

APLICAÇÃO DE ÉSTER DE ARABINOSE COMO PREVENTOR DE EMULSÃO EM FLUIDOS DE ESTIMULAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Maurício Rodrigues Borges¹ (UFRN), Rosângela Balaban Garcia² (UFRN), Ruza Gabriela Medeiros de Araújo² (UFRN), Mariane Vieira² (UFRN), Jaciara Alves dos Santos² (UFRN), Nívia do Nascimento Marques² (UFRN)

¹Laboratório de Biopolímeros, Natal, RN, C.P. 1662, mauriborges@hotmail.com

²Laboratório de Pesquisa em Petróleo, Natal, RN, C.P. 1662

Neste trabalho, um éster de arabinose foi sintetizado por catálise enzimática de protease de *Bacillus subtilis* e avaliado quanto ao seu potencial como preventor de emulsão, nas condições usuais de acidificação de poços de petróleo. A síntese enzimática foi escolhida por apresentar uma série de vantagens, em relação à catálise química convencional, tais como alta seletividade e obtenção de produtos com altas conversões em condições reacionais brandas (temperatura ambiente, pressão atmosférica e pH neutro), implicando em um processo altamente exequível no tocante aos aspectos técnico, econômico e ambiental. Foram empregados quatro tipos de fluidos-testes e três tipos de óleo, onde foi verificada a quebra da emulsão fluido-óleo em porcentagem volumétrica. Para a interpretação dos resultados, foi empregada análise estatística experimental (DOE), por metodologia de resposta de superfície (RSM), através do programa MODDE 7.0TM da Umetrics. Das doze formulações ensaiadas, o éster de arabinose apresentou desempenho equivalente ou superior ao produto comercial investigado. Estes resultados sugerem que o éster de açúcar sintetizado neste trabalho apresenta grande potencial de aplicação na indústria do petróleo, tanto nas operações de estimulação por acidificação e fraturamento hidráulico, quanto na completação.

petróleo, preventor de emulsão, arabinose

1. INTRODUÇÃO

Apesar do grande desenvolvimento tecnológico da indústria do petróleo, a maior parte dos volumes originais de óleo, encontrados no mundo, é considerada irrecuperável pelos métodos atuais de produção, incluindo os de recuperação secundária, onde projetos bem-sucedidos apresentaram eficiência entre 30 e 50%. Uma alternativa para promover a aceleração da produção e, até mesmo, aumentar a eficiência e a rentabilidade das operações de produção é a estimulação de poços via acidificação, simultaneamente às operações de recuperação secundária. Muitos tensoativos têm sido empregados como aditivos nestes sistemas ácidos, com o objetivo de reduzir as tensões interfaciais entre os fluidos deslocante e o deslocado, aumentando a eficiência de deslocamento e, consequentemente, o fator de recuperação. No entanto, o ponto crítico do uso destes tensoativos é a economicidade, em função do alto custo destes produtos (ROSA, 2006). Nesse contexto, os tensoativos constituídos por ésteres de açúcar surgem como uma boa alternativa, por apresentarem vantagens significativas em comparação aos surfactantes de origem petroquímica, tais como biodegradabilidade, atoxicidade e obtenção a partir de duas matérias-primas abundantes e renováveis de origem vegetal: açúcares e óleos vegetais (ADELHORST, 1990; OGINO, 1996; ARCOS, 1998).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Recuperação secundária é definida como a quantidade adicional de óleo obtida pela adição de energia externa, transferida artificialmente para a jazida. Os objetivos práticos dos métodos de recuperação secundária são o aumento da eficiência de recuperação e a aceleração da produção. A aceleração da produção provoca a antecipação do fluxo de caixa esperada do projeto, aumentando o seu valor presente e melhorando a economicidade da exploração do reservatório (ROSA, 2006).

