparation and investigation of the physical and chemical properties of clay-based polyacrylamide/Cr (III) hydrogels as a water shut-off agent in oil reservoirs. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 6, p. 986–993, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11814-014-0023-5>. Acesso em: 28 jun. 2015.

SANTIAGO, F.; MUCIENTES, A. E.; OSORIO, M.; RIVERA, C. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly (sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 1, p. 1–9, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305706002679>. Acesso em: 18 nov. 2014.

SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO, M. a. F.; V. SOBRINHO, E. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178–182, dez. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0366-69132002000400002&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 29 out. 2018.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Brasil: Edgard Blücher Ltda, 1992. v. 2.

SCHEXNAILDER, P.; SCHMIDT, G. Nanocomposite polymer hydrogels. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 1, p. 1–11, 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00396-008-1949-0>. Acesso em: 18 nov. 2014.

SCHURECHT, H. G.; DOUDA, H. W. The properties of some clay-like materials of the bentonite type. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 6, n. 8, p. 940–948, 1923. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1923.tb17761.x>. Acesso em: 1 out. 2015.

SEGAD, M.; HANSKI, S.; OLSSON, U.; RUOKOLAINEN, J.; AAKESSON, T.; JÖNSSON, B. Microstructural and swelling properties of Ca and Na montmorillonite:(in situ) observations with cryo-TEM and SAXS. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 13, p. 7596–7601, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp300531y>. Acesso em: 1 out. 2015.

SENGUPTA, B.; SHARMA, V. P.; UDAYABHANU, G. A study of the effect of the concentration of constituents on the characteristics of a cross-linked polyacrylamide gel. **Petroleum Science and Technology**, v. 30, n. 18, p. 1865–1881, 2012a. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2010.493907>. Acesso em: 26 nov. 2014.

SENGUPTA, B.; SHARMA, V. P.; UDAYABHANU, G. Development and performance of an eco-friendly cross-linked polymer system for water shut-off technique.

International Petroleum Technology Conference, 2011. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/IPTC-14381-MS>. Acesso em: 19 nov. 2014.

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**, v. 81, p. 145–150, 2012b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511002932>. Acesso em: 19 nov. 2014.

SENGUPTA, B.; SHARMA, V. P.; UDAYABHANU, G. In-situ gelation studies of an eco-friendly cross-linked polymer system for water shut-off at high temperatures. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 36, n. 13, p. 1445–1467, 2014. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567036.2011.553661>. Acesso em: 26 nov. 2014.

SERIGHT, R. S.; CAMPBELL, A.; MOZLEY, P.; HAN, P. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations. **SPE Journal, SPE-121460-PA**, v. 15, n. 02, p. 341–348, 2010. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-121460-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

SERIGHT, R.; ZHANG, G.; AKANNI, O.; WANG, D. A comparison of polymer flooding with in-depth profile modification. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 51, n. 05, p. 393–402, 2012. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-146087-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

SHAINBERG, I.; OTOH, H. Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na/Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements). **Israel Journal of Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 251–259, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ijch.196800035>. Acesso em: 1 out. 2015.

SHENG, J. **Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice**. USA: Gulf Professional Publishing, 2010.

SHIBAYAMA, M.; TANAKA, T. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. **Responsive Gels Vol. Transit. I**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993. p. 1–62. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-56791-7_1>. Acesso em: 19 nov. 2014.

SILVA, T. S. S. **Estudo de trailidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. 1999. Dissertação–Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/4660>. Acesso em: 1 out. 2015.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Spectrometric identification of organic compounds**. USA: John Wiley & Sons, 2006.

SIMJOO, M.; DADVAND KOOHI, A.; VAFAIE SEFTIE, M.; ZITHA, P. Water shut-off in a fractured system using a robust polymer gel. **8th European Formation Damage**

Conference, 2009. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-122280-MS>. Acesso em: 1 maio 2013.

SINGH, R.; MAHTO, V. Preparation, characterization and coreflood investigation of polyacrylamide/clay nanocomposite hydrogel system for enhanced oil recovery. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 55, n. 11, p. 1051–1067, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1238332>. Acesso em: 1 out. 2017.

_____. Synthesis, characterization and evaluation of polyacrylamide graft starch/clay nanocomposite hydrogel system for enhanced oil recovery. **Petroleum Science**, p. 1–15, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12182-017-0185-y>. Acesso em: 12 set. 2017.

SINGH, R.; MAHTO, V.; VUTHALURU, H. Development of a novel fly ash-polyacrylamide nanocomposite gel system for improved recovery of oil from heterogeneous reservoir. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516308579>.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>. Acesso em: 1 out. 2015.

SIROUSAZAR, M.; KOKABI, M.; HASSAN, Z. M.; BAHRAMIAN, A. R. Mineral kaolinite clay for preparation of nanocomposite hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S1, p. E122–E130, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.35095>. Acesso em: 1 out. 2015.

SLISENKO, O. V.; BEI, I. M.; BUDZINSKA, V. L. Synthesis and characterization of polyacrylamide/siloxane double network hydrogels. 2015. Disponível em: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/42515>. Acesso em: 13 dez. 2015.

STAHL, G. A.; SCHULZ, D. N. **Water-soluble polymers for petroleum recovery**. New York, USA: Springer Science & Business Media, 2012.

STALKER, R.; GRAHAM, G. M.; OLIPHANT, D.; SMILLIE, M. Potential application of viscosified treatments for improved bullhead scale inhibitor placement in long horizontal wells-a theoretical and laboratory examination. **SPE International Symposium on Oilfield Scale**, 2004. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-87439-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

STAVLAND, A.; NILSSON, S. Delayed gelation in corefloods using Cr (III)-malonate as a crosslinker. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 13, n. 3, p. 247–258, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920410595000149>. Acesso em: 19 nov. 2014.

SU, J.; CHU, Q.; REN, M. Properties of high temperature resistance and salt tolerance drilling fluids incorporating acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid/N-vinylpyrrolidone/dimethyl diallyl ammonium chloride quadripolymer as fluid loss additives. **Journal of Polymer Engineering**, v. 34, n. 2, p. 153–159, 2014. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/polyeng.2014.34.issue-2/polyeng-2013-0270/polyeng-2013-0270.xml>. Acesso em: 13 dez. 2015.

SU, Y.; LI, Y.; TIAN, L.; MA, K.; WANG, L. Gel treatments pilot test in conventional heavy oil reservoirs of China offshore oil field. **SPE Heavy Oil Conference Canada**, 2012. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-157762-MS>. Acesso em: 22 nov. 2014.

SYDANSK, R. D. A new conformance-improvement-treatment chromium (III) gel technology. **SPE Enhanced Oil Recovery Symposium**, 1988. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-17329-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

SYDANSK, R. D.; MOORE, P. E. Production responses in Wyoming's Big Horn basin resulting from application of acrylamide-polymer/CrIII-carboxylate gels. **SPE-21894-MS**, 1990. Disponível em: <https://www.onepetro.org/general/SPE-21894-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

SYDANSK, R. D.; ROMERO-ZERN̈, L. **Reservoir conformance improvement**. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2011.

SYDANSK, R. D.; SMITH, T. B. Field testing of a new conformance-improvement-treatment chromium (III) gel technology. **SPE Enhanced Oil Recovery Symposium**, 1988. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-17383-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

SYDANSK, R. D.; SOUTHWELL, G. P. More than 12 years' experience with a successful conformance-control polymer-gel technology. **SPE Production & Facilities, SPE-66558-PA**, v. 15, n. 04, p. 270–278, 2000. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-66558-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

TACKETT, J. E. Hydrolyzed polyacrylamide/chromium (III) acetate gel chemistry. **Applied spectroscopy**, v. 45, n. 10, p. 1674–1678, 1991. Disponível em: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?uri=as-45-10-1674>. Acesso em: 22 nov. 2014.

TAKENO, H.; KIMURA, Y. Molecular weight effects on tensile properties of blend hydrogels composed of clay and polymers. **Polymer**, v. 85, p. 47–54, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.008>. Acesso em: 1 out. 2017.

TAN, X.; LIU, F.; HU, L.; REED, A. H.; FURUKAWA, Y.; ZHANG, G. Evaluation of the particle sizes of four clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 313–324, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.012>. Acesso em: 1 out. 2018.

TANSEL, B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. **Separation and purification technology**, v. 86, p. 119–

126, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.033>. Acesso em: 1 out. 2015.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Acrylamide copolymers: a review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 9–23, 1994. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920410594900035>. Acesso em: 29 nov. 2015.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a23v32n3>. Acesso em: 1 out. 2015.

TESSAROLLI, F. G. C.; GOMES, A. S.; MANSUR, C. R. Hydrogels applied for conformance-improvement treatment of oil reservoirs. **Hydrogels**. London, UK: IntechOpen, 2018. . Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/hydrogels/hydrogels-applied-for-conformance-improvement-treatment-of-oil-reservoirs>. Acesso em: 31 dez. 2018.

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–Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 67, n. 6, p. 887–902, 2012. Disponível em: <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2012/06/ogst120021/ogst120021.html>. Acesso em: 26 nov. 2014.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Brasil: Interciência, 2001.

TOKITA, M.; NISHINARI, K. **Gels**. Belin Heidelberg: Springer Verlag, 2009. v. 136.

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**, v. 128, n. 1, p. 787–794, 2012. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.38258/full>. Acesso em: 18 nov. 2014.

TRAN, N. H.; DENNIS, G. R.; MILEV, A. S.; KANNANGARA, G. K.; WILSON, M. A.; LAMB, R. N. Interactions of sodium montmorillonite with poly (acrylic acid). **Journal of colloid and interface science**, v. 290, n. 2, p. 392–396, 2005. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15963521>. Acesso em: 1 out. 2015.

TRUONG, N. D.; GALIN, J. C.; FRANCOIS, J.; PHAM, Q. T. Microstructure of acrylamide-acrylic acid copolymers: 1. As obtained by alkaline hydrolysis. **Polymer**, v. 27, n. 3, p. 459–466, 1986. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386186901667>. Acesso em: 30 nov. 2015.

VALENZUELA-DIAZ, F. V. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. Tese de Doutorado–Universidade de São Paulo, 1994. Disponível em: <https://bdpi.usp.br/item/000739636>. Acesso em: 1 out. 2015.

VAN OLPHEN, H. **Clay Colloid Chemistry**. Nova Jersey, EUA: John Wiley and Sons, 1977.

VAN OLPHEN, H. Forces between suspended bentonite particles part II–calcium bentonite. **Clays and Clay Minerals, Proc. 6th Natl. Conf**, 1959. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1957.0060115>. Acesso em: 1 out. 2015.

VASQUEZ, J. **Laboratory evaluation of high-temperature conformance polymer systems**. 2004. University of Oklahoma, 2004. Disponível em: <http://mpge.ou.edu/research/documents/Julio%20Vasquez%20-%20Thesis.pdf>. Acesso em: 1 out. 2015.

VASQUEZ, J.; CIVAN, F.; SHAW, T.; DALRYMPLE, E.; EOFF, L.; REDDY, B. R.; BROWN, D. Laboratory evaluation of conformance polymer systems. **SPE Production and Operations Symposium, SPE-80904**, p. 23–25, 2003.

VASQUEZ, J.; DALRYMPLE, E. D.; EOFF, L.; REDDY, B. R.; CIVAN, F. Development and evaluation of high-temperature conformance polymer systems. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 2005. Disponível em: <https://www.onepetro.org/doi/10.2118/93156-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

VASQUEZ, J.; EOFF, L. Laboratory development and successful field application of a conformance polymer system for low-, medium-, and high-temperature applications. **SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, SPE-139308-MS**, 2010. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-139308-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

VEGA, I.; MORRIS, W.; ROBLES, J.; PEACOCK, H.; MARIN, A. Water shut-off polymer systems: design and efficiency evaluation based on experimental studies. **SPE Improved Oil Recovery Symposium, SPE-129940-MS**, 2010. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-129940-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

VERMOLEN, E.; VAN HAASTERECHT, M. J.; MASALMEH, S. K.; FABER, M. J.; BOERSMA, D. M.; GRUENENFELDER, M. A. Pushing the envelope for polymer flooding towards high-temperature and high-salinity reservoirs with polyacrylamide based ter-polymers. **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**, 2011. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-141497-MS>. Acesso em: 1 out. 2015.

VOSSOUGHI, S. Profile modification using in situ gelation technology—a review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, n. 1, p. 199–209, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410500000346>. Acesso em: 1 maio 2013.

WANG, W.; LIU, Y.; GU, Y. Application of a novel polymer system in chemical enhanced oil recovery (EOR). **Colloid and Polymer Science**, v. 281, n. 11, p. 1046–1054, 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00396-003-0873-6>. Acesso em: 2 maio 2013.

WARD, J. S.; MARTIN, F. D. Prediction of viscosity for partially hydrolyzed polyacrylamide solutions in the presence of calcium and magnesium ions. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 21, n. 05, p. 623–631, 1981. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-8978-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

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**, v. 36, n. 11, p. 1558–1628, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000682>. Acesso em: 18 nov. 2014.

WILLHITE, G. P.; PANCAKE, R. E. Controlling water production using gelled polymer systems. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering, SPE-89464-PA**, v. 11, n. 03, p. 454–465, 2008. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-89464-PA>. Acesso em: 1 out. 2015.

WU, Y.; MAHMOUDKHANI, A.; WATSON, P.; FENDERSON, T. R.; NAIR, M. Development of new polymers with better performance under conditions of high temperature and high salinity. **SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia**, 2012. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-155653-MS>. Acesso em: 15 jul. 2015.

XU, J.; CHEN, D.; KE, Y.; YANG, L.; BAI, X.; ZHANG, G.; ZENG, Z.; GAO, W.; GONG, D. Synthesis and characterization of partially hydrolyzed polyacrylamide nanocomposite weak gels with high molecular weights. **Journal of Applied Polymer Science**, 2015. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42626/full>. Acesso em: 20 jul. 2015.

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**, v. 52, n. 28, p. 9532–9537, 2013a. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie400488a>. Acesso em: 19 nov. 2014.

YADAV, U. S.; MAHTO, V. Modeling of partially hydrolyzed polyacrylamide-hexamine-hydroquinone gel system used for profile modification jobs in the oil field. **Journal of Petroleum Engineering**, 2013b. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jpe/2013/709248/>. Acesso em: 1 out. 2015.

YADAV, U. S.; MAHTO, V. Rheological investigations of partially hydrolyzed polyacrylamide–hexamine–hydroquinone gel. **International Journal**, 2013c. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/2228-5547-4-8>. Acesso em: 1 out. 2015.

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**, v. 17, n. 2, p. 151–159, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10965-009-9301-z>. Acesso em: 20 nov. 2014.

YUAN, R.; LI, Y.; LI, C.; FANG, H.; WANG, W. Study about how the metal cationic ions affect the properties of partially hydrolyzed hydrophobically modified polyacrylamide (HMHPAM) in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 16–24, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.036>. Acesso em: 1 out. 2015.

ZAREIE, C.; SEFTI, M. V.; BAHRAMIAN, A. R.; SALEHI, M. B. A polyacrylamide hydrogel for application at high temperature and salinity tolerance in temporary well plugging. **Iranian Polymer Journal**, p. 1–11, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-018-0634-5>. Acesso em: 31 dez. 2018.

ZHANG, Q.; LI, X.; ZHAO, Y.; CHEN, L. Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 4, p. 346–350, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131709002312>. Acesso em: 23 nov. 2014.

ZHAO, H.; ZHAO, P.; XIAO, L.; LIU, X.; BAI, B. Using associated polymer gels to control conformance for high temperature and high salinity reservoirs. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 45, n. 5, p. 49–54, 2006. Disponível em: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17886604>. Acesso em: 19 nov. 2014.

ZHAO, J.-Z.; JIA, H.; PU, W.-F.; 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**, v. 25, n. 6, p. 2616–2624, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef200461m>. Acesso em: 19 nov. 2014.

ZHENG, C.; CHENG, Y.; WEI, Q.; LI, X.; ZHANG, Z. Suspension of surface-modified nano-SiO2 in partially hydrolyzed aqueous solution of polyacrylamide for enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 524, p. 169–177, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.026>. Acesso em: 1 out. 2018.

ZHU, D.; BAI, B.; HOU, J. Polymer gel systems for water management in high-temperature petroleum reservoirs: a chemical review. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 12, p. 13063–13087, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.7b02897>. Acesso em: 1 out. 2018.

ZITHA, P. L.; BOTERMANS, C. W.; VD HOEK, J.; VERMOLEN, F. J. Control of flow through porous media using polymer gels. **Journal of applied physics**, v. 92, n. 2, p. 1143–1153, 2002. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/92/2/10.1063/1.1487454>. Acesso em: 19 nov. 2014.

ZOLFAGHARI, R.; KATBAB, A. A.; NABAVIZADEH, J.; TABASI, R. Y.; NEJAD, M. H. Preparation and characterization of nanocomposite hydrogels based on polyacrylamide for enhanced oil recovery applications. **Journal of applied polymer science**, v. 100, n. 3, p. 2096–2103, 2006. Disponível em:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.23193/full>. Acesso em: 20 nov. 2014.

ZURIMENDI, J. A.; GUERRERO, S. J.; LEON, V. The determination of the degree of hydrolysis in poly (acrylamides): simple methods using C13 NMR, and elementary analysis. **Polymer**, v. 25, n. 9, p. 1314–1316, 1984. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386184903823>. Acesso em: 30 nov. 2015.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DESTA TESE

TESSAROLLI, F. G. C.; VIEIRA, H. V. P.; MANSUR, C. R. E. Comportamento reológico e viscoelástico de hidrogéis à base de poliacrilamida e PEI para o controle da conformação de reservatórios de petróleo com condições severas de temperatura e salinidade. In: **IV Congresso Brasileiro de Reologia**, 2017, Rio de Janeiro. IV Congresso Brasileiro de Reologia, 2017.

SOUZA, S. T. S. ; TESSAROLLI, F.G.C.; MANSUR, C. R. E. .Avaliação da cinética de gelificação de hidrogéis nanocompósitos para modificação de reservatórios de petróleo utilizando a escala de força de géis de Sydansk. In: **I Simpósio de Nanociência e Nanotecnologia**, 2017, Duque de Caxias. I Simpósio de Nanociência e Nanotecnologia, 2017.

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. In: **I Workshop de Aplicações de Polímeros e Surfactantes em Solução**, 2017, Rio de Janeiro. Anais do I Workshop de Aplicações de Polímeros e Surfactantes em Solução, 2017.

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.

TESSAROLLI, F. G. C.; SOUZA, S. T. S. ; VIEIRA, H. V. P. ; GOMES, A. S. ; MANSUR, C. R. E. Propriedades reológicas e viscoelásticas de hidrogéis nanocompósitos à base de poliacrilamida para controle da conformação de reservatórios de petróleo. In: **IX Encontro Técnico de Materiais e Química**, 2017, Rio de Janeiro. Anais do IX Encontro Técnico de Materiais e Química, 2017.

TESSAROLLI, F. G., GOMES, A. S.,MANSUR, C. R. Sistemas gelificantes *in situ* à base de poliacrilamida para controle da conformidade de reservatórios de petróleo com condições severas de temperatura e salinidade. Submetido à revista **Fuentes** em outubro de 2018.

TESSAROLLI, F. G. C.; GOMES, A. S.; MANSUR, C. R. Hydrogels applied for conformance-improvement treatment of oil reservoirs. In: **Hydrogels**. London, UK: IntechOpen, 2018.

TESSAROLLI, F. G.; SOUZA, S. T.; GOMES, A. S.; MANSUR, C. R. Gelation kinetics of hydrogels based on acrylamide–AMPS–NVP terpolymer, bentonite, and polyethylenimine for conformance control of oil reservoirs. **Gels***,* v. *5*, n. 7, 2019.

TESSAROLLI, F. G., SOUZA, S. T., GOMES, A. S.,MANSUR, C. R. Influence of polymer structure on the gelation kinetics and gel strength of acrylamide-based copolymers, bentonite and polyethylenimine systems for conformance control of oil reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019.