



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0716372-0 A2



* B R P I 0 7 1 6 3 7 2 A 2 *

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006

(22) Data de Depósito: 30/08/2007

(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)

(51) Int.Cl.:

E21B 43/00

(54) Título: COMPLEXO DE POLIELETRÓLITOOS DE POLIELETRÓLITO PARA APLICAÇÕES EM PETRÓLEO E GÁS

(30) Prioridade Unionista: 05/09/2006 US 11/515,580

(73) Titular(es): University Of Kansas

(72) Inventor(es): Cory Berkland, G. Paul Willhite, Jenn-Tai Liang, Mary Cordova

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler

(86) Pedido Internacional: PCT US2007077254 de 30/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/030758de 13/03/2008

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções seqüenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções seqüenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção seqüencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções seqüenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para o controle da liberação de uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás que compreende um poliânion e um polication que forma um complexo de polieletrólito e uma
5 substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás associada com o dito complexo de polieletrólito.

2. Composição da reivindicação 1 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é selecionada do grupo que consiste em (a) um formador de gel ou agente reticulante, (b) um inibidor de incrustação, (c) um inibidor de corrosão, (d) um inibidor de asfalteno
10 ou de deposição de cera, (e) um agente de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) um inibidor de hidrato, (g) um agente de ruptura e (h) um tenso ativo.

3. Composição da reivindicação 1 em que o dito polication é selecionado do grupo que consiste em quitosan, polietilenoimina, poli-L-lisina e
15 o dito poliânion compreende sulfato de dextrano.

4. Composição da reivindicação 1 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um agente formador de gel e em que o dito agente formador de gel é um composto de cromo complexado selecionado do grupo que consiste em nitrato de cromo, cloreto
20 de cromo, citrato de cromo, acetato de cromo, propionato de cromo.

5. Composição da reivindicação 1 que também compreende um cation monovalente ou bivalente cation selecionado do grupo que consiste em íon de sódio o íon de cálcio.

6. Composição da reivindicação 1 que também compreende um
25 ânion selecionado do grupo que consiste em íon trifosfato ion, íon cloreto ou íon sulfato.

7. Composição da reivindicação 1 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um agente de ruptura enzimático selecionado do grupo que consiste em amilase, amiloglicosidase,
30 se, invertase, maltase, celulose, pectinase e hemicelulase.

8. Composição da reivindicação 1 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um inibidor de incrus-

tação que compreende ácido poliacrílico.

9. Composição da reivindicação 1 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um inibidor de corrosão que compreende o cloreto de benzildimetiltetradecilamônio.

5 10. Composição da reivindicação 1 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um tenso ativo que compreende o dodecil sulfato de sódio.

11. Composição da reivindicação 1 em que o dito complexo de polieletrólito compreende uma nanopartícula com um tamanho de partícula de desde aproximadamente 100 até 300 nm de diâmetro.

12. Processo para a produção de uma composição para a liberação retardada de uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás que compreende: misturar um poliânion, um polication e uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás juntos em solução; cessar a misturação para formar um complexo de polieletrólito que compreende o dito poliânion e o dito polication e a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás associada com o dito complexo de polieletrólito.

13. Processo da reivindicação 12 em que os ditos poliânion e polication são primeiro misturados juntos separadamente antes da misturação dos ditos poliânion, polication e a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás.

14. Processo da reivindicação 12 em que o dito polication e a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás são primeiro misturados juntos separadamente antes da misturação dos ditos poliânion, polication e a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás.

15. Processo da reivindicação 12 em que o dito poliânion e a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás são primeiro misturados juntos separadamente antes da misturação dos ditos poliânion, polication e a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás.

16. Processo da reivindicação 12 que compreende ainda dialisar a dita solução de complexo de polieletrólito para isolar uma nanopartícula de polieletrólito que tem a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás associated therewith.

5 17. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é selecionado do grupo que consiste em um inibidor de asfalteno ou de deposição de cera, (e) um agente de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) um inibidor de hidrato, (g) um agente de ruptura e (h) um tenso ativo.

10 18. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás compreende um composto reticulante metálico multivalente ou um agente reticulante.

15 19. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um agente reticulante que compreende um composto que contém cromo.

20 20. Processo da reivindicação 12 em que o dito polycation é selecionado do grupo que consiste em quitosana, polietilenoimina, poli-L-lisina e o dito poliânion compreende sulfato de dextrano.

20 21. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um agente formador de gel e em que o dito agente formador de gel é um composto de cromo complexado selecionado do grupo que consiste em nitrato de cromo, cloreto de cromo, citrato de cromo, acetato de cromo, propionato de cromo.

25 22. Processo da reivindicação 12 que também compreende a etapa de adição de um cátion selecionado do grupo que consiste em íon de sódio ou íon de cálcio.

30 23. Processo da reivindicação 12 que também compreende a etapa de adição de um ânion selecionado do grupo que consiste em íon trifosfato, íon cloreto ou íon sulfato.

30 24. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um agente de ruptura enzimático selecionado do grupo que consiste em amilase, amiloglicosida-

se, invertase, maltase, celulose, pectinase e hemicelulase.

25. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um inibidor de incrustação que compreende ácido poliacrílico.

5 26. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um inibidor de corrosão que compreende o cloreto de benzildimetiltetradecilamônio.

10 27. Processo da reivindicação 12 em que a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é um tenso ativo que compreende o dodecil sulfato de sódio.

28. Processo da reivindicação 12 em que dito complexo de polieletrólito compreende uma nanopartícula com um tamanho de partícula de desde aproximadamente 100 até 300 nm de diâmetro.

15 29. Processo para controlar ou retardar a liberação de uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás que compreende: fornecer um complexo de polieletrólito associado com a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás; introduzir o dito complexo de polieletrólito associado com a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás em uma área alvo.

20 30. Processo da reivindicação 29 em que a dita área alvo é um poço de petróleo e a dita substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é selecionada do grupo que consiste em (a) um formador de gel ou agente reticulante, (b) um inibidor de incrustação, (c) um inibidor de corrosão, (d) um inibidor de asfalto ou de deposição de cera, (e) um agente de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) um inibidor de hidrato, (g)
25 um agente de ruptura e (h) um tenso ativo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITO PARA APLICAÇÕES EM PETRÓLEO E GÁS**".

Referência Cruzada a Pedidos de Patente Relacionados

5 Este pedido de patente baseia-se na prioridade das reivindicações para o Pedido de Patente U.S. Não-provisório N° de série 11/515.580, depositado em 5 de setembro de 2006, que é aqui incorporado como referência.

Antecedentes da Invenção

10 A presente invenção refere-se a composições e processos para aplicações em petróleo e gás. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a composições úteis para o controle e/ou o retardamento da liberação de várias substâncias químicas provenientes de uma jazida de petróleo ou de gás, incluindo, porém não limitadas a (a) um formador de gel ou agentes
15 reticulantes, (b) inibidores de incrustação, (c) inibidores de corrosão, (d) inibidores de deposição de asfalto ou de cera, (e) agentes de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) inibidores de hidrato, (g) agentes de ruptura e (h) tensoativos.

Descrição da Técnica Relacionada

20 É bem conhecido pelos versados na técnica que certos polímeros e outros compostos são úteis em operações na jazida de petróleo e de gás. Tais substâncias químicas proveniente de uma jazida de petróleo e de gás incluem (a) um formador de gel ou agentes reticulantes, (b) inibidores de incrustação, (c) inibidores de corrosão, (d) inibidores de deposição de asfalto ou de cera, (e) agentes de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) inibidores
25 de hidrato, (g) agentes de ruptura e (h) tensoativos.

Em muitos casos, é desejável alterar a cinética da liberação de tal substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás, isto é, fornecendo uma composição que seja responsável de liberação controlada ou retardada. Por exemplo, a Patente U.S. N° 6.387.986 descreve uma
30 composição para a liberação retardada de agentes reticulantes por encapsulação dos agentes reticulantes em uma emulsão primária e então emulsifi-

cando a emulsão primária em um segundo líquido. Apesar de tais avanços, permanece uma necessidade de se desenvolver composições e técnicas aperfeiçoados para a liberação controlada e/ou retardada da substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás.

5 Na presente invenção, é usada uma abordagem diferente para a liberação controlada ou retardada da substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás. Na presente invenção, a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás está associada a um complexo de polieletrólitos para controlar a liberação de tais substâncias
10 químicas. As nanopartículas resultantes também protegem a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás dos ambientes hostis do fundo do poço e do subterrâneo de modo que elas podem ser transportadas com sucesso para as locações-alvo do subterrâneo. Até esta data, polieletrólitos têm sido amplamente usados na indústria farmacêutica para
15 melhorar a aplicação do fármaco. Vide, por exemplo, Prokop e outros, Patente U.S. Nº 6.726.934 intitulada Micro-particulate and nano-particulate polymeric delivery system; Tiyaboonchai e outros, Formulation and Characterization of Amphotericin B- polietilenoimina-sulfato de dextrano nanoparticles, Int'l Journal of Pharmaceutics, 90, 902-914 (2001); Tiyaboonchai e outros,
20 Insulin containing polyethyleneimine-dextran sulfate nanoparticles, Int'l Journal of Pharmaceutics, 225, 139-151 (2003). A presente invenção refere-se ao uso de um tal complexo de polieletrólitos para aplicações que envolvem uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás.

Breve Sumário da Invenção

25 A presente invenção refere-se a novas composições para liberar, controlar e retardar a liberação de uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás para uma área-alvo. A composição compreende um poliânion e um polication que foram um complexo de polieletrólito e uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás associados com o complexo de polieletrólito. A substância química proveniente
30 de uma jazida de petróleo e de gás é de preferência selecionada do grupo que consiste em (a) um agente de formação de gel ou de reticulação, (b) um

inibidor de incrustação, (c) um inibidor de corrosão, (d) um inibidor de asfal-
teno ou de deposição de cera, (e) um agente de expulsão de sulfeto de hi-
drogênio, (f) um inibidor de hidrato, (g) um agente de ruptura e (h) um tenso-
ativo. O complexo de polieletrólito forma uma partícula que tem dimensões
5 na faixa da nanopartícula.

