



IV CONEPETRO **EDIÇÃO DIGITAL**

2021

E-BOOK

O Futuro Energético Brasileiro

Organizadores:

Adriana Almeida Cutrim - UFCG

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral - UFCG

Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira - UFBA PRH/ANP 36

ISBN: 978-65-86901-33-7

CONSELHO EDITORIAL

Adriana Almeida Cutrim - UFCG
Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato - UNIFACS
André Maués Brabo Pereira - UFF
Antônio Fernando de Souza Queiroz - UNISTRA
Antônio Gilson Barbosa de Lima - UFCG
Aroldo Felix de Azevedo Júnior - UFRB
Aruzza Mabel de Moraes Araújo - UFRN
Camila Ribeiro de Oliveira - IFBA
Claudio Regis dos Santos Lucas - UFPA
Diniz Alves de Sant'Ana Silva - UNIFACS
Divanira Ferreira Maia - IFPB
Edjane Fabiula Buriti da Silva - ESTÁCIO NATAL
Edson de Andrade Araújo - UFPA
Fabiana Valéria da Fonseca - UFRJ
Fernanda de Castilhos - UFSM
Francisco César Costa Nogueira - UFCG
Francisco Rolando Valenzuela-Díaz - Escola Politécnica da USP
Frederico Ribeiro do Carmo - UFERSA
Gabriela Fontes Deiró Ferreira - UNIFACS
George Simonelli - UFBA
Haroldo de Araújo Ponte - UFPR
Hirdan Costa - USP
Ícaro Thiago Andrade Moreira - UFBA
Jardel Dantas da Cunha - UFERSA
Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – UESC
Juliana Souza Baioco - UFRJ
José Nilton Silva - UFCG
Juliana Souza Baioco - UFRJ
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira - UFBA PRH/ANP 36
Leonardo Sena Gomes Teixeira - UFBA
Lívia Poliana Santana Cavalcante - UNIESP
Lucia Maria de A. L. Gaudêncio - UFCG
Luiz Antônio Magalhães Pontes - UFBA
Luiz Carlos Lobato dos Santos - UFBA

Marcelo Bezerra Grilo - UFCG
Nataly Albuquerque dos Santos - UFPB
Pablo Diego Pinheiro de Souza - UFCG
Pedro Tupã Pandava Aum - UFPA
Rucilana Patrícia Bezerra Cabral - UFCG
Silvana Mattedi e Silva - UFBA
Thiago Luis Felipe Brito - USP



realize
Editora

Rua Aristides Lobo, 331, Bairro: São José,
Campina Grande - PB, CEP 58400-384
<http://www.editorarealize.com.br> | { \$sistema->get('email') }

Adriana Almeida Cutrim - UFCG
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira - UFBA PRH/ANP 36
Rucilana Patrícia Bezerra Cabral - UFCG
(Organizadores)

E-book IV CONEPETRO: "O Futuro Energético Brasileiro"



realize
Editora

2021

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

F996 O Futuro energético Brasileiro / organizadores, Adriana Almeida Cutrim, Kleberston Ricardo de Oliveira Pereira, Rucilana Patrícia Bezerra Cabral. – Campina Grande: Realize editora, 2021.

177 p. : il.

ISBN 978-65-86901-33-7

1. Biocombustíveis. 2. Biossorventes. 3. Petróleo. 4. Energia. I. Título.

21. ed. CDD 662.6

SUMÁRIO

- 10** **A EXPANSÃO DO PRÉ-SAL E A MALDIÇÃO DOS RECURSOS NATURAIS: UMA AMEAÇA A UM BRASIL EXPORTADOR DE PETRÓLEO?**
ANDRÉ DOS SANTOS ALONSO PEREIRA, HIRDAN KATARINA DE MEDEIROS COSTA, EDMILSON MOUTINHO DOS SANTOS
- 26** **ALTERAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO COM BIODIESEL**
ELBA GOMES DOS SANTOS LEAL, FELIPE SHAI SANTOS DE JESUS, BENTO PEREIRA DA COSTA NETO, RICARDO GUILHERME KUENTZER, RUI CARLOS DE SOUSA MOTA
- 46** **ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTE NA EXTENSÃO DA ÁREA CLASSIFICADA DEVIDO À LIBERAÇÃO DE LÍQUIDO INFLAMÁVEL**
TALLES CAIO LINHARES DE OLIVEIRA, JOSE JAILSON NICACIO ALVES, AURÉLIO MOREIRA LUIZ
- 61** **ANÁLISE TERMOFLUIDODINÂMICA DE ESCOAMENTO GÁS-LÍQUIDO EM SMPP**
ANTONIO MARINHO BARBOSA NETO, LAIANE ARAÚJO ANDRADE, ELIO MASLOWSKI DE MORAES, HANNA HELOISE HEYDE
- 81** **BIOMASSA DE MICROALGAS COMO MATÉRIA PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: UMA VISÃO GERAL**
ISABELLE MARIANE DE LIMA FERREIRA, ALYXANDRA CARLA DE MEDEIROS BATISTA, AMANDA DUARTE GONDIM
- 96** **CARACTERIZAÇÃO DAS PALMEIRAS LICURI E BABAÇU COMOPOTENCIAIS BIOMASSAS PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENEDE AVIAÇÃO**
JHUDSON GUILHERME LEANDRO DE ARAUJO, MARIA DO SOCORRO BEZERRA DA SILVA, LÍVIA NUNES CAVALCANTI, AMANDA DUARTE GONDIM
- 116** **COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS DE ACOPLAMENTO HIDROMECÂNICO**
RAQUEL OLIVEIRA LIMA, JEAN BAPTISTE JOSEPH, LEONARDO CABRAL PEREIRA, LEONARDO JOSÉ DO NASCIMENTO GUIMARÃES
- 131** **EFICIÊNCIA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS FORMULADOS COM TENSOATIVOS E/OU FASE OLEOSA DE ORIGEM VEGETAL APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO**
SUELEM SÁ DELA FONTE, LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS, CIBELE COSTA BARRETO DA SILVA, GEORGE SIMONELLI
- 146** **INFLUÊNCIA DA PERMEABILIDADE NA PRESSÃO DE UM RESERVATÓRIO DE GEOMETRIA RADIAL EM REGIME DE FLUXO PERMANENTE E TRANSIENTE**
RAUL JOSÉ ALVES FELISARDO

PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

ALYXANDRA CARLA DE MEDEIROS BATISTA, ISABELLE MARIANE DE LIMA FERREIRA,
AMANDA DUARTE GONDIM, ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAÚJO

PREFÁCIO

Com o intuito de apresentar e divulgar o saber científico que envolve o setor de O&G e Energia, bem como as pesquisas científicas e técnicas inovadoras, o IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (CONEPETRO) buscou discutir “O Futuro Energético Brasileiro”.

Estamos vivendo tempos difíceis devido a pandemia ocasionada pelo novo coronavírus, em que temos que nos reinventar a cada dia. E assim o CONEPETRO também se reinventou, trazendo uma edição totalmente online em 2021, ano em que completa 10 anos da realização do primeiro Workshop de Engenharia de Petróleo, evento que foi a base para este congresso.

Nesta quarta edição, não tivemos apenas um evento técnico-científico, mesmo remoto, este foi também motivador, inspirador, emocionante, dinâmico e interativo.

O evento reuniu, em 3 dias, profissionais reconhecidos nacionalmente, que abordaram temas relevantes relacionados ao futuro energético brasileiro. Os congressistas, que se encontravam em diversas regiões do país, puderam participar de diversas atividades que os levaram a entender, debater e interagir nesse novo cenário do setor de O&G e Energia.

Assim, este livro digital materializa e reúne os principais trabalhos do CONEPETRO, evento que se tornou referência pela qualidade científica e reconhecida credibilidade,

sendo considerado um dos mais importantes eventos científicos da área de O&G e Energia no país.

Convidamos você a se debruçar nas folhas que se seguem para uma leitura produtiva, inspiradora e reflexiva.

O futuro é agora!

Adriana Almeida Cutrim

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral

Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

Comissão Gestora do Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

A EXPANSÃO DO PRÉ-SAL E A MALDIÇÃO DOS RECURSOS NATURAIS: UMA AMEAÇA A UM BRASIL EXPORTADOR DE PETRÓLEO?

André dos Santos Alonso Pereira¹
Edmilson Moutinho dos Santos²
Hirdan Katarina de Medeiros Costa³
Thaiz Vescovi⁴

RESUMO

O presente artigo analisa a hipótese de que o aumento da produção de petróleo no Brasil, possibilitado pelas descobertas de jazidas *offshore* na camada Pré-Sal, pode tornar o país vulnerável à maldição dos recursos naturais. Para analisar as condições desse fenômeno no Brasil, o artigo realiza uma análise comparativa do panorama energético brasileiro com de outros países exportadores de petróleo considerados “vítimas” desta maldição, como Venezuela e Bolívia. Em seguida, será dada uma contextualização do setor energético brasileiro pós-exploração do Pré-Sal para realizarmos as comparações para avaliar se podemos considerar o Brasil como possível vítima de uma das condições ou ambas. Por fim, damos os exemplos de e boas medidas e práticas que alguns países exportadores de petróleo realizaram a nível jurídico para resguardar-se de eventuais sintomas, como é o caso da Noruega, considerado maior *case* de sucesso na superação do fenômeno em questão e utilização da renda petrolífera como um *asset* para o futuro.

Palavras-Chaves: Maldição dos Recursos Naturais; Pré-Sal; Brasil

INTRODUÇÃO

Uma discussão perene dentro dos temas de energia é a avaliação dos benefícios e malefícios da riqueza em petróleo. Embora o petróleo esteja no centro de diversas cadeias produtivas mundiais e seja considerado um *asset* estratégico pelos Estados, sua exploração está associada também a problemas econômicos e geopolíticos (Sébille-Lopez, 2006). Existem várias condições e situações as quais um país exportador de petróleo pode ser acometido, sendo o conceito mais amplo delas o de Maldição dos Recursos Naturais, envolvendo não somente o petróleo, mas qualquer matéria-prima do setor primário da economia, embora a literatura acerca

¹ Doutorando do Curso de Pós-Graduação em Energia do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo – SP, andre.santos.pereira@usp.br

² Doutor em Economia da Energia pelo Instituto Francês do Petróleo e Universidade de Bourgogne - França, edsantos@iee.usp.br

³ Doutora em Energia pelo Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo – SP, hirdan@usp.br

⁴ Doutora em Energia pelo Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo – SP, thaizvescovi@hotmail.com

do tema tenha uma tendência de analisar a questão sob a ótica da dependência do petróleo (Ross, 2015).

A Maldição dos Recursos Naturais engloba fatores políticos e geopolíticos mais complexos do que somente aspectos econômicos e fiscais (como é o caso de um dos conceitos relacionados a ela, o de doença holandesa), envolvendo questões que comprometem a segurança institucional do país, sua estabilidade política e legitimidade ante ao mercado internacional para ser considerada uma nação onde se possa realizar negócios e garantir a continuidade deles. Ademais, envolve também a posição de um país dentro do sistema internacional, pois ele pode se especializar no fornecimento de matérias-primas ou adotar práticas que o permitam diversificar sua economia (Periard; Loserkann, 2012).

Portanto, o objetivo principal deste artigo é avaliar a possibilidade do aumento da produção de petróleo - graças a entrada no mercado das massivas reservas do Pré-Sal - e subida na renda petrolífera implica em um risco para o Brasil se enquadrar como vítima das maldições dos recursos naturais, considerando fatores como a vulnerabilidade a questões econômicas, como a desindustrialização e pouca diversificação da base produtiva nacional, bem como fatores políticos e geopolíticos, como escalada de casos de corrupção, instabilidade interna e suscetibilidade à tensões internacionais que interfiram na segurança energética brasileira. Outros objetivos secundários incluem uma revisão da literatura acerca do tema, particularmente para análise do caso brasileiro, onde a distribuição geográfica da produção de petróleo indica uma diferenciação regional do risco de vulnerabilidade aos malefícios da exploração petrolífera.

METODOLOGIA

Para cumprir os objetivos propostos, aplicaremos uma análise comparativa entre o caso brasileiro com de outros dois países normalmente apontados como estudos de caso para análise da maldição dos recursos naturais na América do Sul: Venezuela e Bolívia, dois países com dimensões econômicas e demográficas distintas do Brasil, mas que possuem semelhanças culturais com ele, além da proximidade geográfica implicar em possíveis sinergias e integração comercial. Em seguida, identificamos os riscos do Brasil de adentrar nesta armadilha trazida pela repentina expectativa do aumento de renda petrolífera. Levamos em consideração também as diferenças regionais latentes devido a concentração das reservas offshore do Pré-Sal no litoral do sudeste brasileiro (Pinheiro Machado, 2018).

Isto por sua vez exigiu uma revisão da literatura acerca do tema, que é tradicionalmente focada na análise macroeconômica de uma nação pós-descoberta de jazidas de petróleo e

subsequente aumento de receitas provenientes de sua exploração (Ross, 2015: Costa; Moutinho, 2015: Sauer; Rodrigues, 2016). Embora costuma-se selecionar nações de pequeno porte e dependentes da exploração do petróleo, como é o caso da própria Venezuela ou outros membros da OPEP, grandes potências também são estudadas sob essa ótica, como a Rússia (Mironov; Petronevich, 2018). Com isso, realizamos uma análise qualitativa e comparativa entre a situação brasileira e a dos países selecionados. É possível analisar estados brasileiros em particular, tal qual o Rio de Janeiro, principal produtor de petróleo no Brasil, e também conforme estudos anteriores já o fizeram, como o de Costa (2015) para o estado do Rio Grande do Norte, o que é abordado também na seção de discussões.

Por fim, fazemos uma breve análise do exemplo da Noruega, país considerado por muitos autores como o mais bem-sucedido em aplicar políticas públicas voltadas a boa gestão da renda petrolífera, com uma perspectiva de seu uso a longo prazo para resguardar as futuras gerações quanto ao usufruto deste bem patrimonial da nação (Machado e Silva; Costa, 2019). Algumas medidas desta natureza foram estipuladas no arcabouço legislativo brasileiro após a descoberta do Pré-Sal, mas sua implementação esbarra nas dificuldades locais do caso brasileiro (Sauer; Rodrigues, 2016). Mesmo que a Noruega seja um país com realidade distinta da nossa, a análise do seu sucesso pode trazer orientações valiosas para o Brasil escapar da maldição.

REFERENCIAL TEÓRICO

Muitos países adotam políticas de diversificação econômica para escapar destas situações, porém vários adentram a armadilha. Os exemplos mais comuns são países do Oriente Médio ou da África, normalmente membros da OPEP, embora alguns destes pratiquem medidas de diversificação econômica para superar a dependência do petróleo, como os Emirados Árabes Unidos (Ross, 2015). Selecionamos dois países, Venezuela e Bolívia, para serem comparados com o Brasil, buscando encontrar semelhanças que são exploradas mais adiante no artigo.

Ambos os países são caracterizados pela riqueza em hidrocarbonetos e pela proximidade geográfica com o Brasil. Tal condição permitiu aos três países, ao longo de suas histórias, uma série de aproximações comerciais e diplomáticas, muitas vezes mirando um processo de integração regional que contribuísse com o desenvolvimento econômico dos países e aumentasse sua soberania frente aos desafios do mundo globalizado (Martin, 2019). A relação bilateral entre Brasil e Bolívia, em particular, tem a questão energética como central, devido à exportação de gás natural boliviano pelo gasoduto Gasbol (Costa; Moutinho dos Santos, 2013).

A Venezuela costuma ser um dos primeiros exemplos a vir à tona quando a temática é abordada. O país caribenho detém as maiores reservas provadas de petróleo do mundo, com 300 bilhões de barris. A quantidade de petróleo no país é tão massiva que o litro da gasolina é na prática gratuito no país, custando simbólicos 0,00001 bolívares (Pereira, 2020). Contudo, essa situação em realidade é um sintoma gravíssimo da crise econômica e social que o país enfrenta desde o começo da década passada, marcado pela hiperinflação e contínuo caos político.

Desde a descoberta de jazidas petrolíferas no país no começo do século XX, a economia venezuelana foi gradualmente sendo direcionada a funcionar em torno da exploração do petróleo (Straka, 2014). Ganhando proeminência internacional na indústria do petróleo, o país aproveitou a onda nacionalista do setor durante o pós-segunda guerra para promover reformas internas e influenciar na geopolítica do petróleo. Foi um dos fundadores da OPEP em 1960 e em 1976 fundou a sua estatal petrolífera, a PDVSA (*Petróleos de Venezuela*) para controlar e regular toda a cadeia produtiva do petróleo dentro do seu território. Atualmente, estima-se que o petróleo seja responsável por 96% da produção de riqueza no país (Pereira, 2020).

Apesar da riqueza trazida pelo petróleo, a história do país no período foi marcada por golpes de estado e desigualdade social. Isto eventualmente culminou na ascensão de um movimento político conhecido como “bolivarianismo”, centralizado na figura política de seu principal líder, o já falecido Hugo Chávez (1999-2013). Fortalecido por um período de alta das commodities no mercado internacional, o longo mandato de Chávez aproveitou-se das benesses econômicas para investir em programas de distribuição de renda e armamento militar, mas não buscou diversificação econômica, assim como muitos de seus antecessores. Chávez faleceu pouco antes de uma queda abrupta do preço do petróleo e a menor demanda do mercado estadunidense (com o qual a Venezuela mantém tensas relações diplomáticas).

Ele foi sucedido pelo seu então vice-presidente, Nicolas Maduro, cujo governo é marcado por denúncias de corrupção e fraudes para se manter no poder. A queda do preço do petróleo vem derrubando a economia venezuelana desde 2014, bem como minando a força da própria PDVSA, cada vez mais aparelhada pelo grupo político de Maduro e com pouca credibilidade no mercado internacional, onde o país virou um foco de tensão geopolítica devido ao apoio diplomático dividido entre dois presidentes, o próprio Maduro e Juan Guaidó, embora o primeiro seja o presidente de fato por controlar a burocracia estatal, a PDVSA e as forças armadas.

Portanto, é possível diagnosticar a Venezuela como uma vítima da maldição dos recursos naturais, provavelmente o caso mais emblemático envolvendo especificamente o

petróleo. A depreciação cambial, dependência de um único setor econômico primário e falta de diversificação econômica são elementos suficientes para caracterizar o país como vítima da doença holandesa, e potencialmente o estudo de caso mais emblemático dado o contexto. Porém, chama ainda mais atenção os fatores políticos e geopolíticos, como a dissolução da ordem, o aparelhamento político do Estado por um partido, o controle de grupos armados e os distintos apoios internacionais a diferentes facções políticas clamando por legitimidade, o que para alguns autores são elementos suficientes para desencadear conflitos armados (Balmaceda, 2019).

Localizada no meio do subcontinente sul-americano, a Bolívia é um país marcado pela falta de acesso ao mar e a dependência econômica na exportação de seus minérios para os vizinhos Brasil e Argentina. O maior destaque é o gás natural, cujo principal destino é a exportação para o sudeste brasileiro através do gasoduto Brasil-Bolívia, mais conhecido por GASBOL. Contudo, o hidrocarboneto passa longe de ter o mesmo peso econômico na Bolívia que o petróleo tem para a Venezuela. A Bolívia sofre com o baixo desenvolvimento industrial, embora nos últimos anos vem conseguindo obter boas taxas de crescimento econômico, graças principalmente à maiores receitas advindas do gás natural e aumento do consumo de sua população, melhorando assim seus índices socioeconômicos, que eram até o começo dos anos 2000 um dos piores da América Latina, para patamares mais próximos a média regional. Portanto, apesar de ser um país modesto, a dependência do gás natural não parece ser um empecilho ao desenvolvimento econômico do país.

Além do gás natural, suas reservas de lítio, uma das principais do mundo, chamam a atenção para exploração em um futuro próximo, uma vez que o lítio é matéria-prima dos automóveis movidos a motores elétricos, uma tecnologia em ascensão dentro do contexto da transição energética em prol da descarbonização. Para Ildo et al. (2016), o lítio inclusive representa uma oportunidade única para o país não apenas superar a dependência do gás natural, como pode ensejar o desenvolvimento de uma indústria automobilística local, principalmente se o país conseguir parcerias estratégicas com seus vizinhos para obter os investimentos necessários.

Contudo, desde o início do atual século, o país se envolveu em conflitos e revoltas populares acerca do uso e controle dos seus recursos naturais, incluindo até mesmo a água (Hage, 2008). Muitas dessas tensões giraram em torno do gás natural, trazendo à tona a questão da nacionalização dos hidrocarbonetos. Esse debate interno ajudou ao líder sindical Evo Morales (2005-2019), à frente do partido MAS (*Movimento ao Socialismo*) a alcançar a presidência do país, quando ele cumpriu a agenda de nacionalizar as reservas de gás natural

bolivianas. Morales alcançou estabilidade por um período de catorze anos, contando com duas reeleições. Os problemas vieram na sua tentativa de o reeleger pela terceira vez, quando foi desencadeado uma crise institucional com pressão diplomática sob Morales, que renunciou à sua candidatura e fugiu para o exílio. Novas eleições foram convocadas e Luís Arce (2020-), também integrante do MAS, foi eleito presidente, embora as tensões no país continuem intermitentes.

Portanto, podemos concluir que a Bolívia tem alguns fatores que a encaixem como vítima da maldição dos recursos naturais. O país nas últimas duas décadas esteve à beira em diversas situações que poderiam ter desencadeado para uma guerra civil. A gestão dos recursos naturais é o pivô central dessas disputas internas. Tais disputas, porém, também contam com envolvimento exterior, o que pode agravar as tensões internas ao promover o financiamento de grupos distintos buscando desestabilizar os governos para redirecionar o realinhamento diplomático com novos grupos políticos potencialmente aliados (San-Akca, 2020).

O CASO BRASILEIRO

Historicamente um país modesto na geopolítica do petróleo, o Brasil se viu alçado a um papel de maior protagonismo com a descoberta e consequente exploração das reservas *offshore* na camada do Pré-Sal, reforçando sua força neste tipo de exploração (Pinheiro Machado, 2018). Tal fato causou repercussões na política e sociedade brasileiras. Moutinho dos Santos (2019) considera que isto provocou uma segunda onda de nacionalismo energético no país, com o sucesso da Petrobras – principal empresa brasileira – sendo uma demonstração da capacidade técnica do país em projetar-se como uma potência emergente. Não apenas isso, o Pré-Sal seria o “bilhete premiado” que compraria a posição do país dentro das maiores potências mundiais (Sauer; Rodrigues, 2016).

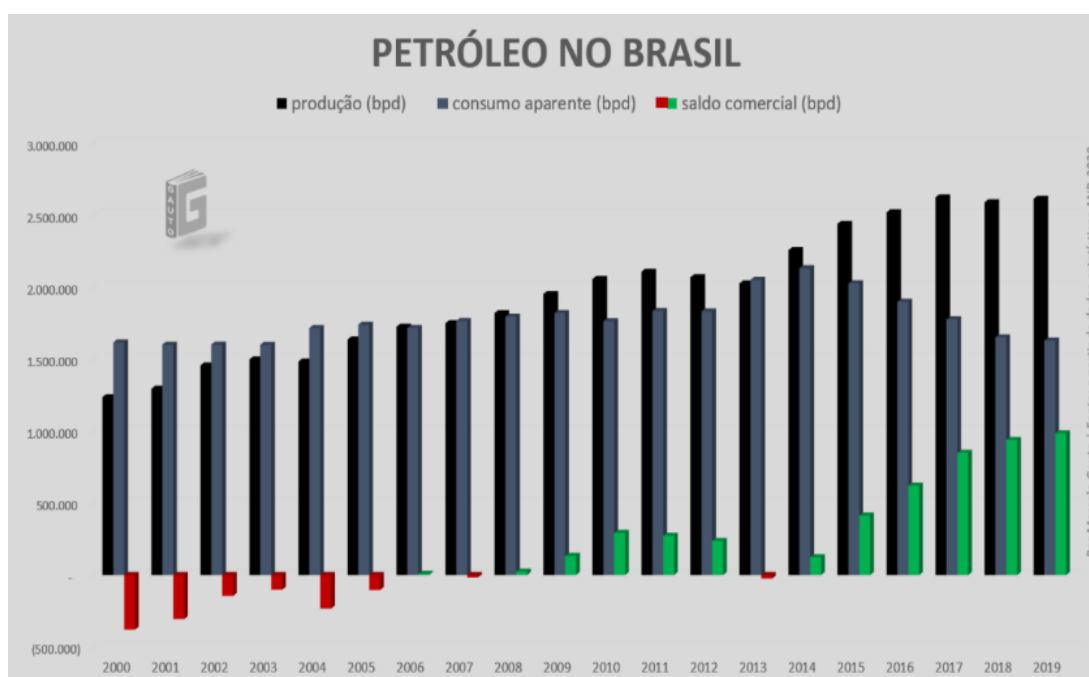
A priori, o otimismo parecia justificado. Após a divulgação das reservas do Pré-Sal, em 2006, a Petrobras conseguiu nos anos seguintes comprovar sua viabilidade operacional e aumentar a produção de petróleo no Brasil, que gradualmente foi superando sua demanda interna por petróleo e gerando um excedente destinado à exportação. Logo, o país alcançou um posto entre os dez principais produtores de petróleo mundiais, com alguns estudos indicando a possibilidade das jazidas do Pré-Sal colocarem o país entre as maiores reservas mundiais (Pinheiro Machado, 2018).

