



IBP1222_06 ESTUDO DE SOLUÇÕES ENZIMÁTICAS PARA REMOÇÃO DE REBOCO POLIMÉRICO

Etel Kameda¹, João C. de Queiroz Neto², Maria Alice Z. Coelho³ e
Marta A. P. Langone⁴

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Poços horizontais e multilaterais são utilizados na indústria petrolífera por apresentarem uma alta taxa de produtividade. Entretanto, muitos desses poços tem sua produtividade diminuída devido à remoção ineficiente do reboco (*filter-cake*). O reboco é formado por fluidos de perfuração a base água que se constituem, geralmente, de polímeros naturais como o amido e a goma xantana que se depositam na parede do poço formando um reboco interno e externo. Tradicionalmente são utilizados ácidos ou oxidantes fortes para remoção do reboco. Contudo, estes compostos não possuem especificidade em relação ao substrato, levando à problemas de corrosão, e possuem uma taxa de reação muito elevada para uma degradação uniforme do reboco. Uma alternativa é o emprego de preparações enzimáticas que hidrolisem os polímeros presentes no reboco. As enzimas possuem elevada especificidade em relação ao substrato, são catalisadores ambientalmente seguros, e apresentam uma taxa de degradação mais lenta dos polímeros do que a alcançada utilizando oxidantes. Neste trabalho foi analisado o efeito das condições de operação do poço (temperatura e pressão) na estabilidade de um quebrador enzimático de reboco comercial e de um complexo enzimático termoestável comercial. A 65°C os dois produtos mantiveram a mesma atividade enzimática por até 3 horas sob 0, 100, 500 e 1000 psi. A 80°C foi observada uma queda acentuada da atividade amilolítica para ambos os produtos. Após 2 horas a 80°C, o quebrador comercial de reboco apresentou uma atividade residual de 74,7%; 15,9% e 6,3% para 100, 500 e 1000 psi, respectivamente. Já o complexo enzimático apresentou uma atividade residual de 45,4%; 77,9% e 73,8% para 100, 500 e 1000 psi, respectivamente.

Abstract

In the drilling wells in horizontal or complex configurations, the drilling fluid contact with the productive zone can reduce the productivity by fluid invasion in the borehole wall. Drilling fluids usually comprise natural polymers as starch and xanthan gum. These polymers are deposited as the filter-cake on the wellbore wall. A common approach to remove this filter-cake is the application of acids or strong oxidative solutions. However, these are non-specific species, which will react with any, encountered that is acid soluble or oxidizable. An alternative is the use of enzymatic preparations that are able to hydrolyze such polymers. The enzymes catalyze only certain specific substrates, are inherently environmentally friendly, the enzymatic degradation rate is slower than that achieved by the oxidative species, so the enzymes produces an uniform filter cake degradation. In this work, combined pore-pressure-temperature stability of an enzymatic filter-cake breaker and a commercial thermostable enzymatic complex were analyzed. At 65°C both products showed the same enzymatic activity after 3 hours at all pressures values (100, 500 and 1000psi). At 80°C they showed a sharp decline in amylolytic activity during the assay. After 2 hours, the enzymatic filter-cake breaker remained 81,7%; 74,7%; 15,9% and 6,3% of the initial activity for 100, 500 and 1000 psi, respectively. The commercial α -amylase showed a residual activity of 45,4%; 77,9% e 73,8% for 100, 500 e 1000 psi, respectively.

¹ M.Sc., Bióloga – Escola de Química/UFRJ

² D.Sc., Químico – CENPES/PETROBRÁS

³ D.Sc., Eng. Química – Escola de Química/UFRJ

⁴ D.Sc., Química – Instituto de Química/UERJ

1. Introdução

Poços horizontais e multilaterais são utilizados na indústria petrolífera, em detrimento aos poços verticais, por mostrarem melhor desempenho na drenagem e na produção de petróleo e gás do reservatório. Mesmo sendo muito mais caros que os verticais, os poços horizontais têm a capacidade de produzir de três a oito vezes mais que um poço vertical de mesma profundidade. Contudo, a perfuração horizontal representa uma operação mais complexa que a vertical, acarretando problemas operacionais como o dano à formação, que diminui a produção do poço.

