

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE SISTEMA MICROEMULSIONADO ASP EM ROCHA ARENÍTICA DA FORMAÇÃO DE BOTUCATU.

AUTORES:

Helton Gomes Alves¹, Tamiris Thaise Costa de Souza², Katherine Carrilho de oliveira³, Alcides de Oliveira Wanderley Neto⁴, Marcos Allyson Felipe Rodrigues⁵, Tereza Neuma de Castro Dantas⁶

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, ²Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, Universidade Federal do Sul do Pará
³Departamento de Engenharia Química, UFRN, ^{4,6} Departamento de Química, UFRN, ⁵Departamento de Engenharia de Petróleo, UFRN.

OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE SISTEMA MICROEMULSIONADO ASP EM ROCHA ARENÍTICA DA FORMAÇÃO DE BOTUCATU.

Abstract

Special recovery methods for oil (EOR - Enhanced Oil Recovery) are used in order to provide increased recovery factor and profitability of the oil fields. Among these methods are the chemical methods, which acts on the alteration of rock / fluid physicochemical properties through the interaction between injected fluid and reservoir fluids, decreasing residual oil saturation and facilitating oil flow in the porous medium. The injection method of ASP (Alkali-Surfactant-Polymer) systems aims to increase the efficiency of sweeping, the mobilization of residual oil by reducing the interfacial tension between water and oil, with increased displacement efficiency. However, significant interactions may occur between injected fluid substances, reservoir fluids, and the porous medium, by different mechanisms (hydrodynamic retention, mechanical retention or chemical adsorption), retention of some molecules in the porous medium or degradation of the chemical composition of the injected system. Chemical adsorption can be characterized as the interaction between a fluid, liquid or gas, to a solid surface. The present work aims to obtain the adsorption isotherms of the ASP microemulsion system components with the following composition: 84.5% aqueous phase (0.6% AH 912 SH polymer + 83.9% 1.5% Na₂CO₃ solution), 0.5% oil phase (kerosene) and 15% co-active/surfactant (Butan-1-ol/OCS), through experimental data, varying adsorbent mass (constant temperature). Adsorption capacity was observed to have a maximum of approximately 0.00043 g surfactant /g rock. And the adsorption capacity reached a maximum of approximately 0.0067 g polymer /g sandstone.

Introdução

Um dos grandes desafios para o desenvolvimento de um país é garantir o abastecimento de energético para as indústrias, comércio e a população. A indústria de petróleo exerce um papel essencial dentro desse processo. As atividades de exploração, perfuração, completação e de produção a partir de reservas petrolíferas requer grandes investimentos. Nesse sentido, os profissionais da área se deparam com situações que exigem difíceis escolhas que envolvem custos elevados (ARAÚJO, 2009; CUNHA, 2010).

Dentre as diferentes etapas da cadeia produtiva do petróleo a etapa que envolve o estudo do reservatório merece uma atenção especial, uma vez que influencia desde os processos migratórios do óleo até sua recuperação (RIBEIRO, 2008). De acordo com Thomas *et al.* (2001), Rosa *et al.* (2006), Barbosa (2006) e Cunha (2010), o petróleo depois de gerado e ter migrado é acumulado em uma rocha chamada rocha-reservatório, a qual pode ser definida como uma rocha composta por materiais sólidos (grãos, matriz e cimento) e espaços vazios existentes entre eles, denominados poros, onde os espaços vazios devem estar interconectados, conferindo-lhe a característica de permeabilidade. Assim, a rocha reservatório pode ter qualquer origem ou natureza, porém, as essencialmente dotadas de porosidade intergranular que sejam permeáveis, como os arenitos, calcários e aglomerados.

O maior número de reservatórios comerciais de petróleo ocorre principalmente em rochas reservatório do tipo arenito ou calcário (Rosa et al., 2006). Todos os tipos de arenitos e calcários representam rochas reservatório em potencial. Os arenitos correspondem a 59 % da ocorrência de rochas reservatórios de petróleo, 40 % são de calcário e 1 % correspondem a outras rochas fraturadas (Suguio, 2003). O conhecimento das propriedades físicas da rocha e a interação existente entre o

hidrocarboneto e a formação são essenciais para entender e avaliar o desempenho de um reservatório (AHMED, 2006).