Contudo, tal cenário finalizou-se no pós-2014, quando a empresa entrou em crise financeira, viu sua imagem ser manchada com a deflagração da Operação Lava-Jato e esteve

no epicentro de uma das maiores crises políticas da história brasileira (Peyerl; Moutinho dos Santos, 2019). Para alguns, inclusive, isto já foi um indício de que o país estava adentrando na armadilha petroleira, realçado por sua desindustrialização em curso e dependência econômica do setor agroexportador eram um sintoma de doença holandesa (Bresser-Pereira, 2008). Após o início da gestão Michel Temer (2016-2018), o planejamento estatal brasileiro, bem como a direção da Petrobras, passaram a adotar um viés mais liberal e ortodoxo para o setor de petróleo e gás no Brasil, aplicando medidas de pareamento com o mercado internacional e buscando atrair o investimento das *majors* petrolíferas e diminuir a hegemonia da Petrobras no mercado brasileiro (Moutinho dos Santos; Peyerl, 2019).

A produção de petróleo no Brasil é majoritariamente *offshore*, mesmo antes da descoberta do Pré-Sal (Pinheiro Machado, 2018). Isto torna o Brasil um caso especial entre os maiores produtores, que se destacam mais pela produção *onshore*, que possui menor custo de operação e riscos geológicos. Portanto, o maior trunfo da expertise brasileira é seu domínio na exploração em águas ultraprofundas, fruto de décadas de pesquisa realizada pelos técnicos da Petrobras (Pinheiro Machado, 2018). O estado brasileiro com maior destaque na produção de petróleo no Brasil é o Rio de Janeiro, que conta com mais de 75% da produção nacional de petróleo (ANP, 2019). Não obstante, o estado, principalmente municípios confrontantes, tem sua economia intimamente ligada com a produção petrolífera e obtenção dos royalties, o que torna o estado particularmente vulnerável as duas situações analisadas pelo artigo.

Figura 1: Gráfico da Produção e Consumo de Petróleo no Brasil entre 2000-2019. Fonte: EPBR (2020)



Conforme observamos no gráfico 01, o Brasil vem observando aumentos sucessivos em sua produção de petróleo, gerando uma produção superavitária desde 2008, um após o início da produção do petróleo da camada Pré-Sal. Apesar dos problemas e reformas legislativas que o setor vem passando desde então, incluindo mudanças no approach estatal para seu gerenciamento, o país vem batendo recordes anuais de produção desde então, comprovando não só a viabilidade econômica e operacional do Pré-Sal, mas estabelecendo o Brasil como líder em produção *offshore* (Pinheiro Machado, 2018).

Além disso, o petróleo é atualmente o segundo maior produto de exportação brasileira (sendo o principal mercado a China), atrás somente da soja. Sendo assim, podemos afirmar que o Brasil está consolidado como um grande exportador de petróleo, e o setor tenderá a expandir e diversificar nas próximas décadas, trazendo divisas e receitas ao país para serem aproveitadas. Contudo, esse cenário poderá trazer algumas armadilhas ao Brasil, como casos anteriores mostraram, não somente de países subitamente agraciados com descobertas de jazidas de petróleo, mas o próprio Brasil com a exploração de outros recursos naturais. Na próxima seção, analisamos esses riscos e como eles podem tornar o Brasil suscetível a maldição dos recursos naturais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Passando por mudanças legislativas no seu setor de petróleo e gás, o Brasil tem no momento como prioridade promover a abertura do seu mercado interno de maneira que atraia a maior participação de empresas privadas e inserção das *majors* no mercado interno, de maneira a diluir a presença hegemônica da Petrobras, cuja objetivo atual é focar na exploração *offshore* do Pré-Sal (Pereira, 2019). Desta maneira, pretende-se cumprir um objetivo macroeconômico mais amplo de aproveitar o que se espera ser o último ciclo de boom petrolífero no mercado mundial, antes da ascensão das energias renováveis impulsionadas por avanços técnicos-científicos e questões ambientais.

Ainda assim, um novo ciclo econômico pautado na exportação de uma matéria-prima por si só já demonstra a repetição de um antigo padrão viciado da economia brasileira, que se repete desde os tempos coloniais. Para Jordan (2013), este é um sinal importante para um processo de desindustrialização e re-primarização da economia brasileira, que vinha apresentando sinais de evolução para os setores secundários e terciários no período pós-guerra, mas que nas últimas décadas tem voltado a criar uma forte dependência do setor primário

enquanto a importância da indústria declina. Por exemplo, de acordo com dados do IBGE (2019), a participação da indústria de produção no total de PIB brasileiro oscilou negativamente em quase 10% nos últimos 20 anos, indo de 19,3% em 2000 para apenas 9,8% em 2018. A desindustrialização é um dos indicativos mais notórios de doença holandesa, uma das situações que um país vítima da maldição dos recursos pode sofrer.

A maldição dos recursos naturais, é importante ressaltar, é um conceito amplo, lidando não somente recursos energéticos como o petróleo e o gás natural, mas commodities em um espectro mais amplo, como produtos agrícolas de monocultura e outros minerais. Ou seja, basicamente o setor primário da economia, indicando um desenvolvimento incipiente ou incompleto do setor secundário, comprometendo a estrutura econômica a nível nacional (Bresser-Pereira, 2017). Como autores recentes como Jordan (2013) e outros textos mais clássicos de Furtado e Caio Prado demonstram, pela maior parte de sua história, essa foi a condição econômica primária do Brasil, passando desde o café no Sudeste durante o começo do século passado até a expansão da soja no Centro-Oeste e nas bordas meridionais da Amazônia (Martin, 2019).

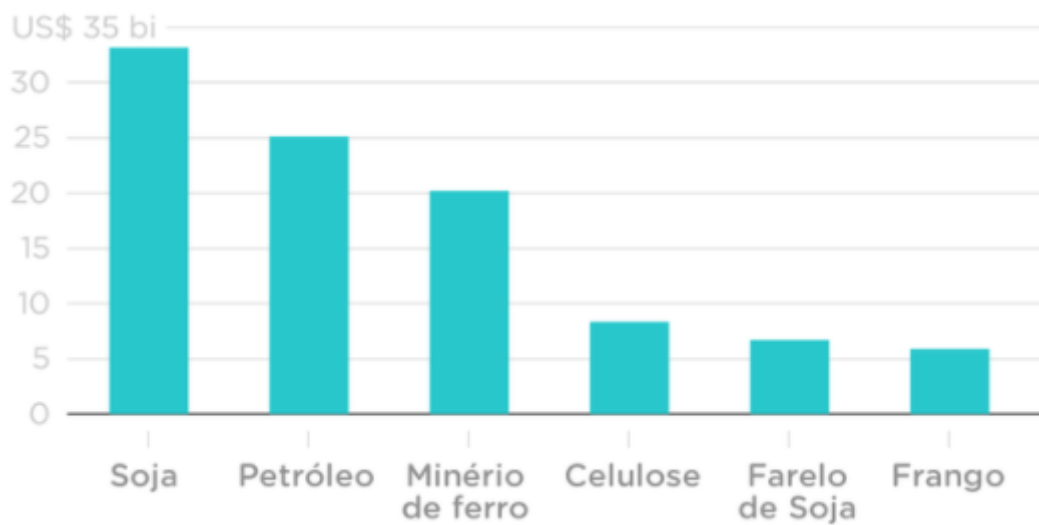
Embora tais atividades tenham sido a grande força motriz da economia brasileira, elas também solidificaram o Brasil como um país agroexportador que possui dificuldades em evoluir para uma economia plenamente pós-industrial e líder em inovações tecnológicas, ficando relegado a uma posição inferior na divisão internacional do trabalho que poderia possuir, restringindo-se a função de exportação de produtos primários (Santos; Silveira, 2001). Quando o Pré-Sal fora anunciado em 2007, muitos autores apontaram isto como uma oportunidade para o Brasil se consolidar como uma grande potência mundial, algo visto por muitos como um caminho natural para um país com as dimensões continentais e riquezas minerais que o Brasil possui (Lima, 2008; Machado, 2011).

Esse discurso é antigo, inclusive já utilizado pela segunda gestão Vargas (1951-1953) na época da fundação da Petrobras, o que foi considerado a primeira onda de nacionalismo energético no Brasil (Moutinho dos Santos, 2019). A reativação dele após o Pré-Sal, gerando a segunda onda, foi soterrado após a Operação Lava-Jato, que, a despeito de sua condução suspeita, apontou a existência de atos de corrupção dentro da Petrobras, sendo assim impossível desassociar a questão da Maldição dos Recursos Naturais no Brasil. Um dos principais problemas da economia brasileira, como já ressaltamos anteriormente, é seu foco na exportação de produtos primários.

A Figura 2 aponta como a pauta de exportação brasileira é baseada em commodities, impulsionados pelo agronegócio e a riqueza mineral brasileira, onde o país nesse sentido se

assemelha bastante a Rússia. Os principais destinos das exportações brasileiras são a China, os Estados Unidos e os membros da União Europeia, ou seja, os três principais polos de riqueza econômica mundial. Para eles, os principais produtos são justamente os que aparecem no gráfico abaixo: soja, petróleo e minério de ferro. Em contrapartida, para outros países sul-americanos, principalmente os membros do Mercosul, o Brasil ainda exporta majoritariamente produtos manufaturados e industrializados, como peças mecânicas e automóveis.

Figura 2: Principais Produtos de exportação do Brasil em 2018. Fonte: Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços; Jornal Nexo (2019)



A desindustrialização brasileira, que já vem ocorrendo nas últimas três décadas (Jordan, 2013), teve alguns episódios emblemáticos no começo de 2021, com destaque para a saída definitiva da Ford do Brasil, simbolizando a decadência do polo automobilístico no estado de São Paulo, além da saída de fábricas e empresas da Zona Franca de Manaus. Em que pese a retraída da economia mundial no último ano provocada pelo Covid-19, esses processos já estavam em andamento. A emergência do petróleo como item relevante da pauta exportadora brasileira, então, poderá ser uma etapa adicional no processo geral de “reprimarização” da economia brasileira.

Contudo, algumas ressalvas precisam ser feitas antes de considerar, também, o Brasil como vítima da maldição dos recursos naturais. Muitos autores associam a renda petrolífera gerada em um período curto como um catalisador de conflitos armados (Sébille-Lopez, 2006), muitos de caráter separatista (como foi a Guerra da Biafra na Nigéria entre 1967-1970). Tal condição não pode ser verificada no Brasil. O Rio de Janeiro, estado que talvez fosse ter o maior

interesse nessa questão, não possui historicamente movimentos separatistas, sendo inclusive uma antiga sede do poder central brasileiro. As recentes insatisfações da população desse estado com os rumos da política energética, que para eles os lesa economicamente, são contestadas com manifestações populares, mas passam longe de qualquer possibilidade de evolução para insurreição.

Em termos geopolíticos, uma nação com as dimensões territoriais e demográficas do Brasil, ficar tão dependente de exportações de produtos primários (não somente o petróleo), pode acarretar em riscos para seu comércio exterior. Recentemente, o Brasil tem sido cobrado em fóruns internacionais pelas questões ambientais, principalmente pelo desmatamento na Amazônia, que compromete acordos comerciais como o que foi arduamente construído entre o Mercosul e a própria União Europeia. No futuro, inclusive, esses fatores podem atrair situações mais dramáticas, como a imposição de sanções comerciais ao Brasil. Mas, esses fatores não necessariamente foram provocados pelo aumento da extração petrolífera do Brasil, e sim pela expansão da fronteira agrícola. Sendo assim, não podemos relacionar o petróleo do Pré-Sal como responsável pelos riscos de o Brasil tornar-se vítima desta maldição, pois, em realidade, esse risco já existe muito tempo antes da primeira sonda geológica ter sido acionada para prospectar petróleo na Bacia de Santos.

Tendo caracterizado o atual panorama brasileiro com os outros países eleitos para efeitos comparativos, podemos identificar algumas semelhanças entre eles, mas principalmente destacar as diferenças gritantes existentes. Em comum, todos os países possuem atualmente economias que dependem da exportação de commodities, e conforme seus preços oscilam no mercado internacional, suas economias podem passar por momentos de crescimento e distribuição de renda, mas também ficam suscetíveis a quedas abruptas quando seus preços despencam. Nesse sentido, podemos apontar que esses são sintomas comuns a todos eles.

Outra semelhança é a desvalorização cambial que suas moedas sofrem em relação às moedas mais fortes do mercado financeiro como o dólar e o euro. O bolívar venezuelano, inclusive, é uma das moedas mais desvalorizadas do mundo, graças a inflação galopante que assola o país (Pereira, 2019). O Brasil, apesar de há algumas décadas buscar manter estável seu tripé macroeconômico, também sofre com um real desvalorizado e com baixo poder de compra (FIRJAN, 2020). Tal cenário costuma favorecer os empresários brasileiros que exportam seus produtos, mas ele é desastroso para a população em geral e para o setor industrial.

Um outro tipo de semelhança que pode ser levada em consideração também é a questão da corrupção nos quatro países e como o petróleo (e as empresas estatais de petróleo de cada país) é utilizado como um instrumento político de perpetuação no poder, o que compromete a

integridade das instituições locais. E esses fatores, em menor ou maior grau, podem até mesmo comprometer as exportações desses países, visto que os principais consumidores prezam sobretudo por estabilidade jurídica, uma garantia que nem sempre eles têm nesses países. Entretanto, vale destacar aqui a assimetria de poder entre Brasil com Venezuela e Bolívia, que possui mais *assets* estratégicos e robustez econômica para se sobressair em situações adversas no campo exterior mesmo com problemas internos.

Voltando a centralizar nossa análise no Brasil, observamos que em comparação a esses países selecionados, o Brasil não tem o petróleo e demais hidrocarbonetos como um elemento tão central para sua economia e até mesmo para o desenvolvimento de suas relações políticas e sociais (ainda mais se lembrarmos que mais de 90% da economia venezuelana é o petróleo). Claro, não podemos desconsiderar o peso das atividades petrolíferas em alguns municípios brasileiros, mas ela é bastante desigual quando consideramos o território brasileiro como um todo. Existe a possibilidade de que em um futuro próximo o petróleo assuma maior protagonismo na pauta econômica nacional (o que de fato vem até ocorrendo, mas longe de atingir o peso que o petróleo tem para a Venezuela e o gás natural para o Bolívia), até como era esperado que fosse ocorrer durante a segunda onda de nacionalismo energético, mas tal cenário ainda não ocorreu.

O EXEMPLO DA NORUEGA

Escapar da maldição dos recursos naturais é um objetivo árduo de ser conquistado para um país exportador de hidrocarbonetos, conforme vimos. Por conta disto, é importante destacar alguns exemplos de sucesso e quais foram as medidas adotadas para conseguir evitar essas condições (Machado e Silva; Costa, 2019). Embora existam outros exemplos, o caso mais estudado e analisado pela literatura sobre o tema certamente é o do Noruega, representada em assuntos energéticos por sua empresa estatal, a Equinor, antiga Statoil.

Segundo a lógica da legislação norueguesa, o petróleo é um recurso energético multigeracional, ou seja, ele deve ser aproveitado não somente pelas gerações que coexistiram durante seu período áureo de exploração, mas também para as gerações futuras, que merecem também usufruir de um recurso nacional (Mendes et al, 2014). Para tal, é aplicado no país a prática institucional conhecida “fundo soberano” (ou *sovereign wealth fund* em inglês), uma reserva financeira criada para garantir que a renda petrolífera obtida em poucas décadas possa

ser utilizada por mais tempo, prevenindo assim os efeitos econômicos mais nocivos da doença holandesa, bem como garantindo no futuro a criação de uma reserva para investimentos.

A prática é utilizada por dezenas de países, inclusive o Brasil, e assim como a própria doença holandesa, não é relacionada ao petróleo necessariamente, mas a qualquer tipo de commodity e ao superávit na balança comercial que ele propicia (Machado e Silva; Costa, 2019). De acordo com Aggarwal (2018), a efetividade desta medida está relacionada diretamente as boas práticas de governança no seu gerenciamento, bem como a esfera cultural do país em relação a questões sociais e relações internas de poder. Assim, o sucesso da aplicação desta medida está sujeito a qualidade das instituições públicas. Nesse sentido, a Noruega se sobressai, com os fundos soberanos tendo sido responsáveis por um aumento médio no gasto das famílias com a educação de jovens e adolescentes desde os anos 1970, quando começou o *boom* petrolífero norueguês (Loken, 2010).

Não à toa, o modelo norueguês é considerado um exemplo a ser seguido, não somente como um *case* bem embasado de superação desse problema, mas também para efetivamente aproveitar os benefícios econômicos de novos booms petrolíferos (Mendes et al, 2014). O Brasil teve o caso norueguês como uma das inspirações para criar o Fundo Social do Pré-Sal (oficialmente reformulado com a lei do Pré-Sal de 2013), reservando 47,5% da renda petrolífera obtida com os royalties para serem destinado de maneira equitativa entre todos os estados da federação (Sauer; Rodrigues, 2016). Os efeitos desse fundo, contudo, ainda não criaram um impacto significativo, muito devido as crises financeiras que a Petrobras passou nos últimos anos e as oscilações da cotação internacional do petróleo, a despeito de um aumento contínuo na produção e exportação do petróleo do Pré-Sal.

As próprias ações entre as duas principais (e, até certo ponto, estatais) empresas de petróleo do país podem fornecer exemplos de medidas a serem tomadas que reflitam a estratégia energética dos dois países. A Equinor, por exemplo, já tem em seus planos ações programadas para lidar com o processo de transição energética em prol da descarbonização, destoando inclusive de outras *majors* do setor, incluindo a própria Petrobras, que desde as crises pós-2014 vem se consolidando no papel de empresa de extração de petróleo e gás natural *offshore*, enquanto a Equinor busca diversificar seu portfólio e também investe nas energias renováveis. A própria Petrobras também investia bastante nelas, principalmente os biocombustíveis, mas vem saindo deste e de outros setores energéticos, concentrando seus esforços no petróleo (Pickl, 2019). A depender de como o consumo de energia será mudado nas próximas décadas, esta poderá ter sido uma ação de planejamento equivocada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme analisamos neste artigo, existem cenários preocupantes em relação à possibilidade de o Brasil ser uma das vítimas da maldição dos recursos naturais. Contudo, concordamos com a corrente que afirma que o panorama atual corresponda a esta situação, principalmente quando levamos em consideração a análise comparativa com os outros países, estes sim com casos mais nítidos dessas condições e com maior dependência econômica dos hidrocarbonetos. Além disso, vale frisar que a maioria dos sintomas apresentados pelo Brasil datam de antes do aumento da oferta de petróleo no país, o que não implica no Pré-Sal sendo como responsável específico pelos problemas econômicos e geopolíticos do país.

Ainda assim, é preocupante os rumos que a política energética e industrial do Brasil vem tendo nas últimas décadas, restringindo as possibilidades do país em utilizar em benefício pleno as vantagens econômicas e geopolíticas que as reservas do Pré-Sal podem trazer se bem gerenciadas. Alguns casos, como o Rio de Janeiro, particularmente merecem maiores análises específicas considerando suas características econômicas e concentração das reservas do Pré-Sal, bem como de sua própria situação política caótica (com seis ex-governadores presos) e se é possível aferir relação direta com a exploração de petróleo.

Por isso, ressaltamos a importância da análise de casos bem-sucedidos como o da Noruega, em que pese as diferenças estruturais e geográficas entre os dois países, sugerem que as boas medidas aplicadas no país escandinavo não darão certo no Brasil por *default*. As lições tiradas, de toda a maneira, podem oferecer ao país uma referência necessária para que no futuro boas medidas sejam adaptadas a situação brasileira, e que tanto o governo federal através de um bom direcionamento no planejamento, quanto a iniciativa privada, ajudem na construção de um modelo brasileiro bem-sucedido e resistente aos tradicionais efeitos que a maldição dos recursos naturais acomete a tantas nações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, Raj; GOODELL, John W. – Sovereign wealth fund governance and national culture. **International Business Review**, vol. 27, págs 78-92, 2018.

BALMACEDA, Margarita M. – Differentiation, materiality and power: Towards a political economy of fossil fuels. **Energy Research and Social Science**, vol 39, págs 130-140, 2018

- BRESSER-PEREIRA, Luiz C. – The Dutch Disease and its neutralization: A Ricardian approach. **Revista de Economia Política**, São Paulo, v. 28, págs 48-71, Jan/Mar, 2008.
- BRESSER-PEREIRA, Luiz. Carlos; ARAÚJO, Eliane Cristina; PERES, Samuel Costa – An alternative to the middle-income trap. In: **Structural Change and Economic Dynamics**, nº52, March 2020, pages 294-312. <https://doi.org/10.1016/j.strueco.2019.11.007>
- COSTA, Hirdan; SANTOS, Edmilson – Institutional Analysis and the resource curse in developing countries . In: **Energy Policy**, nº 63, p. 788-795, 2013.
- HAGE, Alexandre – Bolívia, Brasil e o Gás Natural: Um Breve Debate. In: **Revista de Estudos e Pesquisa sobre as Américas**, Vol. 2, nº1, Janeiro-Junho, 2008.
- JORDAN, Louis – **Booms in Commodities, Appreciation of the Real and Deindustrialization: Is Brazil suffering from Dutch Disease?** – Dissertação, Center for Economics & Management, IFP School. Julho de 2013
- LOKEN, Katrine V. – Family income and children’s education: Using the Norwegian oil boom as a natural experiment – **Labour Economics**, vol. 17, págs 118-129, 2010
- LIMA, Paulo César Ribeiro – **Os desafios, os impactos e a gestão da exploração do pré-sal**. Consultoria Legislativa. Brasília: Estudo Novembro/2008
- MACHADO, M. S. - Considerações sobre o Brasil e a Petrobras na Integração Sul-americana em tempos de Globalização. In: Susana Mara Miranda Pacheco; Mônica Sampaio Machado. (Org.). **Globalização, Políticas Públicas e Reestruturação Territorial**. 1ed.Rio de Janeiro: 7Letras, 2012, v. 1, p. 158-184.
- MACHADO E SILVA, Isabela Morbach; COSTA, Hirdan K.M. – Brazillian Social Funds: The lessons learned from the Norway fund experience. **Energy Policy**, vol. 129, págs 161-167, 2019
- MARTIN, André Roberto - **Brasil, Geopolítica e Poder Mundial: o anti-Golbery**. – 1ªed. – São Paulo: Hucitec, 2018
- MENDES, Pietro; HALL, Jeremy; MATOS, Stella. SILVESTRE, Bruno – Reforming Brazil’s offshore oil and gas safety regulatory framework: Lessons from Norway, the United Kingdom and the United States. **Energy Policy**, vol. 74, págs 443-453, 2014
- MIRONOV, Valery; PETRONEVICH, Anna – Discovering the signs of Dutch disease in Russia. In: **Resources Policy**, nº 46, p. 97-112, 2015
- MOUTINHO DOS SANTOS, Edmilson; PEYERL, Drielli. The incredible transforming history of a former oil refiner into a Major Deepwater Offshore Operation: Blending Audacity, Technology, Policy, and Luck from the 1970’s Oil Crisis up to the 2000s Pre-Salt Discoveries. In: S.F. Figueirôa et al. (eds.) **History, Exploration & Exploitation of Oil and Gas, Historical Geography and Geosciences**, Springer Nature Switzerland AG, 2019
- PERIARD, Tiago; LOSEKANN, Luciano – Petróleo, doença holandesa e dependência da renda petrolífera - In: **Geografia e Geopolítica do Petróleo**. (Orgs) Frédéric Monié et Jacob Binsztok. Ed. MAUAD Ltda. Rio de Janeiro, 2012
- PEREIRA, André – **Geopolítica do Petróleo Brasileiro: A estratégia de internacionalização da Petrobras na América do Sul (2007-2017)**. 2019, 203f. Dissertação (Mestrado em Geografia Humana). Orientação: Profº Drº André Roberto Martin. FFLCH-USP.