O método mais empregado de recuperação secundária é a injeção de água, tendo sido usado, pela primeira vez, há mais de cem anos, mas somente a partir dos anos 50 ganhou notoriedade, quando a produção no campo aumentou rapidamente. No entanto, é comum o número de projetos de recuperação secundária aumentar até atingir um pico e depois cair. Isto ocorre, porque a produção a partir destes métodos se torna antieconômica e muitos poços têm que ser tamponados e abandonados. Neste ponto surge a questão de como fazer para manter ou reduzir a taxa de declínio das vazões de produção. A resposta é a recuperação terciária de petróleo, também conhecida como “métodos especiais de recuperação secundária” (ALMEIDA, 2004).

Na recuperação secundária, a água não desloca todo o óleo, porque as forças capilares que provocam este deslocamento pela água também provocam o aprisionamento de uma saturação de óleo residual. Essas forças capilares são as mesmas que fazem a água ascender em tubos de vidro de pequeno diâmetro. A Figura 1 ilustra

um modelo com as forças capilares atuando no interior dos poros de uma rocha, deslocando o óleo e, ao mesmo tempo, aprisionando o óleo residual.

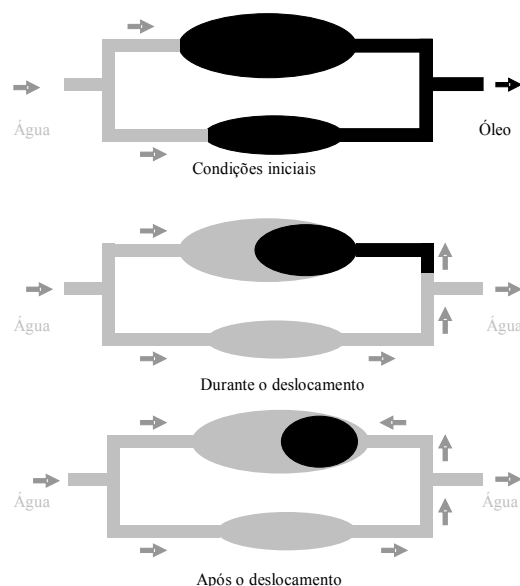


Figura 1: Forças capilares atuando em poros interligados, deslocando óleo (HERBECK, 1976).

Neste modelo, dois poros apresentam entradas e saídas comuns. No início do deslocamento, as forças capilares da interface água-óleo impulsionam a água para a direita, penetrando tanto no poro maior (superior), quanto no menor (inferior), deslocando o óleo continuamente e molhando as paredes dos poros. Como o volume do poro inferior é menor, o óleo deste atingirá a saída comum, antes que todo o óleo do poro de maior volume consiga sair completamente. Como a pressão do fluido na saída do poro inferior é maior do que na saída do poro superior, então, em determinado momento, a própria água exercerá uma força contrária (força capilar) na saída do poro maior, aprisionando uma parte residual do óleo, ao final do deslocamento (HERBECK, 1976).

A recuperação deste óleo residual só é possível através de métodos de recuperação terciária. O ponto chave para se atingir este objetivo é quebrar a interface óleo-água a fim de eliminar as forças capilares responsáveis pelo aprisionamento das gotas de óleo residual e, assim, desalojá-las de suas ilhas. A injeção de um fluido miscível ao óleo é a solução mais indicada, pois se o fluido é miscível ao óleo haverá somente uma fase homogênea e, conseqüentemente, a interface óleo-água será eliminada (ROSA, 2006).

A estimulação de poços por acidificação, simultaneamente às operações de recuperação secundária, vem sendo pesquisada em inúmeros laboratórios em todo o mundo por ser um método eficaz na quebra da interface óleo-água, permitindo a recuperação do óleo residual aprisionado nos campos de petróleo. Neste contexto, a chave para o sucesso de um projeto de recuperação de óleo é a escolha correta do preventor de emulsão a ser empregado na água de injeção.

3. METODOLOGIA

A metodologia do desenvolvimento da pesquisa tomou por base o procedimento descrito na norma N-2144 da PETROBRAS, e o desempenho do éster de arabinose foi comparado com o de um produto comercial comumente utilizado nas operações de acidificação de poços de petróleo. Foram utilizados no estudo três tipos de óleo com diferentes valores de BSW ($O1 = 15,62\%$; $O2 = 0,11\%$ e $O3 = 0,35\%$) e quatro fluidos-testes (HCl gasto, HCl vivo, HAc gasto e HAc vivo), preparados com água de mesma procedência daquela usada em campo. Após terem sido escolhidas as emulsões mais estáveis e as concentrações dos tensoativos (0,1 a 0,4%), foram realizados os procedimentos para a análise do desempenho do tensoativo. A quebra da emulsão foi observada a cada 5 minutos, durante os primeiros 30 minutos. O aquecimento (38°C) foi mantido por mais 30 minutos e, após esse tempo, foram registrados os percentuais finais de separação de água.

Os resultados obtidos foram lançados em uma matriz de experimentos, gerada pelo programa MODDE 7.0, para fins de interpretação de resultados. As variáveis investigadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Variáveis investigadas com seus quantitativos e qualitativos.

FATORES	UNIDADES	QUANTITATIVO	QUALITATIVO
Concentração de tensoativo	v/v	0,1; 0,2; 0,3 e 0,4	-
Fluido teste	-	-	HCl _{vivo} , HCl _{gasto} , HAC _{vivo} , HAC _{gasto}
Óleo	-	-	O1, O2, O3
tempo	min.	5; 10; 15; 20; 25; 30; 60	-

HCl_{vivo}: solução de ácido clorídrico a 15%

HCl_{gasto}: solução de HCl_{vivo} após reação com CaCO₃

HAC_{vivo}: solução de ácido acético a 10%

HAC_{gasto}: solução de HAC_{vivo} após reação com CaCO₃

O programa executou uma combinação estratégica entre as variáveis (fatores), através do método dos mínimos quadrados, também conhecido na literatura como MLR (*Multiple Linear Regression*). Um modelo quadrático gerou superfícies tridimensionais, representando a resposta (porcentagem de separação água/ óleo). Para quatro fatores, o modelo polinomial das curvas da função “separação”, em função das variáveis independentes, pode ser expressa como na equação (1):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Onde:

Y = Porcentagem de separação da fase água

X_i (i=1 a 4) = variáveis independentes

β₀ = coeficiente linear

β_i = coeficientes para o modelo de primeira ordem

β_{ii} = coeficientes quadráticos para as i-ésimas variáveis

β_{ij} = coeficientes para as interações das variáveis i e j

3.1 Aparato Experimental

3.1.1 Materiais

A protease de *Bacillus subtilis* foi generosamente doada pela BIOVET, através da empresa Indukern Química do Brasil LTDA; o DMF foi adquirido da CRQ do Brasil LTDA; a arabinose foi obtida da Merck e os ácidos clorídrico e acético foram adquiridos da BJ Química do Brasil LTDA. Os óleos foram cedidos pela PETROBRAS e usados *in natura*.

3.1.2 Equipamentos

A agitação para a preparação da emulsão óleo/fluido-teste foi feita em um agitador mecânico marca Hamilton-Beach. A temperatura dos testes foi mantida constante através de um banho termostatzado MA-135 da Marconi.

3.2 Descrição do procedimento

Foram preparados os fluidos-testes, utilizando-se a água de mesma procedência daquela usada em campo. Na preparação das emulsões, foram utilizados óleos com diferentes valores de BSW e quatro fluidos testes (HCl gasto, HCl vivo, HAC gasto, HAC vivo).

