

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE POLIACRILAMIDA EM ARENITO VISANDO APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.

AUTORES:

Tamyris Thaise Costa de Souza, Tereza Neuma de Castro Dantas, Afonso Avelino Dantas Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE POLIACRILAMIDA EM ARENITO VISANDO APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.

Abstract

Polymers are large molecules that provide increased viscosity when in solution. The polyacrylamide in various industrial sectors is applied in water treatment processes, in mining operations and water mobility control in order to increase oil recovery efficiency. Many sandstone reservoirs have low recovery efficiency using water as the injection fluid to displace oil from the reservoir. For this process, it is possible to use polymer solution as injection fluid, which has been shown to be effective in improving the mobility ratio, decreasing the production of water and increasing the cumulative production of oil, but the polymer is easily adsorbed on the walls of the reservoir, causing clogging of the porous medium. In this study will be compared the adsorption of the polyacrylamide effect when solubilized in water and in nanoemulsion, with the aim of comparing the effect of dissolution medium on the adsorption of the polymer on the rock. The adsorption experiments were carried out on sandstone rock formation Botucatu. The percentage of different polymeric systems (0.02% to 0.4%) was placed in contact with the rock over time. The results showed that the adsorption kinetics is fast, and the amount of adsorbed polymer when dissolved in water is greater compared to the same amount of polymer dissolved in nanoemulsion. Isotherms Freundlich and Langmuir adsorption were applied in order to assess the fit of the models to the experimental results.

Introdução

Polímeros são macromoléculas formadas por repetições de unidades de tamanho menor (monômeros). A sua estrutura pode ser linear, ramificada ou reticulada. A sua classificação pode ser feita de acordo com carga iônica dos monômeros, classificando-os em iônicos (aniônicos e catiônico) e não iônicos. Os polímeros quando são solubilizados em solvente adequado, as suas cadeias se expandem, causando aumento relevante na viscosidade da solução. A configuração da cadeia polimérica define o comportamento reológico e as propriedades físico-químicas de uma solução polimérica (Canevarolo Jr., 2002; Prajapati, 2009).

Alguns polímeros quando solubilizados em água resultam em aumento significativo da viscosidade da solução. Devido a esse comportamento, o uso de soluções poliméricas na recuperação avançada de petróleo busca aumentar a quantidade de óleo deslocado no meio poroso através da redução da razão de mobilidade. Esse efeito aumenta a eficiência de varrido no reservatório e, dependendo do tipo de polímero utilizado, o aumento da viscosidade também pode proporcionar redução da permeabilidade à água (Melo et al., 2005).

Apesar da sua eficácia na melhoria da razão de mobilidade, diminuindo a produção de água e crescendo a produção acumulada de óleo, o polímero tem facilidade de se adsorver nas paredes do reservatório, causando obstrução do meio poroso. A poliácrlamida foi o primeiro polímero a ser utilizado como agente para aumento de viscosidade. O poder de espessamento por parte da poliácrlamida é causado principalmente pelo seu alto peso molecular (Wever et al., 2011). A poliácrlamida é aplicada em diversos setores industriais, como nos processos de tratamento de água, em operações de mineração, e no controle de mobilidade da água empregada para aumentar a eficiência de recuperação de petróleo (Haveroen et al., 2005; Lima, 2010; Teixeira, 2012).

Nesse estudo será comparado o efeito do sistema de dissolução do polímero, em água e em nanoemulsão, na adsorção do polímero na rocha.

Metodologia

Sistemas poliméricos

A poliacrilamida foi solubilizada em água e em nanoemulsão. As nanoemulsões são compostas por tensoativo (RNX 95), cotensoativo (Álcool Isopropílico), querosene (fase óleo), água e polímero (poliacrilamida). O tensoativo, cotensoativo e fase óleo possuem composições fixas de 2,5%, 2,5% e 0,4%, respectivamente. E os percentuais de polímero e a fase aquosa variaram de acordo com a Tabela 1, para os sistemas nanoemulsionados e para as soluções aquosas de polímero. A maior concentração de polímero foi fixada em 0,4% devido à dificuldade de trabalhar com sistemas mais concentrados, e consequentemente, mais viscosos.

<i>Sistemas</i>	<i>Nanoemulsão</i>		<i>Solução de polímero</i>	
	<i>Água (%)</i>	<i>Polímero (%)</i>	<i>Água (%)</i>	<i>Polímero (%)</i>
A	94,58	0,02	99,98	0,02
B	94,50	0,10	99,90	0,10
C	94,40	0,20	99,80	0,20
D	94,20	0,40	99,60	0,40

Tabela 1 – Composição de polímero solubilizado em nanoemulsão e em solução.