PEREIRA, Wemerson – **Geopolítica do Petróleo e Poder sobre o território na Venezuela: Das concessões ao Chavismo**. 2020, f. Trabalho de graduação individual. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2020

PINHEIRO MACHADO, Marco Antônio – **Pré-Sal: a saga – A história de uma das maiores descobertas mundiais do petróleo**. 1 ed., Porto Alegre: L&PM, 2018

OVERLAND, Indra et al. - The GeGaLo index: Geopolitical gains and losses after energy transition. **Energy Strategy Reviews**, vol. 26, 2019

ROSS, Michael – **A maldição do petróleo (The Oil Curse)** / Michael Ross – Ed. Sanskrito Porto Alegre: CDG, 2015

SAN-AKCA, Belgin; SEVER, S. Duygu; YILMAZ, Suhnaz – Does natural gas fuel civil war? Rethinking energy security, international relations, and fossil-fuel conflict. **Energy Research & Social Science**, vol. 70, 2020

SANTOS, Milton et SILVEIRA, Maria Laura. **O Brasil: Território e Sociedade no início do século XXI**. 10ª ed. Editora Record. Rio de Janeiro, 2008

SAUER, Ildo L.; RODRIGUES, Larissa – Pré-Sal e Petrobras além dos discursos e mitos: disputas, riscos e desafios. **Rev. Estudos Avançados**. Ed. 30 (88), 45p. 2016

SÉBILLE-LOPEZ, Phillipe – **Géopolitique du Pétrole**. Instituto Piaget. Editora Armand Colin, Paris, 2006

STRAKA, T. – Petróleo y Nación: el nacionalismo y la formación del Estado moderno en Venezuela (1936-1976). In: Straka (org.). **La Nación Petrolera: Venezuela, 1914-2014**. Caracas: Editora da Universidad Metropolitana, 2016, pp. 107-168, 1ªed.

STIGLIZ, Joseph E. – **Escaping the Resource Curse**. Nova York: Columbia University Press, 2007

STRACK, Diego; AZEVEDO, André F.Z. – A doença holandesa no Brasil: Sintomas e Efeitos – **Revista Economia e Desenvolvimento**, vol. 24, nº2, págs 68-91, 2012

ALTERAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO COM BIODIESEL

Elba Gomes dos Santos Leal ¹
Bento Pereira da Costa Neto ²
Ricardo Guilherme Kuentzer ³
Rui Carlos de Sousa Mota ⁴
Felipe Shai ⁵

RESUMO

Os fluidos de perfuração desempenham funções essenciais para que ocorra a perfuração eficiente de poços de petróleo. Os fluidos de perfuração que utilizam componentes sintéticos são uma classe relativamente nova de lamas de perfuração, que são particularmente úteis em águas profundas e poços direcionais. Eles foram desenvolvidos com o objetivo de proporcionar uma alternativa para um fluido ecologicamente mais viável, quando comparado com os fluidos de perfuração a base óleo, e, eliminar os problemas causados pela água, nas formações rochosas solúveis neste solvente. Com isso, fluidos de perfuração utilizando biodiesel em sua composição foram preparados no laboratório e submetidos a um envelhecimento em uma estufa de rolagem de forma a verificar a variação dos parâmetros físico-químicos de acordo com a variação de temperatura e do tempo. Os resultados obtidos ilustraram que um aumento da temperatura e do tempo de forno provocaram alterações nos valores de densidade, viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento. Este mesmo comportamento também foi verificado nas propriedades químicas do fluido de perfuração estudado, de forma que se pode confirmar que tanto os parâmetros físicos como químicos de um fluido de perfuração necessitam serem monitorados frequentemente de forma a garantir a integridade física dos profissionais envolvidos, a segurança do poço e do meio ambiente.

Palavras-chave: Fluido de perfuração, Biodiesel, Parâmetros físico-químicos.

INTRODUÇÃO

Na perfuração de poços, as rochas são perfuradas pelo movimento rotativo transmitido a uma broca. Os fragmentos da rocha são removidos através do fluido de perfuração, também chamado de lama. Segundo Caenn (2014), os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. São indispensáveis durante toda a perfuração do poço, pois deve apresentar características que garantem a integridade das formações do poço, a segurança dos profissionais envolvidos e a integridade do meio ambiente.

¹ Doutor pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, elbagomes@ifba.edu.br;

² Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, bentopereira@ifba.edu.br

³ Mestre pela Rede Faculdade de Tecnologia e Ciências - FTC, ricardokuentzer@ifba.edu.br

⁴ Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, ruimota@ifba.edu.br

⁵ Estudante do curso técnico de petróleo e gás – IFBA, Simões Filho, felpshai@gmail.com

As propriedades dos fluidos são muito importantes e a análise delas possibilita conhecer o comportamento do fluido no poço durante o processo de perfuração.

Diante da necessidade de se manter as funções dos fluidos de perfuração utilizados, tem-se a necessidade de testes diários e frequentes de suas propriedades físicas e químicas, tanto em campo como em laboratório. Segundo Guimarães e Rossi, (2008), é importante controlar as propriedades reológicas do fluido visando aperfeiçoar a operação de perfuração, através da maximização da limpeza do poço, minimização da pressão de bombas, evitando o influxo da formação e prevenindo perda de circulação para a formação perfurada.

Segundo Kirschner, (2008), o fluido de perfuração a ser utilizado deve fornecer a pressão hidrostática necessária para evitar o colapso das paredes do poço. O controle das pressões no interior do poço é feito pelo fluido através da geração de uma pressão hidrostática superior à pressão dos fluidos das formações (aqueles contidos nos poros das formações) cortadas pela broca. Quando esta pressão hidrostática se torna menor do que a das formações, e em presença de meios porosos, pode ocorrer o fluxo de fluido da formação para o interior do poço (kick), que se não devidamente controlado pode se transformar numa erupção (blowout).

Desta forma, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo estudar e produzir um fluido de perfuração base óleo preparado a partir do biodiesel verificando a influência da concentração de diesel, do tempo e da temperatura de forno sobre o fluido de perfuração obtido, tendo como base os fatores físico-químicos como parâmetros reológicos, densidade, parâmetros géis, alcalinidade, dureza e teor de cloretos.

REFERENCIAL TEÓRICO

O desenvolvimento de novos reservatórios de petróleo e gás envolvem várias etapas que vão desde a fase de exploração até a fase de produção. Dentre estas etapas, tem-se a pesquisa de produtos químicos específicos, os quais sofrem alterações, que dependem do tipo de campo a ser explorado, como por exemplo, campos “offshore” e campos “onshore”.

A perfuração de poços demanda da utilização de produtos que melhorem o desempenho da perfuração em condições de altas temperaturas e pressões. Além disso, os requisitos ambientais exigidos necessitam que os mesmos possuam maior biodegradabilidade e menor toxicidade, condições estas que elevam os valores dos fluidos de perfuração de base parafínica utilizados atualmente.

São muitas as propriedades dos fluidos de perfuração e todas possuem importância relevante para o projeto de poço. Historicamente, o propósito primordial dos fluidos de

perfuração era servir como veículo para a remoção dos cascalhos do poço, mas atualmente, as suas diversas aplicações dificultam a atribuição de funções específicas.

Dentre algumas funções dos fluídos de perfuração tem-se que o mesmo não deve: ser danoso nem prejudicial ao meio ambiente e a equipe de trabalho; não pode interferir na produtividade do poço nem contaminar as formações rochosas; corroer ou desgastar os equipamentos de perfuração e, possuir custo acessível a sua produção.

Os fluídos de perfuração são normalmente preparados nas sondas de perfuração, podendo ser ou não descartados ou reaproveitados após a perfuração do poço.

Algumas propriedades reológicas dos fluídos de perfuração tais como: parâmetros de gelificação, de filtração, pH, massa específica, perda de componentes, estabilidade a várias temperaturas e pressão de operação, bem como a sua estabilidade contra fluídos contaminantes são monitoradas constantemente e controladas dentro dos limites preestabelecidos no programa do poço.

Os descartes (fluídos e cascalhos) gerados durante a perfuração são tratados para atender a legislação ambiental vigente. Os aditivos utilizados no preparo e no tratamento dos fluídos são testados segundo normas técnicas elaboradas para garantir sua qualidade e em conformidade com a legislação ambiental.

Os fluídos de perfuração são divididos em dois tipos gerais: fluídos de base água (WBMs) e fluídos de óleo (OBMs), dependendo da característica da fase contínua da lama. Desta forma, tanto os fluídos WBMs como os OBMs podem conter água. A utilização de um ou outro tipo vai depender das necessidades da perfuração, da formação a ser perfurada, bem como dos requisitos para descarte do fluído depois que ele não é mais necessário.

Os fluídos que utilizam a água como fase contínua possuem sua composição definida de acordo com as propriedades das substâncias dissolvidas na água como álcalis, sais e surfactantes e também de acordo com os materiais solúveis ou dispersíveis nas formações a serem perfuradas.

Já os fluídos que possuem óleo como fase contínua utilizam frequentemente, o óleo diesel ou óleo mineral de baixa toxicidade. Como alguma quantidade de água sempre estará presente, o fluído base óleo precisa conter agentes emulsificantes de água. Devido a sua fase contínua, os fluídos base óleo tornaram-se os preferidos por proporcionar melhores taxas de penetração, inibição de folhelhos, estabilidade do poço, elevada lubricidade, estabilidade térmica e alta tolerância ao sal. Entretanto, estão sujeitos à regulação ambiental rigorosa em relação a descarga e a reciclagem.

Historicamente, os fluídos base óleo, foram os primeiros a serem utilizados. Eram preparados com óleo cru e, mas recentemente com óleo diesel. Devido a problemas de toxicidade, associados a esses óleos, em particular para uso em alto mar, têm-se desenvolvidos lamas de perfuração alternativas substituindo a fase óleo por ésteres de ácidos graxos e hidrocarbonetos sintéticos de cadeias ramificadas. Fluido de perfuração à base sintética (SBFS) é uma classe relativamente nova de lamas de perfuração, que são particularmente úteis em águas profundas e poços direcionais. Eles foram desenvolvidos como alternativa as limitações de desempenho dos fluídos base água e também em resposta as limitações ambientais dos fluídos base óleo. Esses fluídos são bem utilizados em regiões marítimas onde o descarte do cascalho é proibido quando se utiliza fluídos de base óleo. Como consequência, são bem mais caros quando comparados com os fluídos base óleo.

De forma geral os fluídos sintéticos são uma tentativa de utilizar qualidades mistas entre fluídos de perfuração à base água (WBM) e a base óleo (OBM) respectivamente. Não se sabe quando começou a usar o fluido de perfuração sintético, sabe-se, portanto que seu uso se dá como uma tentativa de eliminar o dano causado à água pelo sistema de perfuração. Contudo, o óleo cru é muito difícil de usar como fluido de perfuração, podendo assim ser substituído por óleo refinado e asfalteno.

No entanto o uso do fluido de perfuração a base óleo é crítico, pois sendo este não biodegradável, pode causar problemas de poluição ao meio ambiente, como por exemplo, na descarga de cascalhos saturados com óleo. Com o intuito de eliminar estes problemas, uma grande variedade de produto químico vem sendo desenvolvidos para substituir o óleo diesel e o óleo mineral como base dos fluídos de perfuração.

Muitos destes fluídos comportam-se mais como fluido a base água do que a base óleo, no entanto a escolha de um fluido em particular é feita com base em muitos fatores, sendo o custo o principal deles. O desenvolvimento dos fluídos sintéticos é recente, datando da década de 90 o primeiro poço comercialmente perfurado com um fluido a base de éster, na costa da Noruega. A primeira geração de fluídos sintéticos foi composta por ésteres, éteres, poli alfa-olefinas (PAOs) e acetatos. Na segunda metade da década de 90, pesquisas originaram a segunda geração dos fluídos sintéticos, compostas pelos alquil-benzenos lineares (LABs), alfa-olefinas lineares (LAOs), olefinas internas (IOs) e parafinas lineares (LPs), (SILVA 2003).

Estudos realizados na Noruega empregando leitões de mar simulados indicaram que, quando se consideram simultaneamente os efeitos combinados de degradação do fluido e do impacto na fauna marinha, as LAOs e os ésteres de ácido graxos insaturados são os menos prejudiciais ao ambiente oceânico. Contudo, segundo Lucena e colaboradores, (2010), os

desenvolvimentos da segunda geração, que objetivavam a redução dos custos do fluido, trouxeram um aumento na toxidade em relação aos fluidos da geração anterior. O tema é recente e vem sendo objeto de intensas pesquisas, devido à existência de lacunas nos dados experimentais, sendo as PAOs e as LAOs os fluidos sintéticos de maior emprego na Europa (GUIMARÃES e ROSSI, 2008).

Fluido de perfuração à base sintética (SBFS) é uma classe relativamente nova de lamas de perfuração, que são particularmente úteis em águas profundas e poços direcionais. Eles foram desenvolvidos com o objetivo de proporcionar uma alternativa de um fluido ecologicamente mais viável comparado com os fluidos de perfuração a base óleo bem como eliminar os problemas causados pela água as formações rochosas solúveis neste solvente.

Desta forma, o estudo da viabilidade de fluidos de perfuração utilizando biodiesel como fase óleo, justifica-se pela necessidade jurídica e ambiental de trabalhar-se com fluidos ambientalmente compatíveis, o qual apresenta características semelhantes aos sistemas base óleo convencionais. Justifica-se ainda pelo fato de que o biodiesel já vem sendo utilizado como combustível no país, possuindo normas e especificações já padronizadas. Já a otimização da formulação verificada pelas propriedades reológicas do fluido, possibilitará o uso de fluido de perfuração a base óleo com custo reduzido e comportamento reológico conhecido, garantindo assim, o uso destes, em campos petrolíferos do Brasil que necessite deste tipo de fluido.

Além destes fatores, tem-se também os impactos econômico, social e ambiental proporcionados por esta pesquisa, uma vez que o seu estudo está focado na utilização de uma matéria-prima que produza baixo impacto ambiental, minimizando a geração de poluentes para o meio ambiente, bem como na geração de recursos humanos direcionados a trabalhar com modelos de perfuração mais realísticos da região a ser estudada.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no IFBA, campus Simões Filho, no Laboratório de Petróleo e gás. Inicialmente foram preparados fluidos de perfuração com a seguinte composição:

- Água – (QSP) - quantidade suficiente para,
- Argila bentonita 14 a 20 (Lb/gal)
- Barita 15 a 20 (Lb/gal)

- Viscosificante – 1,0 a 2,0 (Lb/bbl);
- Alcalinizante - 1,0 a 2,0 (Lb/bbl);
- Floculante - 1,0 a 2,0 (Lb/bbl);
- Inibidor de bactérias – 0,5 – 1,0 (Lb/bbl);
- Inibidor de inchamento de argila – 10 – 15 (Lb/bbl);

A preparação dos fluidos de perfuração ocorreu de acordo com a prática de campo, que consistia em adicionar os aditivos, um a um, sob agitação a uma velocidade constante de 13.000 rpm em agitador *Hamilton Beach*, modelo 936, ilustrado na Figura 1, e permanecendo 5 min sob agitação a cada acréscimo de aditivo.



Figura 1. Equipamento Hamilton Beach Mixer, modelo 936.

Fonte: Laboratório de petróleo e gás do IFBA, 2016.

Foi utilizado um planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos. A realização de experimentos no ponto central permite obter uma maior reprodutibilidade dos dados experimentais obtidos. Os experimentos foram realizados de forma aleatória de forma a não ter influência das variáveis de entrada sobre os resultados obtidos.

Após a preparação do fluido de perfuração, adicionou-se a quantidade de biodiesel estabelecida para cada experimento, de acordo com o planejamento fatorial experimental utilizado.

A Tabela 1 ilustra a os níveis e os valores do planejamento fatorial experimental utilizado.

Tabela 1. Variáveis de entrada e níveis para o planejamento fatorial experimental estudado.

Variáveis de entrada estudadas	Níveis codificados dos fatores estudados		
	-1	0	+1
Quantidade de biodiesel (mL)	20	60	100
Temperatura de forno (°C)	50	100	150
Tempo de forno (horas)	2	4	6

Após a preparação dos fluidos de perfuração, foram determinados os seguintes parâmetros físicos e químicos:

- Massa específica ou densidade;
- Viscosidade aparente, plástica e limite de escoamento
- Parâmetros géis
- Alcalinidade
- Teor de Cloretos e salinidade do fluido
- Dureza

Para simular o efeito do envelhecimento do fluido de perfuração enquanto este circula no poço, este foi colocado em uma célula de envelhecimento, ilustrada na Figura 2 (a).

Esta célula de envelhecimento foi colocada em uma estufa rotativa, ilustrada na Figura 2 (b), a qual foi configurada com temperatura e tempo de envelhecimento para o fluido de perfuração preparado, e teve como função simular as condições temperatura e tempo de circulação do fluido dentro do poço, através de movimento dos rolos motorizados que giram a célula de envelhecimento dentro do forno, conforme a figura 2.

Após completado o tempo de forno definido, as células de envelhecimento eram retiradas de dentro do forno, e os testes de alcalinidade novamente realizados para comparação com os valores anteriormente determinados.

Para determinação da massa específica ou densidade do fluido de perfuração obtido foi utilizado o equipamento balança dessimétrica modelo Fann 140, ilustrado na Figura 3. A metodologia para obtenção dos resultados foi a do teste padrão: API-13B-2 2005, o qual

consiste em colocar uma amostra de fluido dentro do recipiente até transbordar e colocar a tampa.



Figura 2 – (a) Célula de envelhecimento, (b) Equipamento Fann Estufa Rotativa Roller Oven. Fonte:

Laboratório de petróleo e gás do IFBA, 2016.



Figura 3 – Balança densimétrica Fann Modelo 140. Fonte:

Laboratório de petróleo e gás do IFBA, 2016.

Para o estudo reológico (determinação das viscosidades aparente, plástica e limite de escoamento) e parâmetros géis, o fluido era agitado durante 5 min no agitador mecânico Hamilton Beach, anteriormente descrito. Em seguida o fluido era transferido para o recipiente apropriado do viscosímetro Fann 35A, ilustrado na Figura 4, o qual possui seis valores de torque, que foram lidos com taxas de cisalhamento variando de 5,1 a 1022 s⁻¹.

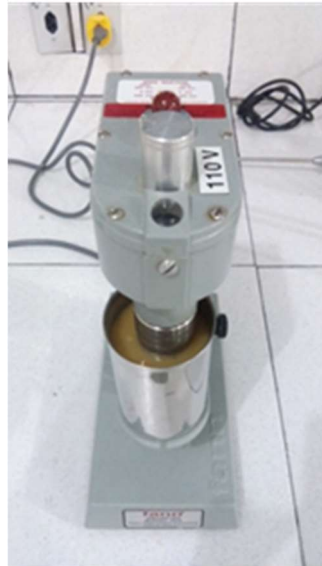


Figura 4 – Viscosímetro Fann, modelo 35 A.

Fonte: Laboratório de petróleo e gás do IFBA, 2016.

Com os dados das leituras obtidas no viscosímetro, calculou-se a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP) e o limite de escoamento (LE) segundo a norma N-2605, 1998, utilizando as equações abaixo.

$$\text{Viscosidade aparente (VA): } VA = L600/2 \text{ (cP).} \quad (1)$$

$$\text{Viscosidade plástica (VP): } VP = L600 - L300 \text{ (cP).} \quad (2)$$

$$\text{Limite de escoamento (LE): } LE = L300 - VP \text{ (N/m}^2\text{).} \quad (3)$$

Para o cálculo da força gel inicial, o fluido de perfuração foi colocado no viscosímetro onde permaneceu por 15 segundos com rotação de 600 rpm, ficando em repouso por 10 segundos. Em seguida, liga-se o aparelho e efetua a leitura a 3 rpm. Essa será o gel inicial. Para o gel final, o fluido permanece em repouso por 10 min e efetua-se a leitura a 3 rpm. A força gel será a diferença entre o gel final e o gel inicial.

Os valores de alcalinidade, teor de cloretos e dureza foram determinados por método de titulação seguindo o Padrão de Teste da Petrobras para fluidos base óleo.

Foram avaliados os seguintes tipos de alcalinidade presente em um fluido: alcalinidade parcial do filtrado, alcalinidade da lama e alcalinidade total do filtrado.

Segundo Morais, (2009) os testes de rotina podem ser registrados de três maneiras distintas:

1. Alcalinidade parcial do filtrado (Pf), usando a fenolftaleína como indicador, como volume de uma solução tituladora de ácido sulfúrico N/50, em cm³;
2. Alcalinidade parcial do fluido (Pm), usando a fenolftaleína como indicador, como volume de uma solução tituladora de ácido sulfúrico N/50, em cm³ ;
3. Alcalinidade total do filtrado (Mf), usando o metilorange, como volume de uma solução tituladora de ácido sulfúrico N/50, em cm³

Para o teor de cloretos do fluido sintético foi obtido por:

$$Cl^{-} \left(\text{Cloretos}, \frac{mg}{L} \right) = \frac{10.000 * Vol_{AgNO_3}(mL)}{Vol. da amostra de filtrado (mL)}$$

E a salinidade do fluido sintético em (mg/L) pode ser expressa pelas equações seguintes:

$$NaCl \left(\frac{mg}{L} \right) = 1,65 * \text{Cloretos} \left(\frac{mg}{L} \right)$$

$$KCl \left(\frac{mg}{L} \right) = 2,1 * \text{Cloretos} \left(\frac{mg}{L} \right)$$

$$CaCl_2 \left(\frac{mg}{L} \right) = 1,56 * \text{Cloretos}(mg/L)$$

Os valores da dureza foram obtidos para fluidos base água e os resultados foram expressos em termos de dureza total, Ca⁺² e Mg⁺². O valor do teor de Cálcio em mg/L, foi obtido por:

$$Ca^{2+} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{400,8 * V1(EDTA, mL)}{Vol. da amostra (mL)}$$

$$Dureza\ total = \frac{400,8 * V2}{Vol.\ da\ amostra\ (mL)}$$

$$Mg^{+2} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{243,2 * (V2 - V1)}{Vol.\ da\ amostra\ (mL)}$$

Onde V1 é o volume de solução 0,01M de EDTA, obtido no teste do teor de Cálcio e V2 é o volume de solução de 0,01M de EDTA obtido no Teste de Dureza Total.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho ilustram as variações da temperatura e do tempo de contato sobre o envelhecimento do fluido de perfuração utilizando biodiesel em sua composição. De modo geral, verificou-se que a variável quantidade de biodiesel utilizada, 20 a 100 mL não apresentou influência significativa nos resultados obtidos, dentro da faixa de valores estudados.

Os resultados obtidos para variações da densidade podem ser observados na Figura 5, onde verificou-se que à medida que a temperatura aumenta de 50°C para 150°C, ocorreu uma diminuição dos valores de massa específica do fluido estudado.

Verificou-se que o valor da massa específica também diminui com o aumento do tempo de forno do fluido. A diminuição ocorreu de 9,5 Lb/Gal no instante inicial, para valores abaixo de 7,0 Lb/Gal após 6 horas de forno com temperatura de 150°C.

Os valores obtidos para variações de VA, VP e LE são ilustrados nas Figuras 6, 7 e 8 respectivamente. Estes resultados foram obtidos após o envelhecimento do fluido nos tempos definidos.

De forma geral, verificou-se que os valores de VA, VP e LE diminuem com o tempo e o aumento da temperatura de forno de 50°C para 150°C. Os valores de viscosidade aparente (VA), sofreram variações de 40 cP para valores inferiores a 28 cP, após um tempo de forno de 6 horas

Esse mesmo comportamento foi observado nas figuras 7 e 8, onde os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento diminuíram de 25 cP para 16 cP para VP e de 35 N/m² para 29 N/m².

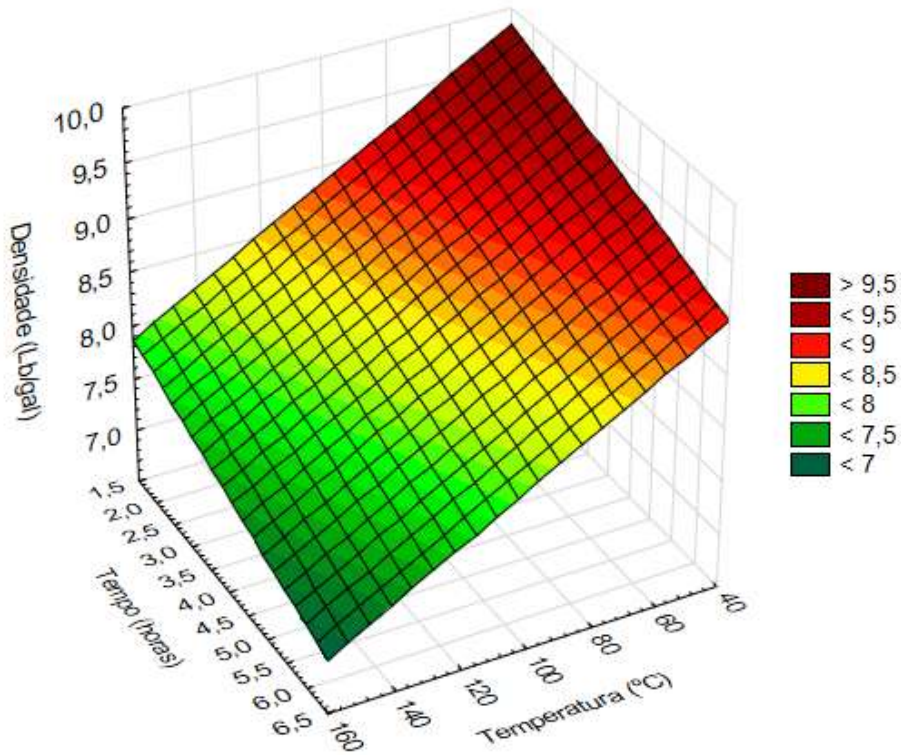


Figura 5 – Variação da densidade em função da temperatura e do tempo.