A maior parte dos danos à formação ocorre nas proximidades do poço e resulta, na maioria dos casos, no entupimento dos poros com detritos. Durante a perfuração, o contato do fluido de perfuração com a zona produtora pode alterar as características permo-porosas do reservatório, reduzindo a sua produtividade. A invasão dos fluidos de perfuração, mesmo aqueles à base de água, compostos principalmente de polímeros naturais (amido e goma xantana, por exemplo), na parede do poço leva à formação de um reboco interno e externo (*filter-cake*), necessário para manutenção da estrutura da formação, mas que precisa ser removido no momento no qual o poço inicia a produção do petróleo.

Tradicionalmente são utilizados ácidos ou oxidantes fortes para remoção do reboco. As espécies ácidas tipicamente utilizadas são o ácido clorídrico ou o ácido acético. Apesar dos ácidos e dos oxidantes apresentarem um bom desempenho no testes de laboratório, experiências no campo indicaram que a aplicação dessas soluções não levou a uma remoção efetiva do reboco (Hodge *et al.*, 1996). Além disso, os ácidos e os oxidantes não possuem especificidade em relação ao substrato que atacam. Eles reagem com qualquer substância que seja passível de degradação, incluindo as tubulações, os hidrocarbonetos e muitos dos componentes da formação (Luyster e Ali, 2000; Suhy e Harris Jr., 1998). Uma alternativa à utilização de ácidos e de oxidantes é a aplicação de soluções enzimáticas que hidrolisem os polímeros presentes no reboco. A vantagem da utilização das enzimas é que elas atuam sobre substratos específicos, no caso os polímeros do reboco, não degradam a formação, nem reagem com os equipamentos e/ou com o produto (Beall *et al.*, 1996).

O amido é um polissacarídeo de reserva das plantas amplamente utilizado como matéria-prima em vários setores da indústria (Haki e Rakshit, 2003) e em fluidos de perfuração à base água como viscosificante e/ou redutor de filtrado. Este polímero natural é uma macromolécula formada pela união de açúcares simples ou monossacarídeos através de ligações glicosídicas. O amido consiste em uma mistura de dois polissacarídeos: a α -amilose e a amilopectina. A α -amilose corresponde a 15-25% do amido e é uma molécula linear de unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4. Já a amilopectina corresponde a 75-85% do amido, possui uma estrutura ramificada constituída por cadeias de 20 a 25 unidades de α -D-glicopiranosos unidas em ligações α -1,4 (cadeia linear) e essas cadeias estão unidas entre si através de ligações α -1,6 (ramificações) (Pires, 2002). A hidrólise do amido envolve a quebra das ligações glicosídicas com concomitante adição de uma molécula de H_2O por ligação rompida (Figura 1). Esta reação pode ser catalisada por ácidos ou enzimas.

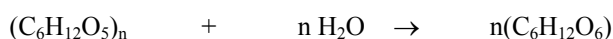


Figura 1. Hidrólise do amido

As amilases são enzimas que catalisam a hidrólise do amido e estão extensamente distribuídas na natureza. Embora as amilases possam ser encontradas em diversas fontes (plantas, animais e microrganismos), são as enzimas produzidas por microrganismos que geralmente atendem à demanda industrial (Gupta *et al.*, 2003). Estas enzimas podem ser classificadas em duas categorias: as endoamilases e as exoamilases. As endoamilases englobam as α -amilases (E.C. 3.2.1.1) que catalisam a hidrólise do amido de modo randômico agindo nas ligações glicosídicas α -1,4 no interior da cadeia da molécula do amido. Essa ação resulta na formação de oligossacarídeos lineares e ramificados com cadeias de vários tamanhos. As exoamilases agem nas unidades das extremidades não redutoras da molécula, resultando em produtos finais de baixo peso molecular. Neste grupo estão as β -amilases (E.C. 3.2.1.2) e as α -glucanoglicosidases ou glicoamilases (E.C. 3.2.1.3) (Gupta *et al.*, 2003; Pires, 2002; Gerhartz *et al.*, 1990).

Neste trabalho foram analisados dois produtos comerciais em relação ao potencial de aplicação na remoção de rebocos formados por fluidos poliméricos: um quebrador enzimático de reboco disponível no mercado e uma amilase termoestável usualmente empregada em diferentes indústrias.

2. Experimental

2.1. Atividade Enzimática

A atividade amilolítica foi medida pelo método do ácido dinitrosalicílico – DNS (Miller, 1959), que determina a concentração de açúcares redutores provenientes da hidrólise do amido. A absorvância obtida após a reação enzimática foi quantificada a 540 nm em espectrofotômetro Hach DR/4000UV, frente a uma curva-padrão realizada com glicose (0,5 a 10 μ moles/mL). Uma unidade de atividade enzimática (U) equivale a 1 μ mol de glicose (produto formado)/minuto.