Inicialmente, determinou-se a razão volumétrica ótima entre óleo e fluido-teste, para a formação da emulsão mais estável, como descrito a seguir. Foram preparados 200 mL da emulsão do óleo cru com o fluido-teste em um becker de 400 mL nas proporções óleo/fluido-teste 1:3, 1:1 e 3:1 (v/v). Em seguida, foram transferidos 5 mL de cada emulsão para um becher de 250 mL, contendo 100 mL de água destilada ou n-parafina, para a verificação do tipo de emulsão formada. Logo após, cerca de 100 mL de cada emulsão foram adicionados em tubos de ensaio cônicos graduados de 100 mL. Esses tubos foram mantidos em banho termostatzado à temperatura de 38 °C, durante 60 min, para que se pudesse observar a evolução de quebra da emulsão. Após este tempo, foi selecionada a razão óleo/fluido-teste que apresentou maior estabilidade.

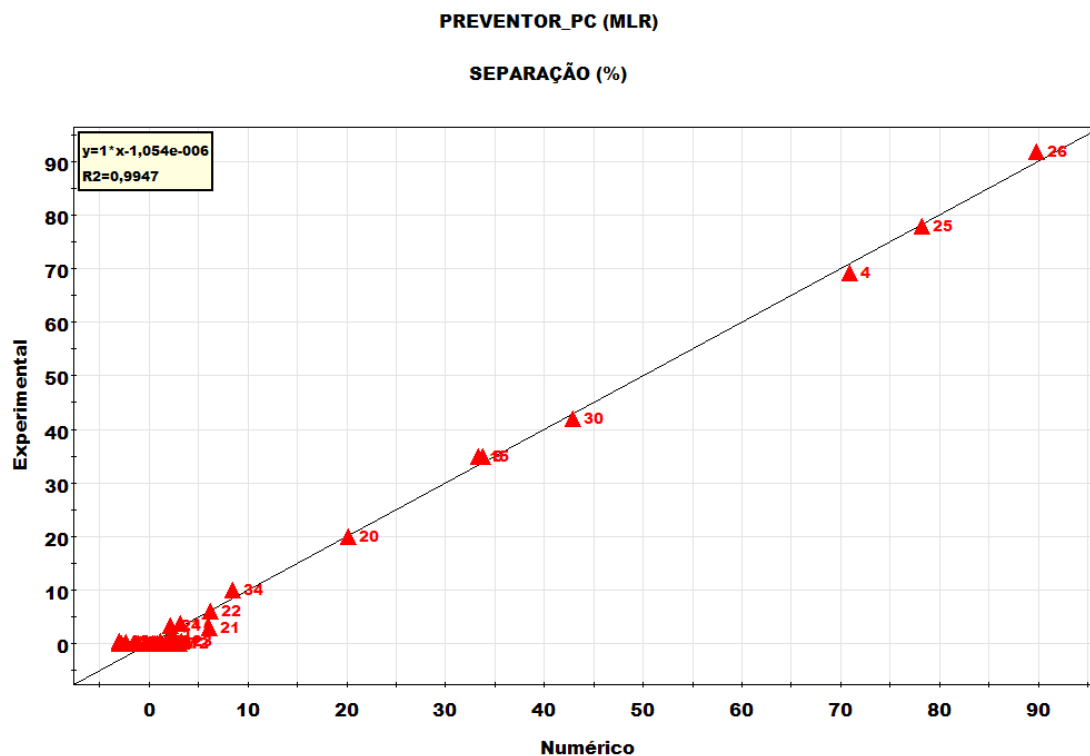
Após terem sido escolhidas a emulsão mais estável e a faixa de concentração mais adequada dos preventores (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 % de 200 mL), foi realizado o procedimento para a análise do desempenho dos produtos. Em um becher de 400 mL, preparou-se 200 mL da emulsão mais estável, adicionando-se, primeiramente, a fase de

menor volume, que foi mantida sob agitação por 15 segundos. Após este tempo foi adicionada, lentamente, a quantidade restante de maior volume durante, aproximadamente, 30 segundos. O sistema permaneceu sob agitação constante por mais 15 segundos até que se completasse um tempo total de 1 minuto. Esse tempo foi prorrogado por mais um minuto sempre que necessário. Em seguida, transferiu-se 100 mL da emulsão para os tubos de ensaio cônicos graduados. Essas emulsões foram conduzidas ao banho termostatzado à temperatura de 38°C. A quebra da emulsão foi observada a cada 5 minutos durante os primeiros 30 minutos. O aquecimento foi mantido por mais 30 minutos e, após esse tempo, foram registrados os percentuais finais de separação de água.

4. RESULTADOS

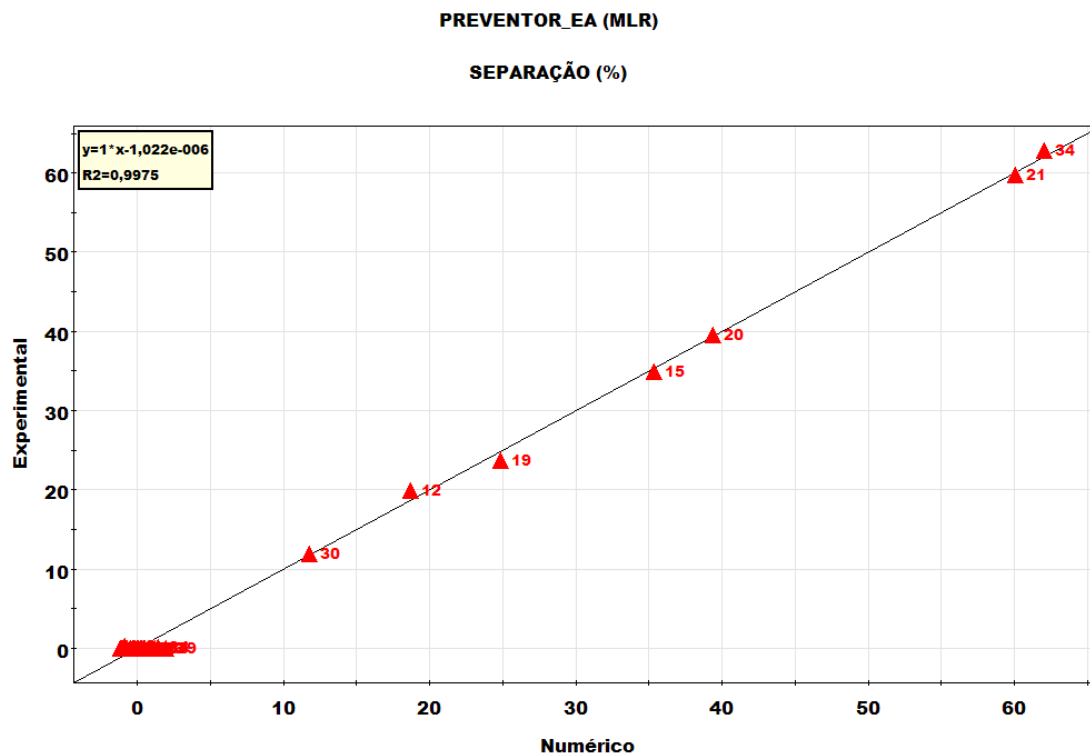
O sistema MODDE 7.0 gerou uma matriz de experimentos, contendo uma sequência aleatória de ensaios com diversas condições experimentais. Nesta matriz foram introduzidas as respostas (Porcentagem de separação da fase água) obtidas nos ensaios de laboratório, tanto do produto comercial, como do produto investigado, ou seja, do éster de arabinose.

Em seguida, os resultados numéricos foram comparados com os experimentais e apresentados nas Figuras 2 e 3. Pode-se notar pelas figuras, que tanto o produto comercial (PC), como o éster de arabinose (EA), apresentaram valores experimentais de resposta (Porcentagem de separação da fase água), bem próximos aos valores numéricos do modelo, sendo o coeficiente de correlação (R2) igual a 0,9947 para a regressão linear múltipla do produto comercial e coeficiente de correlação igual a 0,9975 para o caso da regressão linear múltipla do éster de arabinose. Estes resultados implicam em que o modelo aplicado representa bem as relações entre os parâmetros investigados para os dois produtos.



MODDE 7 - 31/5/2007 08:28:00

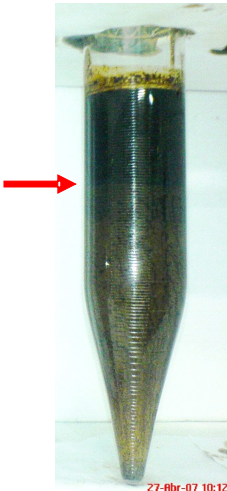
Figura 2: Comparação entre os resultados numéricos e experimentais para o produto comercial.



MODDE 7 - 31/5/2007 08:38:40

Figura 3: Comparação entre os resultados numéricos e experimentais para o éster de arabinose.

O emprego da Metodologia de Superfície de Resposta permite avaliar as relações entre cada variável e o resultado, assim como prever os resultados e comportamento sob dadas condições experimentais. Assim, para fins de comparação de desempenho entre produtos, é fundamental saber as condições de operação que se deseja no campo, ou seja, o tipo de óleo que está sendo recuperado e o tipo de fluido. Assim, inicialmente, foi feita uma comparação entre os dois produtos, visando somente a maximização de separação, independente do tipo de óleo e do tipo de fluido-teste. A Figura 4 apresenta um gráfico de superfície com curvas de nível, onde se pode notar as condições experimentais ótimas para o maior percentual de separação óleo/água, usando o produto comercial.



A Figura 5 apresenta um gráfico de superfície com curvas de nível, onde se pode notar as condições experimentais ótimas para o maior percentual de separação óleo/água, usando o éster de arabinose.



Apesar de o produto comercial ter apresentado um maior valor de separação óleo/água do que o éster de arabinose, este resultado não é suficientemente conclusivo, já que não foram definidas as condições de campo. Supondo-se que as condições de campo sejam as condições em que o éster de arabinose apresentou a sua melhor eficiência (HAC_{gasto} , e óleo O3), então pode-se simular qual seria o desempenho do produto comercial para estas condições. A Figura 6 apresenta estes resultados.

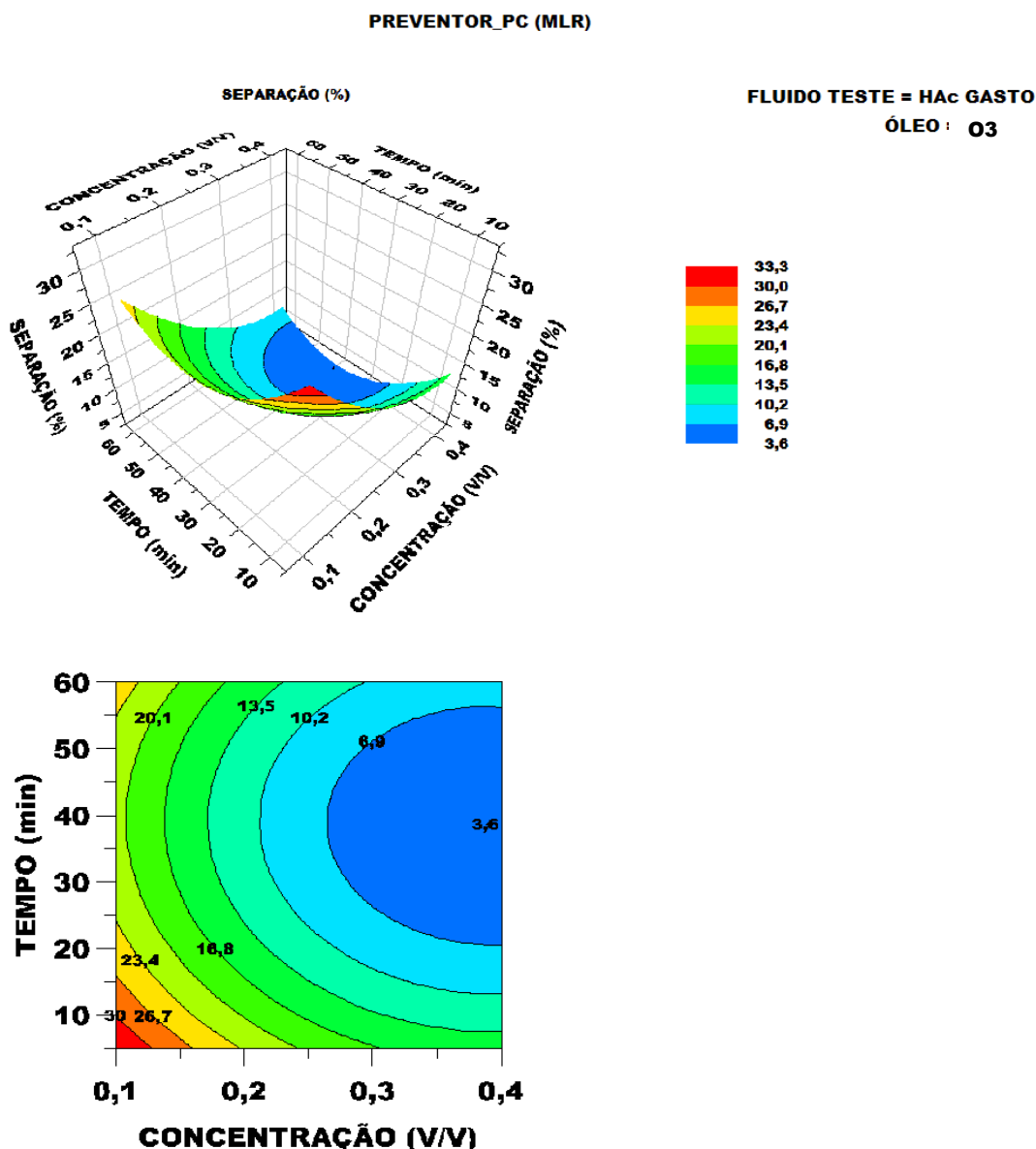


Figura 6: Desempenho do produto comercial nas condições ótimas do éster de arabinose (HAc_{gasto} e óleo O3).

Pode-se notar na Figura 6 que, se as condições de campo fossem as de um fluido-teste tipo HAc_{gasto} e óleo O3, o produto comercial não seria o mais indicado, já que o seu desempenho de separação óleo/água variou de 3,6% a 33,3%, no intervalo de concentração de preventor de 0,1 a 0,4% (v/v), enquanto que o desempenho do éster de arabinose variou de 35,2% a 71,2%, neste mesmo intervalo de concentração de preventor, chegando ao valor máximo (71,2%) em apenas 38 minutos.

No entanto, é importante saber quais as melhores condições de emprego do éster de arabinose, já que seria muito interessante a substituição de produtos químicos recalcitrantes por produtos de origem da biomassa. Assim, a Figura 7 apresenta gráficos indicadores das condições em que o éster de arabinose apresenta melhor desempenho.

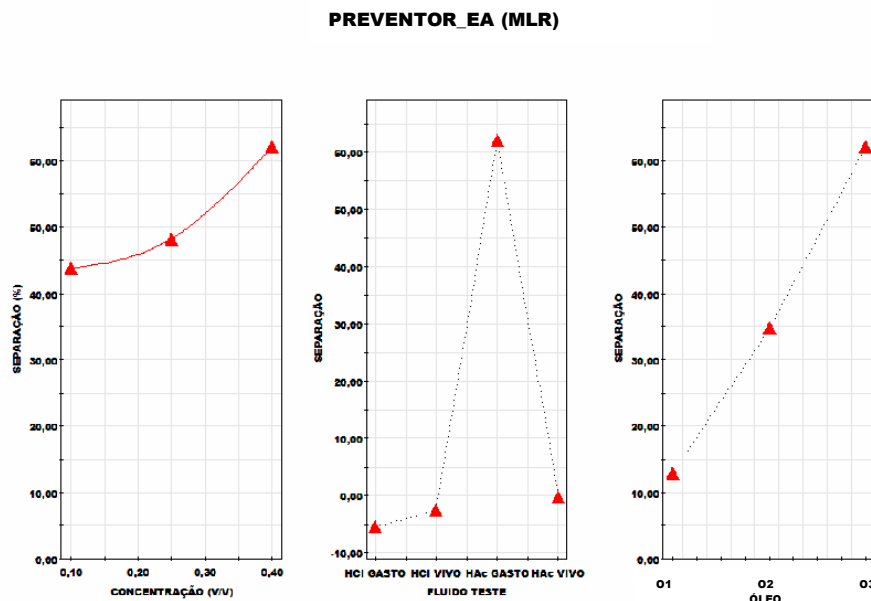


Figura 7: Melhores condições para a aplicação do éster de arabinose como preventor de emulsão.

Assim, o éster de arabinose apresenta altos valores de separação óleo/água na concentração de 0,4% (v/v), para um fluido teste tipo HAc_{gasto} e para óleos com características similares ao óleo O3.

5. CONCLUSÃO

De acordo com a interpretação dos resultados obtidos nesta análise estatística fatorial, pode-se concluir que o éster de arabinose possui grande potencial de aplicação na indústria do petróleo e pode, com sucesso, substituir produtos químicos não biodegradáveis.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Indukern pela doação das enzimas empregadas na síntese do éster de arabinose e à PETROBRAS pelo fornecimento dos óleos utilizados nos ensaios.

7. REFERÊNCIAS

- ADELHORST, K.F.; BJÖRKLING, S.E.; GODTFREDSEN; KIRK, O., Enzyme catalyzed preparation of 6-O-acylglucopyranosides, **Synthesis 2**: p.112-115, 1990.
- ARCOS, J.A.; BERNABÉ, M.; OTERO, C., Quantitative enzymatic production of 6-O-acylglucose esters, **Biotechnology and Bioengineering**, v.52, p.539-548, 1998.
- ALMEIDA, A. S., Recuperação secundária em campos de produção de petróleo, Seminário Recursos Energéticos do Brasil: Petróleo, Gás, Urânio e Carvão, **Clube de Engenharia-RJ**, 2004.
- HERBECK, E. F.; HEINTZ, R.C.; HASTINGS, J.R.; Fundamentals of tertiary oil recovery, **Petroleum Engineer**, 1976.
- OGINO, K., Research and development of novel surfactants, **Journal Japanese of Oil Chemists' Society**, v.45, p.921-932, 1996.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R.S.; XAVIER, J.A.D., **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**, Editora Interciência, p.561-724, 2006.

APPLICATION OF ARABINOSE ESTER AS A PREVENTOR OF EMULSION IN FLUIDS OF OIL WELLS STIMULATION

Herein an arabinose ester was synthesized by enzymatic catalysis of protease from *Bacillus subtilis* and it was appraised in relation of its potential as emulsion preventor, in the usual conditions of acidification of oil wells. The enzymatic process was chosen because it presents a series of advantages in relation to the chemical reaction,

such as high selectivity and synthesis of products with high conversion rates in soft reaction conditions (room temperature, atmospheric pressure and neutral pH), implicating in a feasible process in relation to the technician, economical and environmental aspects. Four types of fluid-tests and three types of oil were used, where the break of the emulsion fluid-oil was verified in volumetric percentage. For the interpretation of the results, experimental statistical analysis was used (DOE), through Response Surface Methodology (RSM), using MODDE 7.0TM program of Umetrics. Of the twelve investigated formulations, the arabinose ester presented performance equivalent or superior to the investigated commercial products. These results suggest that the synthesized sugar ester presents high potential application in the petroleum industry, such as in the stimulation operations by acidification, hydraulic fracturing and completion operations.

petroleum, preventor of emulsion, arabinose

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.