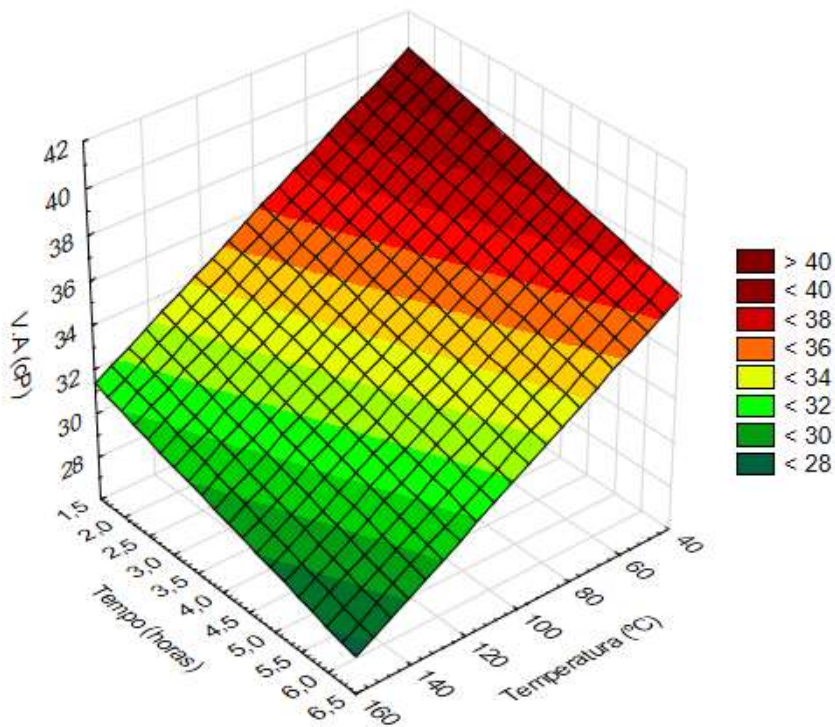


Figura 6 - Variação da viscosidade aparente (V.A) em função da temperatura e do tempo.

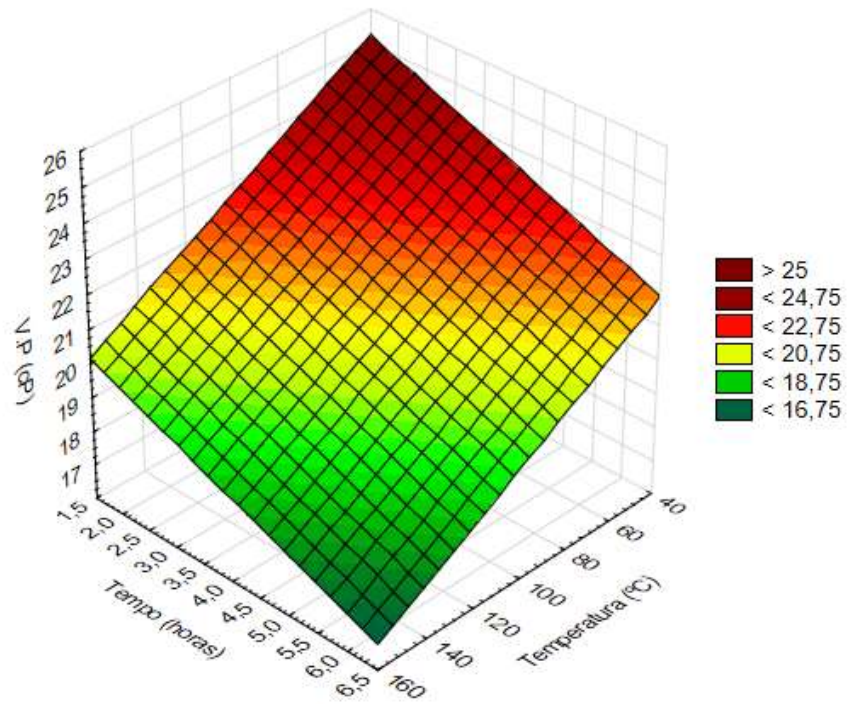


Figura 7 - Variação da viscosidade plástica em função da temperatura e do tempo.

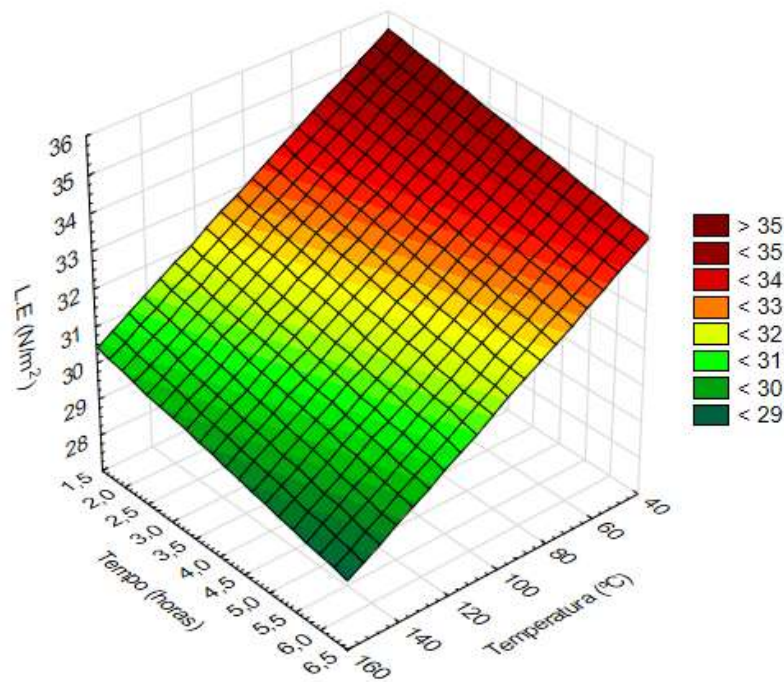


Figura 8 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura e do tempo.

Os valores da força gel está ilustrado na Figura 9, onde observa-se também uma diminuição dos valores deste parâmetro com o tempo e a temperatura de forno de rolagem.

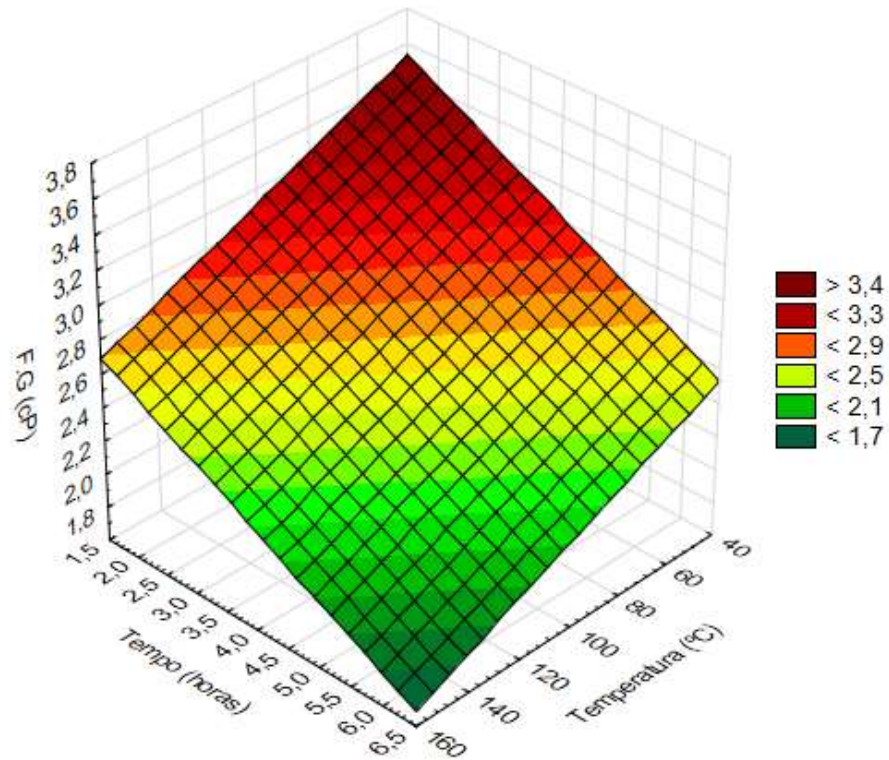


Figura 9 - Variação da força gel em função da temperatura e do tempo.

Os valores finais de VA, VP, LE e Força Gel com as alterações de tempo e temperatura, ficaram fora dos padrões recomendados para fluidos de perfuração, segundo a Norma N 2605 de 1998.

O conhecimento destes parâmetros, segundo Caenn, 2014, são importantes pois fornecem as informações necessárias para o controle diário da reologia da lama e da viscosidade do líquido de forma que devem ser ajustados para os valores adequados de forma a manter a propriedade dos fluidos de perfuração durante toda a operação.

Nas Figuras seguintes estão ilustrados os gráficos dos parâmetros químicos obtidos após o tempo de forno do fluido de perfuração utilizando biodiesel em sua composição.

A Figura 10 ilustra as variações da alcalinidade (relação Pm/Pf.) em função da temperatura e do tempo de forno. Pode-se observar, nesta figura que variações de temperatura de forno apresentaram influência significativa para a diminuição da alcalinidade

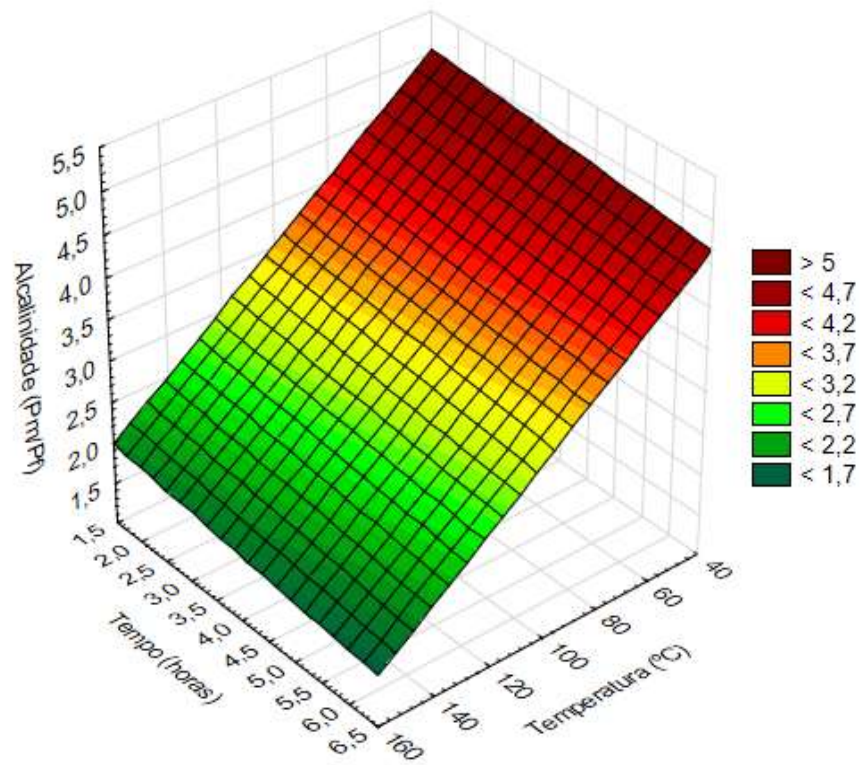


Figura 10 - Variação da alcalinidade em função da temperatura e do tempo.

Segundo Stefan, 1982, deve-se manter a relação Pm/Pf na faixa de 4,0 a 5,0 e estes valores obtidos devem ser iguais entre si, para que o fluido de perfuração esteja estável e em boas condições de utilização. Estes valores foram observados quando se trabalhou com temperaturas de forno de 50°C a 60°C e tempo de forno de inferior a 2 horas. Após este tempo de com temperaturas acima de 60°C, o fluido de perfuração perde a sua característica de estabilidade.

Nas Figuras 11, 12, 13 e 14 tem-se a variação do teor de cloretos e os valores equivalentes para os teores de NaCl, KCl e CaCl₂ em função do tempo e da temperatura em forno de rolagem.

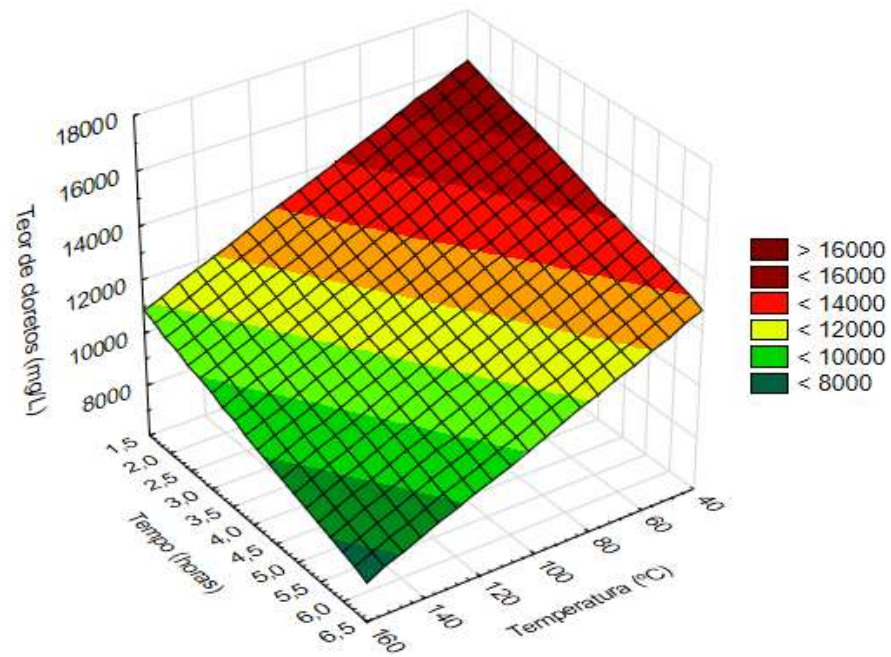


Figura 11- Variação do teor de cloretos em função da temperatura e do tempo.

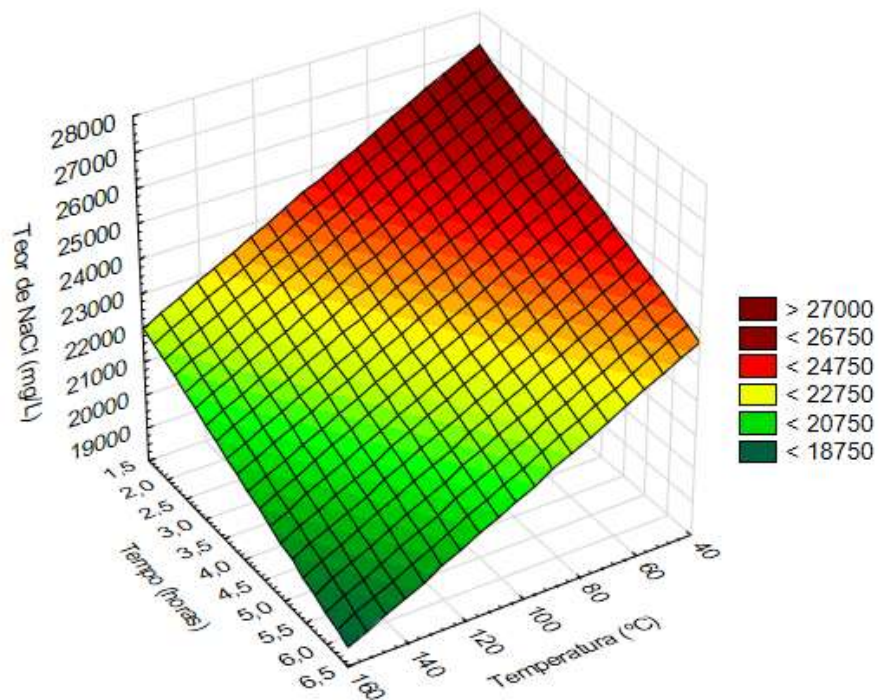


Figura 12- Variação do teor de NaCl em função da temperatura e do tempo.

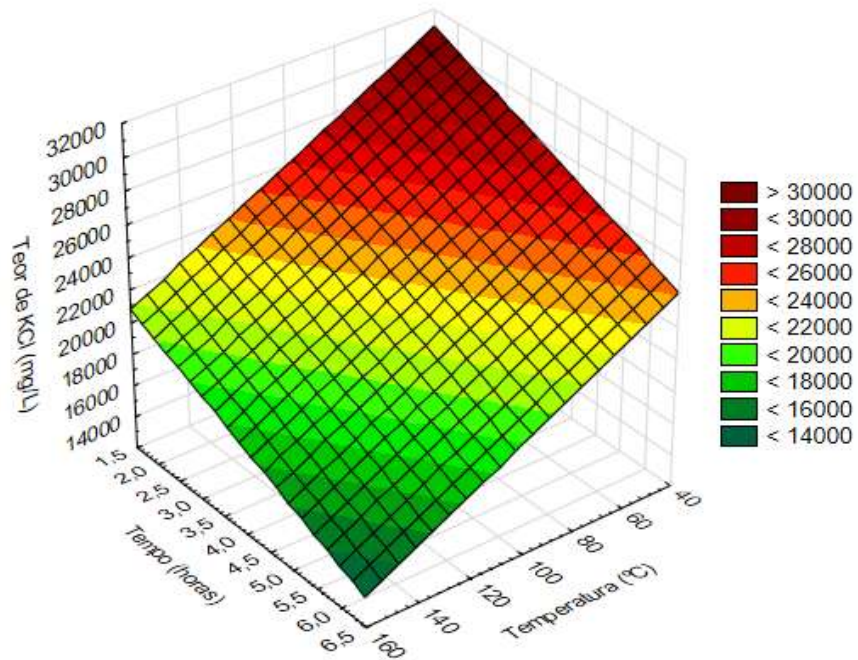


Figura 13- Variação do teor de KCl em função da temperatura e do tempo.

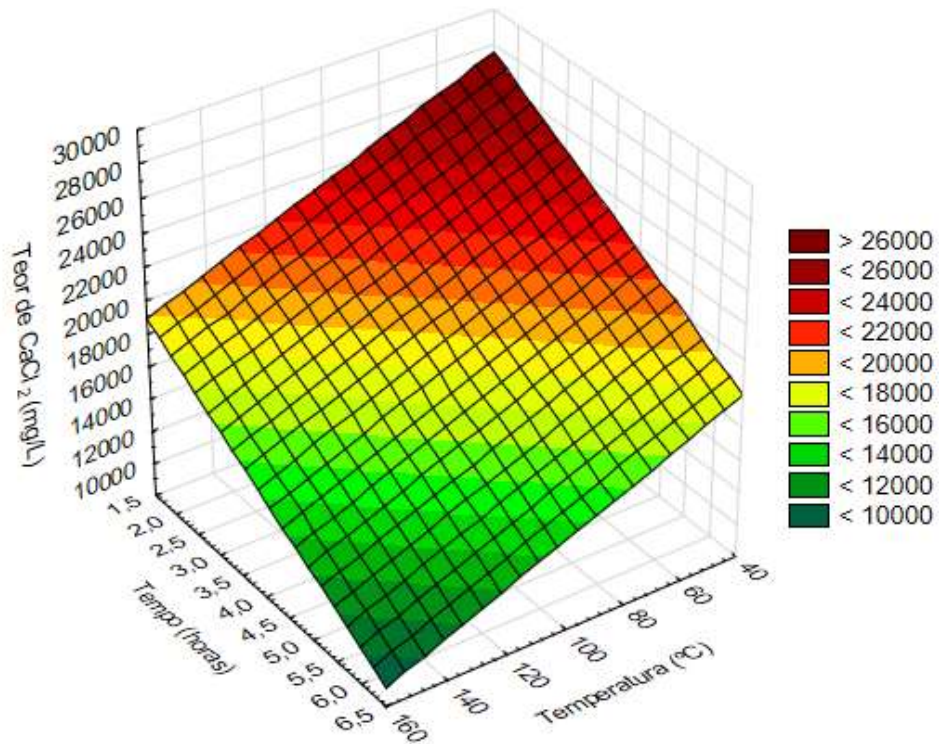


Figura 14- Variação do teor de CaCl₂ em função da temperatura e do tempo.

Através da salinidade é possível determinar o grau de inibição do fluido de perfuração em relação às formações ativas, como os folhelhos, assim como a salinidade da água usada como fase contínua. O monitoramento da salinidade também auxilia no controle de corrosão. A salinidade é expressa em mg/L de NaCl equivalente (AMORIM, 2003).

Pode-se observar, nestas figuras que os parâmetros de variação do teor de cloretos e os valores equivalentes para os teores de NaCl, KCl e CaCl₂ diminuem com o aumento da temperatura do forno de rolagem.

Os teores de Cálcio e Magnésio presentes na água utilizada para preparação dos fluidos são responsáveis pela dureza do fluido de perfuração obtido. As quantidades de Cálcio e Magnésio devem ser constantemente monitoradas, pois a precipitação de um desses Cátions pode ocasionar comprometimento das propriedades do fluido e também desgastes de equipamentos (AMOCO, 1994). Os valores relativos a dureza está representado na figura 15.

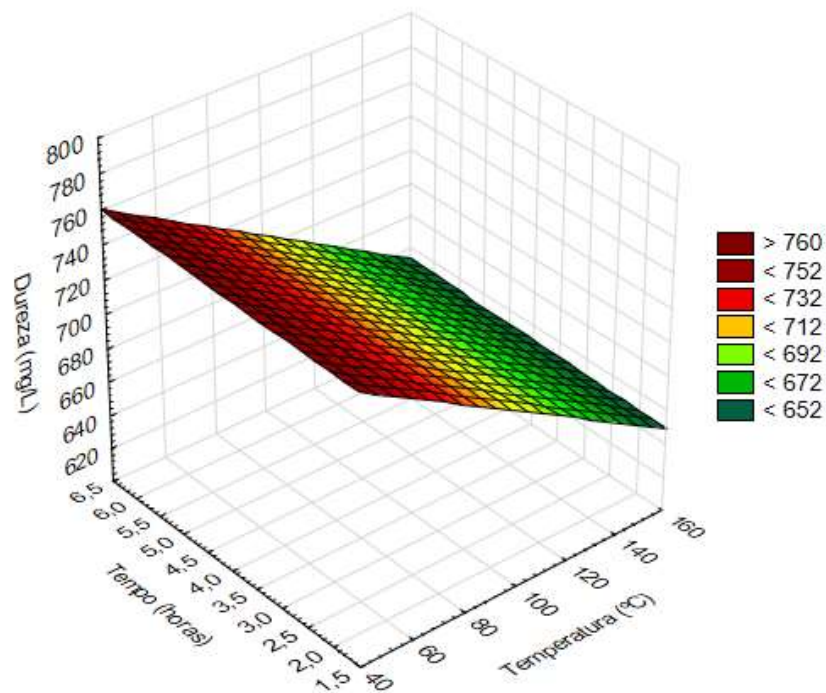


Figura 15- Variação da dureza do fluido em função da temperatura e do tempo.

Valores muito altos ou muito baixos das concentrações de Ca⁺² e Mg⁺² podem ocasionar um aumento do volume de filtrado e permitem a formação de rebocos de maior espessura e menos plásticos, sendo necessário encontrar um valor de concentração compreendido entre os valores mínimo e máximo para que o fluido de perfuração tenha propriedades satisfatórias de filtração. O valor encontrado foi de 36,966 g/L para o Magnésio e 1,185 g/L para o Cálcio.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho ilustraram que a quantidade de biodiesel não apresentou influência significativa nas propriedades dos fluidos estudados, e que um aumento da temperatura e do tempo de forno provocaram alterações nos valores das propriedades físico-químicas para o fluido de perfuração estudado.