2.2. Estabilidade a Temperaturas e Diferenciais de Pressões do Poço

Para determinar a influência simultânea da pressão e da temperatura na estabilidade da α -amilase comercial e do quebrador enzimático, uma solução contendo a enzima comercial ou o quebrador diluídos em salmoura de NaCl 9,4 ppg foi mantida no equipamento HPHT (*high pressure high temperature*) por 3 horas. O líquido ficou aprisionado em uma célula onde foram aplicadas as temperaturas e pressões usualmente encontradas nos poços.

A concentração enzimática adotada para os ensaios foi de 5% (v/v). As pressões aplicadas foram de 100, 500 e 1000 psi e as temperaturas estudadas foram de 65°C e 80°C.

3. Resultados e Discussão

O ambiente junto a parede do poço, onde se encontra o reboco polimérico, apresenta temperaturas que variam de 65 a 95°C e valores de pressão entre 100 a 500 psi. A pressão corresponde ao diferencial entre a pressão do reservatório e da pressão hidrostática da coluna do poço. Desta forma, a estabilidade das soluções foi testada para temperaturas de 65°C e 80°C, visto que a 95 °C as preparações amilolíticas empregadas neste trabalho mostraram uma queda acentuada da atividade em menos de 30 minutos (Kameda *et al.*, 2004). Os valores de pressão compreendidos na faixa de 100 a 500 psi são freqüentemente utilizados na literatura (Battistel *et al.*, 2005; Nasr-El-Din *et al.*, 2006). A pressão de 1000 psi foi avaliada com o objetivo de testar os produtos enzimáticos em condições mais hostis.

Os resultados obtidos na temperatura de 65°C estão apresentados na Figura 2. Pode-se observar que a pressão não apresentou um efeito significativo na estabilidade da solução de α -amilase comercial durante três horas de incubação. A atividade amilolítica residual apresentou no máximo uma queda de 16,3 %, quando a solução enzimática de α amilase foi submetida a pressão de 500psi durante 3 horas.

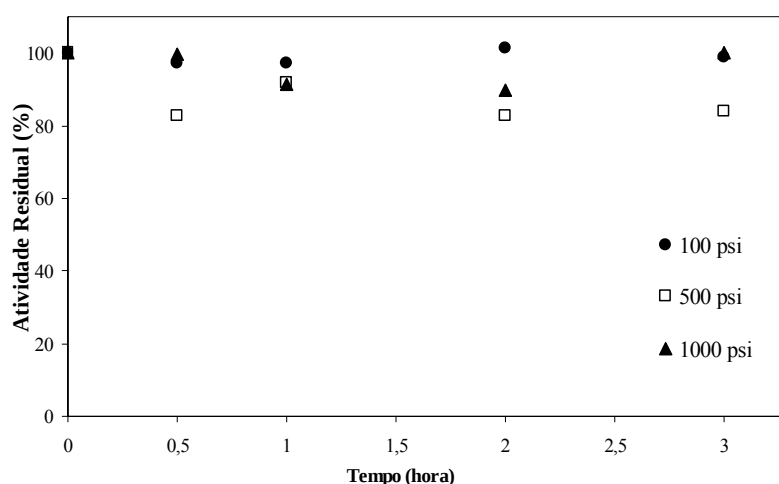


Figura 2. Perfis da atividade amilolítica da α -amilase comercial a 65°C sob pressões de 100, 500 e 1000psi.

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de estabilidade a pressão obtidos a 80°C para a α -amilase comercial. Pode-se observar que com o aumento da temperatura houve uma queda na atividade enzimática para todas as pressões testadas. No entanto, após 3 horas de incubação, a atividade residual da solução de α -amilase comercial em salmoura a 1000psi foi a que apresentou maior valor (66,8% da inicial).