Diâmetro de partícula

Foram realizadas medidas de distribuição de tamanho de partícula para os sistemas nanoemulsionados, a fim de caracterizá-los e verificar a influência do aumento da concentração de polímero no tamanho das partículas dos agregados formados. O equipamento utilizado foi o ZetaPlus (Instrutécnica) a temperatura de 30°C. A técnica utilizada pelo ZetaPlus é conhecida por espalhamento dinâmico de luz (DLS), é uma das técnicas mais utilizadas para determinar o tamanho de nanopartículas devido à praticidade e rapidez na aquisição dos dados.

Ensaio de adsorção

Nesse estudo foi utilizada a rocha arenito da formação Botucatu como adsorvente. Pedacos da formação rochosa foram calcinados (700°C) durante seis horas, a fim de eliminar qualquer tipo de matéria orgânica existente e depois submetido à análise granulométrica.

Para obter os dados de adsorção construiu-se uma curva de calibração de soluções dos sistemas a serem estudados com concentrações conhecidas. A metodologia utilizada para a construção dessa curva foi através de medidas de absorbância do polímero, utilizando o espectrofotômetro de UV-visível Cary – E (Varian).

O estudo de adsorção foi realizado para soluções de polímeros e nanoemulsões nas mesmas concentrações de poliacrilamida. A rocha (em grão) foi colocada em um erlenmyer em contato com os sistemas, a uma razão de 1:1 em peso, em banho com agitação constante à temperatura de 30°C. Para

um mesmo sistema, essa etapa foi feita em duplicata, nos tempos de 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min e 24h.

Ao final de cada tempo era separado o sobrenadante do arenito. Esse sobrenadante foi centrifugado, durante 3 minutos a 2000 rpm, para eliminar qualquer partícula sólida do líquido. O fluido separado foi levado pra ser analisada a absorbância, e com a equação gerada a partir da curva de calibração foi possível obter a concentração final de polímero no líquido após o contato com o solo.

A Equação 1 foi utilizada para determinar a quantidade de polímero adsorvido por grama de arenito. Os valores de concentração, bem como a quantidade de nanoemulsão adicionada ao erlenmeyer, são utilizados sempre em massa, e não em volume, para evitar a perda de amostra por transferência, já que as nanoemulsões possuem viscosidades altas.

$$q = (C_{pi} - C_{pf})M_i / M_{adsorvente} \quad (1)$$

q = quantidade de polímero adsorvido por grama de sólido (mg/g);

C_{pi} = concentração de polímero inicial (mg/g);

C_{pf} = concentração de polímero após contato com o arenito (mg/g);

M_i = massa inicial do sistema (g);

$M_{adsorvente}$ = massa de sólido seco (g).

Através desse estudo foi possível construir as isotermas de adsorção para os modelos de Freundlich (Equação 2) e Langmuir (Equação 3), com o objetivo de verificar a possibilidade desses modelos conseguirem prever o comportamento de adsorção do soluto utilizado na rocha.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido na solução de equilíbrio (mg/g);

K_F = Constante de Freundlich;

C_{eq} = concentração do soluto na fase líquida em equilíbrio (mg/L);

$1/n$ = grau de linearidade do sistema.

$$q_{eq} = K_L q_m C_{eq} / 1 + K_L q_{eq} \quad (3)$$

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido na solução de equilíbrio (mg/g);

K_L = Constante de Langmuir (L/mg);

C_{eq} = concentração do soluto na fase líquida em equilíbrio (mg/L);

q_m = quantidade de soluto que saturou uma unidade de massa do adsorvente (mg/g).

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a distribuição de tamanho de partícula para as nanoemulsões.

As nanoemulsões formadas possuem tamanhos de partícula que variam de 9,2 nm a 15 nm

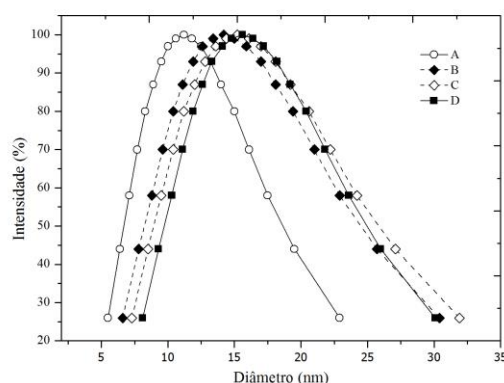


Figura 1 – Resultados de distribuição de tamanho de partícula para os sistemas nanoemulsionados A, B, C e D a 30°C.

De acordo com os resultados as curvas de distribuição de tamanho, o aumento do tamanho de partícula é mais efetivo entre os pontos A e B, porém a partir de 0,1% de poliacrilamida o aumento de diâmetro é desprezível. Comparando as curvas em relação ao eixo X, é possível notar o alargamento da base em consequência do aumento da concentração da poliacrilamida. Esse aspecto está relacionado ao índice de polidispersão, ou seja, as amostras com bases maiores são mais polidispersas. Nesse caso, o aumento da concentração de polímero gera uma distribuição de partículas mais heterogênea para os sistemas nanoemulsionados.

A Figura 2 mostra o gráfico referente a distribuição granulométrica para o arenito Botucatu.

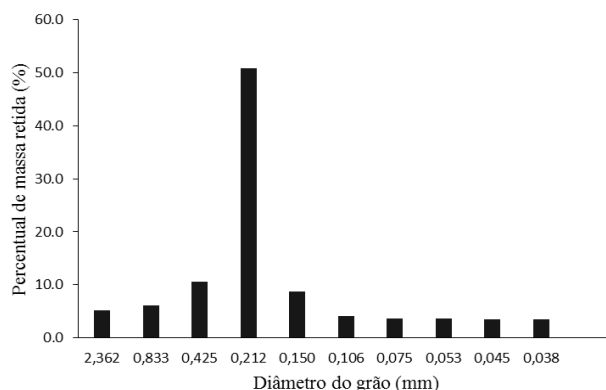


Figura 2. Percentual de massa retida do Arenito Botucatu em função do diâmetro do grão retido em cada peneira.

De acordo com a Figura 2 a rocha utilizada possui a maior parte (50,88%) com grãos de tamanho em torno de 0,212 mm. Essa granulometria foi utilizada para os ensaios de adsorção, por ser a quantidade obtida.

Os ensaios de adsorção foram realizados com o intuito de determinar a possível adsorção da poliacrilamida na rocha (arenito), pois uma adsorção de polímero em grande quantidade pode tamponar a rocha reservatório. Foi então determinada a quantidade de polímero (adicionado à nanoemulsão e em solução aquosa) adsorvido no arenito. A Figura 3 corresponde às curvas de

calibração que relaciona absorvância com concentração de polímero em nanoemulsão (a) e em solução aquosa(b).

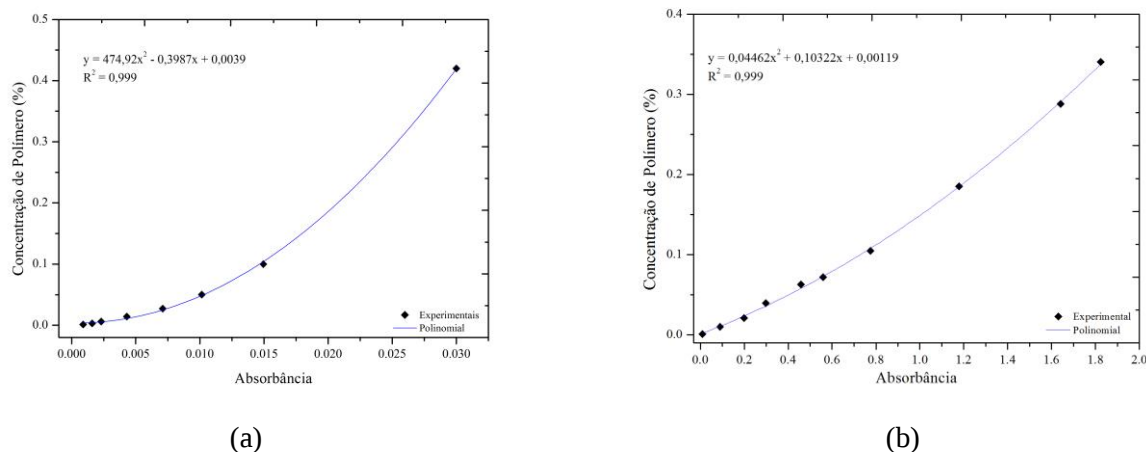


Figura 3. Curva de calibração de adsorção molecular de poliácridamida em nanoemulsão (a) e em solução aquosa (b).