A diminuição da densidade do fluido e perfuração provoca a diminuição da pressão hidrostática do poço, favorecendo a ocorrência de *Kicks* ou *Blowouts*, que é o influxo indesejado de fluidos no poço.

Um aumento da temperatura e do tempo de forno nos fluidos de perfuração, provocaram uma diminuição nos valores da viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento, e força gel, parâmetros estes responsáveis pela reologia dos fluidos de perfuração.

Observou-se também que o fluido de perfuração estudado sofreu alterações de suas propriedades químicas devido ao aumento das variáveis de entrada: temperatura e tempo de forno de rolagem.

Os parâmetros reológicos do fluido de perfuração também sofreram variações de acordo com as alterações dos valores de alcalinidade e do teor de cloretos, uma vez que o aumento da temperatura de 50°C para 150°C e do tempo de forno de 2 horas para 6 horas, deixaram os parâmetros químicos abaixo dos valores recomendados para fluidos de perfuração.

Desta forma, verificou-se que independentemente da quantidade de biodiesel utilizado neste trabalho, os parâmetros físicos e químicos do fluido de perfuração devem ser monitorados frequentemente de forma a garantir a manutenção das propriedades do fluido, de forma a não prejudicar a integridade física dos profissionais envolvidos, a segurança do poço e ao meio ambiente, durante as atividades de perfuração.

REFERÊNCIAS

AMOCO. **Drilling fluids manual**. Amoco Production Company – [S.l.] 1994

AMORIM, Luciana Viana – **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para uso na Perfuração de Poços de Petróleo**. 275 f. Tese de doutorado –, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande 2003

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R.; **Fluidos de Perfuração e Completação**. Editora Campus 2014.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. - **Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta**, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008,

KIRSCHNER, B. D.; **Avaliação da Estabilidade de Fluidos de Perfuração Base Água**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, NUPEG, PRH-ANP 14. 2008

LUCENA, D. V; LEITE, R. S.; AMORIM, L. V., LIRA, H. L. - **Aplicação do planejamento experimental no estudo de fluidos inibidos isentos de cloro: Parte I**, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.5.3 (2010) 42-48

MORAIS, A, J, P. **Análise Comparativa das Propriedades dos Fluidos de Perfuração para Poços de Água e Petróleo**. São Cristóvão, 2009, 55 f. Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2009.

PETROBRAS, **Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Método, N-2605**, 1998.

SILVA, C. T.- **Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais**, Natal, janeiro de 2003

STEFAN, P.; **Manual de Fluidos de Perfuração**. Petrobras, Salvador, 1982.

ANALISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTE NA EXTENSÃO DA ÁREA CLASSIFICADA DEVIDO À LIBERAÇÃO DE LÍQUIDO INFLAMÁVEL

Talles Caio Linhares de Oliveira¹
José Jailson Nicácio Alves²
Aurélio Moreira Luiz³

RESUMO

Liberações de líquidos inflamáveis produzidos na indústria petrolífera podem resultar em uma formação de uma poça evaporativa formando assim uma atmosfera explosiva. O software Effects foi utilizado para simular a liberação de isopreno em um dia quente e frio. As condições ambientais influenciam diretamente na poça e na extensão da área classificada. A área da poça no dia frio sofreu acréscimo de 53 % em seu tamanho quando comparada com o dia quente. O dia frio apresentou um maior extensão da área classificada do que o dia quente. A temperatura da poça prevista pelo modelo está dentro da faixa de temperatura relatada pela literatura. O tempo de evaporação da poça no dia frio é aproximadamente 1,7 vezes maior que o dia quente.

Palavras-chave: Área Classificada, Líquidos Inflamáveis, Poça Evaporativa.

INTRODUÇÃO

As atividades da indústria de petróleo e gás possuem riscos de incêndio e explosão. Estes são inerentes ao próprio processo produtivo e ocorrem nas etapas de: exploração, produção, transporte, refino, armazenamento e distribuição.

Acidentes ocorridos em várias partes do mundo, tiveram como origem um equipamento elétrico indevidamente especificado para operar em uma área, cuja presença de substâncias inflamáveis no ambiente, criava condições especiais para a ocorrência destes acidentes (BOSSERT, 1986).

Desde o início da utilização da eletricidade pelas indústrias, no final do século XIX, equipamentos elétricos foram instalados em ambientes com presença de substâncias inflamáveis. Ainda nessa época, surgiram os primeiros debates sobre o potencial dos equipamentos elétricos se tornarem fontes de ignição de atmosferas explosivas. As

¹ Pós-Doutorando em Engenharia Química da UFCG, tallescaio@hotmail.com;

² Professor do Curso de Engenharia Química da UFCG, jailson@eq.ufcg.edu.br;

³ Engenheiro de Equipamentos – Elétrica da Petrobras, aurelio.luiz@petrobras.com.br;

máquinas elétricas tão necessárias para a indústria emergente também poderiam provocar explosões dentro de uma área industrial (ERTHAL, 2004).

Os riscos de explosão podem aparecer em qualquer indústria em que as substâncias inflamáveis sejam manipuladas, estas incluem inúmeras matérias-primas, produtos intermediários e acabados, como também nos resíduos gerados pelo processo. Assim, o risco da presença de uma atmosfera explosiva abrange os mais diversos processos e procedimentos de trabalho, afetando quase todos os ramos de atividade (IBARS e TORRENT, 2005).

Denomina-se substância inflamável o material que é inflamável por si mesmo ou que é capaz de produzir um gás, vapor ou névoa inflamável. As substâncias inflamáveis incluem: líquidos inflamáveis, gases ou vapores inflamáveis, gases liquefeitos e névoa inflamável (IEC 60079-10-1, 2015).

Segundo a norma IEC 60079-10-1 (2015) atmosfera explosiva pode ser definida como a mistura com ar, sob condições atmosféricas, de substâncias inflamáveis na forma de gás, vapor, poeira, fibras ou partículas suspensas, na qual, após a ignição, permite autosustentação de propagação.

De acordo a norma IEC 60079-10-1 (2015) área classificada é aquela na qual uma atmosfera explosiva de gás está presente ou é esperada para estar presente em quantidades tais que requeiram precauções especiais para a construção, instalação e utilização de equipamentos.

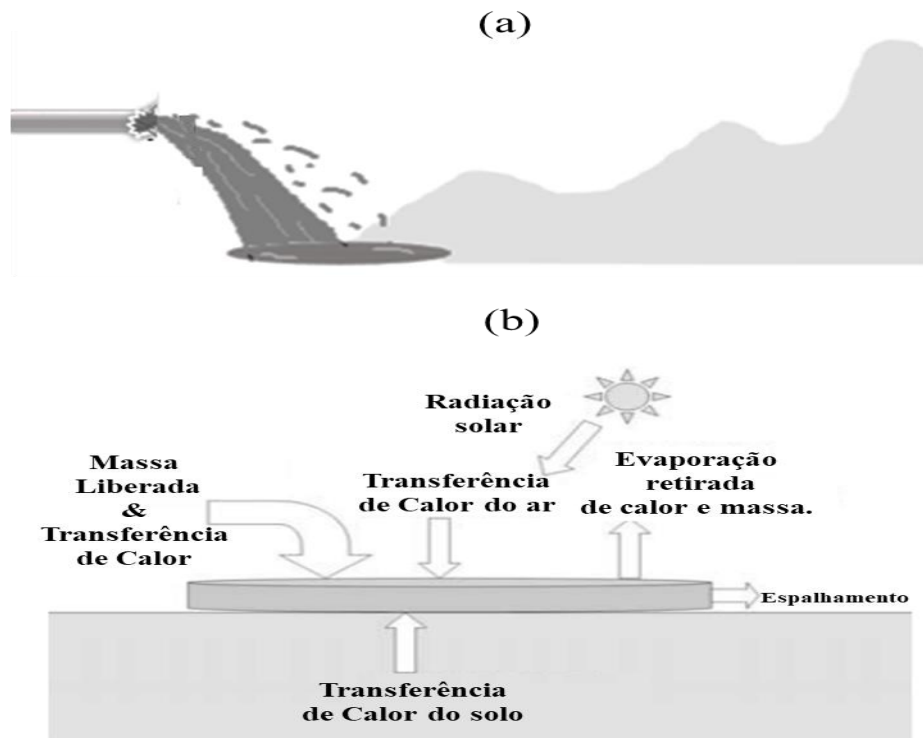
Derramamentos de líquidos podem resultar de acidentes de uma pequena fuga em um reservatório. Existem muitas variações dependendo da natureza do incidente, do tipo de material liberado, do ambiente e de outros fatores. A mais comum é a formação de poça em uma superfície, com o material a ser convertido da fase líquida para a fase gasosa devido à transferência de calor para a poça, e a vaporização conduzida pelo vento na interface líquido/vapor. A poça pode formar-se quase instantaneamente, ou pode ser continuamente alimentada de uma liberação mais lenta. Seu comportamento pode mudar ao longo do tempo, à medida que o líquido se espalha e o calor é transferido (PRICE et al. 2016; de DeVauil et al. 1995).

A superfície da poça pode ser o solo, um corpo de água, a superfície de uma estrutura, como uma plataforma de petróleo, ou outra estrutura de confinamento secundária. A natureza da superfície é importante para determinar a quantidade de transferência de calor para a poça, embora outras fontes de calor, tais como insolação, também possam ser importantes (PRICE et al. 2016).

Um típico cenário de liberação resultante da liberação de líquido é ilustrado na Figura 1a. Os fenômenos físicos (Figura 1b) que ocorrem durante o espalhamento e evaporação de uma poça incluem calor transferência do solo e ar para a poça, bem como fornecimento de calor por radiação solar. Além disso o balanço de massa e energia são influenciados pelo fluxo de massa (resultante do vazamento) para a poça, bem como pela massa em evaporação, a qual retira massa juntamente com calor de vaporização da poça.

Dentro do modelo de evaporação, as seguintes condições ambientais e climáticas são consideradas: tipos de solo, umidade, velocidade do vento e irradiação de calor dependendo da elevação solar e cobertura de nuvens.

Figura 1: (a) Cenário da Liberação. (b) Fenômeno Físico da Evaporação e Espalhamento da Poça.



Adaptado de: (a) Anjos (2017) e (b) Trijssenaar-Buhre (2009).

A emissão de um líquido inflamável evapora dependendo de suas características e da diferença entre as condições de pressão e temperatura em que ele estava no interior do sistema de armazenamento e as do meio ambiente. Se o líquido sai a uma temperatura inferior a temperatura de ebulição correspondente à pressão ambiente, a taxa de evaporação é pequena (IBARS e TORRENT, 2005).

A vaporização a partir de uma poça pode ser geralmente descrita de acordo com dois regimes principais: ebulição ou evaporação, associado com líquidos criogênicos e não-criogênicos (voláteis), respectivamente.

Os líquidos criogênicos têm pontos de ebulição que são significativamente mais baixos do que as temperaturas ambiente típicas, uma vez que as suas pressões de vapor saturadas são iguais a pressão ambiente à temperaturas relativamente baixas. Eles, portanto, tendem a sofrer inicialmente um comportamento de ebulição à temperatura ambiente.

Líquidos não-criogênicos, ou seja, aqueles com pontos de ebulição significativamente superiores à temperatura ambiente, tendem a sofrer apenas a evaporação, uma vez que a transferência de calor para a poça pode ser insuficiente para elevar a temperatura destes líquidos até a temperatura de ebulição. Várias situações possíveis podem ocorrer na evaporação de uma poça líquida. Estas incluem:

- 1) Um líquido em ebulição;
- 2) A evaporação de um líquido volátil;
- 3) A evaporação de um líquido relativamente não volátil.

Para líquido em ebulição a transferência de calor para uma poça ocorrerá quando ela estiver mais fria que o ambiente. Esta transferência é impulsionada pela convecção do ar na superfície superior da poça e por condução a partir da superfície abaixo da mesma. Com alguns fluidos criogênicos, o fluxo de calor na poça pode ser grande o suficiente para “ferver” o líquido. Neste caso, a poça permanece no seu ponto de ebulição, e a taxa de evaporação total é igual a razão do fluxo total de calor pelo calor de vaporização para o fluido (DeVaull et al. 1995).

Com um líquido criogênico derramado em terra, o fluxo de calor na poça irá diminuir ao longo do tempo à medida que a superfície do solo esfria até o ponto de ebulição líquido e aumenta a profundidade de penetração do solo arrefecido. Para os líquidos criogênicos flutuantes derramados sobre a água, a circulação convectiva constante da água mantém a transferência de calor por unidade de área para a poça e a taxa de evaporação em massa por unidade de área constante ao longo do tempo.

Para líquidos relativamente voláteis, a transferência de calor para a poça é equilibrada pelo calor perdido devido à vaporização líquida. No entanto, com um líquido volátil, a perda de calor da poça devido à ebulição ou evaporação rápida, pode ser grande o suficiente para causar um auto-arrefecimento do líquido restante. Neste caso, a temperatura da poça diminuirá abaixo do seu ponto de ebulição ou abaixo da temperatura ambiente (DeVaull et al. 1995).

De acordo com DeVaull et al. (1995), a evaporação de derramamentos de líquidos relativamente não-voláteis é impulsionada principalmente pela transferência de massa

convectiva na superfície superior da poça. Os argumentos de similaridade da camada limite para os números adimensionais de Schmidt, Nusselt e Peclet são usados para derivar um coeficiente de transferência de massa para um cenário particular. Este coeficiente é uma função da velocidade do vento, da geometria da poça e de vários coeficientes empíricos. A taxa de evaporação total é função da área da poça, da concentração de vapor ambiente e da pressão de vapor do produto químico e da derivada do coeficiente de transferência de massa.

Neste cenário, o calor perdido da poça por vaporização é equilibrado pela transferência de calor para a poça mais quaisquer mudança líquida no calor sensível do líquido. Para líquidos relativamente não-voláteis, a taxa de evaporação será baixa e, uma vez que as diferenças transitórias iniciais na poça e na temperatura atmosférica forem equilibradas, a temperatura da poça não se afastará muito da temperatura ambiente.

O presente estudo visa analisar a influência das condições ambiente na extensão da área classificada o estudo de pequenas liberações de líquidos com formação de poça para fins de classificação de áreas. O caso simulado aborda a liberação de um jato de líquido volátil com posterior formação de poça originando a atmosfera explosiva.

Neste trabalho o software comercial EFFECTS desenvolvido pela empresa GEXCON que tem sede na Noruega, sendo essa uma empresa líder mundial na área de segurança e gerenciamento de risco. O software EFFECTS foi desenvolvido tomando como base os “Livros Coloridos” de autoria governo holandês, sendo usados em todo o mundo como valioso material de referência em estudos de segurança.

METODOLOGIA

O caso simulado aborda a liberação de um jato líquido com posterior formação de poça originando a atmosfera explosiva.

A Figura 2 ilustra as etapas no software EFFECTS o detalhamento de cada é descrito a seguir:

- I) Nessa etapa é calculada a vazão mássica de líquido.
- II) Nessa etapa são obtidos parâmetros da poça como tamanho, taxa de evaporação e temperatura. Os modelos de evaporação da poça funcionarão como um termo fonte para o modelo de dispersão subsequente.
- III) Nessa etapa é calculada a dispersão do gás com posterior obtenção da extensão nas concentrações de interesse (LIE, $\frac{1}{2}$ LIE e $\frac{1}{4}$ LIE), sendo LIE o limite inferior de explosividade.

O fluido em análise é o isopreno (C_5H_8) cuja pressão de armazenamento é de 2×10^5 Pa, a área de liberação do vazamento é de $2,5 \text{ mm}^2$.

Os dados das condições ambientais (Tabela 1) corresponde ao dia mais quente e mais frio do ano de 2016 da cidade Jamshedpur localizada na Índia.

Figura 2 – Esquema das etapas do modelo.

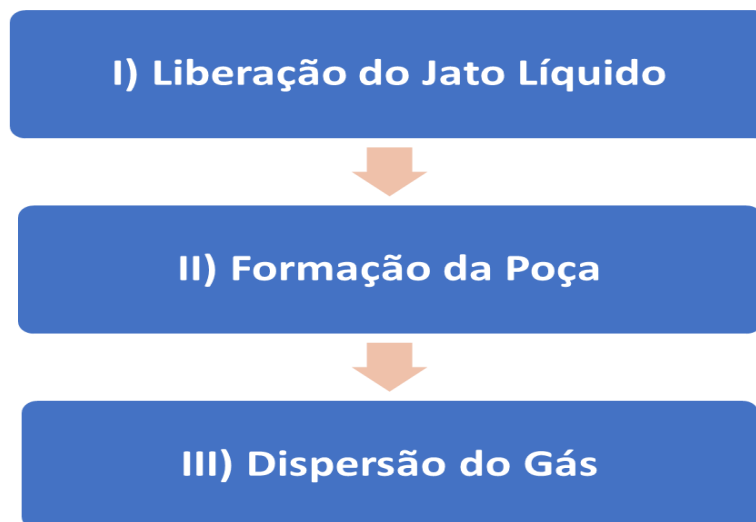


Tabela 1 – Condições ambientais.

Valores Medios	Dia Quente	Dia Frio
Carga Solar (W/m^2)	268,99	217,65
Temperatura do ar ($^{\circ}C$)	35,83	16,11
Temperatura do Solo($^{\circ}C$)	38,71	21,43
Umidade Relativa	50%	41%
Velocidade do Vento (m/s)	1,63	1,12

Fontes: Singh e Sharma (2017).

REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir são apresentadas as equações dos modelos utilizados.

I) Liberação de jato líquido

A Equação 1 (Gant, 2013) é utilizada para estimar a taxa de liberação de líquido no orifício.

$$Q_m = C_d A_o \sqrt{2\rho_L (P_{res} - P_{amb})} \quad (1)$$

Onde C_d , A_o , ρ_L , P_{res} e P_{amb} são o coeficiente de descarga, área da secção transversal do orifício, densidade do líquido e pressão no reservatório e ambiente, respectivamente.

Para obter a extensão da área classificada é necessário calcular o ponto onde o jato toca o solo como mostrado na Figura 3, para isso a Equação 2 (MACMILLAN, 1998) foi utilizada.

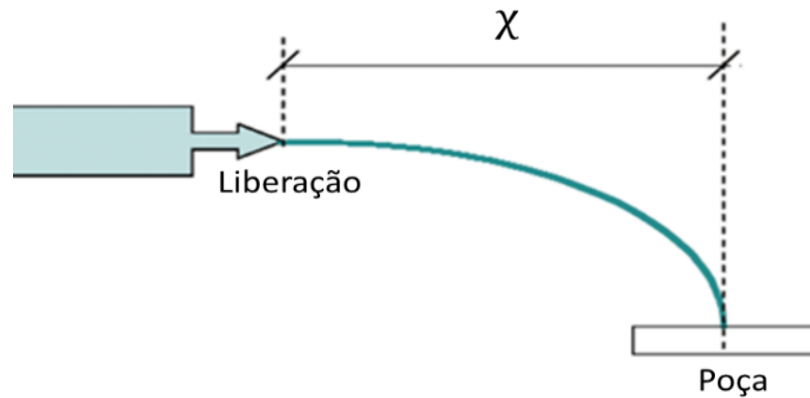
$$\chi = \sqrt{2v^2 y / g} \quad (2)$$

Onde:

$$v = \sqrt{\frac{2P_g}{\rho_L}} \quad (3)$$

Sendo v , y e P_g a velocidade do jato, altura da liberação em relação ao solo e pressão gauge.

Figura 3 – Distância da liberação ao centro da poça.



II) Formação da poça

A diminuição da massa da poça depende do fluxo de evaporação local médio e da sua área de superfície como mostra a Equação 3 (Trijssenaar-Buhre, 2009).

$$\frac{dQ_L}{dt} = -q''_v(t) A_p(t) + q'_r \quad (3)$$

Onde Q_L , $A_p(t)$, q_v'' , q_r'' , t , são a massa de líquido derramado, área superficial da poça, fluxo de evaporação, taxa de liberação da massa fluindo para a poça e tempo após o início da liberação, respectivamente.

A evaporação de um líquido requer calor. O calor será extraído do ambiente e também da própria poça, tendendo a diminuir sua temperatura média.

A conservação de energia, negligenciando todos os termos de fricção mecânica, aplicada a poça, resulta no balanço de energia por unidade de área na Equação 4 (Bosch e Weterings, 2005).

$$\frac{d(h \cdot \rho_L \cdot C_{p,L} \cdot T_p)}{dt} = H_s + H_a + H_{rl} + H_{rs} - q_v'' \cdot L_v \quad (4)$$

Onde h , ρ_L , $C_{p,L}$, T_p , H_s , H_a , H_{rl} , H_{rs} e L_v são a profundidade da poça, densidade do líquido, temperatura do líquido, fluxo de calor convectivo do solo, fluxo de calor convectivo do ar, fluxo de calor solar irradiante de onda longa, fluxo de calor solar irradiante e calor latente de vaporização, respectivamente.

O líquido liberado se espalhará no solo nas imediações da liberação. A propagação continuará a menos que a poça seja contida por um dique ou canalizada para um reservatório, ou quando o líquido se espalhou a tal ponto que sua espessura é da mesma magnitude que a rugosidade do subsolo, ou até que a taxa de evaporação seja igual à taxa de liberação para que a quantidade de líquido na poça não aumente mais, alcançado assim o regime estacionário.

O espalhamento de uma poça para um líquido continuamente liberado em um solo horizontal não permeável pode ser avaliado pela seguinte equação diferencial mostrado pela Equação 5 (Trijssenaar-Buhre, 2009).

$$r_p^2(t) \frac{dr_p^2(t)}{dt} = \frac{2}{\pi} C'' \cdot g \cdot q'_{release} \cdot t^2 \quad (5)$$

Onde r_p , g , C'' e $q'_{release}$, são o raio da poça, aceleração da gravidade, constante empírica igual a 1,08 para poça em terra, taxa de liberação da massa que entra na poça, respectivamente.

III) Dispersão do Gás

A dispersão do gás inflamável é calculada resolvendo as equações de conservação (Equações 6-11) para massa, momento, energia e espécie (Ermak, 1990).