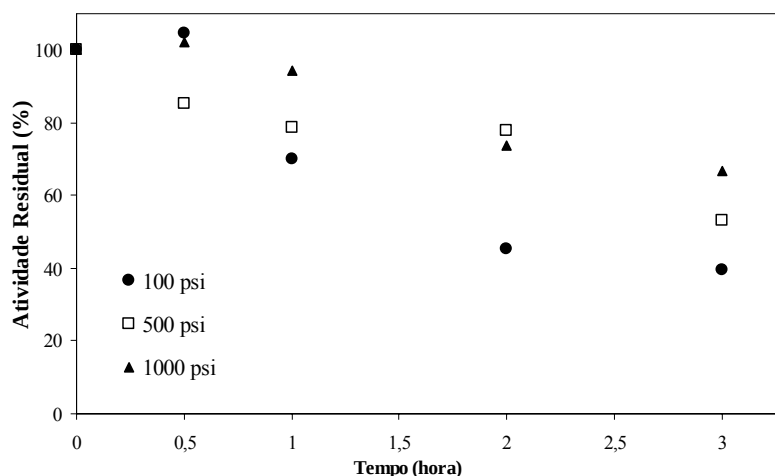


Figura 3. Perfis da atividade amilolítica da α -amilase comercial a 80°C sob pressões de 100; 500 e 1000psi.

Assim como para a α -amilase comercial, na temperatura de 65°C, a solução do quebrador enzimático não apresentou uma variação significativa na atividade enzimática, independente da pressão empregada, como pode ser verificado na Figura 4. Por outro lado, com o aumento da temperatura para 80°C observou-se uma queda acentuada da atividade amilolítica do quebrador nas pressões de 500 e 1000 psi, atingindo menos do que 5% da atividade inicial após as 3 horas de teste (Figura 5).

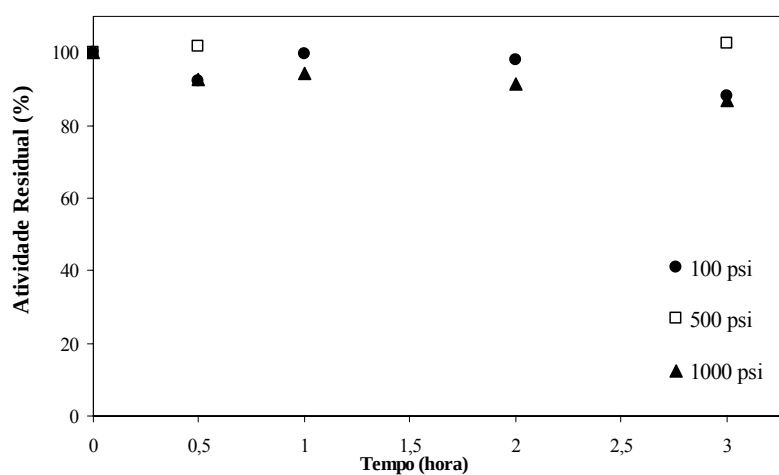


Figura 4. Perfis da atividade amilolítica do quebrador enzimático de reboco a 65°C sob pressões de 100, 500 e 1000psi.

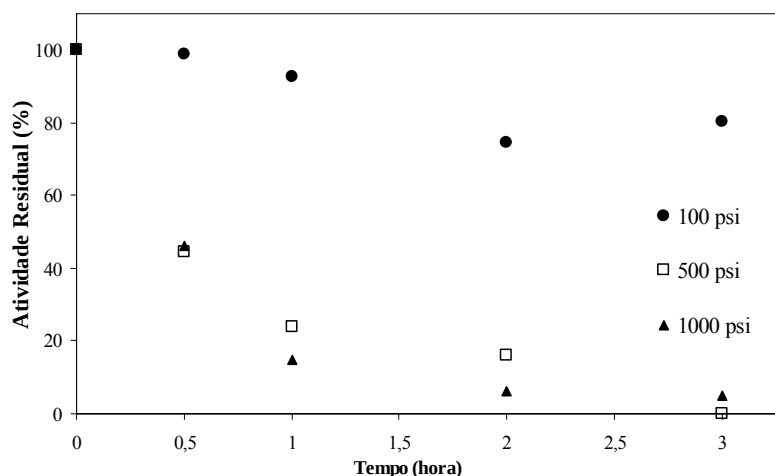


Figura 5. Perfis da atividade amilolítica do quebrador enzimático de reboco a 80°C sob pressões de 100; 500 e 1000psi.

