

# 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo de adsorção estática da poliacrilamida parcialmente hidrolisada em arenito *berea*

## AUTORES:

Rafaela B. de S. Alves, Tatyane M. G. da Silva, Adriano dos Santos, Lindemberg de J. N. Duarte.

## INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/campus Central

## ESTUDO DE ADSORÇÃO ESTÁTICA DA POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLISADA EM ARENITO *BEREA*

### Abstract

Polymer injection in petroleum reservoirs is an enhanced oil recovery (EOR) method used to increase productivity of some oil wells. However these polymers often get adsorbed in the rock surface, forming a thin layer that may affect the viscosity of the solution and also cause damage to the formation. In this paper, studies were made of these effects using static adsorption tests in a system consisting of partially hydrolyzed polyacrylamide and *berea* sandstone. The samples were subjected to static adsorption starting from solutions of known concentration and fixed mass of rock and afterwards the equilibrium concentration was measured. All concentration quantification was based in spectrophotometric analysis. The equilibrium data obtained allowed the calculation of the adsorption isotherms based in the Langmuir and Freundlich models. The results showed a polymer removal of 6-30%, proving that adsorption phenomenon is observed indeed. The results obtained were preliminar and revealed that there are substances being released from the *berea* sandstone that are interfering with the spectrophotometric analysis. Further studies must be made to lead to more conclusive results.

Keywords: *enhanced oil recovery, adsorption, sandstone, polyacrylamide.*

### Introdução

Nos últimos anos, a descoberta de muitos poços de petróleo não tradicionais – como *tight oil*, *shale gas* e o próprio pré-sal – se contrasta com o declínio nas descobertas dos poços tradicionais. Muitos dos poços explorados atualmente já se encontram na sua fase madura, com grande produção de água e baixa de óleo. Este cenário tem estimulado o estudo de métodos que melhorem a recuperação de óleo, chamados de métodos especiais de recuperação, que visam extrair todo o potencial produtivo de campos que seriam economicamente inviáveis de outra forma (Vianna, 2016).

Dentre estes métodos, destaca-se a injeção de fluidos. A injeção de polímeros em reservatórios de petróleo é uma técnica bastante conhecida e consiste em uma alternativa para aumentar a eficiência de varrido e de deslocamento. Entretanto, polímeros podem ser adsorvidos nos poros da rocha causando redução de viscosidade da solução polimérica e também dano à formação. Ambos os efeitos podem causar impactos significativos na produção de petróleo.

A avaliação da adsorção do polímero em rochas é feita principalmente por testes de adsorção dinâmicos e estáticos. Nos testes estáticos, a rocha não consolidada é colocada em contato com a solução polimérica de concentração inicial conhecida e submetida à agitação. Ocorrido o fenômeno de adsorção e estabelecido o equilíbrio, mede-se a concentração final (concentração de equilíbrio) da solução sobrenadante (Maia et al, 2007). Variando a massa de rocha utilizada na adsorção ou os valores de concentração inicial, e mantendo a temperatura constante durante o teste, é possível construir as isotermas de adsorção, que fornecem a relação de equilíbrio entre a concentração do polímero na fase líquida e nas partículas adsorventes em uma mesma temperatura. Para a construção das isotermas de adsorção, aplica-se a seguinte equação nos dados de equilíbrio obtidos:

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q: massa de soluto adsorvida (mg de adsorbato/g de adsorvente);

V: volume da solução de adsorbato (mL);

C<sub>i</sub>: concentração inicial da solução de adsorbato (g/mL);

C<sub>e</sub>: concentração de equilíbrio da solução sobrenadante (g/mL);

m: massa inicial adicionada de adsorvente (g).

### Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera a adsorção em monocamada e sem interação entre as partículas adsorvidas, descrevendo o fenômeno de adsorção pela equação 2 a seguir. A equação pode ser reescrita na forma de uma equação linear do tipo  $y = ax + b$ , permitindo a obtenção das constantes empíricas  $k_l$  e  $q_m$ , com as quais é possível construir a isoterma de adsorção teórica, conforme a equação 3.

$$q = \frac{k_l \times q_m \times C_e}{1 + k_l \times C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m \times k_l} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

Onde:

q: massa de soluto adsorvida (mg de adsorbato/g de adsorvente);

C<sub>e</sub>: concentração de equilíbrio da solução sobrenadante (g/mL);

$k_l$ : constante relacionada à energia de adsorção (L/g);

$q_m$ : constante de Langmuir, que fornece a capacidade de adsorção teórica na monocamada (mL/g).

### Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera a adsorção em multicamada, com uma distribuição logarítmica de sítios ativos de adsorção, descrevendo o fenômeno pela equação 4. A equação pode ser linearizada na forma da equação 5 para permitir a obtenção das constantes empíricas  $k_f$  e  $n$ , com as quais é possível construir a isoterma de adsorção teórica.

$$q = k_f \times C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln q = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Onde:

q: massa de soluto adsorvida (mg de adsorbato/g de adsorvente);

C<sub>e</sub>: concentração de equilíbrio da solução sobrenadante (g/mL);

$k_f$ : constante de Freundlich que se relaciona à capacidade de adsorção;

$n$ : é um parâmetro empírico que se relaciona à intensidade de adsorção.

Em relação ao tipo de polímero a ser utilizado, a utilização de polímeros à base de acrilamida são os mais comuns e vantajosos no aumento da viscosidade de soluções, tendo um emprego já consolidado. Quanto à natureza da rocha, emprega-se principalmente o arenito, pois a sua porosidade média (19%) ter sido adotada como referência na indústria petrolífera (Cardoso, 2014). O arenito é uma rocha sedimentar composta majoritariamente por quartzo, representam as rochas-reservatório mais comuns em todo o mundo (Milani et al, 2001). Dentre os diversos tipos de arenito, o mais utilizado em estudos laboratoriais não só no Brasil, mas em todo o mundo, é o arenito *Berea*, com uma composição básica de 80% de quartzo, 12% de feldspato e 8% de argilas dispersáveis.

## Metodologia

Foram realizados testes de adsorção estáticos preliminares a fim de encontrar a metodologia adequada para o estudo pretendido. Os reagentes utilizados estão listados abaixo:

- Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (nome comercial: FLOPAAM 3330S), massa molar aproximada de  $8 \times 10^6$  daltons e grau de hidrólise entre 25-30% - marca SNF FLOERGER;
- Cloreto de Sódio 99% - marca NEON;
- Água deionizada.

### Preparo da rocha

Foi utilizada uma amostra de arenito *berea* moída no moinho de bolas, peneirada e calcinada. A calcinação tem a função de remover interferentes, que se decompõem em altas temperaturas e são liberados na forma gasosa, como o gás carbônico. As condições de calcinação foram 250 °C por 2h. Em seguida, as amostras de rocha foram lavadas sucessivas vezes (até 20 vezes) com salmoura 3% até a água de lavagem estar visualmente límpida, a fim de remover qualquer material solúvel e/ou particulado oriundo da rocha que possa interferir na leitura espectrofotométrica da concentração do polímero. A rocha foi levada a uma estufa a 80 °C por 12h para garantir que esteja completamente seca.

### Preparo da salmoura a 3%

O solvente utilizado no preparo da solução de poliacrilamida foi uma solução de salmoura a 3% em massa/massa. Tal salmoura foi preparada pela diluição direta da massa de cloreto de sódio em água deionizada em um béquer, com o auxílio de um agitador magnético.

### Preparo da solução polimérica

Para preparo da solução de poliacrilamida, adotou-se a norma API RP 63 (*Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations*). Preparou-se uma solução-mãe de 600 ppm partindo do polímero seco, que foi diluída para obter as demais concentrações. Para cálculo da massa de poliacrilamida a ser pesada, utilizaram-se as equações 6 e 7 abaixo:

$$W_{pr} = \frac{W_s \cdot C_s \cdot 10^{-4}}{A_{pr}} \quad (6)$$

$$W_{bs} = W_s - W_{pr} \quad (7)$$

Onde:

$W_{pr}$ : massa do polímero seco necessária para preparar a solução (g);

$W_s$ : massa da solução-mãe que será preparada (g);

$C_s$ : concentração desejada de polímero na solução-mãe (ppm);

$A_{pr}$ : atividade do produto polimérico, percentual em peso (será considerada 100%);

$W_{bs}$ : massa de água usada para preparar a solução de estocagem (g).

Uma vez medida a massa de polímero a ser utilizada, pesou-se em um béquer a massa de salmoura necessária. Levou-se este béquer até agitação magnética, com um vórtice cobrindo 75% do volume do béquer. Espalhou-se a massa de polímero no ombro do vórtice uniformemente dentro de 30 segundos. Após a adição do polímero, ajustou-se a agitação para uma rotação de baixa velocidade (60-80 rpm), de forma a evitar a degradação mecânica do polímero. Manteve-se essa agitação por 2h30 min

ou até obter-se uma solução homogênea. Desligou-se a agitação e deixou-se a solução repousando por um tempo mínimo de 12h durante a noite para utilização no dia seguinte.