Também são fornecidos processos para a formação de compo-
sições de complexo de polieletrólito da presente invenção. Em geral, o poliâ-
nion, o polication e a substância química proveniente de uma jazida de pe-
tróleo e de gás são misturados juntos em solução. Em um aspecto, o poliâ-
10 nion e o polication podem ser primeiro misturados juntos separadamente
antes da adição da substância química proveniente de uma jazida de petró-
leo e de gás. Em um outro aspecto, o polication e a substância química pro-
veniente de uma jazida de petróleo e de gás podem ser primeiro misturados
juntos separadamente antes da adição do poliânion. Em um outro aspecto
15 ainda, o poliânion e a substância química proveniente de uma jazida de pe-
tróleo e de gás podem ser primeiro misturados juntos separadamente antes
da adição do polication. As nanopartículas podem ser isoladas usando diáli-
se ou outras técnicas conhecidas dos versados na técnica.

As composições da presente invenção são úteis para o controle
20 ou o retardamento da liberação da substância química proveniente de uma
jazida de petróleo e de gás quando injetada em uma área-alvo, isto é, em
um poço. Várias técnicas para injeção de líquidos e de suspensões em tais
poços são conhecidas na técnica e podem ser utilizadas para injeção das
composições da presente invenção.

25 Aspectos adicionais da invenção, juntamente com as vantagens
e novas características pertencentes à mesma, serão apresentados em par-
te na descrição a seguir e em parte tornar-se-ão evidentes para os versados
na técnica por exame do texto a seguir ou podem ser aprendidos pela práti-
ca da invenção. Os objetivos e as vantagens da invenção podem ser reali-
30 zados e alcançados por meio das instrumentalidades e combinações particu-
larmente ressaltadas nas reivindicações anexas.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 demonstra que a variação da proporção em massa de sulfato de dextrano ("DS") para quitosân ("CS") permite o controle (A) do tamanho de partícula e (B) do potencial zeta dependendo da massa molecular de polieletrólitos usados (vide legendas). Formam-se grandes precipitados quando a proporção de carga se aproxima de zero ($DSrCS = 0,2$). A faixa de tamanho de nanômetro é enfatizada em (A).

A figura 2 é uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão ("TEM") de nanopartículas de DS/CS preparadas de acordo com os procedimentos apresentados no exemplo 1.

A figura 3 apresenta variações na viscosidade (cP) a $1,25 \text{ s}^{-1}$ em função do tempo (minutos) para amostras com 100 ppm de Cr (III) nas soluções gelificantes. Amostras IA e IB com Cr (III) carregadas em polietilenoimina ("PEI") e nanopartículas de DS. A amostra de controle contém Cr (III) inorgânico livre nos meios. O tempo de gelificação é 280 vezes maior nas amostras IA e IB do que na amostra de controle.

De maneira que o assunto em que as características, vantagens e objetivos da invenção, assim como outros que se tornarão evidentes, são alcançados e podem ser entendidos em detalhe, mais descrições da invenção em particular brevemente resumidas acima podem ter feito referência a certas modalidades da mesma que estão ilustradas nas figuras em anexo. Estas figuras fazem parte do relatório descritivo. Deve ser observado, no entanto, que as figuras em anexo ilustram modalidades preferidas da invenção e portanto não são consideradas como limitativas em seu âmbito.

Descrição Detalhada da Modalidade Preferida

Os termos, quando usados neste pedido de patente, têm os seus significados comuns, a não ser se for especificado de outra maneira. Devia ser observado que as letras do alfabeto usadas nas fórmulas da presente invenção deviam ser interpretadas como os grupos funcionais, grupalmente ou substituintes como aqui definidos. A não ser se for definido de outra maneira, os símbolos terão o seu significado habitual e costumeiro para os versados na técnica.

O termo "nanopartícula" deverá se referir à partícula, de preferência menor do que aproximadamente 5000 nanômetros de tamanho, até mesmo mais preferivelmente menor do que 2000 nanômetros de tamanho e ainda mais preferivelmente menor do que 100 nanômetros de tamanho. Em
5 um aspecto, o tamanho da nanopartícula está na faixa de desde aproximadamente 50 até 500 nm está, de preferência, entre aproximadamente 100 e 300 nm.

O termo "polieletrólito" refere-se a uma macromolécula, habitualmente um polímero, que possua mais do que uma carga. O termo "polieletrólito" inclui policátions e poliânions.
10

O termo "polímero" refere-se a uma molécula formada por ligação repetitiva junta de unidades menores denominadas monômeros. Neste pedido de patente, o termo polímero inclui ambos os oligômeros que tenham dois até em torno de 80 monômeros e polímeros que tenham mais do que 80
15 monômeros. O polímero pode ser linear, reticulado dos tipos ramificado, estrela, pente ou escada de polímero. O polímero pode ser um homopolímero em que é usado um único monômero ou pode copolímero em que são usados dois ou mais monômeros. Os tipos de copolímeros incluem alternados, aleatórios, em bloco e enxerto. Em geral, um "copolímero aleatório" contém um arranjo aleatório dos múltiplos monômeros, um "copolímero em bloco" contém blocos de monômeros do mesmo tipo e um "copolímero de enxerto" contém um polímero com cadeia principal que consiste em um tipo de monômero com ramificações constituídas de outros monômeros.
20

Um tipo de copolímero em bloco compreende blocos hidrofílicos (que atraem água) e hidrófobos (que repelem água). Uma tal combinação de blocos hidrofílicos e hidrófobos é denominada "anfifílicos." Exemplos comuns de pequenas moléculas anfifílicas são os "sabões" - agente tensoativos tal como ácido esteárico que compreendem um grupo principal solúvel em água e uma extremidade insolúvel em água. As moléculas anfifílicas, tanto grandes como pequenas, tendem a formar agregados ou micelas, em água, em
30 que as regiões hidrófobas se associam e os grupos hidrofílicos se apresentam, no lado de fora do agregado, à água. Muitas vezes, estes agregados

são muito pequenos (menores do que 1 micron) e por causa das repulsões eletrostáticas entre eles, eles formam dispersões coloidais estáveis em água. As cargas sobre o dicopolímero em blocos anfifílicos se associam com os polieletrólitos de carga contrária para formar um complexo de polieletrólitos. Exemplos de dicopolímero em blocos anfifílico e de suas dispersões estáveis em água são o ácido poliestireno-bloco poli (acrílico) (por exemplo, vide Zhang e Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3168), poliestireno-bloco polialquilpiridínio (por exemplo, vide Gao e outros, Macromolecules 1994, 27, 7923), poli (dimetilaminoetilmetacrilato-bloco-poli (metacrilato de metila) (por exemplo, vide Webber e outros, Langmuir 2001, 17, 5551) e estireno-bloco-etileno/butileno sulfonatado (por exemplo, vide Balas e outros, Pat. U.S. Nº 5.239.010, 24 de agosto de 1993). Vide Zhang e Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3168; Gao e outros, Macromolecules 1994, 27, 7923, Webber e outros, Langmuir 2001, 17, 5551 ; Balas e outros, Pat. U.S. Nº 5.239.010, 24 de agosto de 1993. Tal copolímero em blocos foi preparado com as estruturas em dibloco A-B ou em tribloco A-B-A.

O termo "polication" refere-se a um polieletrólito que possui um lucro de carga positiva. Embora o polication possa conter unidades de monômero que tenham carga positiva, carga neutra ou carga negativa, o lucro de carga do polímero é positivo.

O termo "poliânion" refere-se a um polieletrólito que contém um lucro de carga negativa. Embora o poliânion possa conter unidades de monômero que tenham carga negativa, carga neutra ou carga positiva, o lucro de carga do polímero é negativo.

O termo "cerne polimérico" deverá se referir à parte interna do complexo de polieletrólito.

O termo "carcaça polimérica" ou "corona" refere-se à camada externa do complexo de polieletrólito.

O termo "associado com" significa que a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás é complexada com ou parcialmente ou completamente encapsulada pelo complexo de polieletrólito. Desse modo, a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e

de gás pode interagir com a superfície externa ou interna do complexo de polieletrólito (por exemplo, a corona ou o cerne). O termo "complexo" significa a interação entre duas moléculas ou partes da mesma molécula através de interações não covalentes tais como ligações de coordenação, interações eletrostáticas, interações de ligação de hidrogênio e interações hidrófobas.

O termo "parcialmente ou completamente encapsulada" significa que a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás está parcial ou completamente localizada no interior ou no centro do complexo de polieletrólito.

A presente invenção está dirigida a uma composição útil para aplicações na jazida de petróleo e de gás. A composição compreende um complexo de polieletrólito associado com uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás, em que o complexo controla a localização e/ou a liberação da substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás. É considerado que misturas de várias substâncias químicas classificadas como petróleo e gás podem estar associadas com o complexo de polieletrólito.

Em um aspecto, os polieletrólitos da presente invenção formam um complexo que é caracterizado como uma nanopartícula. Em alguns casos, é desenvolvida a teoria de que as nanopartículas compreendem um cerne polimérico e uma carcaça polimérica que tenham cargas contrárias. Por exemplo, um cerne polianiónico pode estar coberto por uma carcaça ou corona policatiônica. Será considerado que a nanopartícula podem compreender alternativamente um cerne policatiônico e uma carcaça ou corona polianiónica.

Em um aspecto não-limitativo, a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás está associada com a corona da nanopartícula. Em um outro aspecto não-limitativo, a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás está associada com o cerne de nanopartícula.

Em um aspecto adicional, a presente invenção inclui uma composição que compreende um ou mais polieletrólitos e um ou mais modifica-

dores de superfície poliméricos carregados (estabilizadores eletrostáticos), estes últimos estando incorporados em uma etapa juntamente com outros componentes poliméricos como uma parte integral do complexo. Similarmente, um modificador de superfície polimérico não-iônico (estabilizador estérico) é integrado à estrutura do polímero por meio de uma armadilha. Ambas as classes de modificadores de superfície podem ser incluídas para evitar a agregação da partícula.

As nanopartículas podem incluir vários íons de baixo peso molecular, por exemplo, cátions ou ânions. Por exemplo, íons de cálcio podem ser complexados com os poliânions. Com um outro exemplo, íons trifosfato podem ser complexados com os policátions. Tipicamente, os íons estão presentes em uma quantidade de até aproximadamente 5,0 % em peso. Além disso, tais nanopartículas podem compreender um sal inorgânico monovalente ou bivalente, tais como cloreto de sódio, cloreto de cálcio ou sulfato de sódio. A adição de tais íons pode aumentar a estabilidade das nanopartículas e resulta em, entre outras coisas, em maior eficiência da armadilha para uma aplicação mais eficaz de uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás.