Métodos de recuperação especial de petróleo (EOR - Enhanced Oil Recovery) são utilizados com a finalidade de proporcionar o aumento do fator de recuperação e da rentabilidade dos campos petrolíferos. Dentre esses métodos, existem os métodos químicos nos quais se espera uma interação entre o fluido injetado com o fluido existente no reservatório (SOUZA, 2013). Dependendo das características do reservatório e do objetivo principal do método pode-se utilizar diferentes fluidos de injeção, dentre eles, solução polimérica, surfactante, álcali, sistema ASP (Álcali-Surfactante-Polímero) e sistemas micro emulsionados. O método de injeção de sistemas ASP objetiva além do incremento da eficiência de varrido, a mobilização de óleo residual através da redução da tensão interfacial entre a água e o óleo, com incremento da eficiência de deslocamento.

Entretanto, ao utilizar métodos químicos pode-se ocorrer interações não desejáveis entre o fluido injetado, os fluidos contidos no reservatório e o meio poroso. Através de diferentes mecanismos (retenção hidrodinâmica, retenção mecânica ou adsorção química) estas interações poderão ocasionar a retenção de moléculas no meio poroso ou degradação da composição química do sistema injetado, influenciando negativamente a eficiência do método (ALMEIDA, 2015).

A adsorção pode ser caracterizada como a interação entre um fluido, líquido ou gasoso, a uma superfície sólida (NEVES, 2017). Em um sistema ASP a adsorção é a acumulação preferencial de um ou mais componentes do sistema na camada interfacial. A concentração na interface de uma substância adsorvida é diferente da sua concentração no interior da fase. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Para compensar estas forças residuais, sólidos e líquidos retêm em suas superfícies gases, vapores e substâncias dissolvidas (ALMEIDA, 2015; FREITAS, 2005).

Para melhor entendimento do fenômeno de adsorção do polímero e do Surfactante em sistemas micro emulsionado ASP é necessário entender individualmente a ação de cada uma das substâncias injetadas. De acordo com Melo (2008) apud Almeida (2015) a adsorção físico-química no polímero é consequência da interação das moléculas do polímero com a superfície sólida. As cargas negativas da superfície da rocha são atraídas pelas cargas positivas do polímero. Segundo Neves (2017) a adsorção nos tensoativos acontece devido à sua natureza anfifílica, eles tendem a se adsorver em superfícies ou interfaces, de forma convenientemente orientadas, produzindo uma diminuição da energia livre interfacial.

O método utilizado para avaliar o mecanismo de adsorção é o uso das isotermas de adsorção, que representam uma equação matemática que descreve a relação entre a quantidade de uma determinada substância adsorvida e a quantidade remanescente da mesma substância na solução em equilíbrio (FREITAS, 2005). Através dela é possível estimar a quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e a viabilidade econômica do processo. A capacidade de adsorção é calculada de acordo com a equação 01.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (01)$$

Onde:

q é a massa de soluto adsorvida sobre a superfície por unidade de massa de adsorvente(g/g);

V é o volume da solução (mL);

M é a massa do adsorvente (g);

C_0 é a inicial de soluto na solução (g/mL);

C_e é a concentração final de soluto na solução (g/mL)

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, são representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As mais comumente utilizadas por muitos autores no estudo de adsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich (FREITAS, 2005).

Mediante o exposto, o presente trabalho objetiva a obtenção das isotermas de adsorção dos componentes do sistema microemulsionado ASP com a seguinte composição: 84,5% da fase aquosa (0,6% de polímero AH 912 SH + 83,9% de solução de 1,5% de Na_2CO_3), 0,5% da fase oleosa (querosene) e 15% do cotensoativo/ tensoativo (Butan-1-ol/OCS), através de dados experimentais, variando a massa de adsorvente a temperatura constante.

Metodologia

A metodologia simplificada dos experimentos está representada no fluxograma da Figura 1.