Após o repouso da solução-mãe, realizar agitação magnética suave no dia seguinte por 15 minutos. Em seguida, diluir a solução para obter as concentrações desejadas. Para realizar as diluições, utilizaram-se as equações 8 e 9 abaixo:

$$W_s = \frac{W_d \cdot C_d}{C_s} \quad (8)$$

$$W_{bd} = W_d - W_s \quad (9)$$

Onde:

$W_d$ : massa da solução diluída que a ser preparada (g);

$W_s$ : a massa a ser preparada de solução-mãe (g);

$C_s$ : a concentração de polímero na solução-mãe (ppm);

$C_d$ : a concentração de polímero na solução diluída (ppm);

$W_{bs}$ : a massa de água usada para preparar a solução diluída (g).

O procedimento para realizar as diluições é similar ao preparo da mistura com o polímero seco. Em um béquer, mediu-se a massa de solução-mãe conforme as equações, submetendo-as em seguida à agitação magnética com um vórtice cobrindo 75% do volume do béquer. Em seguida, adicionou-se a massa de salmoura necessária para a diluição no ombro do vórtice rapidamente. Deixou-se sob agitação branda por 15 minutos.

### Teste de adsorção estático

Para o teste de adsorção, foi adotada a metodologia de fixar-se a massa de rocha e variar a concentração inicial do polímero na fase líquida. Em erlenmeyers de 125 mL, foram pesados 1,5 g de arenito. Aos erlenmeyers, adicionou-se 80 g da solução polimérica, variando a concentração entre 100 e 600 ppm, conforme a **Tabela 1** abaixo. Além disso, foi adicionado um erlenmeyer contendo apenas a solução de salmoura a 3% e a massa de rocha, sem a presença do polímero, que será considerado o “branco” da análise espectrofotométrica.

**Tabela 1.** Massa de rocha e concentração da fase líquida adicionadas a cada erlenmeyer.

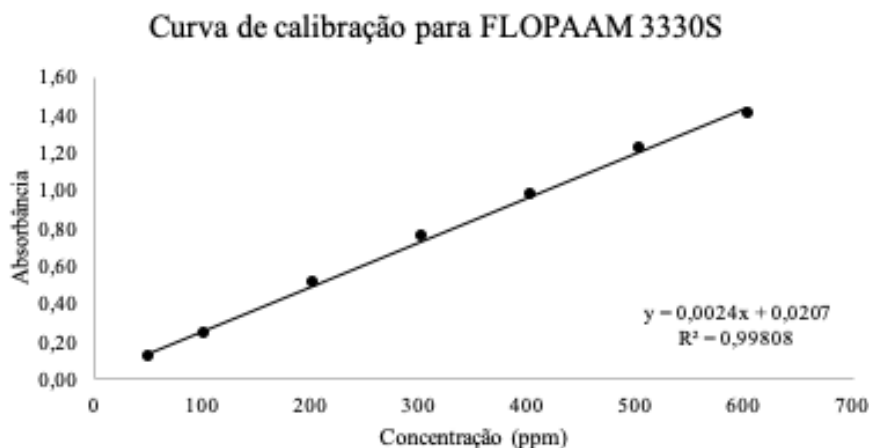
| Erlenmeyer | Massa de rocha (g) | Concentração inicial (ppm) |
|------------|--------------------|----------------------------|
| 1          | 1,5 g              | 100                        |
| 2          |                    | 200                        |
| 3          |                    | 300                        |
| 4          |                    | 400                        |
| 5          |                    | 500                        |
| 6          |                    | 600                        |
| Branco     |                    | 0                          |

As amostras foram agitadas a 200 rpm por 2 horas à temperatura ambiente em mesa agitadora. Após agitação, foram deixadas em repouso por 12h, tempo necessário para que ocorra a separação visual entre a fase sólida e a fase líquida. A solução de polímero sobrenadante de cada erlenmeyer foi separada com o auxílio de uma pipeta. A fim de remover qualquer material particulado fino da rocha que possa ter entrado em suspensão, as soluções poliméricas foram centrifugadas à temperatura ambiente durante 15 minutos a 2.500 rpm em centrífuga FANEM Excelsa 3, modelo 280-H.