Como mencionado acima, será considerado na técnica que as cargas sobre os polieletrólitos podem estar dispostas de uma maneira espacialmente regular ou irregular. Além disso, os polieletrólitos podem ser sintéticos (polieletrólitos sintéticos), que ocorrem naturalmente (tais como proteínas, enzimas, ácidos polinucléicos) ou macromoléculas que ocorrem naturalmente modificadas sinteticamente (tais como celuloses e ligninas modificadas).

As cargas sobre um polieletrólito podem ser derivadas diretamente das unidades de monômero ou elas podem ser introduzidas por reações químicas sobre um polímero precursor. Por exemplo, o cloreto de poli(dialildimetilamônio) ("PDAD") é obtido por polimerização do cloreto de dialildimetilamônio, um monômero de vinila carregado positivamente solúvel em água. O copolímero PDAD-co-PAC (isto é, o cloreto de poli(dialildimetilamônio) e o copolímero de poli(acrilamida) carregados positivamente são obtidos

pela polimerização do cloreto de dialildimetilamônio e acrilamida (um monômero neutro que permanece neutro no polímero). O ácido poliestireno sulfônico é frequentemente obtido pela sulfonatação de poliestireno neutro. O ácido poliestireno sulfônico também pode ser obtido pela polimerização do monômero sulfonato de estireno carregado positivamente.

Vários polieletrólitos que compreendem poliânions são bem conhecidos dos versados na técnica. Os poliânions fracos tipicamente incluem grupos ácidos carboxílicos ao passo que os poliânions fortes tipicamente incluem grupos ácidos sulfônicos, grupos ácidos fosfônicos ou grupos sulfates. Exemplos de um polieletrólito carregado negativamente incluem polieletrólitos que compreendem um grupo sulfonato ($-\text{SO}_3$), tais como ácido poliestireno sulfônico ("PSS"), ácido poli (2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico) ("PAMPS"), poli (éter éter cetona) sulfonatada ("SPEEK"), lignina sulfonatada, ácido polietilenossulfônico, ácido polimetacriloxietilsulfônico, sais dos mesmos e copolímeros dos mesmos; policarboxilatos tais como ácido poliacrílico ("PAA") e ácido polimetacrílico e sulfatos tal como carragena. Outros poliânions incluem alginato de HV-sódio, alginato de sódio, hialuronato de sódio, sulfato de heparina, sulfato de celulose, carragena kappa, pentasodium tripolifosfato pentassódico, pectina pouco esterificada (ácido poligalacturônico), ácido poliglutâmico, carboximetilcelulose, sulfato-6 de condroitina, sulfato-4 de condroitina e colágeno.

Vários polieletrólitos, que são polications, também são conhecidos dos versados na técnica. Exemplos de componentes polímeros policationicos incluem polivinilamina, cloridrato de espermina, sulfato de protamina, cloridrato de poli (metileno-coguanidina), polietilenoimina, polietilenoimina etoxilada, epicloridrina modificada com polietilenoimina, poliamida quartenizada, cloreto de polidialildimetil amônio-coacrilamida e quitosan. Outros exemplos de polieletrólitos carregados positivamente incluem grupo amônio quaternário, tal como cloreto de poli (dialildimetilamônio) ("PDAD"), poli (vinilbenziltrimetil- amônio) ("PVBTA"), ionenes, cloreto de poli (acriloxietiltrimetil amônio), cloreto de poli (metacrilóxi (2-hidróxi) propiltrimetil amônio) e copolímeros dos mesmos; polieletrólitos que compreendem um grupo piridínio,

tal como, poli (N-metilvinilpiridina) ("PMVP"), outras poli (N-alquilvinilpiridinas) e copolímeros das mesmas e poliaminas protonadas tais como cloridrato de poli (alilamina) ("PAH") e polietilenoimina ("PEI").

Tipicamente, os complexos de polieletrólitos são formados em
5 solução. Desse modo, em um aspecto da presente invenção, os polieletrólitos usados para aplicar o óleo e as substâncias químicas gasosas da presente invenção são solúveis em água e/ou em solventes orgânicos ou dispersos em água e/ou em solvente orgânico.

Um solvente apropriado é um em que o polieletrólito selecionado
10 é solúvel. Desse modo, o solvente apropriado é dependente de se o polieletrólito é considerado como sendo hidrófobo ou hidrofílico. Um polímero hidrófobo apresenta uma energia de interação menos favorável com água do que um polímero hidrofílico. Embora um polímero hidrofílico seja solúvel em água, um polímero hidrófobo pode ser apenas fracamente solúvel em água
15 ou, mais provavelmente insolúvel em água. Similarmente, é mais provável que um polímero hidrófobo seja solúvel em solventes orgânicos do que um polímero hidrofílico. Em geral, quanto maior a proporção do carbono para a carga do polímero, mais hidrófobo este tenderá a ser. Por exemplo, a poli (vinil piridina) alquilada com um grupo metila ("PNM4VP") é considerada como sendo hidrofílica, ao passo que a poli (vinil piridina) alquilada com um
20 grupo octila ("PNO4VP") é considerada como sendo hidrófoba. Desse modo, a água é de preferência usada como o solvente para polieletrólitos hidrofílicos e os solventes orgânicos tais como álcoois (por exemplo, etanol) são de preferência usados para polieletrólitos hidrófobos. Exemplos de polieletrólitos usados de acordo com esta invenção que são solúveis em água, incluem ácido poliestirenosulfônico, ácido poli (2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico), lignina sulfonatada, ácido polietilenossulfônico, ácido polimetacriloxietilsulfônico, ácidos poliacrílicos, ácidos polimetacrílicos, seus sais e copolímeros dos mesmos; assim como cloreto de polidialildimetilamônio, poli (vinilbenziltrimetilamônio), ionenos, cloreto de poli(acriloxietiltrimetil
30 amônio, cloreto de poli (metacrilóxi (2-hidróxi) propiltrimetil amônio) e copolímeros dos mesmos e polieletrólitos que compreendem um grupo piridínio,

tal como poli (N-metilvinilpiridina) e poliaminas protonadas, tais como poli (cloridrato de alilamina) e poli (etilenoimina). Exemplos de polieletrólitos que são solúveis em solventes não aquosos, tais como etanol, metanol, dimetilformamida, acetonitrila, tetracloreto de carbono e cloreto de metileno incluem

5 poli (N-alquilvinilpiridinas) e copolímeros dos mesmos, em que o grupo alquila é mais longo do que aproximadamente 4 carbonos. Outros exemplos de polieletrólitos solúveis em solventes orgânicos incluem ácido poliestirenosulfônico, ácido poli (2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico), cloreto de poli (dialildimetilamônio), poli (N-metilvinilpiridina) e poli (etilenoimina) em que o

10 pequeno íon indicador do polímero, por exemplo, Na^+ , Cl^- , H^+ , foi substituído por um grande íon indicador hidrófobo, tal como tetrabutíliamônio ou tetratetíliamônio ou iodo ou hexafluorofosfato ou tetrafluoroborato ou trifluorometano sulfonato.

Os complexos de polieletrólito da presente invenção pode ser

15 preparado fornecendo uma corrente de gotas de tamanho uniforme de uma solução de polímero carregada em que o tamanho da partícula das gotas é submícron ou no máximo de apenas alguns microns, coletando estas gotículas em um reator agitado dotado de uma solução polimérica de carga contrária e reagindo-se as gotículas e a solução para formar as partículas. Quando

20 as gotas de polímero for polianiônicas e a solução de polímero receptor for catiônica, as partículas têm um cerne polianiônico e uma carcaça ou corona de um complexo polianiônico/policatiônico. A periferia da partícula tem um excesso de carga positiva. Inversamente, gotas de uma corrente de solução catiônica podem ser coletadas em uma solução polianiônica. Estas partículas

25 têm cerne policatiônico e carcaça de um complexo policatiônico/polianiônico com um excesso de carga negativa sobre a periferia da partícula.

Alternativamente, o complexo de polieletrólitos pode ser preparado utilizando um dispositivo de misturação, por exemplo, um dispositivo de

30 misturação microfabricado, de geometria complexa, adequado para escoamento laminar. As vazões podem ser contínuas ou podem ser pulsadas. O fluxo oscilatório de pelo menos um fluido fornece maior fluxo do fluido para

misturação e processo aperfeiçoado. Desse modo, o processo é ampliado.

Os dispositivos de misturação que usam correntes múltiplas de fluido reagente com densidade de energia de misturação muito alta e melhor intimidade de misturação dos reagentes fornecem química da reação rápida e controlada não disponível por uma tecnologia de reação em batelada convencional. A Pat. U.S. Nº 6.221.332 fornece meios para desenvolver e fabricar nanomateriais em um processo controlável para o nível molecular de misturação. Geralmente, o projeto microfabricado, pelo fato de que o sistema pode ser ampliado fornece uma circulação de material muito maior e diferentemente dos processos em batelada, pode ser operado continuamente.

O dispositivo para misturação pode ser acoplado a um dispositivo, tal como um autotitulador, que pode medir o tamanho ou a densidade de carga de complexo de polieletrólitos, em tempo real, dentro do produto de saída do dispositivo para misturação, sendo responsável por reação e correção da química das correntes de reagentes, em termos de razão de fluxo de correntes individuais, pH das correntes, teor de sal das correntes e, alternativamente, teor de etanol, como um agente de dessolvatação, dentro de uma das correntes, para controlar a saída final do processo. Será considerado que alguns dos polieletrólitos usados de acordo com esta invenção tornam-se somente carregados em certos valores de pH. Por exemplo, os ácidos poliacrílicos e derivados dos mesmos são protonados (não carregados) a níveis de pH abaixo de aproximadamente 4-6, no entanto, a níveis de pH de pelo menos aproximadamente 4-6 as unidades de ácido poliacrílico se ionizam e assumem uma carga negativa. Similarente, as poliaminas e os derivados das mesmas se tornam carregadas se o pH da solução estiver abaixo de em torno de 4. Desse modo, o pH da solução pode ser ajustado para otimizar a formação do complexo de polieletrólito.

Os polieletrólitos tipicamente compreendem em torno de 0,01 % até 1 % em peso de uma solução de polieletrólito e mais preferivelmente ainda em torno de 0,1 até 0,5 % em peso. Quando forem usados compostos de peso molecular inferior (por exemplo, de íon de cálcio), a percentagem em peso pode ser mais alta, por exemplo, 5 % em peso.

Exemplos de complexos de polieletrólitos usados para aplicação de fármaco são descritos em Prokop, Patente U.S. Nº 6.726,934 intitulada "Micro-Particulate and Nano-Particulate Polymeric Delivery System.," que é aqui incorporado como referência.

5 Os complexos de polieletrólitos são usados para controlar a liberação de várias substâncias químicas provenientes de uma jazida de petróleo e de gás. As substâncias químicas de uma jazida de petróleo e de gás incluem (a) um formador de gel ou agentes reticulantes, (b) inibidores de incrustação, (c) inibidores de corrosão, (d) inibidores de deposição de asfal-

10 teno ou de cera, (e) agentes de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) inibidores de hidrato, (g) agentes de ruptura e (h) tensoativos.

A. Agentes de Formação de Gel ou Agentes Reticulantes

Para operações de recuperação de petróleo e de gás, é muitas vezes desejável reduzir a produção de água. Para reduzir a produção de

15 água, uma técnica comum usada é injetar uma solução de polímero juntamente com um agente reticulante para formar géis capazes de reduzir a permeabilidade em água sem afetar a produtividade de óleo. O sucesso do tratamento do poço depende da formação in situ formation do gel depois que a colocação eficaz do polímero em solução nos meios porosos.

20 Em muitos casos, é desejável retardar a formação de gel com a liberação controlada de agentes reticulantes. Os complexos de polieletrólito da presente invenção são úteis para liberar formação de gel ou de agentes reticulantes durante um período de tempo. Qualquer agente reticulante convencional pode ser usado de acordo com a presente invenção. Exemplos de

25 agentes são geralmente descritos em Moradi-Arghai e outros, Patente U.S. Nº 6.387.986, que é incorporada como referência.

Os agentes reticulantes podem ser iônicos (como Cr(III) em Cr-Cl₃ etc.), organo-metálicos (por exemplo, acetato de Cr (III), vide Sydansk., SPE 17329. A new conformance-improvement-treatment Chromium (III) gel

30 technology (1988)), Al(IV) citrate or Zr(IV) lactate or citrate (vide Cui e outros, *Preparation of a retarded crosslinking system with HPAM and Zircônio citrate*, J. Petro. Univ China, 1992, 16(3):40-55) or organic (polietilenoimina or

phenol- formaldehyde). Vide também Sydansk, Patente U.S. Nº 6103772 intitulada "Foamed gel low permeability reduction or mobility control in a subterranean hydrocarbon-bearing formation." que é incorporada como referência. Poliacrilamidas hidrolisadas foram reticuladas com os cátions polivalentes mencionados. Copolímeros de acrilamida foram reticulados organicamente com cátions ou com polietilenoimina (Hardy e outros, SPE 50738, *The first carbonate field- application of a new organically cross linked water shutoff polímero system*, (1999)).

Geralmente, o agente reticulante é selecionado do grupo que
10 consiste em compostos metálicos multivalentes e agentes reticulantes orgânicos. Exemplos de compostos de metal multivalente incluem composto complexado com zircônio, um composto de titânio complexado, um composto de cromo complexado, um composto de alumínio complexado, um composto de estanho complexado, um composto de ferro complexado e misturas
15 dos mesmos. O termo "complexado" como usado em referência a um formador de gel ou a um agente reticulante significa um composto formado pela união de um íon de metal com um íon não metálico ou com uma molécula denominada um ligando. Os compostos metálicos multivalentes adequados são selecionados do grupo que consiste em citrato de zircônio, tetracloreto
20 de zircônio, oxicleto de zircônio, complexo de zircônio com hidroxiethyl glicina, fluoreto de amônio zircônio, 2-etilhexanoato de zircônio, acetato de zircônio, tartarato de zircônio, malonato de zircônio, propionato de zircônio, neodecanoato de zircônio, acetilacetato de zircônio, zirconato de tetrakis (trietanolamina), carbonato de zircônio, carbonato de amônio zircônio, carbonato de amônio zirconila, lactato de zircônio, acetilacetato de titânio,
25 etilacetoacetato de titânio, citrato de titânio, titânio trietanolamina, lactato de amônio titânio, citrato de alumínio, nitrato de cromo, cloreto de cromo, citrato de cromo, acetato de cromo, propionato de cromo e combinações de quaisquer dois ou mais dos mesmos. Os agentes reticulantes mais preferidos incluem cloreto de cromo, propionato de cromo, acetato de cromo, acetilacetato de zircônio, tetracloreto de zircônio, oxicleto de zircônio, lactato de zircônio, citrato de zircônio, malonato de zircônio, zirconato de tetrakis trieta-

nolamina, complexo de hidroxietil glicina com zircônio, tartarato de zircônio, propionato de zircônio, acetilacetato de titânio, etilacetoacetato de titânio, citrato de titânio, titânio trietanolamina e combinações de quaisquer dois ou mais dos mesmos. Um agente reticulante orgânico também pode ser utilizado na dita composição para formação de gel. Por exemplo, o dito agente reticulante orgânico pode ser selecionado do grupo que consiste em formaldeído; precursores de formaldeído, tais como, hexametilenotetramina; álcool furfúrico; ácido aminobenzóico; fenol e derivados fenólicos, tais como, hidroquinona, floroglucinol, catecol, resorcinol, ácido salicílico, salicilamida e vanilina. Uma descrição mais detalhada de agentes reticulantes orgânicos pode ser encontrada nas Patentes U.S. N^os. 5.399.269 e 5.480.933, herein incorporadas como referência.

B. Inibidores de incrustação

Quando for perfurado um poço inicialmente em uma jazida de petróleo, o óleo extraído é habitualmente "seco" sendo substancialmente livre de impurezas aquosas. No entanto, quando as reservas de óleo diminuem, uma quantidade progressivamente maior de impurezas aquosas se torna misturada com o óleo. As variações na condições físicas de formação durante o ciclo de produção assim como a misturação de água incompatíveis (isto é, água do mar e águas de formação que contenham bário ou estrôncio) podem causar incrustação em qualquer parte do sistema de produção. A incrustação que ocorre no sistema de produção pode resultar em uma perda significativa na produção e nos ganhos associados.

Como usado neste caso, o termo "incrustação" refere-se a um depósito ou a um revestimento formado sobre a superfície de metal, de rocha ou de outro material, tal como um conduto. A incrustação é causada por uma precipitação devida a uma reação química com a superfície, por uma precipitação causada por reações químicas, por uma variação na pressão ou na temperatura ou por uma variação na composição de uma solução. As incrustações típicas são de carbonato de cálcio, de sulfato de cálcio, de sulfato de estrôncio, de sulfeto de ferro, de óxidos de ferro, de carbonato de ferro, de vários silicatos e fosfatos e de óxidos ou de qualquer um de alguns com-

postos insolúveis ou ligeiramente solúveis em água.

Na presente invenção, são usados complexos de polieletrólito para aplicar inibidores de incrustação ao poço de petróleo ou de gás. Vários inibidores de incrustação são conhecidos dos versados na técnica. A dissolu-
5 lução de incrustações de sulfatos pode ser facilmente realizada usando-se agentes de quelação fortes como o ácido etilenodiamina tetra acético ("EDTA") e o ácido dietilenetriamino-penta acético ("DTPA"), que formam um complexo na superfície quando em contato com a incrustação. A taxa de dissolu-
10 ção é controlada por dessorção e difusão de complexos (Ba-EDTA/DTPA) (*Heriot-Watt University, FAST Team, 2005, Scale Dissolvers. http://pet.hw.uc.uk/research/fast1/research/scla_diss.htm*).

Uma técnica comum de controle de incrustação consiste em comprimir um inibidor de incrustação na formação da rocha onde este é ad-
15 sorvido ou precipita como um complexo sobre a superfície. Quando a produção é restaurada, o inibidor de incrustação se dissolve ou se dessorve na salmoura, evitando a formação de incrustação. Vide Andrei e Gagliardi, *Redissolution studies in bulk and coreflood for PPCA scales inhibitor*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43, 35-55 (2004). O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, especialmente de polímeros que contenham
20 fósforo como inibidores de incrustação, também tem sido estimulado por novos regulamentos ambientais, tais como aqueles descritos em Woodward, WO 2004/056886 intitulado entitled "Biodegradable polymers."

Os estudos das substâncias para inibidores de incrustação incluem fosfonatos, polímeros como o ácido poliacrílico e ésteres fosfato. Em
25 geral, os inibidores de incrustação incluem moléculas orgânicas solúveis em água que têm pelo menos 2 grupos carboxílicos e/ou de ácido fosfônico e/ou de ácido sulfônico, por exemplo, 2-30 tais grupos. Os inibidores de incrustação preferidos são oligômeros ou polímeros ou podem ser monômeros com
30 pelo menos um grupo hidroxila e/ou átomo de nitrogênio, especialmente em ácidos hidroxicarboxílicos ou hidróxi ou aminofosfônicos ou, ácidos sulfônicos. Os inibidores de incrustação são usados principalmente para inibir incrustação de cálcio e/ou de bário. Exemplos de tais compostos usados como

inibidores de incrustação são ácidos fosfônicos alifáticos que tenham 2-50 carbonos, tais como ácido hidroxietil difosfônicos e ácidos amminoalquil fosfônicos, por exemplo, fosfonatos de poliaminometileno com 2-10 átomos de N, por exemplo, cada um contendo pelo menos um grupo ácido metileno fosfônico; exemplos destes últimos são tetra (metileno fosfonato) de etileno-
5 diamina, penta (metileno fosfonato) de dietilenotriamina e os fosfonatos de triamina- e de tetramina com 2-4 grupos metileno entre cada átomo de N, pelo menos 2 dos números de grupos metileno em cada fosfonato sendo diferentes (por exemplo, como descrito também na EP-A-479462 publicada,
10 cuja divulgação é aqui incorporada como referência). Outros inibidores de incrustação são ácidos policarboxílicos tais como ácidos acrílico, maléico, láctico ou tartárico e compostos poliméricos aniônicos tais como ácidos polivinil sulfônico e poli (met) acrílico, opcionalmente com pelo menos alguns grupos fosfonila ou fosfinila em poliácridatos de fosfinila. Os inibidores de in-
15 crustação estão adequadamente pelo menos parcialmente na forma de seus sais de metal alcalino, por exemplo, sais de sódio.

Em um aspecto, os exemplos de inibidores de incrustação que são adequados para uso nas composições da presente invenção incluem, ácido hexametileno diamina tetrakis metileno fosfônico, ácido dietileno triamina tetra metileno fosfônico, ácido dietileno triamina penta metileno fosfônico,
20 ácido bis-hexametileno triamina pentakis metileno fosfônico, ácido poliacrílico (PAA), ácido fosfínico carboxílico (PPCA) fosfonato de glicol amina (fosfonato de DGA); 1, 1-difosfonato de 1-hidroxietilideno (fosfonato de HEDP); fosfonato de bisaminoetiléter (fosfonato de BAEE) e polímeros de ácido sulfônico sobre uma cadeia principal de ácido policarboxílico. Outros inibidores de incrustação adequados incluem, por exemplo, polifosfatos e ácidos policarboxílicos e copolímeros tal como descrito na Pat. U.S. Nº 4.936.987.

O sucesso de um tratamento com inibidor de incrustação depende do período de tempo (duração da compressão) em que o inibidor é liberado para evitar a formação de incrustação. A duração da compressão pode ser aumentada usando os complexos de polieletrólito com uma carga superficial que é contrária àquela da rocha de formação. Podia ser ajustado um
30

tempo de liberação que aprisiona o inibidor de incrustação em um complexo de polieletrólito.

C. Inibidores de Corrosão

Os complexos de polieletrólito da presente invenção também
5 são úteis para o controle da aplicação de inibidores de corrosão em poços de petróleo e de gás. Um exemplo de um inibidor catódico é o óxido de zinco que retarda a corrosão pela inibição da redução de água para o hidrogênio gasoso. Os inibidores de corrosão, que são tipicamente compostos à base de amina orgânica como hexamina, fenilenodiamina, dimetiletanoamina, ni-
10 trito de sódio, derivados de imidazolina etc. A maioria dos inibidores é de produtos químicos orgânicos, catiônicos, à base de nitrogênio. Produtos químicos como aminas lineares ou cíclicas, aminas graxas ou aminas quaternárias são comuns. Um inibidor de corrosão preferido é o cloreto de benzildimetiltetradecilamônio. Veículos fluidos podem ser água, álcool ou hidro-
15 carbonetos (PTTC Corrosion Management Workshop, 2002, Farmington, New Mexico).

Exemplos de inibidores de corrosão são compostos para a inibi-
ção de corrosão em aço, especialmente sob condições anaeróbicas e po-
dem especialmente ser formadores de filme capazes de serem depositados
20 como um filme sobre uma superfície de metal, por exemplo, uma superfície de aço tal como uma parede para tubulação. Tais compostos podem ser compostos N-heterocíclicos de cadeia hidrocarbila alifática longa não qua-
ternizados, em que o grupo hidrocarbila alifático pode ser como definido para o grupo hidrófobo acima; grupos alifáticos mono- ou dietilenicamente não
25 saturados, por exemplo, de 8-24 carbonos such tal como oleíla são preferidos. O grupo N-heterocíclico pode ter 1 -3 átomos de nitrogênio no anel com 5-7 átomos no anel em cada anel: anéis de imidazol e de imidazolina são preferidos. O anel também pode ser um aminoalquila, por exemplo, 2-aminoetila ou hidroxialquila, por exemplo, substituinte 2-hidroxietila. Pode ser
30 usada a oleil imidazolina. Quando os inibidores de corrosão forem liberados usando-se o complexo de polieletrólitos da presente invenção, estes inibidores são eficazes na redução da corrosão de superfícies metal quando eles

são produzidos fora do poço.

D. Inibidores de Asfalto, de Parafina ou de Cera

O bloqueio dos inibidores de Asfalto, de Parafina ou de Cera na indústria do petróleo é principalmente uma consequência da deposição de produtos orgânicos pesados provenientes de fluidos do petróleo. Os produtos orgânicos pesados tais como parafina / cera, resina, asfalto, diamantóides, mercáptans e compostos organometálicos podem existir no petróleo bruto em várias quantidades e formas. Tais compostos podem precipitar para fora da solução de petróleo bruto devido a várias forças que causem bloqueio no reservatório de óleo, no poço, nas tubulações e nas instalações de produção e de processamento do óleo. Os complexos de polieletrólito da presente invenção são úteis para controlar a liberação dos inibidores de tais compostos para o poço de petróleo e de gás.

Os inibidores de Asfalto incluem ácido graxo anfótero ou um sal de um alquil succinato ao passo que o inibidor de cera pode ser um polímero tal como um polímero de olefina, por exemplo, de polietileno ou de um éster copolimérico, por exemplo, copolímero de etileno-acetato de vinila e o dispersante da cera pode ser uma poliamida.

E. Agentes de Expulsão de Sulfeto de Hidrogênio

Os complexos de polieletrólito da presente invenção também são úteis para controlar a liberação de agentes de expulsão de sulfeto de hidrogênio em poços de petróleo e de gás. Os agentes de expulsão de sulfeto de hidrogênio da presente invenção de preferência removem todas as espécies de sulfeto solúveis, H_2S , S^{2-} e HS^- e formam um produto que não é perigoso nem corrosivo. Os compostos de zinco são comumente usados para precipitar o ZnS e diminuir a concentração de todos os três sulfetos que estão em equilíbrio em uma solução até uma concentração muito baixa. Para lama aquosa, o carbonato básico de zinco e, para lama oleosa, o óxido de zinco são reconhecidos como sendo agentes de expulsão de sulfeto eficazes.

F. Inibidores de Hidrato

Os complexos de polieletrólito da presente invenção também

são úteis para controlar a liberação de inibidores de hidrato em poços de petróleo e de gás. Os hidratos são formados de dois componentes, água e certas moléculas de gás, por exemplo, alcanos de 1-4 carbonos, especialmente metano e etano, tais como aqueles encontrados em gás natural. Estes hidratos "gasosos" irão se formar sob certas condições, isto é, quando a água está na presença do gás e quando as condições de alta pressão e baixa temperatura alcançam valores limites respectivos. O gás pode estar no estado livre ou dissolvido em um estado líquido, por exemplo, como um hidrocarboneto líquido.

Os inibidores de hidrato são frequentemente usados em combinação com um inibidor de corrosão e opcionalmente de um polímero solúvel em água de um composto polar etilenicamente insaturado. De preferência, o polímero é um homopolímero ou um copolímero de um composto de carbonila N-heterocíclico etilenicamente insaturado, por exemplo, um homopolímero ou um copolímero de N-vinil-omega caprolactama. Tais inibidores de hidrato são descritos nas Patentes U.S. N^os. 6.436.877, 6.369.004, na Patente EP 0770169 e na WO 96/29501 que são incorporadas aqui como referência.

G. Agentes de Ruptura

A estimulação do poço de petróleo tipicamente envolve injetar na cavidade do poço um fluido para fratura para criar fraturas na formação de rocha que circunda o orifício. O fluido para fratura tipicamente contém um polímero solúvel em água, tal como uma goma guar ou um derivado da mesma, que confere ao fluido características apropriadas de escoamento e suspende ali as partículas de suspensão. Quando a pressão no fluido para fratura for liberada e a fratura se fechar ao redor do agente suspensor, a água é forçada do mesmo e o polímero solúvel em água forma uma torta compactada. Esta torta compactada pode evitar o fluxo de petróleo ou de gás se não for removida. Para resolver este problema, são incluídos "agentes de ruptura" no fluido para fratura.

Na presente invenção, os agentes de ruptura estão associados aos complexos de polieletrólito da presente invenção para liberação contro-

lada ou retardada. Os agentes de ruptura podem ser agentes de ruptura enzimáticos ou agentes de ruptura oxidativos. Exemplos de tais agentes de ruptura incluem oxidantes tais como persulfato de sódio, persulfato de potássio, peróxido de magnésio, persulfato de amônio e similares. Os agentes de ruptura de enzima que podem ser empregados incluem alfa e beta amilases, amiloglucosidase, invertase, maltase, celulose, pectinase, e hemicelulase. Vide geralmente J. Gulbis, *Fracturing Fluid Chemistry*, em *RESERVOIR STIMULATION*, Cap. 4 (J. J. Economides e K. G. Nolte, Eds., 2ª. Ed. 1989); Pat. U.S. Nº4.996.153 (agente de ruptura de enzima estável termicamente que pode ser usado como um agente de ruptura de viscosidade em recuperação de óleo, o agente de ruptura é uma xantanase para a degradação de fluidos para fratura à base de xantano em vez de à base de guar); Pat. U.S. Nº 5.201.370 (agentes de ruptura de enzima para fluidos para fratura à base de galactomanano); Pat. U.S. Nº 4.250.044 (sistema de ruptura de amina terciária / persulfato); WO 91/18974 (enzima hemicelulase), todos aqui incorporados como referência.

H. Tensoativos

A física básica por trás do processo aperfeiçoado de recuperação de óleo por alagamento com tensoativo ("EOR") é que o óleo residual disperso como gânglios de tamanho do micron é aprisionado por grandes forças capilares dentro dos meios porosos. O aumento das forças viscosas do fluxo de fluido ou diminuindo as forças capilares que mantêm o óleo no local é necessário antes de o óleo possa ser empurrado através dos gargalos do poro e enviado para um poço de produção. A tensão interfacial entre o petróleo bruto e a fase aquosa precisa ser reduzida até valores ultrabaixos, (alvo 0,001 mN/m), várias ordens de grandeza abaixo daquela de um sistema de reservatório típico de salmoura-óleo, se o óleo residual precisar ser mobilizado através da injeção de soluções tensoativas. O principal desafio com o alagamento de tensoativo é a tendência que têm as moléculas de tensoativo de precipitarem quando entram em contato com a salmoura da formação. Os complexos de polieletrólito podem aprisionar ou encapsular e portanto proteger as moléculas de tensoativo da salmoura da formação.

Os tensoativos associados com os complexos de polieletrólito podem ser tensoativos aniônicos, catiônicos, anfóteros ou não-iônicos. Os tensoativos aniônicos adequados incluem, porém não estão limitados àqueles que contêm íons carboxilato, sulfonato e sulfato. Exemplos de tensoativos aniônicos são alquil sulfonatos de sódio, de potássio, de amônio de cadeia longa e alquil aril sulfonatos tal como dodecilbenzeno sulfonato de sódio; dialquil sulfossuccinatos de sódio, tal como bis-(2-etiltioxil)-sulfossuccinato de sódio e alquil sulfatos tal como lauril sulfato de sódio. Os tensoativos catiônicos incluem, porém não são limitados a compostos de amônio quaternário tais como cloreto de benzalcônio, cloreto de benzetônio, brometo de cetrimônio, cloreto de estearil dimetilbenzil amônio, polioxietileno (15) e amina de coco. Exemplos para tensoativos não-iônicos são, porém não estão limitados a monoestearato de etileno glicol, miristato de propileno glicol, monoestearato de glicerila, estearato de glicerila, poliglicerila-4-oleato, acilato de sorbitano, acilato de sacarose, laurato de PEG-150, monolaurato de PEG-400, monolaurato de polioxietileno (8), polissorbatos, polioxietileno (9) octilfeniléter, PEG-1000 cetil éter, polioxietileno (3) tridecil éter, polipropileno glicol (18) butil éter, Poloxamer 401, estearoil monoisopropanolamida e amida de sebo de polioxietileno (5) hidrogenada.

Exemplos de tensoativos anfóteros são, porém não limitados a, N-dodecil-beta-alanina de sódio, N-lauril-beta-iminodipropionato de sódio, miristoanfoacetato, lauril betaina e lauril sulfobetaina.

Os tensoativos mais preferidos usados em EOR incluem alquil aril sulfonatos, alquil sulfatos como dodecil sulfato de sódio ("SDS"), propoxilato sulfato de álcool. Vide geralmente Wu e outros, SPE 95404: *A Study of Branched Alcohol Propoxylate Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery* (2005).

A presente invenção é ainda ilustrada pelos exemplos a seguir que servem simplesmente para a finalidade de figura e não deve ser considerados como limitativos do âmbito da invenção ou da maneira pela qual ela pode ser realizada.

Exemplo 1: Formação de Nanopartículas Usando Complexos de Polieletrólito

Neste exemplo, foram preparadas várias nanopartículas que consistem em complexos de polieletrólito. Será considerado que os materiais usados neste exemplo são para finalidades ilustrativas e não-limitativas. Neste exemplo, quitosana (Mw = 15 kDa, 84 % desacetilado e Mw = aproximadamente 100 kDa, 88-93 % desacetilado Polysciences, Inc.), sulfato de dextrano (Mw = 500 kDa e Mw = 8 kDa, Fisher Scientific), polietilenoimina (Mw = 10 kDa, Aldrich) e poli-L-lisina (Mw = 10 kDa, Sigma) foram usados como obtidos sem purificação adicional. Foi usado o sulfato de zinco heptahidratado (Sigma) como uma nanopartícula reticulante em alguns experimentos. Dispositivos para centrífuga MicrosepTM centrifugal devices (Pall Life Sciences), membranas para diálise (Spectrum), side-A-lyzer dialysis cassettes (Pierce) e manitol (Sigma) foram usados durante a purificação da partícula.

Aproximadamente 1,6 mL da solução policatiónica apropriada (0,1 % peso/volume) foi adicionado gota a gota a aproximadamente 0,8 mL de 1 % (peso/volume) de sulfato de dextrano e agitado durante cinco minutos. Para quitosana, foi necessária um pH da solução em torno de 5,5 (com ácido clorídrico) para dissolver este material. Finalmente, foram adicionados aproximadamente 80 µL de sulfato de zinco e agitados durante 30 minutos. As partículas preparadas foram dialisadas com tampão fosfato 50 mM com manitol a 5 % durante aproximadamente 24 horas.

O tamanho médio da partícula foi determinado por experimentos dinâmicos de difusão de luz (Brookhaven BI-9000AT com goniômetro BI-200SM equipado com laser diodo de hélio-neon que opera a 532 nm). Uma alíquota de partículas liofilizadas foi dissolvida em água e cada medição foi realizada em torno de 90° durante um período de aproximadamente três minutos. O diâmetro eficaz foi determinado pelo método de cumulantes. A carga na superfície das partículas foi investigada por difusão de luz em análise de fase que usa um instrumento ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corp.) equipado com um laser no estado sólido que opera a 676 nm. Foram prepa-

radas amostras por dispersão de aproximadamente 5 mg das nanopartículas liofilizadas em aproximadamente 1 mL de água nanopura e foram realizadas três medições para cada amostra. A carga da superfície foi calculada baseada em aproximação de Smoluchowski da mobilidade eletroforética da amostra em KCl 50 μm . A morfologia das partículas foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (JEM-1200EXII, JEOL,). As partículas liofilizadas foram dialisadas com água nanopura durante aproximadamente 24 horas usando tubulação para diálise (MWCO 15.000) para remover o manitol da amostra. Sete microlitros da amostra dialisada juntamente com três microlitros de solução a 2 % (peso/volume) de fosfotungstato foram colocados em uma grade de cobre de 300 mesh com uma membrana Formvar revestida com carbono. A amostra foi deixada em repouso durante aproximadamente dois minutos e então foi removido o excesso de água com um papel de filtro Whatman Nº 1. A amostra foi mantida em um dessecador durante toda a noite e examinada por TEM.

O sulfato de dextrano foi emparelhado com três polications (quitosan, polietilenoimina e poli-L-lisina) para determinar o efeito destes materiais sobre o tamanho da partícula, a polidispersidade e o potencial zeta. Antes do trabalho apresentado, foram selecionados vários pesos moleculares e concentrações de polieletrólito para determinar as condições das nanopartículas que se formam mais eficazmente em torno de 200 nm. A variação da massa molar do polieletrólito e a proporção em massa do polication para sulfato de dextrano resultou no controle direto sobre o diâmetro do complexo de polímero e o potencial zeta inclusive a produção de pequenos complexos (de aproximadamente 100 a 300 nm, de preferência de aproximadamente 200 nm). Exemplos de dados para quitosan emparelhado com sulfato de dextrano são apresentados na figura 1 e exemplos de nanopartículas de DS/CS são apresentados na figura 2. Os resultados para a polietilenoimina ou a poli-L-lisina complexadas com sulfato de dextrano foram otimizados para obter partículas de aproximadamente 200 nm de tamanho como apresentado na tabela a seguir:

Tabela 1

Formulação da nanopartícula	Diâmetro (nm)	Polidispersidade	Potencial Zeta (mV)
Quitosan/DS	165 ± 17	0,26 ± 0,02	6,3 ± 6,0
Polietilenoimina/DS	205 ± 33	0,25 ± 0,05	-6,3 ± 7,3
Poli-L-lisina/DS	182 ± 24	0,01 ± 0,00	-16,7 ± 8,1

Foi usada Brookhaven ZetaPALS para analisar aproximadamente 5 mg/mL de soluções dos complexos em água deionizada (DI). O aumento da concentração do polieletrólito geralmente resultou na formação de um precipitado. Em geral, o potencial zeta das formulações de nanopartícula era baixo e foi observado um desvio padrão regularmente alto entre as preparações.

Exemplo 2: Complexo de polieletrólito Associado com um Agente reticulante (Cromo (III))

Neste exemplo, foi preparada uma composição que compreende um agente reticulante (cromo III) associado com um complexo de polieletrólito.

As nanopartículas com Cr (III) como a substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás foram preparadas à temperatura ambiente. Aproximadamente 59,0 g de uma solução aquosa de sulfato de dextrano (Mw = 500 kDa, Fisher Scientific) (10.000 ppm) foram adicionados gota a gota a aproximadamente 133,0 g de uma solução aquosa de polietilenoimina (Mw = 25 kDa, Aldrich) (10.000 ppm), que era agitada continuamente. Depois da agitação durante aproximadamente 15 minutos a 350 rpm foi adicionado 0,46 g de CrCl₃-OH₂O (Mw = 266,45, Fisher Scientific) e as nanopartículas resultantes foram agitadas durante aproximadamente 30 minutos em torno de 350 rpm.

As nanopartículas foram lavadas 24 horas no escuro por diálise com uma solução aquosa de a 5 % peso/volume de D-manitol e 24 horas mais com uma solução nova a 2,5 % em peso/volume de D-manitol usando uma membrana para diálise Spectra/Por CE com MWCO 10.000. A solução de nanopartículas purificada, carregada com Cr(III) foi congelada durante

aproximadamente 2 horas a $-56,7^{\circ}\text{C}$ (-70°F) antes de ser liofilizada a 0,024 Torr e -46°C durante 48 horas. As nanopartículas liofilizadas foram armazenadas em um dessecador.

O potencial zeta das nanopartículas dialisadas era $-22,4 \pm 1,9$ mV determinado por difusão de luz com análise de fase que emprega um instrumento ZetaPALS (Brookhaven Instrument Corp).

O tamanho de partícula das nanopartículas foi determinado por difusão de luz dinâmica com um instrumento ZetaPALS a um ângulo fixo de 90° e comprimento de onda de 662 nm. O diâmetro eficaz depois da diálise era de 190 ± 1 nm.

A eficiência do carregamento de Cr (III) foi de 77,4 % determinada subtraindo o peso de Cr (III) nas nanopartículas secas por congelamento do peso inicial de Cr(III) no meio da reação. O teor de Cr (III) foi determinado como íon cromato medindo a absorção de luz a 375 nm.

Exemplo 3: Complexo de Polieletrólito Associado com um Inibidor de Incrustação (Ácido Poliacrílico)

Neste exemplo, foi preparada uma composição que compreende um inibidor de incrustação (ácido poliacrílico) associado com um complexo de polieletrólito.

As nanopartículas foram preparadas à temperatura ambiente. Aproximadamente 20,0 g de uma solução aquosa de ácido poliacrílico ($M_w = 2.000$, Aldrich) (11.513 ppm, pH 2,76) foram adicionados a 41,0 g de uma solução aquosa de polietilenoimina ($M_w = 25$ kDa, Aldrich) (1.865 ppm, pH 2,99 ajustado com HCl 1 N da Fisher Scientific), que foram agitadas continuamente. Depois da agitação durante aproximadamente 20 minutos, foram adicionados aproximadamente 5,9 g de uma solução aquosa de sulfato de dextrano ($M_w = 500.000$, Fisher Scientific) (10.032 ppm) e então as nanopartículas resultantes foram agitadas durante aproximadamente 10 minutos.