A partir dos pontos obtidos na curva de calibração foi possível gerar uma linha de tendência com a respectiva equação polinomial. Os ensaios de adsorção foram realizados para todos os pontos selecionados. Após o tempo de contato de cada amostra, a solução sobrenadante foi separada do arenito, e então medido o respectivo valor de absorvância, e através das equações geradas foi possível obter a concentração correspondente ao percentual de polímero que não foi adsorvido e, por diferença a quantidade de polímero adsorvido na rocha (arenito).

A Figura 4 mostra a concentração de polímero em mg/g de arenito (q) em função do tempo de contato para os sistemas nanoemulsionados (a) e para soluções aquosas de polímero (b).

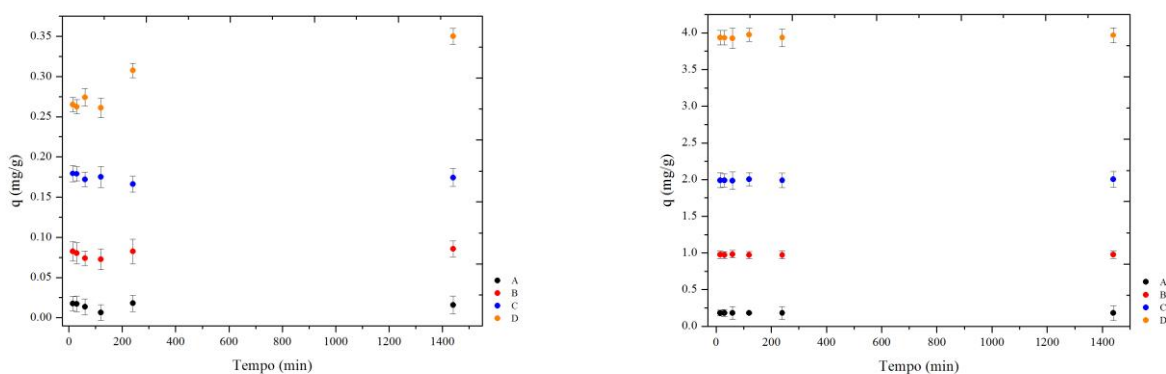


Figura 4. Cinética de adsorção de poliácridamida, em nanoemulsão (a) e em solução aquosa (b), no arenito em função do tempo de contato.

De acordo com os resultados mostrados nas Figura 4a e 4b, a quantidade de polímero adsorvida, para cada sistema, é semelhante ao longo do tempo de contato. É também possível afirmar que a cinética de adsorção é alta, pois o equilíbrio é atingido já nos primeiros momentos de contato. Os desvios padrão

médios para as medidas de adsorção foram de 0,010 e 0,094, para as nanoemulsões e para a solução aquosa de polímero, respectivamente.

Para ambos os casos de dissolução de polímero (em nanoemulsão ou em solução aquosa) a adsorção é crescente à medida que a concentração de polímero aumenta. Se comparar as Figuras 4a e 4b os sistemas de mesma concentração é possível observar que as soluções de polímero apresentam quantidade de polímero adsorvida significativamente superior em relação as nanoemulsões.

As Figuras 5a e 5b mostram as isotermas de adsorção, ou seja, a relação entre a quantidade de poliácridamida adsorvida e a concentração desta na solução de equilíbrio. Aplicou-se os modelos (Freundlich e Langmuir) visando determinar qual deles poderia prever a adsorção da poliácridamida, em solução aquosa e em nanoemulsão, no arenito Botucatu.

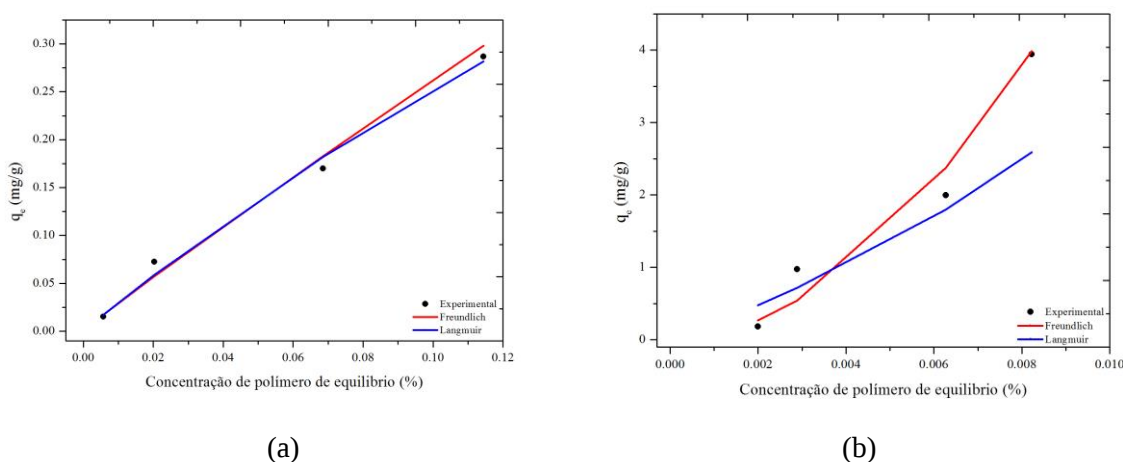


Figura 5. Isotermas de adsorção de poliácridamida em nanoemulsão (a) e em solução aquosa (b).

A Tabela 2 mostra os parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich, bem como o parâmetro de correlação (R^2) entre os pontos experimentais e os modelos.

<i>Poliácridamida em Nanoemulsão</i>		<i>Poliácridamida em Solução Aquosa</i>	
<i>Freundlich</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>	<i>Langmuir</i>
$K_F = 2,3617$	$q_m = 1,5299$	$K_F = 37533,9$	$q_m = -6,1996$
$1/n = 0,9547$	$K_L = 1,9729$	$1/n = 1,9059$	$K_L = -35,8446$
$R^2 = 0,9975$	$R^2 = 0,9969$	$R^2 = 0,9642$	$R^2 = 0,9569$

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de adsorção para os modelos de Freundlich e Langmuir.

De acordo com os dados da Tabela 2 os modelos de Freundlich e Langmuir apresentaram bom ajuste (R^2) em relação aos dados experimentais, porém com melhor resultado para a poliácridamida em nanoemulsão.

De acordo com Littmann (1988), o tamanho das partículas da solução deslocante não deve variar muito e deve ser suficientemente pequeno para passar pelos poros da rocha reservatório. Portanto, devem ser desenvolvidas misturas adequadas para os poros da rocha estudada, bem como métodos para testar o poder de injeção da solução de polímero para a formação.

Melo e Lucas (2008) desenvolveram uma metodologia de seleção de polímero para aplicação em recuperação avançada. Dentre as etapas descritas está inclusa a necessidade de obtenção de sistemas de pequeno tamanho de molécula, quando comparado à garganta dos poros da rocha reservatório, a fim de minimizar os efeitos de retenção de polímero por parte desta, ressaltando a importância dos resultados obtidos nesse trabalho.

Conclusões

O estudo de adsorção de polímeros em diferentes concentrações em sistemas nanoemulsionados e em soluções aquosas, em diferentes tempos de contato com o arenito, permite concluir que a quantidade de polímero adsorvida, quando em solução aquosa, é significativamente superior em relação a nanoemulsão. Os modelos de Freundlich e Langmuir forneceram bons ajustes aos resultados experimentais

Agradecimentos

Agradecimentos ao Nupeg – UFRN, ao PRH-14 e ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT).

Referências Bibliográficas

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo, Artiber 2002.

HAVEROEN, M. E., M. D. MACKINNON e P. M. FEDORAK. Polyacrylamide added as a nitrogen source stimulates methanogenesis in consortia from various wastewaters. *Water Research*, v. 39(14), p. 3333-3341, 2005.

LIMA, B. V. Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2010.

LITTMANN, W. 6 Laboratory testing of Eor-polymers. *Developments in Petroleum Science*. Tokyo, Elsevier. Volume 24: 95-118, 1988.

MELO, M. e E. LUCAS. Characterization and selection of polymers for future research on enhanced oil recovery *Chemistry & Chemical Technology*, v. 2(4), p. 295 - 303, 2008.

MELO, M. A. D., C. R. C. D. HOLLEBEN, I. P. G. SILVA, A. D. B. CORREIA, G. A. SILVA, A. J. ROSA, A. G. LINS e J. C. LIMA. Evaluation of polymer-injection projects in Brazil. Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Rio de Janeiro, 2005.

PRAJAPATI, K. Interactions between drag reducing polymers and surfactants. Master, University of Waterloo, Ontario, Canadá, 2009.

TEIXEIRA, E. R. F. Influência da acrilamida e da poliacrilamida em sistema microemulsionado visando aplicação na recuperação avançada de petróleo. Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

WEVER, D. A. Z., F. PICCHIONI e A. A. BROEKHUIS. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, v. 36(11), p. 1558-1628, 2011.