### Análise espectrofotométrica

Para quantificação da concentração de equilíbrio na fase líquida após a adsorção, foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS METASH - UV-5100 no comprimento de onda de 208 nm. Para tal quantificação, construiu-se uma curva de calibração do tipo  $y = ax + b$  utilizando-se os padrões de concentração conhecida. A curva obtida por de ser vista na **Figura 1** abaixo.

**Figura 1.** Curva de calibração da absorbância em função da concentração para a poliacrilamida.



### Resultados e Discussão

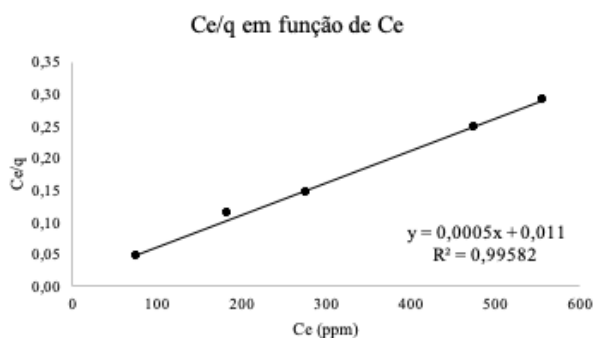
Os resultados obtidos de massa de rocha e concentração de equilíbrio estão dispostos na **Tabela 2** abaixo:

**Tabela 2.** Dados de equilíbrio obtidos para adsorção estática com massa fixa de rocha

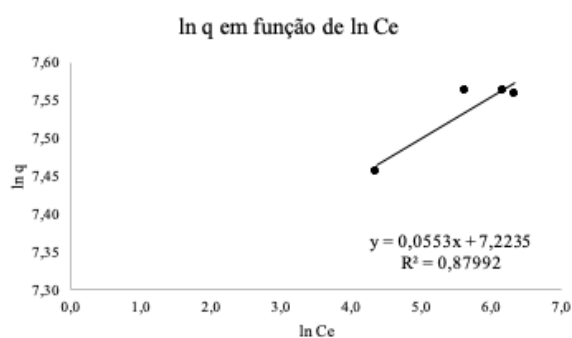
| Amostra  | Massa de adsorvente (g) | Massa de polímero (g) | Concentração inicial (ppm) | Concentração de equilíbrio (ppm) | Percentual de remoção |
|----------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1        | 1,5259                  | 80,03                 | 109,79                     | 76,85                            | 30,0%                 |
| 2        | 1,5035                  | 80,01                 | 213,49                     | 183,07                           | 14,2%                 |
| 3        | 1,5013                  | 80,02                 | 313,28                     | 277,22                           | 11,5%                 |
| 4        | 1,5037                  | 80,01                 | 409,43                     | 380,43                           | 7,1%                  |
| 5        | 1,5035                  | 80,07                 | 512,15                     | 476,04                           | 7,1%                  |
| 6        | 1,5016                  | 80,00                 | 592,69                     | 556,71                           | 6,1%                  |
| Controle | 1,5001                  | —                     | 0                          | 20,47                            | —                     |

Conforme pode ser visto, o ponto de controle, ao qual foi adicionado apenas a solução de salmoura 3% em substituição à solução polimérica, acusou uma leitura de aproximadamente 20 ppm de concentração de polímero. Este valor será considerado como o branco da análise espectrofotométrica.

Considerando isso, utilizaram-se os dados obtidos na **Tabela 2** para a construção das isotermas de acordo com os modelos pretendidos. Para tal, construíram dois gráficos: quociente da concentração de equilíbrio pela massa de soluto adsorvida ( $C_e/q$ ) em função da massa de soluto adsorvida ( $q$ ), para obtenção das constantes de Langmuir; e o logaritmo natural da concentração de equilíbrio ( $\ln C_e$ ) em função do logaritmo natural da massa de soluto adsorvida ( $\ln q$ ), para a obtenção das constantes de Freundlich. Excluídos os outliers, os gráficos foram construídos conforme se vê na **Figura 2** e **Figura 3**:



**Figura 2.** Gráfico para obtenção das constantes de Langmuir.



**Figura 3.** Gráfico para obtenção das constantes de Freundlich

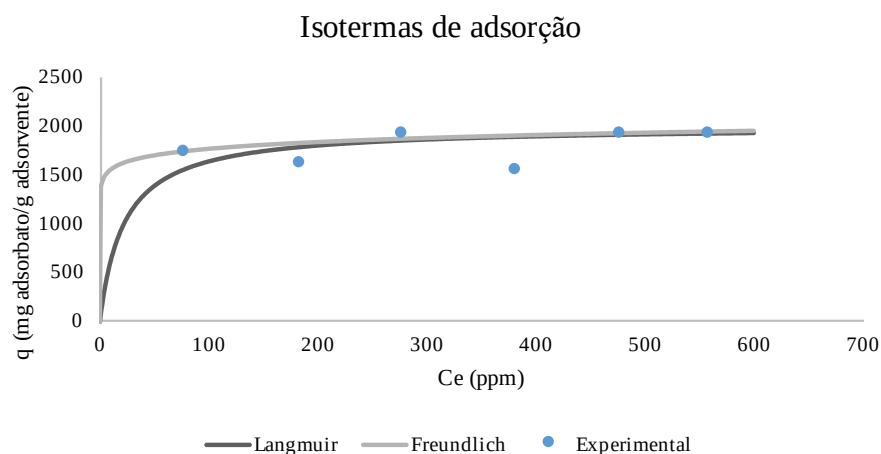
As equações da reta descritas pelos dados experimentais podem ser relacionados às equações 3 e 5, permitindo a obtenção das constantes de Langmuir e Freundlich a partir dos seus coeficientes angular e linear, conforme **Tabela 3** abaixo:

**Tabela 3.** Constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir dos dados experimentais.

| Constantes de Langmuir |      | Constantes de Freundlich |      |
|------------------------|------|--------------------------|------|
| kl                     | qm   | kf                       | n    |
| 0,0455                 | 2000 | 1371                     | 18,1 |

A partir das constantes calculadas e das equações 3 e 5 supracitadas, foram traçadas as isotermas teóricas de adsorção, comparando-as com os valores experimentais, conforme a **Figura 4**.

**Figura 4.** Isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich



Conforme se vê na **Figura 4**, as isotermas teóricas traçadas a partir das constantes obtidas se adequam para descrever os dados experimentais. O comportamento da curva é côncavo, descrevendo uma adsorção favorável ou extremamente favorável.

Pela análise das constantes obtidas, observa-se que, de acordo com o modelo de Langmuir, o sistema apresenta uma capacidade de adsorção máxima (qm) de 2000 mL/g na monocamada. Pelo modelo de Freundlich, por sua vez, nota-se que o parâmetro n está fora da faixa do ajuste ótimo do modelo ( $1 < n < 10$ ).

Deve-se notar, porém, a influência do interferente liberado pelo arenito que, conforme visto na **Tabela 2**, acusa uma leitura na quantificação por espectrofotometria. Formas mais seguras de eliminar esta influência devem ser encontradas a fim de obter resultados mais representativos.

## **Conclusões**

A quantificação da concentração de polímero na fase líquida antes e depois da adsorção mostra a ocorrência do processo de adsorção para o sistema poliacrilamida e arenito. A análise de um ponto de controle contendo apenas salmoura mostra que há a liberação de substâncias da rocha que interferem na análise espectrofotométrica.

Mais estudos devem ser feitos a fim de encontrar uma forma de eliminar esta interferência, possibilitando a obtenção de resultados mais representativos do fenômeno de adsorção. Além disso, recomenda-se a realização de mais estudos variando outros parâmetros relevantes para o fenômeno, como a influência da temperatura, adição de sais  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , pH e utilização de uma poliacrilamida com diferentes massas moleculares.

Os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich utilizados se adequam ao sistema, mostrando que a adsorção é favorável. Visto que o fenômeno de adsorção é indesejável na recuperação de poços por injeção polimérica, deve-se encontrar parâmetros que minimizem este efeito.

## **Agradecimentos**

Os autores são gratos à Petrobras (processos nº 2017/00501-0 e 2017/00249-0).

## **Referências Bibliográficas**

CARDOSO, O. R. **Entendendo as propriedades do arenito Botucatu e sua utilização como meio poroso para estudos envolvendo o deslocamento de fluidos poliméricos**. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MAIA, A. M. S., GARCIA, R. B., “**Adsorção de poli(acrilamida-*b*-N,N- dihexilacrilamida) sobre arenito: determinação das condições para se atingir o equilíbrio real**”. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007, v. 17, n. 1, pp. 76-79.

MILANI, E. J.; BRANDAO, J. A. S. L.; ZALAN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. **Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas**. Rev. Bras. Geof. [online]. 2001, vol.18, n.3, pp.352-396.

VIANNA, I. G. P. **Injeção de diferentes polímeros na simulação de produção de um reservatório**. Projeto (Graduação em Engenharia do Petróleo) – Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.