As nanopartículas foram lavadas durante 24 horas no escuro por diálise com uma solução a 5 % em peso/volume de manitol usando Spectra/Por CE com MWCO 10.000. As nanopartículas carregadas, purificadas, foram congeladas durante aproximadamente 2 horas a $-58,9^{\circ}\text{C}$ (-74°F) an-

tes de serem liofilizadas a 0,024 Torr e - 46°C durante 24 horas. As nanopartículas liofilizadas foram armazenadas em um dessecador. O potencial zeta das nanopartículas foi determinado por difusão de luz com análise de fase que emprega um instrumento ZetaPALS (Brookhaven Instrument Corp). O
5 potencial zeta antes da diálise era $+14,9 \pm 1,6$ mV.

O diâmetro médio das nanopartículas depois da diálise era 116,6 nm determinado por difusão de luz dinâmica com um instrumento ZetaPALS a um ângulo fixo de 90° e um comprimento de onda de 662 nm.

A eficiência de carregamento de ácido poliacrílico foi de 12,98 %
10 que foi determinada por subtração de sua concentração no sobrenadante de sua concentração inicial no meio da reação.

Exemplo 4: Complexo de Polieletrólito Associado com um Inibidor de Corrosão (Cloreto de Benzildimetiltetradecilamônio)

Neste exemplo, foi preparada uma composição que compreende
15 um inibidor de corrosão (cloreto de benzildimetiltetradecilamônio) associado com um complexo de polieletrólito.

As nanopartículas foram preparadas à temperatura ambiente. Aproximadamente 2,2 g de uma solução aquosa de cloreto de benzildimetiltetradecilamônio (Fw = 368,1, Sigma) (10.000 ppm, pH 5,23) foram adicionados gota a gota a aproximadamente 60,0 g de uma solução aquosa de sulfato de dextrano (Mw = 500 kDa, Fisher Scientific) (10.000 ppm, pH 6,95),
20 que foram agitados continuamente. Depois da agitação durante 20 minutos, foram adicionados aproximadamente 3,0 g de uma solução aquosa de polietilenoimina (25 kDa, Aldrich) (9.109 ppm, pH 6,97 ajustado com HCl 1 N) e
25 as nanopartículas resultantes foram agitadas durante aproximadamente 15 minutos.

Foram preparadas nanopartículas de controle seguindo-se o mesmo procedimento usando-se 2,2 g do inibidor de corrosão em lugar de 2,2 g de água deionizada. Aproximadamente 14,0 g de cada solução da nanopartícula foram centrifugados durante 55 minutos a 14,000 rpm para separar o sobrenadante (com cloreto de benzildimetiltetradecilamônio que não reagiu) das nanopartículas. A solução das nanopartículas restante foi diali-
30

zada durante 24 horas com D-manitol a 5 % e 24 horas com D-mannitol a 2,5 % usando uma membrana para diálise de celulose com um MWCO 10.000. As nanopartículas carregadas, purificadas foram congeladas durante 2 horas a - 58,9°C (- 74° F) antes de serem liofilizadas a 3,2 Pa (0,024 Torr) e - 46°C durante 48 horas. As nanopartículas liofilizadas foram armazenadas em um dessecador.

O diâmetro médio antes da diálise era de 268,5 nm determinado por difusão de luz dinâmica com um instrumento ZetaPALS a um ângulo fixo de 90° e um comprimento de onda de 662 nm.

A eficiência do carregamento do cloreto de benzildimetiltetradecilamônio era de 44,2 % determinada por subtração da concentração do agente inibidor de corrosão no sobrenadante da concentração inicial no meio da reação. As medidas foram conduzidas a um comprimento de onda de 262 nm usando um Agilent 89090 UV-visible Spectrometer.

Exemplo 5: Complexo de Polieletrólito Associado com uma Enzima para Ruptura de Gel (Pectinase, *Aspergillus acculeatus*)

Neste exemplo, foi preparada uma composição que compreende uma enzima para ruptura de gel (pectinase) associada com um complexo de polieletrólito.

As nanopartículas foram preparadas à temperatura ambiente. Como a primeira etapa, aproximadamente 1 mL de solução de pectinase (do *Aspergillus acculeatus*, Sigma P2811) foi diluído com 3 mL de tampão fosfato (NaH_2PO_4 , 50 mM, pH 7). A solução resultante foi dialisada com tampão fosfato a pH 7 durante 4 horas. Aproximadamente 80 μL da solução de pectinase dialisada foram adicionados a 1,6 mL de uma solução aquosa de polietilenoimina (Mw — 25 kDa, Aldrich) (9.028 ppm, pH 6.83 ajustado com HCl 1 N Fisher Scientific), que foi agitado continuamente a 300 rpm. Depois da agitação durante aproximadamente 20 minutos, foi adicionado 0,8 mL de sulfato de solução aquosa de dextrano (Mw = 500 kDa, Fisher Scientific) (10.000 ppm, pH 6,87) e as nanopartículas resultantes foram agitadas durante 10 minutos. Aproximadamente 80 μL de uma solução de sulfato de zinco (1 M) foram então adicionados e agitados durante 5 minutos.

As nanopartículas foram isoladas por centrifugação a 14.000 rpm durante aproximadamente 45 minutos. O sobrenadante das nanopartículas carregadas com pectinase foi decantado e separado para a determinação da pectinase que não tinha reagido. A pelota foi redispersa em tampão 5 fosfato e centrifugada 12.000 g durante aproximadamente 15 minutos duas vezes. A solução de nanopartícula foi congelada a $-56,7^{\circ}\text{C}$ (-70°F) durante toda a noite e liofilizada a 3,2 Pa (0,024 Torr) e -46°C durante 48 horas. As nanopartículas liofilizadas foram armazenadas em um dessecador. O diâmetro médio das nanopartículas era 1.678 nm determinado por difusão de luz 10 dinâmica com um instrumento ZetaPALS a um ângulo fixo de 90° e comprimento de onda de 662 nm.

A eficiência de carregamento foi determinada subtraindo-se a concentração de pectinase no sobrenadante da concentração inicial no meio da reação usando BCA (ácido bicinconínico), que forma um complexo de cor 15 violeta azulada com a proteína com forte absorção a 562 nm. A eficiência de carregamento determinada por espectroscopia UV-visível usando este método era de 83,3 %.

Exemplo 6: Complexo de Polieletrólito Associado com um Tensoativo (Dodecil Sulfato de Sódio)

20 Neste exemplo, foi preparada uma composição que compreende um tensoativo (dodecil sulfato de sódio, SDS) associado com um complexo de polieletrólito.

As nanopartículas foram preparadas à temperatura ambiente. Aproximadamente 7,15 g de uma solução aquosa de SDS ($M_w = 288,38$, 25 Fluka) (9.979 ppm) foram adicionados gota a gota a 59,6 g de uma solução aquosa de polietilenoimina ($M_w = 25$ kDa, Aldrich) (9.064 ppm, pH 7,02 ajustado com HCl 1 N Fisher Scientific), que foram agitados continuamente. Depois da agitação durante 20 minutos, foram adicionados aproximadamente 11,12 g de uma solução aquosa de sulfato de dextrano ($M_w = 500$ kDa, Fisher Scientific) (10.032 ppm) e então as nanopartículas resultantes foram 30 agitadas durante 10 minutos.

As nanopartículas foram lavadas durante 24 horas no escuro por

diálise com uma solução a 5 % em peso/volume de manitol usando uma membrana para diálise Spectra/Por CE MWCO 10.000. As nanopartículas carregadas, purificadas foram congeladas durante 2 horas a - 58,9°C (- 74° F) antes de serem liofilizadas a 3,2 Pa (0,024 Torr) e - 46°C durante 24 horas. As nanopartículas liofilizadas foram armazenadas em um dessecador.

O potencial zeta foi determinado por difusão de luz com análise de fase que emprega um instrumento ZetaPALS (Brookhaven Instrument Corp). O potencial zeta da solução antes da diálise era de $+ 5,4 \pm 1,6$ mV.

O tamanho médio do diâmetro antes da diálise era de 54,9 nm determinado por difusão de luz dinâmica com um instrumento ZetaPALS a um ângulo fixo de 90° e comprimento de onda de 662 nm. O diâmetro eficaz depois da diálise era de 190 ± 1 nm.

A eficiência de carregamento de SDS de 42,2 % foi determinada por subtração da concentração de SDS no sobrenadante da concentração de SDS inicial no meio da reação. As concentrações de SDS foram medidas por titulação condutométrica com Hyamine 1622.

Exemplo 7: Aprisionamento de Cromo em Nanopartículas de PEI/DS para Retardar a Gelificação

Em poços de petróleo e de gás, a produção de água das zonas que contêm água pode interferir com as operações de recuperação de petróleo e de gás reduzindo a quantidade de hidrocarbonetos que podem ser recuperados e aumentando os custos de controle de água. Nos tratamentos de interrupção de fornecimento de água com polímero-gel soluções de polímero e de agentes reticulantes são misturadas juntas para formar uma solução gelificante. A solução gelificante é injetada em um orifício do poço, desenvolvendo-se com o tempo e reticulando estruturas tridimensionais que não irão entrar no mesmo ou escoar através do mesmo, rochas porosas de permeabilidades normais. As soluções gelificantes com longos tempos de gelificação podem penetrar profundamente na região desejada, habitualmente zonas de alto corte de água, entupindo os canais de poro e percursos de escoamento sendo a permeabilidade da formação eficazmente reduzida ou bloqueada.

Neste exemplo, o aumento da viscosidade retardada é demonstrado usando-se as nanopartículas carregadas com cromo preparadas de acordo com o Exemplo 2. Os testes em frascos foram conduzidos a 40°C em estufa usando pequenos frascos de vidro com tampa (20 mL).

5 Foram preparadas amostras de solução gelificante adicionando ao pequeno frasco de 20 mL o peso apropriado de nanopartículas carregadas com cromo para obter 100 ppm de Cr (III) na solução final, o peso apropriado de Alcoflood 935 (Lot # A2247BOV, Mw médio = 6,000 kDa) solução aquosa (10.000 ppm, NaCl 2 %, 10 ppm de NaN₃) e água deionizada até
10 obter uma concentração de 5.000 ppm de Alcoflood 935 na solução final. AS nanopartículas e a fase líquida foram misturadas manualmente até obter uma dispersão visualmente homogênea. As amostras de gelificante em duplicata foram preparadas e etiquetadas como IA e IB.