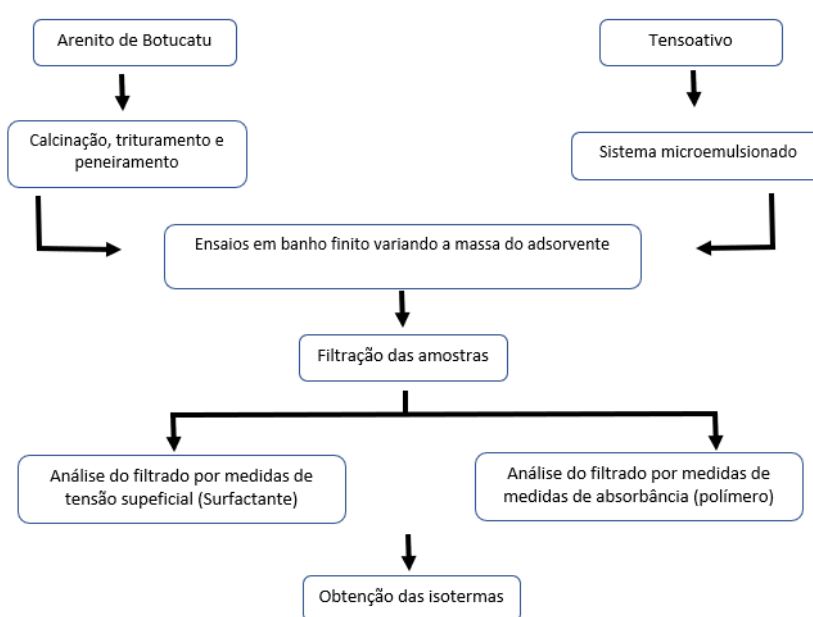


Figura 1 – Fluxograma dos experimentos

Preparação da amostra de rocha: Inicialmente foram selecionados alguns plugs da rocha arenítica de Botucatu, as quais foram submetidas ao processo de calcinação, que consiste no aquecimento a elevada temperatura com o objetivo de eliminar os materiais orgânicos. No processo de calcinação as amostras ficaram na mufla a uma temperatura de 700°C durante um período de 6 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, as amostras passaram por um processo de trituração. O procedimento foi realizado no Laboratório de caracterização estrutural de materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN. As amostras foram quebradas com um mortelo, com devido cuidado para não haver contaminação, em seguida foram trituradas em um almofariz. Depois de trituradas, foram submetidas ao processo de peneiramento, que durou cerca de 15 min. Por fim, foram coletadas frações de 4,750 mm (A), 1,650 mm (B), 1,000 mm (C) e 0,850 mm (D). Na Figura 2 são apresentadas as granulometrias obtidas no processo de peneiramento.

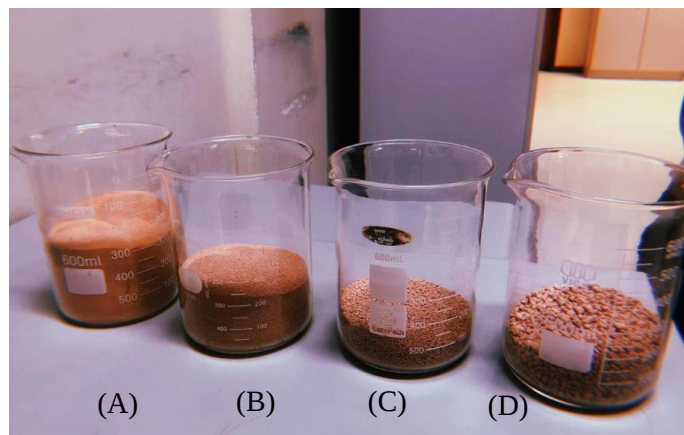


Figura 2 – Granulometrias obtidas no processo de peneiramento

Obtenção do sistema ASP: o sistema de composição 84,5% da fase aquosa (0,6% de polímero AH 912 SH + 83,9% de solução de 1,5% de Na_2CO_3), 0,5% da fase oleosa (querosene) e 15% do cotensoativo/tensoativo (Butan-1-ol/OCS), foi obtido utilizando a metodologia de Viana (2018).

Ensaio de Adsorção: foram realizados ensaios de banho finito, que consiste em um banho termostatzado com agitação do tipo Dubnoff (Tecnical, modelo 053). Foram colocados volume fixo de 60 mL do sistema microemulsionado, junto com diferentes massas de arenito, 0,4 (amostra A); 0,6 (Amostra B); 0,8 (amostra C) e 1,0g (Amostra D), em erlenmeyer de 250 mL, a uma temperatura de 30°C, durante 2 horas. Após o banho, as amostras foram submetidas a filtração a vácuo e o filtrado coletado para análise de tensão superficial, no Tensiômetro Sensadyne, para determinação da tensão superficial do tensoativo aniônico OCS, e também para a determinação da absorvância do polímero, no espectrofotômetro UV-Vis-NIR.

Resultados e Discussão

A Figura 3 mostra os dados da variação da tensão superficial com a concentração do tensoativo OCS, utilizados na obtenção da c.m.c. para o tensoativo em solução de 1,5 % de Na_2CO_3 .

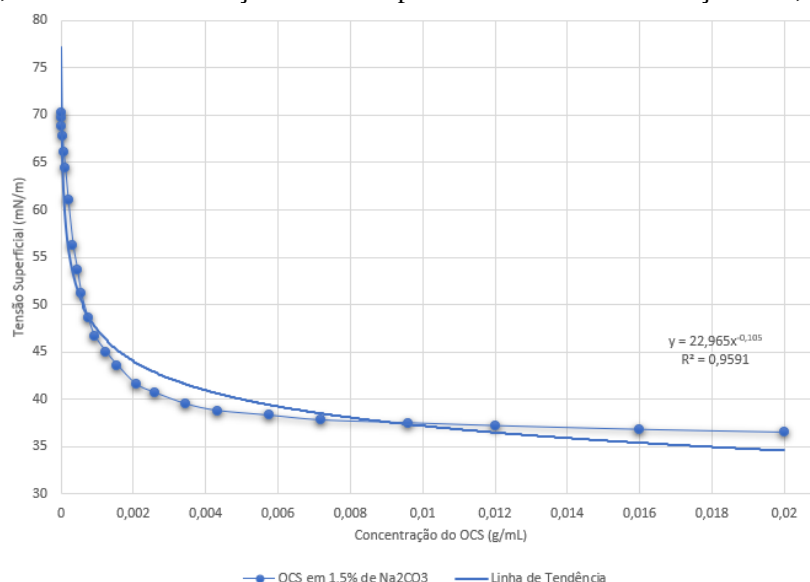


Figura 3 – Concentração Micelar crítica do OCS em solução de 1,5 % de Na_2CO_3 à 25° C

De acordo com a Figura 3 pode-se observar que em uma determinada região da curva, a tensão superficial não varia, isso ocorre devido a interação das moléculas do Carbonato de sódio com as micelas presentes no sistema, enfraquecendo a ligação entre as moléculas, reduzindo a tensão

superficial. Também é possível observar que a tensão superficial aumenta à medida em que a solução de Na_2CO_3 é adicionada ao sistema, uma vez que a concentração do tensoativo diminui e o número de micelas é reduzido até atingir uma concentração micelar crítica. (OLIVEIRA, 2018; VIANA, 2018).

Para verificar a adsorção do OCS na rocha arenítica, foram analisadas as tensões superficiais dos filtrados obtidos nos experimentos no banho finito. Na tabela 1 encontram-se os valores da tensão superficial do sistema ASP, antes de passar pelo procedimento do banho, e das tensões superficiais obtidos nos experimentos de adsorção. Através da curva da c.m.c determinou-se os valores das concentrações, inicial e final do OCS. Utilizou-se a equação (01) para a obtenção das capacidades de adsorção para cada ensaio. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tensões superficiais e concentrações obtidas nos ensaios de adsorção.

Amostras	Tensão superficial (Dina/cm)	C_0 (g/mL)	C_e (g/mL)	q (g OCS/g arenito)
Sistema ASP	38,36	0,00576	0,00576	-
Filtrado A	40,1	0,00576	0,0029	0,00043
Filtrado B	40,5	0,00576	0,0025	0,00033
Filtrado C	41,8	0,00576	0,0020	0,00028
Filtrado D	44,0	0,00576	0,0014	0,00026

* C_e e C_e são as constantes da Equação (01)

Para quantificar o polímero adsorvido foi obtido uma curva de calibração que relacionou a absorbância, em um comprimento de onda de 204 nm, com a concentração conhecida do polímero AH 912 SH (SOUZA, 2013), mostrada na Figura 4.

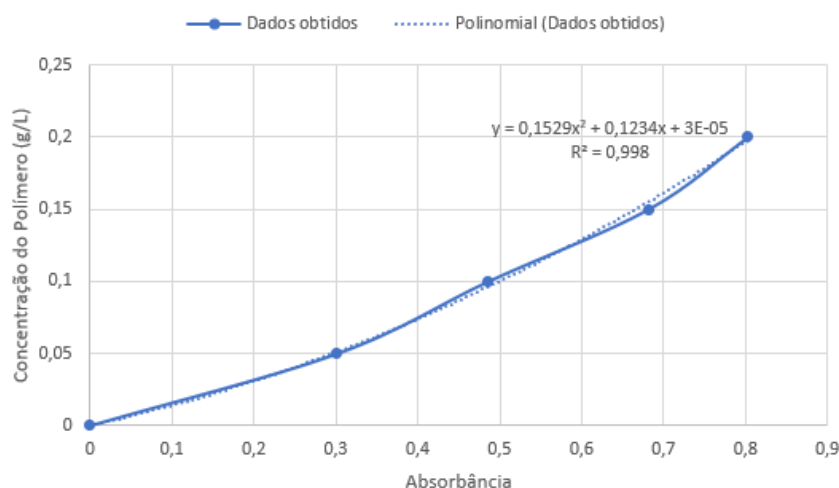


Figura 4 – Curva de calibração do polímero em água

A partir dos pontos obtidos, mostrados na Figura 4, foi possível gerar uma curva e uma linha de tendência com a respectiva equação polinomial mostradas na Figura 4. Através dos dados de absorbância obtido para cada filtrado foi calculado a capacidade de adsorção de cada amostra. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados obtidos a partir da absorbância do polímero AH 912 SH

Amostra	C_0 (g/mL)	C_e (g/mL)	q (g Polímero/g arenito)
Sistema ASP	0,07260	-	-
Filtrado A	0,07260	0,027686358	0,006737
Filtrado B	0,07260	0,013382642	0,005922
Filtrado C	0,07260	0	0,005445
Filtrado D	0,07260	0	0,004356

De posse das equações das retas obtidas das curvas mostradas na Figura 3 e Figura 4, foi possível calcular, a capacidade de adsorção (q) para o polímero AH 912 SH e para o tensoativo aniônico OCS e construir as isotermas de adsorção. As isotermas estão mostradas nas Figuras 5 e Figura 6.

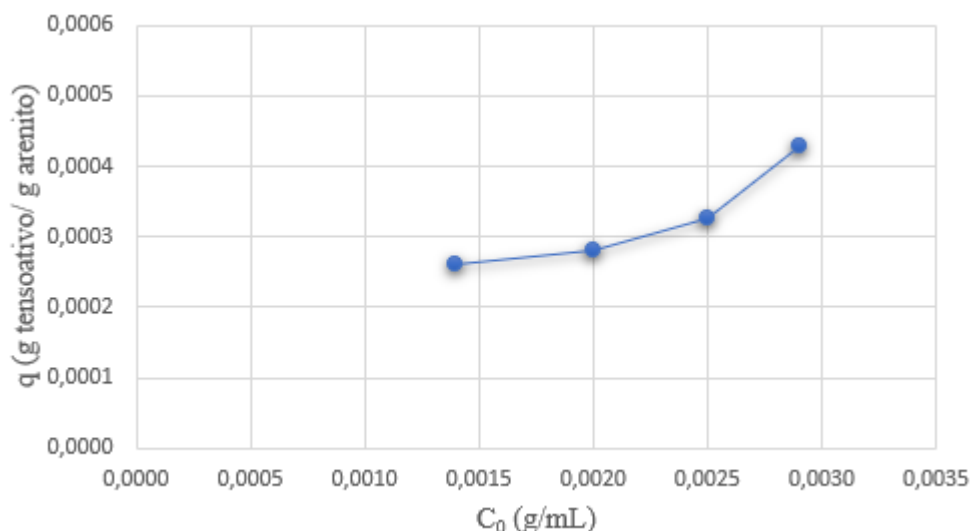


Figura 5 – Isoterma de adsorção do tensoativo aniônico OCS no sistema ASP em estudo.

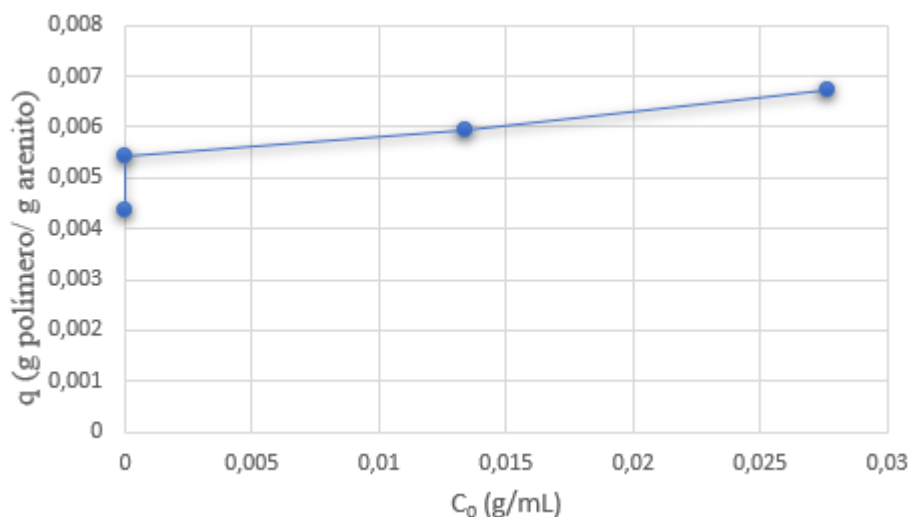


Figura 6 – Isoterma de adsorção do polímero AH 912 SH no sistema ASP em estudo.

Na Figura 5, observa-se que a capacidade de adsorção obteve um máximo de aproximadamente 0,00043 g tensoativo/ g rocha. E na Figura 6, observa-se que a capacidade de adsorção obteve um máximo de aproximadamente 0,0067 g polímero/ g rocha, além disso, pode-se observar que os dois últimos pontos a concentração do polímero foi zero, o que significa que todos o polímero se adsorveu a rocha. Ambas as capacidades de adsorção foram obtidas na amostra que tinha 0,4 g de adsorvente, a menor massa do ensaio de adsorção, resultado semelhante foi obtido por Neves (2017) ao estudar a adsorção do OCS em rocha calcária e por Souza (2013) ao estudar a adsorção da Poliacrilamida em rocha arenítica.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, foi possível obter os valores de capacidade de adsorção para o tensoativo aniônico OCS e para o polímero AH 912 SH em diferentes massas da rocha arenítica. Através desses valores foi possível obter as isotermas de adsorção máxima dos respectivos componentes do sistema em estudo.

Agradecimentos

A Universidade Federal do Rio Grande do norte, pela Infraestrutura e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

AHMED, T. H.; MEKINNEY, P.D. **Advanced Reservoir Engineering**, Gulf Professional Publishing, 2005.

ALMEIDA, L.L. *Estudo comparativo da injeção de solução polimérica e asp em reservatórios maduros de óleo médio*. 2015. Dissertação de Mestrado (Ciências e Engenharia de Petróleo) – PPGEQ – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2015.

ARAÚJO, M. V.; FARIAS NETO, S, R. *Estudo numérico da produção de óleo em reservatórios petrolíferos via injeção de água*. 2009. In: VIII Congresso de iniciação científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.

BARBOSA, E. S. *Escoamento bifásico em reservatórios petrolíferos heterogêneos*. 2006. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – PPGEQ – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2006.

CUNHA, A. L. *Recuperação avançada não-isotérmica de óleos pesados em reservatórios de petróleo via simulação numérica*. 2014. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – PPGEQ – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2010.

FREITAS, A. F. Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes. 2005. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NEVES, A. M.; Análises da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária. 2017. Dissertação de Mestrado (Ciências e Engenharia de Petróleo) – PPGQ – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.

RIBEIRO, G. G. *Implementação e avaliação de modelos de poços em duas e três dimensões para aplicação em simuladores de reservatórios de petróleo*. 2010. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) – PPGEQ – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 808p. 2006.

SOUZA, T. T. C. Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo. 2013. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – PPGEQ – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

THOMAS, J.E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C.A.; VEROTTO FILHO, C.; XAVIER, J. D.; MACHADO, J. C. V., *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*, ed. Interciência: Petrobrás, Rio de Janeiro, Brasil, 2001

VIANA, F. F.; *Microemulsões e nanoemulsões com constituintes álcali-surfactante-polímero aplicados na recuperação avançada de petróleo*. 2018. Dissertação de Mestrado (Ciências e Engenharia de Petróleo) – PPGQ – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2018.