De acordo com Boonyaratanakornkit e colaboradores (2002), a pressão pode aumentar a estabilidade à temperatura de moléculas protéicas, porém isso não se aplica a todos os casos. Uma das justificativas utilizadas para explicar o aumento da termosestabilidade das enzimas provocado pelo aumento da pressão é que temperatura e pressão são forças opostas em termos de entropia. O aumento da temperatura leva a desordem do sistema, enquanto que o aumento da pressão tem o efeito oposto. Entretanto, Weemaes e colaboradores (1996) mostraram que a termostabilidade enzimática pode diminuir com o aumento da pressão.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a faixa de pressão estudada aparentemente não afetou a estabilidade da α -amilase comercial e do quebrador enzimático comercial na temperatura de 65 °C durante as 3 horas de incubação. No entanto, 80°C, o quebrador enzimático perdeu quase toda sua atividade nas pressões mais elevadas (500 e 1000 psi).

6. Conclusões

O estudo comparativo da estabilidade da α -amilase comercial e do quebrador enzimático mostrou que a α -amilase tem um bom potencial de aplicação na remoção de reboco formado por fluidos de perfuração poliméricos. A atividade da α -amilase comercial não foi significativamente influenciada pela pressão a que foi submetido o sistema, a 65°C, em todas as condições estudadas de pressão diferencial de poro (100, 500 e 1000psi). O quebrador enzimático também não apresentou perda na sua atividade amilolítica sob as condições de pressão aplicadas a 65°C, apresentando porém uma queda acentuada de estabilidade em temperaturas mais elevadas (80°C).

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a bolsa cedida pela FAPERJ para E. Kameda, ao CNPq pelo financiamento e ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio para a realização do trabalho.

8. Referências

- BATTISTEL, E.; BIANCHI, D.; FORNAROLI, M.; GUGLIELMETTI, G.; EUROPA, P.; COBIANCO, S. Enzyme Breakers for Chemically Modified Starches. *SPE 94702 In: European Formation Damage Conference*, Sheveningen, Holanda, 2005.
- BEALL, B.B., BRANNON, H. D., TJONJOEPIN, R. M., O'DRISCOLL, K. Evaluation of a new tecnich for removing horizontal wellbore damage attributable to drill-in filter cake. *SPE 36429 In: SPE Annual Technical Conference & Exhibition*, Denver, USA, 1996.
- BOONYARATANAKORNKIT, B.B.; PARK, C.B.; CLARK, D.S. Pressure effects on intra- and intermolecular interactions within proteins. *Biochimica et Biophysica Acta*, v.1595, pp. 235-249, 2002.
- GERHARTZ, W. *et al. Enzymes in industry – Production and Applications*. VHC. 1990. 321p.
- GUPTA, R., GIGRAS, P., MOHAPATRA, H., GOSWAMI, V. K., CHAUHAN, B. Microbial α -amylases: a biotechnological perspective *Process Biochemistry* v. 38 n. 11, pp. 1599-1616, 2003.
- HAKI, G.D., RAKSHIT, S.K. Developments in industrially important thermostable enzymes: a review *Bioresource Technology* v. 89, pp. 17 –34, 2003.
- HODGE, R. M., AUGUSTINE, B. G., BURTON, R. C., SANDERS, W. W., STOMP, D. A. Evaluation and selection of drill-in-fluid candidates to minimize formation damage. . *SPE 31082 In: International Symposium on Formation Damage Control*, Lafayette, EUA, 1996.
- KAMEDA, E., COELHO, M. A. Z., LANGONE, M. A. P., QUEIROZ NETO, J. C. Avaliação de enzimas para remoção de reboco formado por fluidos poliméricos à de base água. In: *Rio Oil and Gas 2004*, Rio de Janeiro, Brasil, out, 2004.
- LUYSTER, M. R., ALI, S. A. Factors affecting the performance of enzyme breakers for removal of xantan-based filter-cakes. *SPE 58749 In: International Symposium on Formation Damage Control*, Lafayette, EUA, 2000.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* v. 31, pp. 426-428. 1959.
- PIRES, T. da C. R. Identificação e caracterização de enzimas amilolíticas de mandiоquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft). Tese de mestrado, *Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo*, São Paulo, Brasil, 2002.
- SUHY, T. E., HARRIS JR., R. P. Application of polymer specific enzymes to clean up drill-in fluids *SPE 51094 In: SPE Eastern Regional Meeting*, Pittsburgh, 1998.
- WEEMAES, C.; DE CORDT, S.; GOOSENS, K.; LUDIKHUYZE, L.; HENDRICKX, M.; HEREMANS, K.; TOBBACK, P. High pressure, thermal, and combined pressure-temperature stabilities of α -amylases from *Bacillus* species. *Biotechnology and Bioengineering*. v.50, pp. 49-56, 1996.