- **Espécie**

$$(\rho UBhm)' = \rho_s W_s B_s \quad (6)$$

- **Massa**

$$(\rho UBh)' = \rho_a (V_e h + W_e B) + \rho_s W_s B_s \quad (7)$$

- **Energia**

$$(\rho UBh C_p T)' = \rho_a (V_e h + W_e B) C_{pa} T_a + \rho_s W_s B_s C_{ps} T_s + f_{pc} + f_t \quad (8)$$

- **Momento-X**

$$(\rho UBhU)' = -0,5\alpha_g g [(\rho - \rho_a) B h^2]' + \rho_a (V_e h + W_e B) U_a + f_u \quad (9)$$

- **Momento-Y**

$$(\rho UBhV_g)' = g(\rho - \rho_a) h^2 + f_{vg} \quad (\text{Dispersão no solo}) \quad (10)$$

Ou $V_g \approx 0$ (Dispersão elevada)

- **Momento-Z**

$$(\rho UBhW_g)' = -g(\rho - \rho_a) B h + f_w \quad (\text{Dispersão no solo}) \quad (11)$$

ou $W_e = -V_g Z / B$ (Dispersão elevada)

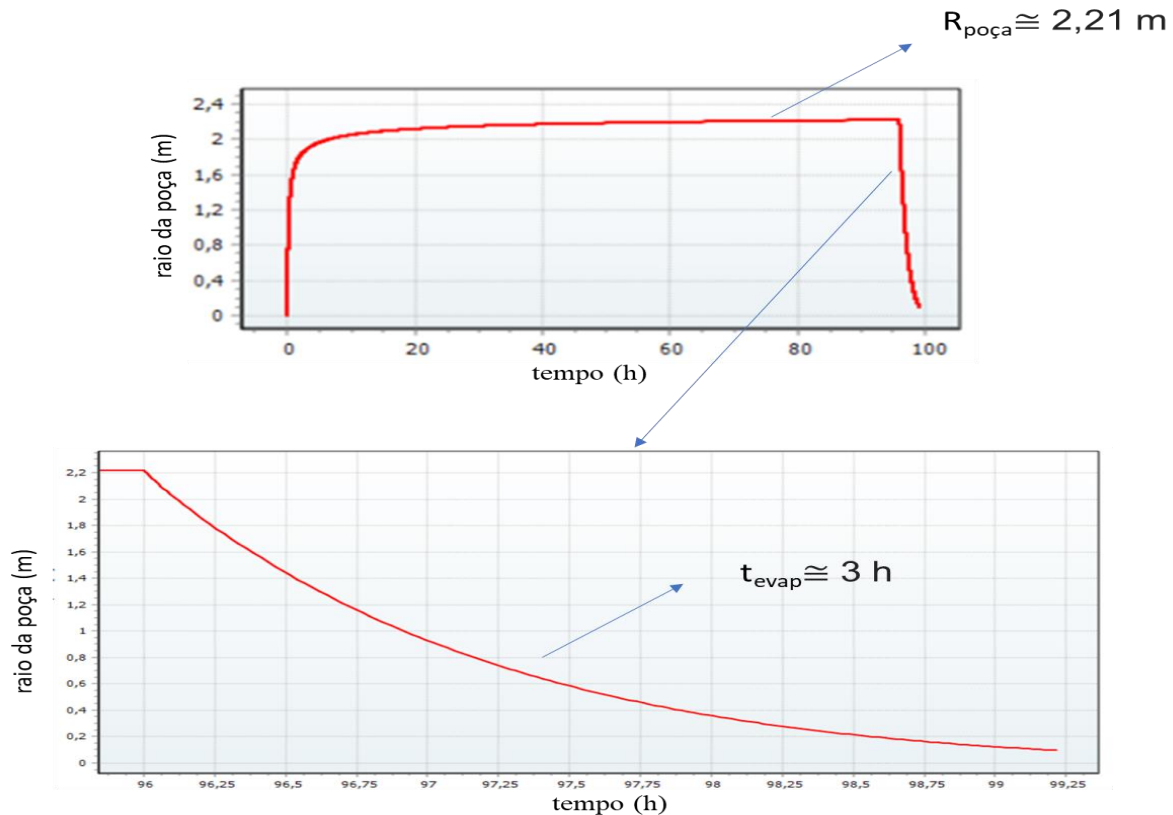
Onde z é a distância a favor do vento, ρ é a densidade, U é a velocidade da nuvem na direção do vento, B e h são a meia largura e altura da nuvem, m é a concentração mássica, C_p é o calor específico, T é a temperatura. f_{pc} é a energia de mudança de fase, f_t é o fluxo de calor do solo, V_g é a velocidade horizontal do vento cruzado, e f_u e f_{vg} são, respectivamente, os termos de atrito a favor do vento e do vento cruzado. O subscrito "a" refere-se às condições do ar ambiente e o subscrito "s" refere-se às propriedades da fonte. As taxas de arrastamento horizontal e vertical são V_e e W_e , respectivamente, e a velocidade de liberação de gás da fonte é W_s .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 4 e 5 mostram a evolução do tamanho das poças com o tempo de liberação nos dias quente e frio. A partir dos resultados obteve-se que os raios das poças no estado estacionário (a taxa de evaporação é igual à taxa de liberação, de modo que a quantidade de líquido na poça não se altera) para os dias quente e frio que foram 2,21 m e 2,27 m,

respectivamente. Os tempos de evaporação total (t_{evap}) da poça, considerando que a liberação fosse interrompida, foi de 3 h para o dia quente e 5 h para o dia frio, como ilustrado nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

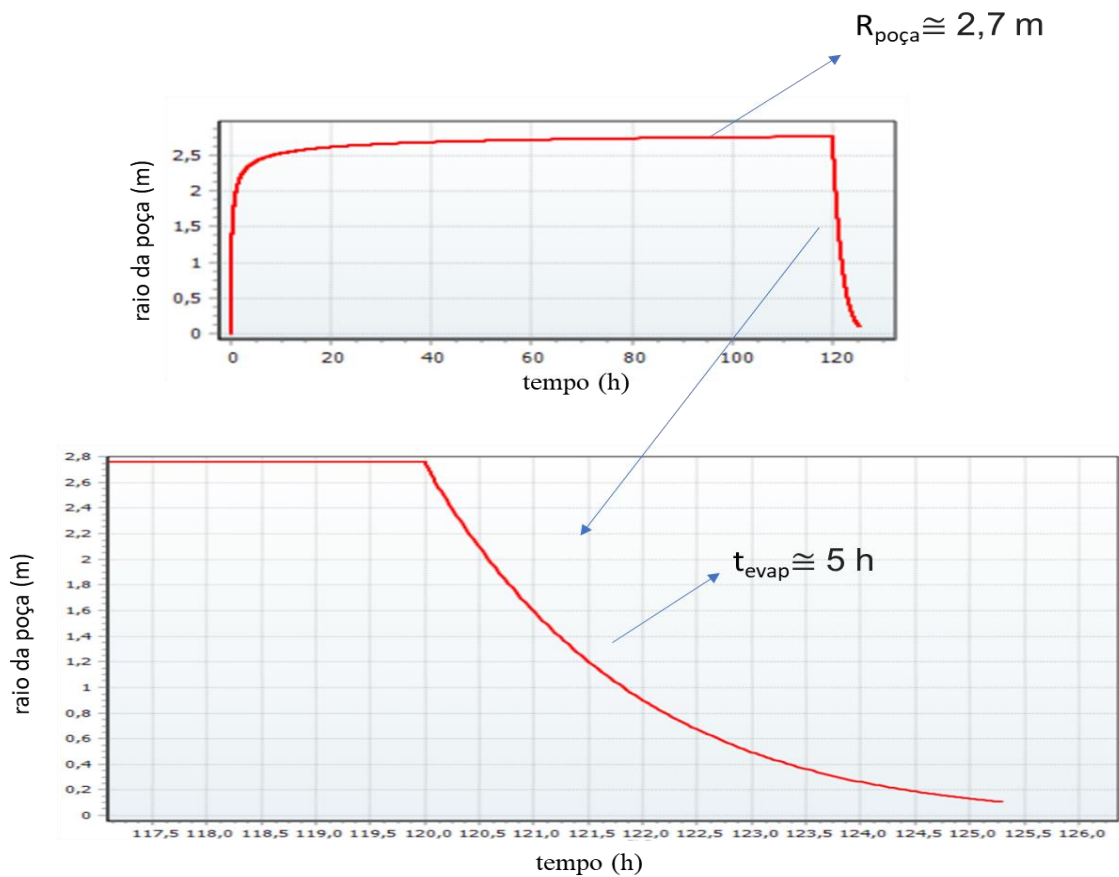
Figura 4 – Evolução do tamanho da poça com o tempo de liberação no dia quente.



As temperaturas das poças para os dias quente e frio no estado estacionário foram de $-14,2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $-16,8 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Segundo Raj & More (1987) a temperatura da poça em evaporação deve está entre o ponto de ebulição ($34,1 \text{ }^\circ\text{C}$) e o ponto de fusão ($-146 \text{ }^\circ\text{C}$) do líquido.

As áreas das poças considerando os raios obtidos no estado estacionário foram de 15 m^2 no dia quente e 23 m^2 no dia frio o que representa um acréscimo de 53 % em relação ao dia quente. A área da poça no dia frio foi maior para compensar uma redução no coeficiente convectivo de transferência de calor e no gradiente de temperatura (diferença entre as temperaturas da poça e do ambiente) em relação ao dia quente.

Figura 5 – Evolução do tamanho da poça com o tempo de Liberação no dia quente.



A Figura 6 ilustra o perfil lateral da dispersão em torno da poça. O deslocamento acentuado da pluma para a direita é devido a direção do vento. A altura das plumas não mostrou variações significativas entre os dias quente e frio, ao contrário da extensão cujo valores encontrados foram bem diferentes, sendo o valor da extensão do dia frio foi duas vezes a do dia quente para o LIE (Tabela 2), e nas demais concentrações foi observado um acréscimo de 37,5 % no dia frio em relação ao dia quente em $\frac{1}{2}$ LIE e $\frac{1}{4}$ LIE. A maior velocidade do vento no dia quente proporcionou um maior grau de diluição do vapor inflamável resultando em uma menor extensão da área classificada.

Figura 6 – Vista lateral da dispersão em torno das poças.

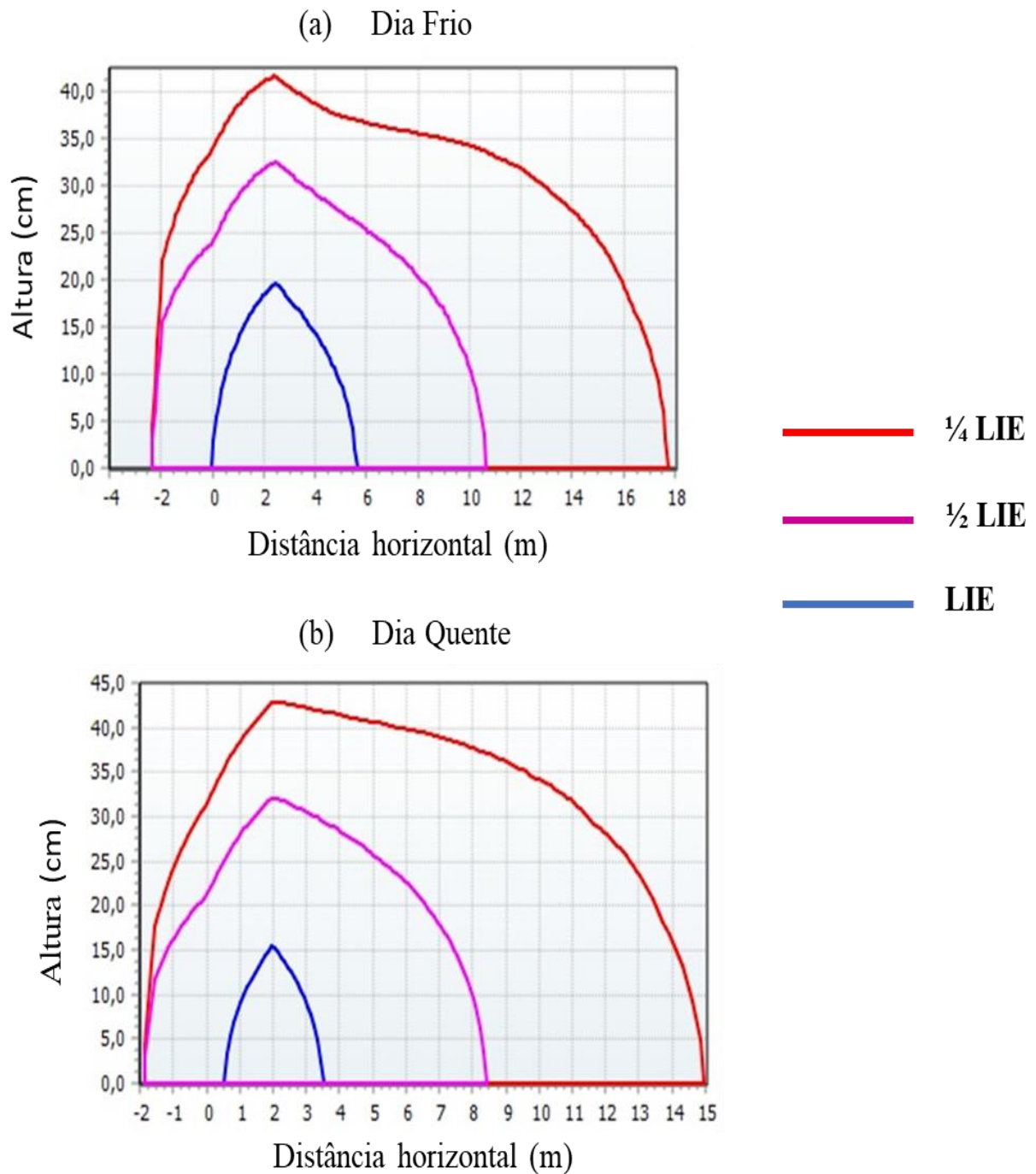


Tabela 2 – Extensões Obtidas pelo EFFECTS

	Dia Quente	Dia Frio	Acréscimo
LIE	3 m	6 m	100 %
½ LIE	8 m	11 m	37,5 %
¼ LIE	15 m	18 m	37,5 %

O valor da extensão onde o jato toca o solo, considerando a altura da liberação de 1 m, obtido pela Equação 2 foi de 7,7 m. A Tabela 3 mostra os valores das extensões no LIE e em suas frações somando 7,7 m aos valores da Tabela 2.

Tabela 3 – Extensões da área classificada.

	Dia Quente	Dia Frio
LIE	10,7 m	13,7 m
½ LIE	15,7 m	18,7 m
¼ LIE	22,7 m	25,7 m

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A modelagem e simulação com formação de poça aplicada ao estudo de classificação de área foi implementada com sucesso no software Effects;
- Foi possível constatar que as condições ambientais influenciam diretamente a área da poça e a extensão da área classificada;
- Dia frio mostrou um maior extensão da área classificada do que o dia quente;
- Para liberações em poças evaporativas a velocidade do vento é um importante fator pois proporciona um maior grau de diluição do vapor inflamável resultando em uma menor extensão da área classificada.
- A temperatura da poça prevista pelo modelo está dentro da faixa de temperatura relatada pela literatura;

- O tempo de evaporação da poça no dia frio é aproximadamente 1,7 vezes maior que o dia quente;
- Os dados experimentais utilizados no presente estudo proporcionaram resultados mais acurados.
- A realização de simulações com líquidos criogênicos inflamáveis como hidrogênio se faz necessária para entender o impacto das condições ambientes na área classificada, devido ao comportamento desse tipo de fluido ser diferente do analisado no presente estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PETROBRAS pelo apoio financeiro e técnico.

REFERÊNCIAS

ANJOS, D. A. **Determinação da Extensão de Áreas Classificadas para Liberações Bifásicas**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

BOSCH, C. J. H.V. D.; WETERINGS, R. A. P. M. **Methods for the Calculation of Physical Effects: due to Releases of Hazardous Materials (liquids and gases) ‘Yellow Book’**. 3ª ed., 2005.

BOSSERT, J. A. **Hazardous Locations - A Guide for the Design, Construction and Installation of Equipment in Explosive Atmospheres**. 3ªed. Toronto: Canadian Standards Association, 2001. 157p.

DEVAULL, George E.; KING, John A.; LANTZY, Ronald J.; FONTAINE, David J. **Understanding Atmospheric Dispersion of Accidental Releases**. Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, 1995.

Ermak, D.L. **User manual for slab an atmospheric dispersion model for denser-than-air releases**. Lawrence Livermore National Laboratory, 1990.

ERTHAL, L., **Atmosferas Potencialmente Explosivas: Um Estudo de Caso como Contribuição para a Classificação de Áreas na Atividade da Indústria do Petróleo**,

Química e Petroquímica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

Gant, S. **Generation of flammable mists from high flashpoint fluids: Literature review.** Health and Safety Executive.2013.

IBARS, F. E.; TORRENT, J.G. **Manual Práctico Clasificación de Zonas em Atmosferas explosivas.** Colegio de Ingenieros Tecnicos Industriales de Barcelona – CETIB, Espanha, 2005.

I.J.M. Trijssenaar-Buhre, R.P. Sterkenburg & S.I. Wijnant-Timmerman. **An advanced model for spreading and evaporation of accidentally released hazardous liquids on land. Safety, Reliability and Risk Analysis: Theory, Methods and Applications.** Taylor & Francis Group, London. 2009.

INTERNACIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC 60079-10-1/Ed2: Explosive atmospheres – Part 10-1: Classification of Areas – Explosive Gas Atmospheres.** Geneva, 2015.

MACMILAN, A. **Electrical Installations in Hazardous Area.** Elsevier Science, LTD, 1998.

PRICE, C.S.; TICKLE ,G.A.; ATTREE ,M.W.; LAD,C.S.; CARRUTHERS, D.J. **High Level Review of the Sensitivity of Dispersion Model Predictions to Individual Source Term Parameters.** ADMLC, 2016.

Singh, R.K., Sharma, R.V. **Numerical analysis for ground temperature variation.** Geotherm Energy 5, 22 (2017).

Raj, P.K. Morris, J. A. **Source Characterization of Heavy Gas Dispersion Models for Reactive Chemicals.**AIR FORCE GEOPHYSICS LABORATORY.Final Report, Volume I. MASSACHUS7TTS .1987.

ANÁLISE TERMOFLUIDODINÂMICA DE ESCOAMENTO GÁS-LÍQUIDO EM SMPP

Hanna Heloise Heyde ¹
Laiane Araújo Andrade ²
Elio Maslowski Moraes ³
Antonio Marinho Barbosa Neto ⁴

RESUMO

A produção de óleo e gás em Sistemas Marítimos de Produção de Petróleo (SMPP) envolve arranjos submarinos que conecta os poços produtores a Unidade Estacionária de Produção (UEP). O arranjo do tipo de *tie-back* tem sido utilizado em campos de águas profundas e localizados a longa distância da UEP. Neste cenário, o escoamento de fluidos de petróleo (óleo, água e gás) é um desafio operacional, pois as extensas linhas submarinas de escoamento removem mais energia mecânica e térmica dos fluidos deixando-os sujeitos a problemas de garantia de escoamento, tal como a formação de hidratos. Nesse sentido, o presente estudo apresenta o desenvolvimento de uma ferramenta computacional, em *software Matlab*, capaz de determinar as propriedades PVT dos fluidos em escoamento gás-líquido e simular o perfil termo-hidráulico em um sistema marítimo de produção de óleo e gás. Para tanto, foram utilizadas a equação da energia térmica, para a modelagem da temperatura, e a correlação de Beggs e Brill para a modelagem da perda de carga em escoamento multifásico. A ferramenta foi utilizada em um estudo de caso aplicado envolvendo o escoamento estacionário de fluidos de petróleo desde o reservatório até a UEP em uma vazão de 2592 sm³/d. O simulador mostrou-se capaz de realizar uma análise termofluidodinâmica do escoamento calculando os perfis de temperatura e pressão, bem como o comportamento das propriedades PVT dos fluidos ao longo do escoamento. Os resultados obtidos apresentaram-se condizentes com a físico-matemática do problema proposto.

Palavras-chave: Produção *Offshore*, Escoamento Gás-Líquido, Perfil Termo-Hidráulico.

INTRODUÇÃO

As características dos fluidos produzidos, as condições do reservatório, a completação do poço produtor, bem como o posicionamento da Unidade Estacionária de Produção (UEP) e a lâmina d'água (LDA) são fatores que influenciam a definição do arranjo submarino a ser implementado em um Sistema Marítimo de Produção de Petróleo (SMPP). Um dos tipos de arranjos submarinos é o de *tie-back* que pode ser aplicado em campos *offshore* em águas

¹ Graduando pelo Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Estadual do Estado de Santa Catarina - UDESC, hanna.heyde@edu.udesc.br;

² Graduado pelo do Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Estadual do Estado de Santa Catarina - UDESC, laiane.andrade@edu.udesc.br;

³ Graduado pelo do Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Estadual do Estado de Santa Catarina - UDESC, elio.moraes@edu.udesc.br;

⁴ Professor orientador: Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, antonio.marinho@udesc.com;

profundas, em que vários poços são interconectados por uma mesma linha de produção que transporta os fluidos até a UEP (BISPO, 2016).

O surgimento do arranjo submarino do tipo *tie-back*, tornou-se economicamente viável nos últimos anos e muitas empresas estão implementando esta tecnologia para produzir mais petróleo e gás natural a custos mais baixos, em distâncias mais longas e em águas mais profundas, maximizando assim a vida útil do campo (BACHER, 2007). Nesse tipo de cenário, o escoamento multifásico representa um desafio técnico devido à longa distância percorrida pelos fluidos em ambientes de baixa temperatura, podendo ser difícil conservar a energia térmica dos fluidos de produção, podendo o sistema estar sujeito ao surgimento de problemas de garantia de escoamento, tal como formação de hidratos (MATTOS ET LOSTOSA, 2017).

O escoamento de fluidos realizado nesses tipos de sistemas submarinos é caracterizado pelo transporte simultâneo de duas ou mais fases com propriedades distintas e imiscíveis na tubulação. Além disso, o comportamento do escoamento depende fortemente do diâmetro, da inclinação, das vazões de cada fase e do comprimento total das linhas de escoamento (NASCIMENTO, 2013). Para permitir uma boa estimativa da perda de carga nos diferentes trechos da tubulação em escoamento multifásico, algumas correlações e modelos mecanicistas vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos, tal como a correlação do Beggs e Brill (VILLELA, 2004). Por outro lado, a modelagem térmica pode ser realizada a partir da equação de conservação de energia, sendo essencial para determinar os gradientes térmicos ao longo do escoamento nesse tipo de cenário (AL-SAFRAN & BRILL, 2017).

O estudo e análise do comportamento do escoamento multifásico na coluna de produção e em extensas linhas submarinas de escoamento até alcançar o sistema de separação na UEP se faz necessário para que seja possível avaliar a viabilidade técnico-econômica do campo a partir das vazões de produção na superfície, determinar os perfis de pressão e temperatura ao longo do sistema, avaliar as frações de líquido e gás, dimensionar e otimizar o sistema de processamento primário, gerenciar a produção de um poço ou do campo e identificar e prevenir possíveis problemas de garantia de escoamento (BENTHER, 2014).

Diante desse contexto, o presente estudo tem por objetivo desenvolver uma ferramenta computacional capaz de simular o perfil termo-hidráulico para o escoamento de fluidos de petróleo em um sistema marítimo de produção de óleo e gás considerando extensas linhas submarinas conectando o poço à UEP. Além disso, a ferramenta permite realizar uma análise termofluidodinâmica dos fluidos durante o escoamento em um SMPP.

REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção descreve a modelagem físico-matemática utilizada para o desenvolvimento da ferramenta computacional.

Equação da Energia Térmica

O princípio da conservação de energia estabelece que a diferença da quantidade de energia que entra e sai em um volume de controle, somada a transferência de calor para ou da vizinhança equivale à taxa de energia acumulada no sistema. Para condição de regime permanente, a equação da conservação de energia total é dada por (BIRD ET AL, 2017):

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \oint \left(e + \frac{P}{\rho} \right) \rho \cdot \vec{v} \cdot d\vec{A} \quad (1)$$

em que e é a energia total específica em J/kg , P é a pressão em Pa , ρ é a massa específica do fluido em kg/m^3 , \vec{v} é o vetor de velocidade em m/s e $d\vec{A}$ é o diferencial da área do sistema. Para um trecho de linha δL , no qual não há máquinas de fluxo, e considerando escoamento unidimensional incompressível entre a entrada (1) e saída (2) deste trecho, a Equação (1) pode ser reescrita como:

$$\delta \dot{Q} = - \left(e_1 + \frac{P_1}{\rho} \right) \rho \cdot \vec{v}_1 \cdot A_1 + \left(e_2 + \frac{P_2}{\rho} \right) \rho \cdot \vec{v}_2 \cdot A_2 \quad (2)$$

A energia total específica do fluido é o somatório das energias interna, cinética e potencial (SANDLER, 2006):

$$e = u + \frac{v^2}{2} + g \cdot z \quad (3)$$

em que v é a velocidade em m/s , g é a aceleração da gravidade em m/s^2 e z é a diferença de altitude em m . Considerando a conservação de massa no trecho de linha em análise tem-se que:

$$\rho \cdot v_1 \cdot A_1 = \rho \cdot v_2 \cdot A_2 = \rho \cdot q = \dot{m} \quad (4)$$

em que \dot{m} é a vazão mássica constante em kg/s . Usando a Equação (3) e a definição de entalpia do fluido (SANDLER, 2006):

$$h = u + \frac{P}{\rho} \quad (5)$$

na Equação (2), obtém-se:

$$\delta \dot{Q} = \rho \cdot q \left[\left(h_2 + \frac{v_2^2}{2} + g \cdot z_2 \right) - \left(h_1 + \frac{v_1^2}{2} + g \cdot z_1 \right) \right] \quad (6)$$

Considerando que $\delta L \rightarrow 0$, a Equação (6) se reduz a:

$$\delta \dot{Q} = \rho \cdot q \cdot d \left(h + \frac{\bar{v}^2}{2} + g \cdot z \right) \quad (7)$$

Dividindo ambos os lado da Equação (8) por dL , assumindo diâmetro do trecho constante e definindo a taxa de perda de calor por unidade de comprimento (\dot{Q}'), obtém-se:

$$\frac{\delta \dot{Q}}{dL} = -\dot{Q}' = \rho \cdot q \cdot \frac{d}{dL} (h + g \cdot z) \quad (8)$$

em que q é a vazão volumétrica em m^3/s . Pela Equação de estado calórica, o efeito da temperatura aparece com a entalpia h , de tal forma que (BIRD ET AL, 2007):

$$dh = c_p \cdot dT \quad (9)$$

em que c_p é a capacidade calorífica do fluido em $\frac{J}{kg \cdot K}$ e dT é o diferencial de temperatura entre os pontos de entrada e saída do trecho de comprimento dL , em K . Já o efeito da gravidade aparece com a diferença de altitude do trecho ($dz = dL \cdot \sin \theta$). Após essas considerações a Equação (8) torna-se:

$$\dot{Q}' = \rho \cdot q \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dL} + \rho \cdot q \cdot \sin \theta \quad (10)$$

Definindo \dot{Q}' como (AL-SAFRAN & BRILL, 2017):

$$\dot{Q}' = -U_i \pi d_i \cdot (T - T_\infty) \quad (11)$$

em que U_i é o coeficiente global de transferência de calor, d_i é o diâmetro interno da tubulação em m e T e T_∞ como sendo a temperatura do fluido e a temperatura da vizinhança, respectivamente, em K . Definindo o Coeficiente de Troca Térmica, CTT , em $W/m \cdot K$ (AL-SAFRAN & BRILL, 2017):

$$CTT = U_i \pi d_i \quad (12)$$

a expressão final da Equação da Energia Térmica para um fluido escoando no interior de uma tubulação é dada por:

$$\rho \cdot q \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dL} + \rho \cdot q \cdot g \cdot \sin \theta = -U_i \pi d_i \cdot (T - T_\infty) \quad (13)$$

Resolvendo analiticamente a Equação (13), obtém-se uma equação explícita para o perfil de temperatura:

$$T(L) = \text{Exp} \left(-\frac{TEC}{\rho \cdot q \cdot c_p} \cdot L \right) (T_\infty - \rho \cdot q \cdot g \cdot \sin \theta - T_0) - T_\infty + \rho \cdot q \cdot g \cdot \sin \theta \quad (14)$$

Equação da Perda de Carga

A Equação Geral da Perda de Carga (EGPC) para escoamento monofásico em tubulações é oriunda das equações de conservação de massa e momento linear para a condição de escoamento permanente e unidimensional e é comumente expressa na forma de gradiente de pressão total como (ANDREOLLI, 2016):

$$\left(\frac{dP}{dL}\right)_{Total} = -\left(\frac{dP}{dL}\right)_F - \left(\frac{dP}{dL}\right)_G - \left(\frac{dP}{dL}\right)_A \quad (15)$$

em que considera-se as parcelas dos gradientes de pressão por fricção, gravitacional e por aceleração. Na sua formulação de aplicação a EGPC é dada por (ANDREOLLI, 2016):

$$\left(\frac{dP}{dL}\right)_{Total} = -f_D \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2 \cdot d_h} - \rho \cdot g \cdot \sin \theta - \rho v \cdot \frac{dv}{dL} \quad (16)$$

De maneira a adaptar a Equação (18) para escoamento multifásico pode-se utilizar diferentes modelos encontrados na literatura para o cálculo dos gradientes de pressão. Neste estudo utiliza-se a correlação de Beggs & Brill (1973), visto que ela se aplica para escoamento horizontal, inclinado e vertical, bem como considera diferentes padrões de escoamento e o escorregamento entre as fases gás e líquido (SHOHAM, 2006). O procedimento de cálculo da correlação de Beggs e Brill (1973) é descrito em maiores detalhes na literatura: (SHOHAM, 2006); e (AL-SAFRAN & BRILL, 2017).

Na correlação Beggs e Brill (1973) o padrão de escoamento é identificado usando as coordenadas de λ_L e $F_{r_m}^2$ no mapa de fluxo proposto pelos autores.

$$\lambda_L = \frac{v_{SL}}{v_M} \quad N_{Fr} = \frac{v_M^2}{g \cdot d} \quad (17)$$

em que v_M e v_{SL} correspondem à velocidade da mistura e a velocidade superficial do líquido, respectivamente, em m/s . Utilizando as coordenadas de λ_L e N_{Fr} no mapa de fluxo encontra-se o padrão de escoamento (AL-SAFRAN & BRILL, 2017) e então calcula-se os parâmetros adimensionais tabelados.

O *holdup* de líquido (H_L) é definido por:

$$H_L = H_{L_0} \cdot \psi \quad (18)$$

em que H_{L_0} é o *holdup* de líquido que existiria se considerasse o fluido escoando em uma tubulação horizontal ($\theta = 0^\circ$) com as mesmas condições de escoamento e ψ é o fator de correção para o ângulo de inclinação da tubulação em relação a horizontal (AL-SAFRAN & BRILL, 2017).

O gradiente de pressão por fricção bifásico, $\left(\frac{dP}{dL}\right)_{FTP}$, é definido por:

$$-\left(\frac{dP}{dL}\right)_{FTP} = \frac{f_{TP} \cdot \rho_{NS} \cdot V_m^2}{2 \cdot d_h} \quad (19)$$

em que ρ_{NS} é a densidade da mistura “No-Slip”, kg/m^3 ; v_m é a velocidade da mistura, m/s ; d_h é o diâmetro hidráulico, m ; e f_{TP} é o fator de fricção duas fases, adimensional.

O cálculo de f_{TP} é dado por:

$$f_{TP} = \left(\frac{f_{TP}}{f_N}\right) \cdot f_N \quad (20)$$

em que f_N é o fator de fricção normalizado determinado a partir das mesmas correlações propostas para escoamento monofásico em função da rugosidade relativa (ε/d), porém utilizando o número de Reynolds da mistura “No Slip” (Re_{NS}). Por exemplo, uma opção de cálculo do f_N é a correlação de Hall (SHOHAM, 2006).

A relação $\left(\frac{f_{TP}}{f_N}\right)$ é definida por:

$$\frac{f_{TP}}{f_N} = e^s \quad (21)$$

em que para o cálculo do parâmetro s , adimensional, faz-se necessário determinar o parâmetro y , que consiste na relação entre os *holdups* de líquido sem e com escorregamento entre as fases. O cálculo do parâmetro s é descrito em (SHOHAM, 2006).

O gradiente de pressão gravitacional bifásico, $\left(\frac{dP}{dL}\right)_{GTP}$, é definido por:

$$-\left(\frac{dP}{dL}\right)_{GTP} = \rho_{SLIP} \cdot g \cdot \sin \theta \quad (22)$$

em que ρ_{SLIP} é a densidade da mistura “Slip”, kg/m^3 , ou seja, considerando o escorregamento entre as fases, sendo calculada da ponderação das densidades das fases líquida e gasosa com o *holdup* de líquido da mistura ($\rho_{SLIP} = \rho_L \cdot H_L + \rho_G(1 - H_L)$).

Por fim, o gradiente de pressão por aceleração bifásico, $\left(\frac{dP}{dL}\right)_{ATP}$, é calculado da relação:

$$-\left(\frac{dP}{dL}\right)_{ATP} = \frac{\rho_{SLIP} \cdot v_M \cdot v_G}{P} \cdot \left(-\frac{dP}{dL}\right)_{TotalTP} \quad (23)$$

em que P é a pressão média absoluta no segmento de tubulação em análise, Pa . Definindo o parâmetro E_k :

$$E_k = \frac{\rho_{SLIP} \cdot v_m \cdot v_{SG}}{P} \quad (24)$$

a Equação (23) resulta em:

$$-\left(\frac{dP}{dL}\right)_{ATP} = E_k \cdot \left(-\frac{dP}{dL}\right)_{TotalTP} \quad (25)$$

Portanto, substituindo as Equações (19), (22) e (25) em (15) obtém-se a expressão final do gradiente de pressão total para a correlação de Beggs & Brill (1973), dada pela Equação (26).

$$-\left(\frac{dP}{dL}\right)_{TotalTP} = \frac{-\left(\frac{dP}{dL}\right)_{F_{TP}} - \left(\frac{dP}{dL}\right)_{G_{TP}}}{1 - E_k} \quad (26)$$

A Equação (26) é aplicada para modelar o gradiente de pressão total devido ao escoamento de líquido-gás em um dado segmento de tubulação. Assim, o *holdup* de líquido “No-Slip”, parâmetro de entrada do modelo deve existir no intervalo: $0 < \lambda_L < 1$.

Se a velocidade da mistura for igual a zero, os gradientes de pressão por fricção e por aceleração bifásicos são nulos. Neste caso, se $\theta > 0^\circ$, o modelo retorna somente o gradiente de pressão gravitacional.

Para $\lambda_L = 0$, escoamento monofásico de gás, ou $\lambda_L = 1$, escoamento monofásico de líquido, utiliza-se a Equação Geral de Perda de Carga, Equação (16).

METODOLOGIA

De modo a alcançar o objetivo proposto nesse estudo, uma ferramenta computacional para modelagem e simulação do escoamento multifásico de fluidos de petróleo foi desenvolvida. O algoritmo computacional foi estruturado a partir de um módulo de cálculo PVT *black-oil*, pela implementação da equação da energia térmica e da correlação do Beggs e Brill (1973), apresentados na seção anterior, para os cálculos de temperatura e pressão, respectivamente. Através deste algoritmo implementado no *software* Matlab, tornou-se possível obter os gradientes de temperatura e pressão dos fluidos escoando em tubulações, bem como realizar uma análise fluidodinâmica completa do escoamento. Nas seções seguintes decribe-se o desenvolvimento do algoritmo computacional em maiores detalhes metodológicos.

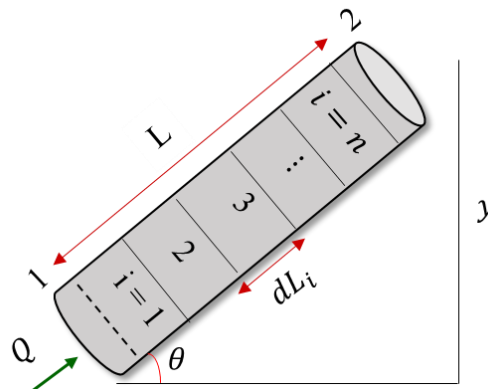
Malha Computacional

A malha computacional do escoamento é construída a partir da discretização feita ao longo do comprimento da tubulação, adotando escoamento unidimensional. Para tanto, especifica-se um comprimento de seção ΔL e gera-se n seções de mesmo comprimento fazendo-se:

$$n_{seções} = \frac{L_T}{\Delta L} \quad (27)$$

em que L_T é o comprimento total da tubulação em análise, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Discretização do comprimento da tubulação para a construção da malha computacional



Fonte: Autores(2021)

Cada seção é caracterizada por um diâmetro interno, por uma rugosidade absoluta, por um ângulo de inclinação em relação a horizontal e por um coeficiente de troca térmica.

Módulo PVT

O módulo PVT foi construído a partir das correlações PVT *black-oil* apresentadas na Tabela 1. Essas correlações foram aplicadas para os cálculos das propriedades termodinâmicas das fases óleo, água e gás. Todas as propriedades foram implementadas de modo a atender a condição de fluido saturado e subsaturado de acordo com Ahmed (2016) e Bahadori (2018).

O escoamento das fases óleo, água e gás é tratado como um escoamento gás-líquido (óleo e água). Para tanto, as propriedades PVT da fase líquida são calculadas a partir da ponderação das propriedades das fases óleo e água usando a fração volumétrica da água. Em relação às propriedades da mistura, utiliza-se a fração volumétrica do gás para ponderar entre gás e líquido

A massa específica do gás (ρ_g) é calculada a partir da lei de gás real e expressa em função da pressão e temperatura como:

$$\rho_g = \frac{P \cdot M}{Z \cdot R \cdot T} \quad (28)$$

em que M é a massa molecular do gás, g/mol; R é a constante universal dos gases, J/mol · K; e Z é o fator de compressibilidade isotérmico do gás.

Para a fase óleo, a massa específica do óleo (ρ_o) depende da condição de saturação sendo para fluido subsaturado definida como:

$$\rho_o = \rho_{oB} \cdot \text{Exp}[C_o \cdot (P - P_b)] \quad (29)$$

enquanto para fluido saturado:

$$\rho_o = \frac{\rho_{oSTD} + R_s \cdot \rho_{gSTD}}{B_o} \quad (30)$$

em que ρ_{oB} é a massa específica do óleo na pressão de saturação, em kg/m³; ρ_{oSTD} e ρ_{gSTD} são as massas específicas do óleo e do gás, respectivamente, em kg/m³, na condição padrão (1 atm, 15,5 °C).

Tabela 1 – Correlações Black-Oil que compõem o módulo PVT (AHMED, 2016)

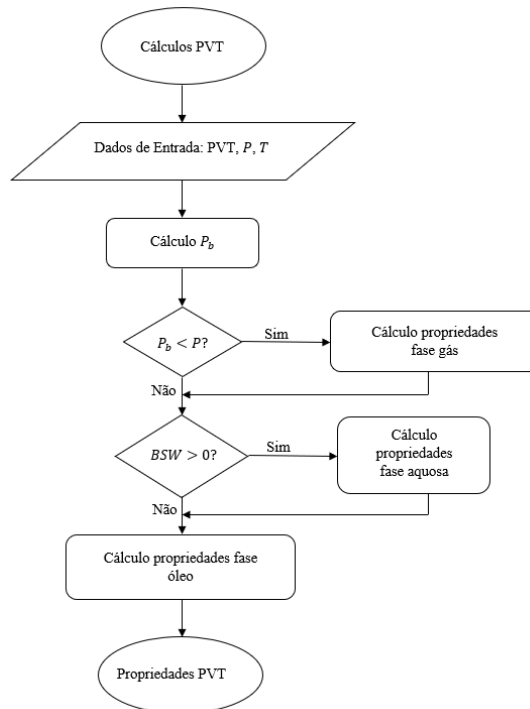
Correlações	PVT Propriedades	Sigla	Unidade
Al-Marhoun	Razão de Solubilidade Gás-Óleo	R_s	sm^3/sm^3
	Pressão de Bolha	P_b	Pa
	Fator Volume-Formação do Óleo	B_o	m^3std/m^3
	Compressibilidade Isotérmica	C_o	1/Pa
Beggs e Robinson	Viscosidade do Óleo Morto	μ_{od}	Pa.s
	Viscosidade do Óleo Saturado	μ_{ob}	Pa.s
	Viscosidade do Óleo Subsaturado	μ_o	Pa.s
Sanjari e Nematis's	Compressibilidade do Gás	Z	-
Lee	Viscosidade do Gás	μ_g	Pa.s
McCain	Massa Específica da Água	ρ_w	kg/m ³
	Razão de Solubilidade Gás-Água	R_{sw}	sm^3/sm^3
	Fator Volume-Formação da Água	B_w	m^3std/m^3
	Viscosidade da Água	μ_w	Pa.s

Fonte: Autores (2021)

A Figura 2 apresenta a estrutura lógica computacional da sequência de cálculo realizada pelo programa para calcular as propriedades PVT em uma dada pressão e temperatura de cada seção da malha computacional de escoamento.

Para cada seção i , tem-se como variáveis de alimentação do algoritmo a caracterização PVT do fluido, que consiste no grau API ($^{\circ}API$); densidade relativa do gás (d_g); razão gás-líquido (RGL); teor de água e sedimentos (BSW , do inglês Basic Sediment Water); e salinidade (S); a pressão (P) e a temperatura (T). Inicialmente realiza-se o cálculo da pressão de bolha (P_B) e verifica-se a condição de saturação. Caso tenha-se uma condição de fluido saturado, procede-se com o cálculo das propriedades da fase gás. Caso contrário, segue para a verificação da existência da fase aquosa, a qual é identificada quando o BSW é maior que zero. Nesta condição, calcula-se as propriedades da fase água. Por fim, realiza-se o cálculo das propriedades da fase óleo de modo a obter-se todas as propriedades PVT requeridas nos cálculos de pressão e temperatura.

Figura 2 – Procedimento de cálculo das propriedades PVT dos fluidos de petróleo



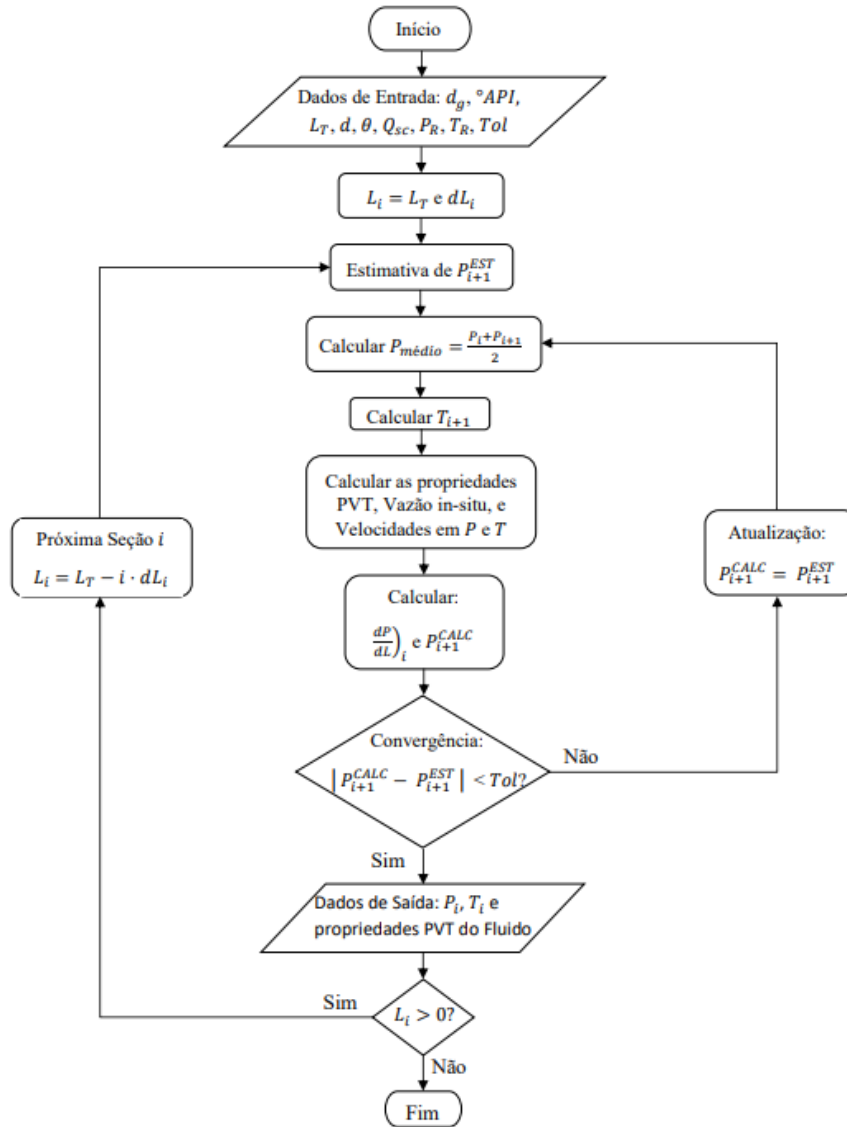
Fonte: Autores (2021).

Gradientes de Temperatura e Pressão

Os cálculos da temperatura (T) e pressão (P) em cada seção i da malha de escoamento estão intrinsecamente relacionados pela dependência das propriedades PVT de PT , o que ocasiona um procedimento de cálculo iterativo na pressão. A temperatura da seção é calculada a partir da equação da energia térmica, dada pela Equação (14). Enquanto a pressão é calculada a partir dos gradientes de pressão por fricção, gravitacional e aceleração usando a EGPC para escoamento monofásico, Equação (16), e a expressão final para o gradiente de pressão da

correlação de Beggs e Brill, usando a Equação (26). Os valores de PT em cada seção i são agrupados para construir os perfis de temperatura e pressão em função da posição na tubulação do sistema. Portanto, aplicou-se o método da pressão média para obter os valores de PT , bem como as propriedades PVT das fases existentes, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Procedimento de cálculo do perfil termo-hidráulico de fluidos de petróleo escoando em uma tubulação.



Fonte: Autores (2021).

A caracterização do sistema é demonstrado através do fluxograma referente a Figura 3. Para cada seção i , tem-se como variáveis de alimentação do algoritmo para caracterização do perfil termo-hidraulico do fluido, o grau API ($°API$); densidade relativa do gás (d_g); diâmetro da tubulação (d); ângulo de inclinação em relação à horizontal (θ); vazão volumétrica de líquido na condição de superfície (Q_{sc}); tolerância (Tol) referente a convergência do método

da pressão média; a pressão (P_R) e a temperatura (T_R) na seção da condição de contorno, neste estudo no fundo do poço. Com a alimentação feita e a malha referente ao comprimento do tubo discretizada, faz-se uma estimativa da pressão na próxima seção. Através disto, o algoritmo fará o cálculo da pressão média calculando, assim, a temperatura da próxima seção e as propriedades PVT do fluido, as vazões e velocidades *in-situ* na pressão e temperatura na seção i . Em seguida, os cálculos referentes as perdas de carga serão feitos encontrando uma nova pressão calculada para o ponto em análise.

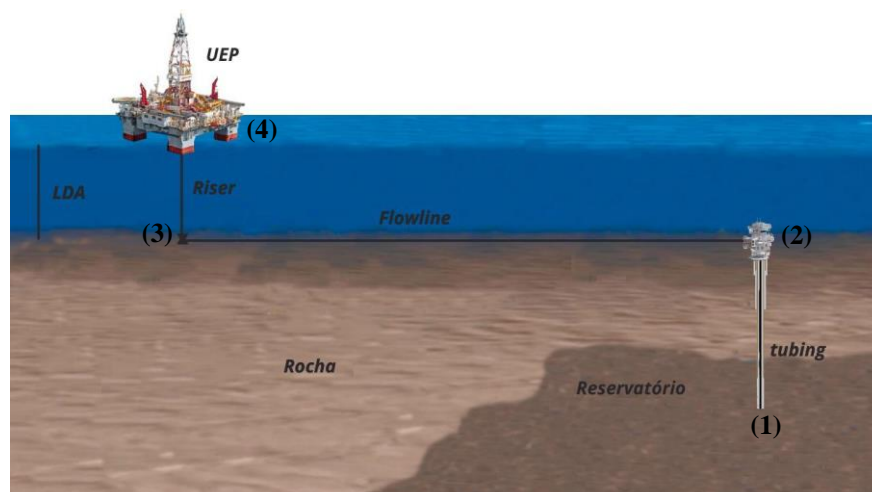
No código foi adotada uma tolerância de 1%. Se a diferença entre a pressão calculada e a pressão estimada for maior que Tol , a nova pressão estimada será a pressão calculada, resultando em um looping até que a diferença entre as pressões seja menor que a tolerância, partindo para a próxima seção. Por último, quando a análise for feita para todas as seções dL_i conhecidas, se terá como dados de saída o perfis de pressão e temperatura do fluido, assim como, as propriedades PVT do fluido em cada seção analisada.

A metodologia descrita nesta seção foi aplicada ao estudo de caso apresentado a seguir de modo a obter-se os resultados que serão mostrados posteriormente.

ESTUDO DE CASO

O estudo de caso apresentado nesta seção almeja ilustrar um cenário *offshore* de produção de petróleo com longas linhas submarinas de escoamento, análogo ao que ocorre em arranjos submarinos do tipo de *tie-back*, em que o reservatório e a Árvore de Natal Molhada (ANM) instalada na cabeça do poço estão distantes da UEP, conforme mostra a Figura 4. O percurso total dos fluidos de petróleo desde a zona produtora até a UEP é de 18,7 km.

Figura 4 – Esquema do SMPP considerado no estudo de caso.



Fonte: Autores (2021).

A caracterização do SMPP ilustrado na Figura 4 e analisado no presente estudo de caso compreende os dados da geometria do sistema, a descrição dos fluidos e as variáveis operacionais da análise do escoamento.

A Tabela 2 apresenta a descrição da geometria do SMPP a partir da definição das linhas de escoamento em relação ao diâmetro hidráulico (d_h), comprimento (L), ângulo de inclinação em relação à horizontal (θ), rugosidade absoluta (ε) e o coeficiente de troca térmica (CTT). Com base na Figura 3, analisando o escoamento dos fluidos de petróleo desde o fundo do poço (1) até a UEP (4), as linhas de escoamento equivalem a tubulação que compreende a coluna de produção (no inglês, *tubing*) no interior do poço, a tubulação disposta sobre o leito marinho (no inglês, *flowline*) e a tubulação vertical que conecta o final da *flowline* (3) e a UEP, denominada de *riser*.

Tabela 2 – Descrição da geometria do SMPP.

Linha de Escoamento	d_h [m]	L [m]	θ [°]	ε [m]	CTT [W/(kg · K)]
<i>Tubing</i>	0,1524	2500,0	90	$1 \cdot 10^{-6}$	10000,0
<i>Flowline</i>	0,1524	15000,0	0	$1 \cdot 10^{-6}$	2000,0
<i>Riser</i>	0,1524	1200,0	90	$1 \cdot 10^{-6}$	2000,0

Fonte: Elaborado pelos autores (2021)

A caracterização PVT *black-oil* dos fluidos de petróleo considerada neste estudo são descritas na Tabela 3. Os dados dos fluidos são: grau API ($^{\circ}API$); densidade relativa do gás (d_g); razão gás-líquido (RGL); teor de água e sedimentos (BSW , do inglês Basic Sediment Water); e salinidade da água produzida. Os valores desses dados foram atribuídos pelos autores deste trabalho com base na literatura (MARQUES, 2016).

Tabela 3 – Caracterização PVT black-oil do fluido de petróleo.

Propriedade	$^{\circ}API$ [-]	d_g [-]	RGL [sm^3/sm^3]	BSW [%]	S [%]
Valor	30	0,745	190	10	10

Fonte: Elaborado pelos autores (2021)

A capacidade calorífica a pressão constante foi considerada constante para as fases água, óleo e gás com os seguintes valores: 1,0 kcal/kg·K; 0,410 kcal/kg·K e 0,527 kcal/kg·K, respectivamente. De maneira análoga, as tensões superficiais óleo-gás e água-gás foram adotadas iguais a: 40,0 dyn/cm e 4,8 dyn/cm . Esses valores foram adotados de acordo com Al-

Safran & Brill (2017), visto que essas propriedades variam dentro uma estreita faixa com pressão e temperatura.

O perfil de temperatura do ambiente em torno das linhas de escoamento foi construído a partir da interpolação linear dos nós de temperatura em relação a profundidade vertical do sistema. Desta forma, os seguintes pares de temperatura versus comprimento vertical foram considerados: 298,15 K na UEP (0 m); 277,15 K na profundidade do leito marinho (1200 m) e 353,15 K na profundidade da rocha reservatório (3700 m).

A condição de contorno do problema foi adotada no reservatório a partir das definições de pressão (P_R) e temperatura (T_R) do fluido na condição estática do reservatório e vazão total de líquido resultante na superfície (Q_S). Visto que o problema foi resolvido em uma abordagem numérica explícita, adotou-se um comprimento de malha unidimensional ΔL . Neste sentido, a simulação do perfil termo-hidráulico resultante do escoamento do fluido de petróleo no SMPP foi realizada considerando as variáveis operacionais apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis operacionais utilizadas na simulação do perfil termo-hidráulico.

Variável	P_R [bar]	T_R [K]	Q_S [sm^3/d]	ΔL [m]
Valor	324,0	353,16	2592,0	25

Fonte: Elaborado pelos autores (2021)

Para a criação dos resultados mostrados na seção seguinte foram utilizadas 748 seções de análise, considerando o ΔL de 25m. A partir da configuração detalhada do SMPP, utilizou-se a ferramenta computacional descrita anteriormente para a determinação do perfil termo-hidráulico do escoamento dos fluidos de petróleo em regime estacionário de produção. Além disso, realizou-se uma análise das principais variáveis termofluidodinâmicas envolvidas no escoamento de um ponto de vista físico-matemático, conforme apresentado na próxima seção.

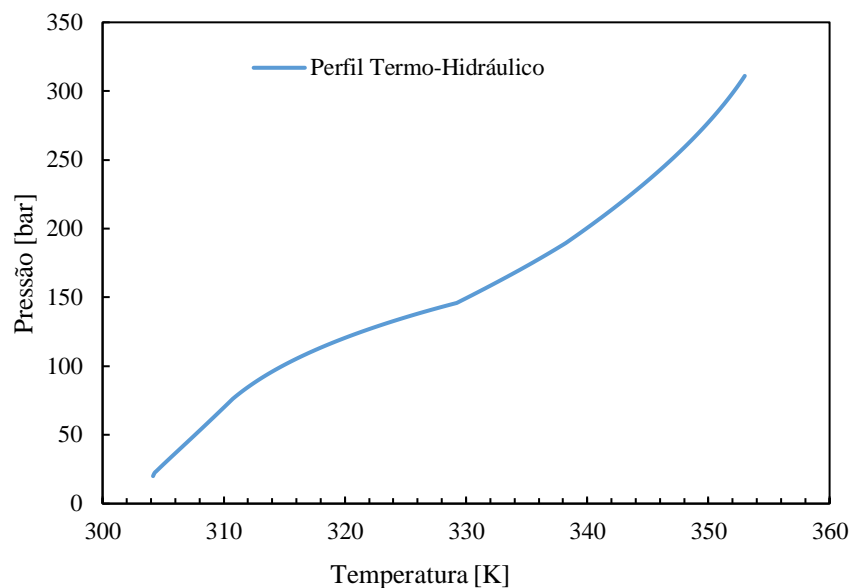
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes ao escoamento dos fluidos de petróleo no SMPP para o estudo de caso aplicado apresentado anteriormente são descritos nesta seção de modo a realizar-se uma análise termofluidodinâmica do escoamento. Neste sentido, apresenta-se inicialmente o perfil termo-hidráulico do fluido, seguido pelos perfis de temperatura e pressão ao longo das linhas de escoamento, assim como variáveis características do escoamento multifásico, tais como os gradientes de pressão, fração de vazios e as velocidades das fases. Por fim, o comportamento

da massa específica e da viscosidade para as fases existentes no sistema são mostrados em função da pressão do fluido em cada seção de escoamento.

A Figura 5 apresenta o perfil termo-hidráulico dos fluidos de petróleo ao longo do escoamento no SMPP. Analisando o perfil Termo-Hidráulico, a partir da condição inicial de pressão e temperatura (PT) no fundo do poço (frente da zona produtora do reservatório), 311 bar e 353,15 K, respectivamente, verifica-se um decréscimo em PT devido a energia de pressão desprendida pelos fluidos (óleo, água e gás) a medida que ocorre a elevação no poço e o escoamento ao longo das linhas submarinas (*flowline e riser*) até a UEP. Quanto a troca térmica dos fluidos durante o escoamento com o ambiente externo, geotérmico ao longo da elevação no poço e água do mar enquanto escoando nas linhas de coleta submarinas. Na condição da UEP, verifica-se a condição de 20 bar e 304,3 K.

Figura 5 – Perfil Termo-Hidráulico dos fluidos ao longo do escoamento.



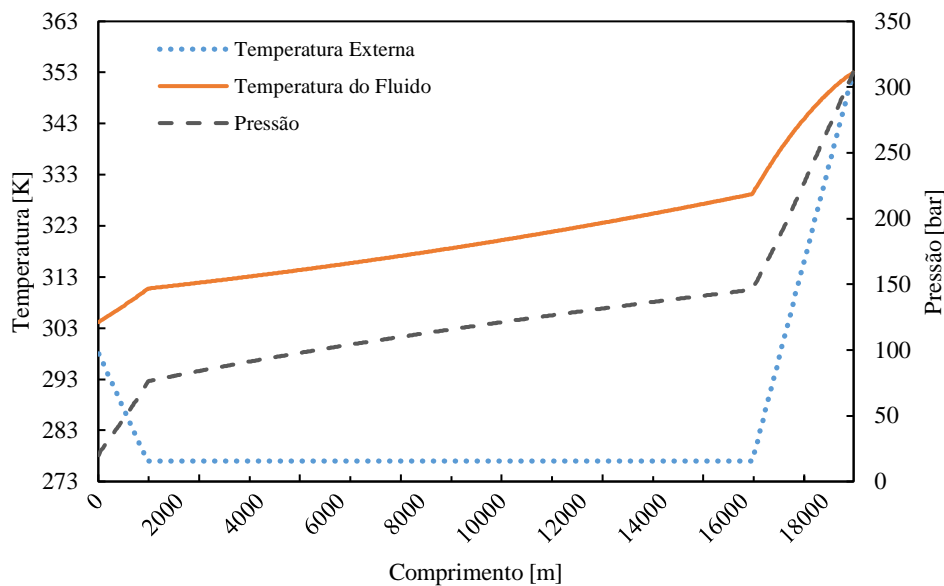
Fonte: Autores (2021)

Os perfis de temperatura dos fluidos, temperatura do ambiente externo à tubulação e pressão dos fluidos em relação ao comprimento das linhas de escoamento são mostrados na Figura 6. Destaca-se que a temperatura dos fluidos ao longo do SMPP impacta significativamente o comportamento da produção de petróleo e gás natural, pois possui uma forte influencia nas propriedades PVT, as quais afetam diretamente o comportamento do perfil de pressão.

Na Figura 6 verifica-se, também, que a temperatura do fluido decresce durante o escoamento na coluna de produção até alcançar a ANM à 329,4 K, pois há uma grande variação

do gradiente térmico entre o fluido escoando na coluna de produção e as formações geológicas. A temperatura da água do mar no leito marinho permanece constante, em 277,15 K. Em todo o trecho da *flowline*, a temperatura do fluido apresenta uma variação linear da temperatura do fluido, visto que nas linhas de coleta utilizou-se um CTT de 2 kW/m·K, o que caracteriza um maior isolamento térmico em relação a coluna de produção (10 kW/m·K). Além disso, ressalta-se que no trecho horizontal há influência do termo da aceleração da gravidade na equação da energia térmica, o que contribui, também, para um menor gradiente térmico. O gradiente térmico do fluido apresentou-se no intervalo de 0,04 – 0,02 K/m. Na base do riser, ao final do trecho da *flowline* o fluido encontra-se a 310,8 K. No início do trecho do *riser*, verifica-se uma mudança de inclinação no perfil de temperatura o que está relacionado a uma mudança de gradiente térmico de 0,02 para 0,14 K/m. Esta mudança está atrelada ao efeito gravitacional.

Figura 6 – Perfis de temperatura do fluido, temperatura externa a tubulação e pressão do fluido em relação ao comprimento da tubulação.

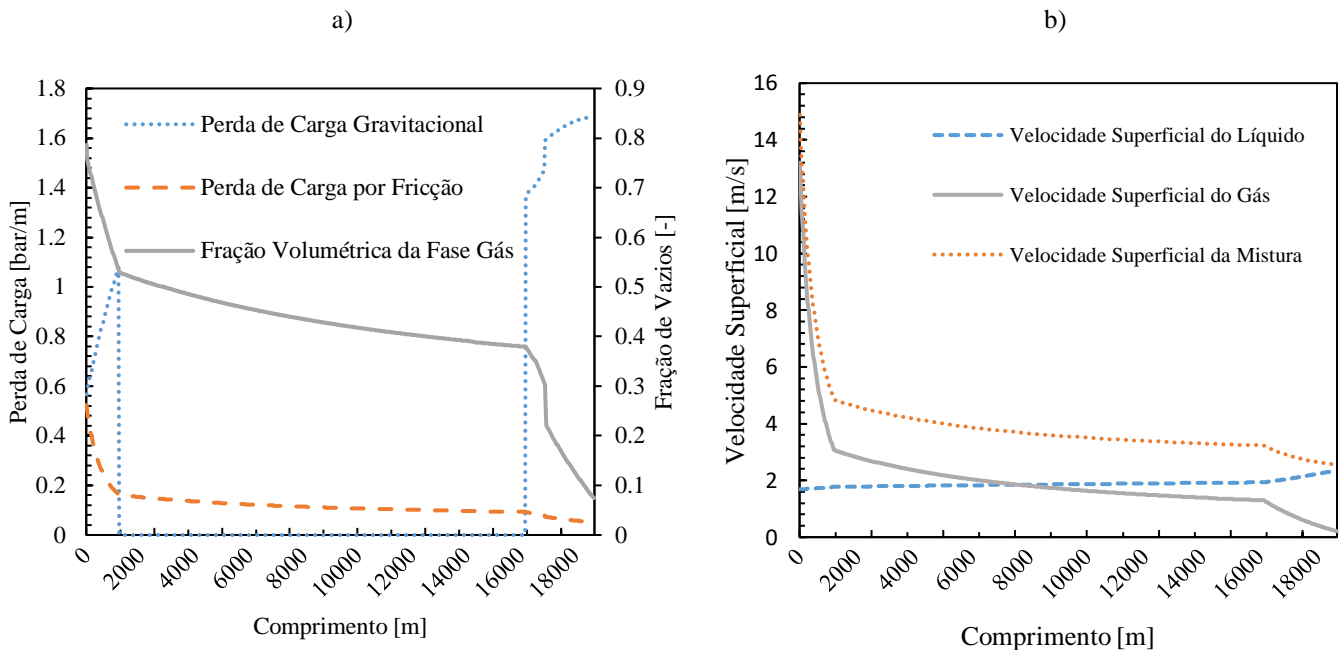


Fonte: Autores (2021)

A Figura 7 mostra os perfis de gradiente de pressão gravitacional e por fricção, bem como o comportamento da fração volumétrica da fase gás (Fração de Vazios) juntamente com o perfil de pressão, todos em relação aos trechos de escoamento. Na Figura 7a, verifica-se a influência do gradiente de pressão gravitacional sob a perda de carga nos trechos de escoamento vertical no SMPP. Na elevação tem-se um gradiente de pressão gravitacional variando de 1,68 a 1,36 bar/m, enquanto no escoamento no riser, o mesmo variou de 1,07 a 0,56 bar/m. A variação deste gradiente está diretamente associada a fração volumétrica do gás, a qual aumenta à medida que a pressão do fluido decresce, conforme mostrado também na Figura 7a,

devido a liberação dos componentes leves da fase óleo e, conseqüentemente, reduz a massa específica da mistura, como será apresentado na Figura 8a. Por outro lado, o gradiente de pressão por fricção aumenta ao longo do escoamento, pois a maior quantidade de gás no sistema contribui para elevar a velocidade da mistura, como mostra a Figura 7b. Neste estudo, o gradiente de pressão por fricção variou de 0,05 a 0,09 bar/m no trecho do poço, ao final da *flowline* verificou-se 0,16 bar/m e no trecho do riser, onde ocorre um aumento mais significativo da fração de vazios devido a despressurização do fluido e expansão da fase gasosa, registou-se 0,52 bar/m na chegada a UEP.

Figura 7 – (a) Perda de carga gravitacional, por fricção e fração de vazios e (b) velocidades superficiais das fases óleo, água, gás e da mistura, ambos em relação ao comprimento da tubulação.



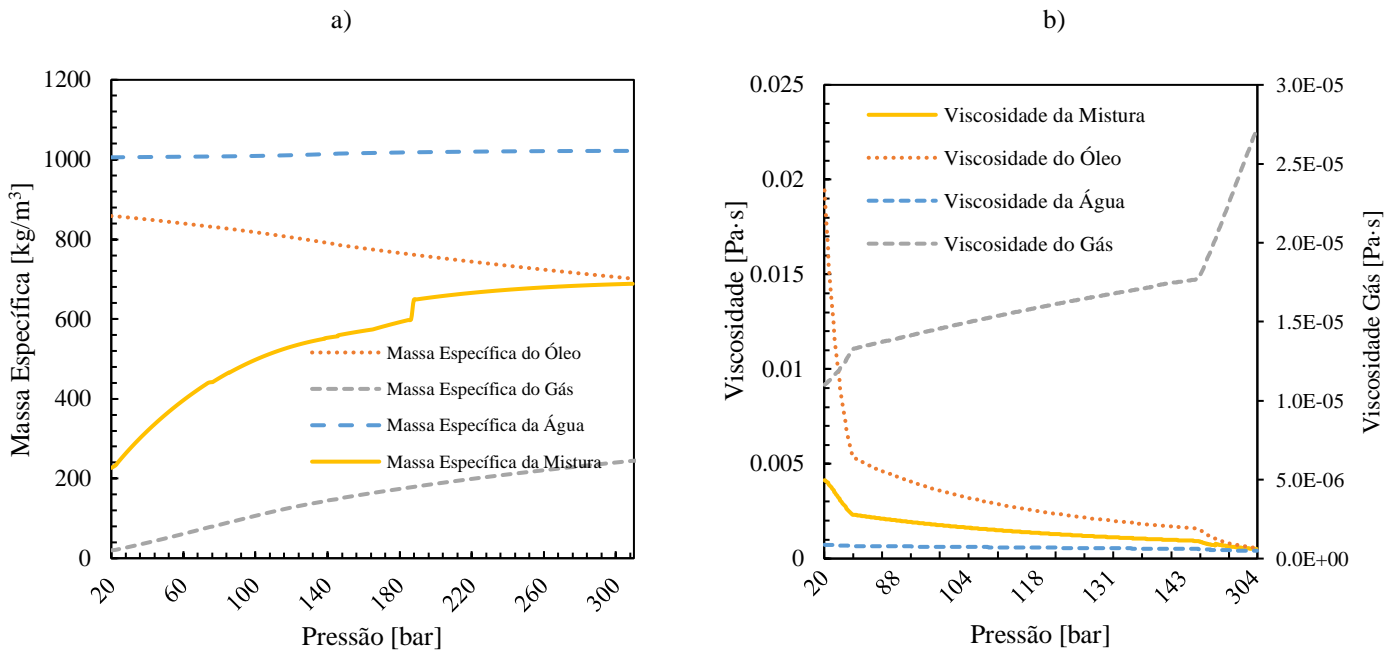
Fonte: Autores (2021)

Na Figura 7b verifica-se que o aumento da velocidade da mistura está associado ao aumento da velocidade do gás a medida que o fluido aproxima-se da UEP (0 m). A velocidade do líquido apresenta uma pequena variação decrescente ao longo do escoamento, variando de 2,35 – 1,69 m/s.

A Figura 8 apresenta o comportamento da massa específica (a) e da viscosidade (b) das fases óleo, água e gás, bem como da mistura ao longo do escoamento no SMPP. Essas propriedades PVT são relevante de serem analisadas, pois apresentam influência direta nos perfis de pressão e temperatura do fluido. A massa específica do óleo aumenta devido a liberação de componentes leves para formar a fase gasosa, enquanto a massa específica do gás decresce devido a despressurização do mesmo ao longo do escoamento em direção à UEP, conforme

mostrado na Figura 8a. A fase aquosa apresenta pequenas alterações na massa específica, variando de 1021 kg/m³ na condição inicial no fundo do poço a 1005,7 kg/m³ na condição da UEP. As massas específicas das fases ponderadas pelas suas respectivas frações volumétricas resulta na massa específica da mistura, a qual apresenta um comportamento de redução desde o fundo do poço até a UEP. Este comportamento explica-se pelos baixos valores de massa específica do gás juntamente com o aumento significativo da fração de vazios. Desta forma, a massa específica da mistura variou de 688 kg/m³ com 7,4% de saturação no fluido a 202 kg/m³ com saturação de 78,6%.

Figura 8 – (a) Massas específicas e (b) viscosidades dos fluidos de petróleo em função da pressão ao longo do escoamento no SMPP.



Fonte: Autores (2021)

Na Figura 8b verifica-se que as viscosidade das fases e da mistura apresentam comportamento físico análogo a massa específica. Para esta propriedade verificou-se uma variação da viscosidade da fase gás condizente com o descréscimo de pressão do fluido ao longo do escoamento. Neste caso, a viscosidade do óleo é a responsável por elevar a viscosidade da mistura, pois com a liberação dos componente leve de solução torna-se uma fase mais concentrada em hidrocarbonetos mais pesados e de cadeias maiores o que contribui também para o aumento do gradiente de pressão por fricção.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma ferramenta computacional, em *software* Matlab, para o escoamento multifásico de fluidos de petróleo. Conforme os resultados apresentados para o estudo de caso aplicado, a ferramenta mostrou-se capaz de realizar uma análise numérica do comportamento termofluidodinâmico do escoamento multifásico de fluidos de petróleo em SMPP condizente com a físico-matemática do problema proposto.

A partir da análise termofluidodinâmica, verifica-se que a equação da energia térmica mostrou-se satisfatória para modelar o perfil de temperatura, assim como a correlação do Beggs e Brill apresentou-se adequada para o cálculo do *holdup*, descrição das variáveis do escoamento gás-líquido e, conseqüentemente, a simulação do perfil de pressão. As correlações PVT *black-oil* mostraram-se consistentes para o cálculo das propriedades das fases existentes de modo alimentar adequadamente os cálculos dos gradientes térmicos e de pressão. No entanto, o acréscimo de um módulo PVT composicional baseado em equações de estado permitirá um aprimoramento da ferramenta e uma modelagem mais precisa das propriedades PVT dos fluidos de petróleo, principalmente para aplicações envolvendo óleos voláteis. Por fim, quanto a metodologia de resolução numérica, o método da pressão média, mostrou-se robusto e estável durante as simulações.

Por fim, ressalta-se que o presente estudo foi desenvolvido durante a disciplina de Métodos de Elevação no curso de graduação em Engenharia de Petróleo da UDESC. O desenvolvimento da ferramenta computacional e sua posterior aplicação em um estudo de caso considerando um cenário atual de produção de petróleo no Brasil, mostrou-se de grande valia do ponto de vista didático-pedagógico e da experiência proporcionada aos discentes envolvidos.

REFERÊNCIAS

AHMED, T. **EQUATIONS OF STATE AND PVT ANALYSIS**. 2 nd. Gulf Professional Publishing. 2016.

AL-SAFRAN, E. M., BRILL, J. P. **APPLIED MULTIPHASE FLOW IN PIPES AND FLOW ASSURANCE: OIL AND GAS PRODUCTION**. SPE Textbook Series. 2017.

ANDREOLLI, Ivanildo. **INTRODUÇÃO À ELEVAÇÃO E ESCOAMENTO MONOFÁSICO E MULTIFÁSICO DE PETRÓLEO**. Rio de Janeiro: Interciência, 2016.

BACHER, L. C. **TIEBACK TIME**. Offshore Technology. 2007. Disponível em: <https://www.offshore-technology.com/features/feature1033>

BAHADORI, ALIREZA. FLUID PHASE BEHAVIOR FOR CONVENTIONAL AND UNCONVENTIONAL OIL AND GAS RESERVOIRS. 1 st Edition. Elsevier. 2017.

BENTHER, Arnaldo Duarte. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DAS CURVAS DE PRESSÃO REQUERIDA NA PRODUÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO. 2014. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. TRANSPORT PHENOMENA. Wiley; 3ª Edição. 2007.

BISPO, Felipe Jonathan da Silva. ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA SUBMARINO SUBSEA TO SHORE ASSOCIADO AOS CAMPOS DO PRÉ-SAL. 2016. 107 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MARQUES, Kalil Aburdene. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MODELOS SIMPLIFICADOS E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA A PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE ÓLEO E GÁS. 2016. 108 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio de Janeiro,, Rio de Janeiro, 2016.

MATTOS, Bruno Vilachã de; LUSTOSA, Jéssica Carvalho Lima. AVALIAÇÃO DE GARANTIA DE ESCOAMENTO EM SISTEMAS SUBSEA TO SHORE. 2017. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

NASCIMENTO, Júlio César Santos. SIMULADOR DE ESCOAMENTO MULTIFÁSICO EM POÇOS DE PETRÓLEO (SEMPP). 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SANDLER, S. I. CHEMICAL, BIOCHEMICAL, AND ENGINEERING THERMODYNAMICS. John Wiley & Sons; 4ª Edição. 2006.

SHOHAM, O. MECHANISTIC MODELING OF GAS-LIQUID TWO-PHASE FLOW IN PIPES, University of Tulsa, 2006.

STAPE, P. ANÁLISE E PROPOSTA DE CORRELAÇÕES PARA A PREVISÃO DE PROPRIEDADES PVT. [s.l: s.n.].

VILLELA, MARCOS JOSÉ REI. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO: COMPARAÇÃO ENTRE COMPLETAÇÃO SECA E MOLHADA. Rio de Janeiro, 2004. 152p.

BIOMASSA DE MICROALGAS COMO MATÉRIA PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: UMA VISÃO GERAL

Isabelle Mariane de Lima Ferreira ¹
Alyxandra Carla de Medeiros Batista ²
Aruzza Mabel de Morais Araújo ³
Amanda Duarte Gondim ⁴

RESUMO

A biomassa de microalgas vem se destacando no contexto de inovação sustentável de energia, a fim de utilizá-las para a produção de biocombustíveis, devido a sua composição de alto valor agregado composta, principalmente, por lipídeos, proteínas e carboidratos que são base para insumos energéticos, fertilizantes e suplementos alimentares. Além das vantagens de cultivo, como: a capacidade de desenvolvimento em condições adversas, como águas residuais; elevada produtividade; ciclo celular curto e não competem diretamente com a produção alimentar. Assim, este trabalho fez um levantamento de todos os fatores envolvidos na produção do biocombustível à base de biomassa de microalgas, que vão do cultivo até as técnicas de conversão mais utilizadas.

Palavras-chave: Biomassa de microalga, energia, biocombustíveis.

INTRODUÇÃO

Dos diversos fatores que contribuem para o andamento da sociedade, como o crescimento e avanço da população, o consumo de energia desempenha um papel significativo. Ademais, os combustíveis fósseis, atualmente utilizados como fontes de energia, representam um risco ambiental, pois são grandes responsáveis pela poluição do ar por meio da liberação de CO₂ e outros compostos tóxicos. Assim, para atender a demanda global por energia, associado com a necessidade de utilizar combustíveis que possam reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE), gerou-se um enorme interesse na produção de fontes de energias renováveis. Perante o exposto, os biocombustíveis mostram-se como uma direção ambiental alternativa com grande potencial energético (VOLOSHIN et al., 2016).

¹ Doutoranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, limaisabelle94@gmail.com;

² Doutoranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, alyxandrac@gmail.com;

³ Professora Visitante da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, aruzzamabel@gmail.com;

⁴ Professor orientador: adjunto, