



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE POLIACRILAMIDAS ANIÔNICAS EM ARENITO NÃO-CONSOLIDADO

A. M. S. Maia, L. P. F. C. Galvão, R. R. L. Vidal, *R. B. Garcia

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química - Caixa postal 1662, CEP: 59078-970 –
Natal/RN, *balaban@digicom.br

Resumo – A adsorção sobre arenito não-consolidado de duas poliacrilamidas de alta massa molar, com diferentes densidades de carga (graus de hidrólise 14 e 24 %), foi investigada em solução aquosa de NaCl 0,7 g/L. A curva de calibração, obtida através de um método reológico, foi construída a partir de medidas de tensão de cisalhamento em função de concentrações conhecidas do polímero. A cinética de adsorção foi determinada utilizando-se uma concentração conhecida do polímero (400 ppm) a uma razão arenito/solução (S/L) igual a 0,2 g/mL. A quantidade de polímero adsorvida foi obtida para diferentes tempos de adsorção, através da diferença entre as concentrações inicial e final das soluções. A isoterma de adsorção foi determinada a partir de uma razão sólido-líquido previamente determinada. Os resultados mostraram que a quantidade adsorvida da poliacrilamida na superfície do arenito foi menor para o polímero com maior densidade de carga, provavelmente devido ao caráter aniônico dessa superfície. Além disso, a adsorção para os dois polímeros ocorreu em uma única camada, tendo em vista que, a partir de uma certa concentração da macromolécula, pode ser observado a formação de um patamar, devido à saturação da superfície do arenito pelas cadeias do polímero. Esse tipo de adsorção é característico de polímeros flexíveis.

Palavras-chave: poliacrilamida, densidade de carga, adsorção, arenito

Abstract – Adsorption of two polyacrylamides of high molecular weight and different charge densities (degrees of hydrolysis 14 and 24 %), on non-consolidated sandstone was investigated in a NaCl 0,7 g/L aqueous solution. The calibration curve was obtained by a rheological method, through shear tension in function of polymer concentrations. The kinetic of adsorption was determined at 400 ppm of polymer concentration and a sandstone/solution ratio of 0,2 g/mL. The adsorbed amount of polymer was obtained to different times of adsorption, using the difference among the initial and final solution concentrations. The adsorption isotherm was determined to a sandstone/solution ratio previously determined. The results showed that the amount of polyacrylamide adsorbed on the sandstone surface was lower to the polymer with the highest degree of hydrolysis, probably due to the anionic character of that surface. Besides, the adsorption for both polymers occurred in a single layer, considering the plateau formation above certain macromolecular concentrations, that occurs due to the saturation of sandstone surface by the polymer chains. This type of adsorption is characteristic of flexible polymers.

Keywords: polyacrylamide, degree of hydrolysis, adsorption, sandstone

1. Introdução

Já há algum tempo, polímeros solúveis em água vêm sendo utilizados para reduzir a produção de água nos poços produtores de petróleo e controlar a mobilidade da água nos poços de injeção (Chauveteau e Lecourtier, 1988; Chauveteau e Sorbie, 1991; Moradi-Araghi, 1988; Zaitoun e Kohler, 1988; Zheng et al, 1998; Zitha, 1995). As poliacrilamidas têm sido empregadas com sucesso na redução da permeabilidade relativa à água, sem promover mudança significativa na permeabilidade relativa ao óleo em meio poroso (Gruenenfelder et al, 1994; Kohler et al, 1993; Zheng et al, 1998). Vários estudos mostraram que a redução da permeabilidade relativa à água nos reservatórios está relacionada à adsorção do polímero na superfície da rocha (Argillier et al, 1996; Gruenenfelder et al, 1994; Kohler et al, 1993; Zheng et al, 1998). No processo de adsorção, dois tipos de interação poderão ocorrer entre o polímero e o substrato: (a) as interações específicas, que ocorrem na presença de sítios carregados e (b) as interações não-específicas, que compreendem forças de van der Waals, dipolos, pontes de hidrogênio, entropia e efeitos de solvatação (Argillier et al, 1996; Chiappa et al, 1999). A adsorção do polímero pode ser avaliada sob duas condições: dinâmica e estática. A primeira, é analisada durante a injeção da solução polimérica em uma amostra de rocha consolidada, seguida de medidas de concentração do polímero na solução efluente (Sorbie, 1991). Já a segunda, é realizada através do contato da solução polimérica com uma amostra de rocha não-consolidada, até que a concentração do sobrenadante se torne constante (Argillier et al, 1996; Chauveteau e Lecourtier, 1988; R. F. Mezzomo et al, 2002).

O principal objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da densidade de carga do polímero no processo de adsorção, em superfície de arenito não-consolidado. A quantidade adsorvida, para cada polímero utilizado, foi determinada levando-se em conta a sua cinética de adsorção sobre a superfície do arenito. A concentração dos polímeros foi determinada utilizando-se um método reológico, a partir de uma taxa de cisalhamento constante.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

As poliacrilamidas utilizadas nesse estudo, gentilmente doadas pela SNF FLOERGER (França), apresentaram graus de hidrólise de 14 e 24 %. Foi utilizado como substrato um arenito não-consolidado (areia natural), com partículas de diâmetro 150-300 µm. O arenito foi lavado com uma mistura de água e metanol e, em seguida, calcinado a 800 °C, para a remoção de toda a matéria orgânica. Os testes de adsorção estática, para esses dois polímeros, foram realizados na presença de 0,7 g/L de NaCl.

2.2. Métodos

2.2.1. Determinação da viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca das amostras de poliacrilamida foi determinada em viscosímetro capilar Ubbelohde de diluição automática da Schott (diâmetro do capilar 0,53 mm), termostaticado em $25 \pm 0,01$ °C. Os valores de tempo de escoamento para as determinações viscosimétricas corresponderam a médias de, ao menos, 5 determinações independentes, que não apresentaram variação maior do que 0,09 % entre si. As soluções-mãe foram preparadas à concentração de 0,25 g/L do polímero, em solução de NaCl 30 g/L.

A massa molar viscosimétrica média foi determinada de acordo com a equação de Mark-Houwink (Eq. 1), onde K e a são constantes que dependem do solvente e da temperatura (Nicholson, 1997).

$$[\eta] = KM^a \quad (1)$$

2.2.2. Preparação das soluções

Soluções poliméricas a 1000 ppm foram preparadas a partir de solubilização do pó em uma solução de 0,7 g/L de NaCl. As dispersões foram mantidas sob agitação constante até completa solubilização. Em seguida, foram feitas diversas diluições para concentrações que variaram entre 800 e 100 ppm.

2.2.3. Determinação da concentração do polímero

As concentrações do polímero em solução foram obtidas a partir de um método reológico, que consistiu em determinar a concentração através de curvas de calibração, geradas a partir da tensão de cisalhamento medida para diferentes soluções de concentração conhecida do polímero, a uma taxa de cisalhamento constante. Foi utilizado um sensor do tipo cilindros coaxiais DG41, em reômetro RheoStress da Haake, modelo RS 150, acoplado a um banho termostaticado à temperatura de 25 °C.

2.2.4. Determinação da cinética de adsorção e da razão sólido/líquido ideal (S/L)

A cinética de adsorção foi obtida colocando-se 25 mL de solução polimérica, à concentração de 400 ppm, em contato com 5 g de arenito. A quantidade adsorvida foi determinada em diferentes tempos: 4, 16, 24, 30 e 48 horas.

Diferentes razões S/L: 2×10^{-1} , 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 7×10^{-3} , 4×10^{-3} , 1×10^{-3} e 1×10^{-4} g/mL foram utilizadas para a determinação da razão S/L adequada para cada polímero. As suspensões foram agitadas durante o tempo necessário para se atingir o equilíbrio cinético.

2.2.5. Medidas de adsorção

Soluções poliméricas, com diferentes concentrações de polímero, foram colocadas em contato com as amostras de arenito. Para a poliacrilamida com 24 % de grau de hidrólise, usou-se uma razão S/L igual a 5×10^{-2} g/mL, sendo as amostras vigorosamente agitadas, por 30 h, à temperatura ambiente. Já para o polímero com 14 % de grau de hidrólise, a razão S/L usada foi de $1,5 \times 10^{-1}$, sendo as amostras agitadas por 48 h. Para se determinar a concentração dos sobrenadantes, as suspensões polímero/arenito foram centrifugadas (15000 RPM, 10 min, 25 °C) em uma centrífuga refrigerada Himac CR 21G, de forma a promover a separação entre o sólido e o líquido. O sobrenadante foi filtrado em membranas Millipore com 0,45 µm de diâmetro de poro e a concentração de equilíbrio do sobrenadante foi medida. A quantidade de polímero adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial do polímero e a sua concentração no sobrenadante após o contato com o mineral, através de uma curva de calibração, como descrito no item 2.2.3.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise viscosimétrica

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das amostras de poliacrilamida foi determinada graficamente através da relação entre a variação da viscosidade reduzida (η_{sp}/c) e a concentração do polímero (c). Os valores de $[\eta]$ foram obtidos pela extrapolação das retas à concentração zero (Schoff e Kamarchik Jr., 1980). A partir dos valores de viscosidade intrínseca e as constantes $K = 0,719 \times 10^2$ e $a = 0,77$, foi possível determinar a massa molar viscosimétrica média para cada polímero em meio aquoso (Orwool e Chong, 1999). A Tabela 1 mostra os valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média para poliacrilamidas com diferentes densidades de carga.

Tabela 1: Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média das poliacrilamidas com diferentes densidades de carga.

Amostra	$[\eta] \times 10^{-3}$ (mL/g)	$M \times 10^{-5}$ (g/mol)
Poliacrilamida 14%	1,29	3,36
Poliacrilamida 24 %	1,40	3,71

As poliacrilamidas estudadas apresentaram comportamento típico de polieletrólitos, como já seria esperado devido à presença dos ânions carboxilato (COO⁻) ao longo da cadeia polimérica. Por este motivo, medidas de viscosidade intrínseca foram obtidas em soluções aquosas de NaCl a 30 g/L. O sal presente nesse solvente neutraliza as cargas aniônicas na molécula, eliminando qualquer efeito polieletrólítico e, além disso, não influencia na viscosidade do polímero (Chelaru, C., 1998).

Como pode ser observado na Tabela 1, os valores obtidos de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média foram muito próximos, sendo que a poliacrilamida que possui maior densidade de carga apresentou valores um pouco maiores do que a de menor. Isso indica que o volume hidrodinâmico da molécula com maior densidade de carga, em meio aquoso, é um pouco maior do que a outra poliacrilamida. Esse resultado pode estar relacionado à maior rigidez da cadeia polimérica de maior grau de hidrólise.

3.2. Curvas de calibração

As curvas de calibração, obtidas através do método reológico para as poliacrilamidas com diferentes graus de hidrólise, 14 e 24 %, são mostradas na Figura 1. Para ambos os polímeros, as curvas apresentaram coeficientes de correlação próximos de um. Isso significa que os pontos obtidos estão muito próximos do comportamento apresentado pelas curvas, ou seja, há uma boa acurácia dos pontos com relação às curvas.

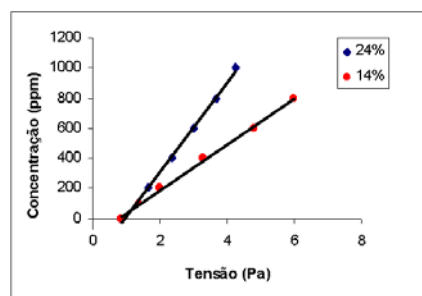


Figura 1: Curvas de calibração para as poliacrilamidas com 14 % (●) e 24 % (◆) de grau de hidrólise.

A partir das curvas de calibração, foram obtidas as relações entre concentração do polímero (C) e tensão de cisalhamento (τ) (Equações 2 e 3), correspondentes aos polímeros com grau de hidrólise 14 % e 24 %, respectivamente.

$$C = 152,38\tau - 116,3 \quad (2)$$

$$C = 293,51\tau - 274,35 \quad (3)$$

Através das equações acima, foi possível obter a concentração do polímero no sobrenadante.

3.3. Cinética de adsorção e razão S/L ideal

Durante a determinação da cinética de adsorção, observou-se que a poliacrilamida de menor densidade de carga apresentou uma maior adsorção (Figura 2(a)) e necessitou de um menor tempo para atingir o equilíbrio. Já a poliacrilamida de maior densidade de carga adsorveu menos (Figura 2(b)), no mesmo período de tempo, do que o polímero com 14 % de grau de hidrólise. No entanto, a poliacrilamida com 24 % de grau de hidrólise necessitaria de um tempo maior para atingir o equilíbrio (não alcançado no tempo de análise), visto que a presença de uma maior quantidade de cargas no polímero pode dificultar a sua interação com a superfície do arenito. Esse comportamento pode ser observado na Figura 2.

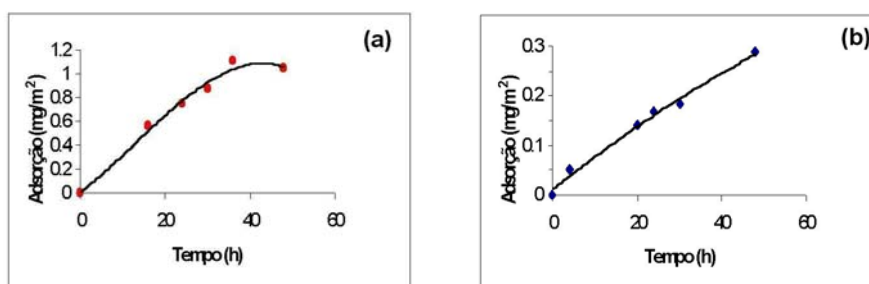


Figura 2: Variação da adsorção com o tempo, a uma razão S/L constante (0,2 g/L), para as poliacrilamidas com 14 % (a) e 24 % (b) de grau de hidrólise.

Durante a determinação da razão S/L ideal, observou-se que os valores de adsorção variavam de acordo com a relação entre a massa de substrato e o volume de solução polimérica, como pode ser visto na Figura 3. E estes valores diminuíram à medida que a razão S/L aumentou, provavelmente, devido à agregação das partículas do mineral, causada pela adsorção do polímero de alta massa molar, levando à uma progressiva diminuição da superfície acessível ao polímero para a adsorção. Constatou-se que, também, os dois polímeros apresentaram um perfil semelhante. No entanto, a poliacrilamida com menor densidade de carga adsorveu mais do que a de maior densidade, quando são utilizadas razões inferiores a 0,1 g/mL. À medida que a razão S/L aumentou, se alcançou um patamar de equilíbrio, a partir do qual a quantidade adsorvida de polímero permaneceu praticamente constante.

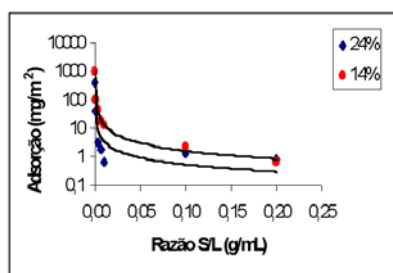


Figura 3: Variação da adsorção com a razão sólido/liquido para poliacrilamida com 14 % (●) e 24 % (◆) de grau de hidrólise, à concentração de polímero de 400 ppm.

3.4. Isotermas de adsorção

As isotermas apresentadas neste trabalho poderão ser utilizadas para prever a quantidade adsorvida dos polímeros a uma determinada concentração. A isoterma de Langmuir tem sido bastante empregada para determinar a adsorção do polímero a uma dada concentração, com mostra a Equação 4,

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{B.C}{1 + B.C} \quad (4)$$

onde Γ é a quantidade de polímero adsorvido no equilíbrio à temperatura constante, Γ_{\max} é a quantidade máxima adsorvida, no patamar de equilíbrio, e B é uma constante determinada experimentalmente.

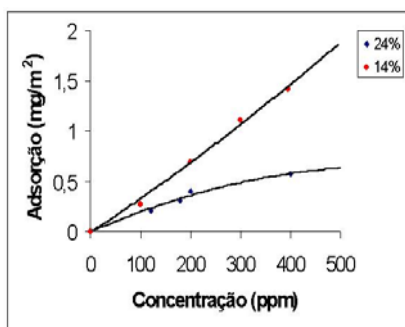


Figura 4: Isotermas de adsorção das poliacrilamidas com diferentes graus de hidrólise em NaCl 0,7 g/L.

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção, para as poliacrilamidas com graus de hidrólise 14 e 24 %, em solução de 0,7 g/L de NaCl. Inicialmente, ocorreu um aumento da quantidade adsorvida no arenito com a concentração de polímero. Para a poliacrilamida com 24 % de grau de hidrólise observou-se que há uma tendência da formação de um patamar. No entanto, para a poliacrilamida com 14 % de grau de hidrólise o surgimento de um patamar ainda não foi observado. É provável que ele passe a ser observado para concentrações acima de 600 ppm. O aumento da quantidade adsorvida, seguido de um patamar, sugere que as poliacrilamidas utilizadas poderão apresentar isotermas do tipo clássica. Esse comportamento é característico de polímeros flexíveis de alta massa molar, cuja camada adsorvida é composta de “caldas”, “laços” e “rabos”. Dessa forma, acredita-se que a adsorção de ambas as poliacrilamidas ocorra em uma única camada (Argillier et al, 1996).

4. Conclusões

A presença de cargas ao longo da cadeia polimérica afeta fortemente o perfil de adsorção do polímero. Através da cinética de adsorção, foi possível observar que a poliacrilamida com maior densidade de carga adsorveu menos na superfície do mineral. Provavelmente, devido a superfície do arenito ser negativa, o que pode provocar repulsões entre os grupos aniônicos do polímero e a superfície do mineral. A isoterma de adsorção mostrou que há uma tendência de comportamento semelhante para os dois polímeros, com um aumento inicial na quantidade adsorvida, seguida por um surgimento de um patamar. Esse comportamento foi mais evidente para a poliacrilamida com maior densidade de carga, enquanto que o polímero com menor densidade de carga (grau de hidrólise = 14 %), não alcançou o patamar até a concentração de polímero de 500 ppm. Provavelmente, isso acontecerá a concentrações acima de 600 ppm. A presença do surgimento de um patamar indica que o processo de saturação da superfície pelo polímero já foi iniciado, provavelmente, com a formação de uma única camada. Esse tipo de comportamento é característico de polímeros flexíveis.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a SNF FLOERGER pelas amostras de polímeros e à FINEP-CTPETRO, PETROBRAS e PRH-ANP/MCT pelo apoio financeiro.

6. Referências

- ARGILLIER, J. -F., AUDIBERT, A., LECOURTIER, J., MOAN, M., ROUSSEAU, L. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides. *Colloids and Surfaces A*, n. 113, p. 247-257, 1996.
- CHAVETEAU, G., LECOURTIER, J. Propagation of Polymer Slug through adsorbent porous media, in: *Water-Soluble Polymer for Petroleum Recovery*, Plenum Press, 1988.
- CHAVETEAU, G., SORBIE, K. S. Mobility Control by Polymers, in: *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes*, Published for SCI by Elsevier Applied Science, 1991.
- CHELARU, C., DIACONU, I., SIMIONESCU, C. I., Polyacrilamide obtained by plasma-induced polymerization for a possible application in enhanced oil recovery, *Polymer Bulletin*, v. 40, p. 757 - 764, 1998.
- CHIAPPA, L., MENNELLA, A., LOCKHART, T. P., BURRAFATO, G. Polymer adsorption at the brine/rock interface: the role of electrostatic interactions and wettability. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, n. 24, p. 113-122, 1999.
- DURAN, M. A., GROSSMAN, I. E. An outer approximation algorithm for a class of mixed-integer nonlinear programs. *Math. Prog.*, v. 36, n. 3, p. 307-327, 1986a.
- DURAN, M. A., GROSSMAN, I. E. A mixed-integer nonlinear programming algorithm for process systems synthesis. *AIChE J.*, v. 32, n. 4, p. 592-606, 1986b.
- GRUENENFELDER, M. A., ZAITOUN, A., KOHLER, N., ALI, S. A., LINSER, T. M. Implementing New Permeability Selective Water Shutoff Polymer Technology in Offshore, Gravel-Packed Wells *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 27770, abr., 1994.
- KOHLER, N., RAHBARI, R., HAN, M., ZAITOUN, Weak Gel Formulations for Selective Control of Water Production in High-Permeability and High-Temperature Production Wells A. *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 75204, mar., 1993.
- MAH, R. S. H. *Chemical processes structures and information flows*, Butterworth Publishers, 1990.
- MEZZOMO, R. F., MOCZYDLOWER, P., SANMARTIN, A. N., ARAUJO, C. H. V., PETROBRAS S. A. A New Approach to the Determination of Polymer Concentration in Reservoir Rock Adsorption Tests. *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 75204, abr., 2002.
- MOORE, R. G., BISHNOI, P. R., DONELLY, J. K. Rigorous design of high pressure natural gas pipelines using BWR equation of state. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 58, n. 1, p. 103-112, 1980.
- MORADI-ARAGHI, A., BEARDMORE, D. H., STAHL, G. A., The application of gels in enhanced oil recovery: theory, polymers and crosslinker systems, in: *Water-Soluble Polymer for Petroleum Recovery*, Plenum Press, 1988.
- MURPHY, L. J., DANDY, G. C., SIMPSON, A. R. Optimum design and operation of pumped water distribution Systems. In: *Conference on Hydraulics in Civil Engineering*, Brisbane, Australia : Institution of Engineers, fev., 1994.
- NICHOLSON, J. W., *The chemistry of polymers*, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- ORWOOL, A. R., CHONG, S. Y., Handbook, Oxford University Press, 1999.
- OSIADACZ, A. J., CHACZYKOWSKI, M. Comparison of isothermal and non-isothermal pipeline gas flow models, *Chem. Eng. J.*, v. 81, n. 1, p. 41-51, 2001.
- OUYANG, L., AZIZ, K. Steady-state gas flow in pipes. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 14, n. 2, p. 137-158, 1996.
- SCHOFF, C. K., KAMARCHIK JR., P., Rheological Measurements, In: *Encyclopedia of Chemical Technology* Kirk-Othmer, Mary Howe-Grant, John Wiley & Sons, New York, 4ª ed., vol. 21, p.347, 1980.
- SORBIE, K. S., *Polymer-Improved Oil Recovery*, CRC Pres, Inc., 1991.
- ZAITOUN, A., KOHLER, N. Two-Phase Flow Through Porous Media: Effect of an Adsorbed Polymer Layer *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 18085, out., 1998.
- ZHENG, C. G., GALL, B. L., GAO, H. W., MILLER, A. E., BRYANT, R. S., BDM PETROLEUM TECHNOLOGIES. Effects of Polymer Adsorption and Flow Behavior on Two-Phase flow in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 39632, abr., 1998.
- ZITHA, P., CHAVETEAU, G., ZAITOUN, A. Permeability-Dependent Propagation of Polyacrylamides Under Near-Wellbore Flow Conditions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 28955, fev., 1995.