A solução de controle foi preparada misturando-se manualmente
15 em um pequeno frasco de vidro de 20 mL 10,0 g de uma solução aquosa nova de 200 ppm de Cr(III) (de CrCl₃.6H₂O, Mw = 266,45, Fisher Scientific) com 10,0 g de solução aquosa com 10.000 ppm de Alcoflood 935 (Lote # A2247BOV, Mw médio = 6.000 kDa, 2 % Nail, 10 ppm de NaN₃). A amostra foi classificada como controle.

20 Foi usado um Brookfield Digital Viscometer Modelo LVDV-I +CP para monitorar as variações de viscosidade de soluções de gelificante e de controle e determinar o tempo de gelificação das soluções gelificantes. O processo de gelificação foi monitorado como uma função do tempo partindo do ponto dispersão visual homogênea. O tempo de gelificação foi definido
25 como o tempo em que a viscosidade da solução de gel aumenta abruptamente até um valor maior do que 205,6 cP (100 % de incrustações) a uma taxa de cisalhamento de 11,25 s⁻¹. A temperatura do viscosímetro foi controlada a 25°C durante as medidas.

A Tabela 2 e a figura 3 apresentam as variações de viscosidade
30 (cP) a 11,25 s⁻¹ em função do tempo (minutos) para as amostras avaliadas.

Tabela 2

Amostra	Viscosidade, cP, t = 0 minutos	Viscosidade, cP, t = 32 minutos	Viscosidade, cP, t = 4,320 minutos	Viscosidade, cP, t = 5,760 minutos	Viscosidade, cP, t = 7,200 minutos	Viscosidade, cP, t = 9,000 minutos
Controle	32,5	>205,6				
1A	37,0	37,0	41,7	48,8	50,9	>205,6
1B	38,8	38,8	42,7	45,8	51,5	>205,6

A amostra de controle tem um tempo de gelificação de aproximadamente 32 minutos. Neste caso, os cátions de cromo (III) presentes no meio reagem por uma reação de troca de ligando com os grupos ou hidrolisados no polímero Alcoflood para formar ligações reticuladas que produzem um reticulado ou gel em um tempo de gelificação relativamente curto. O tempo de gelificação das amostras IA e IB era o mesmo (aproximadamente 9.000 minutos) assim como o comportamento de aumento da viscosidade. O tempo de gelificação das amostras IA e IB comparado com o controle é aproximadamente 280 vezes mais alto.

Estes resultados demonstram o aumento retardado da viscosidade e a gelificação retardada produzida pelo carregamento de Cr (III) com polietilenoimina e sulfato de dextrano em um complexo de polieletrólito.

Pelo que se viu antes será observado que esta invenção é um poço adaptado para conseguir todas as finalidades e objetivos aqui acima, juntamente com as outras vantagens que são óbvias e que são inerentes à invenção. Como muitas modalidades da invenção podem ser realizadas sem sair do âmbito da mesma, deve ser entendido que todos os assuntos ali apresentados ou mostrados nas figuras anexas precisam ser interpretadas como ilustrativos e não em um sentido limitativo. Além disso, embora as modalidades específicas tenham sido apresentadas e discutidas, é evidente que podem ser feitas várias modificações e a invenção não está limitada às formas específicas de arranjo de partes e etapas aqui descritas, exceto até agora como tais limitações estão incluídas nas reivindicações a seguir. Além disso, será entendido que certos aspectos e subcombinações são de utilida-

de e podem ser empregadas sem referência a outras características e sub-combinações. Isto é considerado e encontra-se dentro do âmbito das reivindicações.

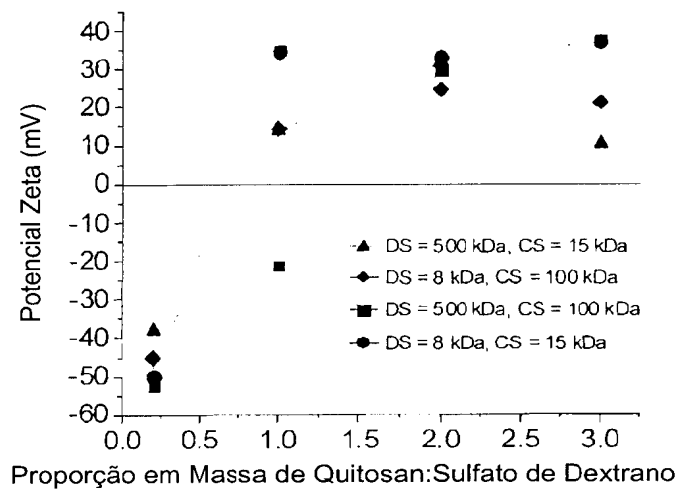
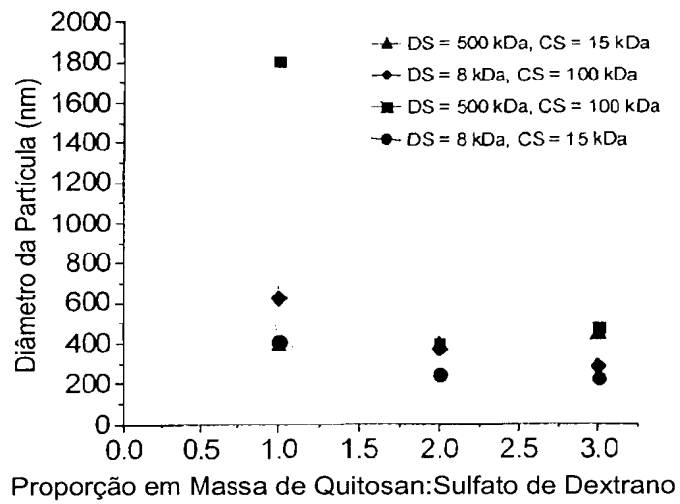


FIG. 1

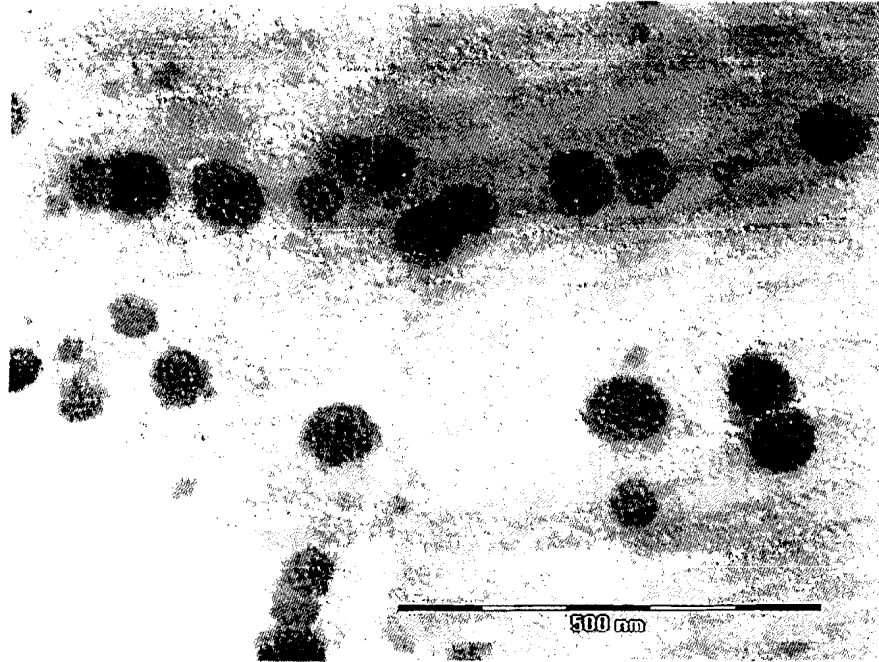


FIG. 2

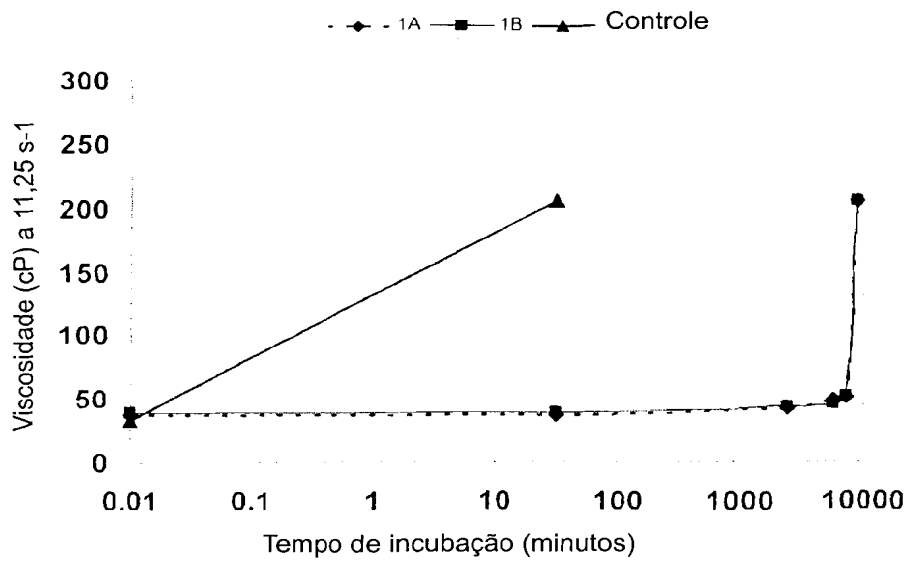


FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPLEXO DE POLIELETRÓLITOOS DE POLIELETRÓLITO PARA APLICAÇÕES EM PETRÓLEO E GÁS**".

Um complexo de polieletrólito para a liberação controlada de
5 uma substância química proveniente de uma jazida de petróleo e de gás selecionada do grupo que consiste em (a) um formador de gel ou agente reticulante, (b) um inibidor de incrustação, (c) um inibidor de corrosão, (d) um inibidor de asfalto ou de deposição de cera, (e) um agente de expulsão de sulfeto de hidrogênio, (f) um inibidor de hidrato, (g) um agente de ruptura e
10 (h) um tenso ativo.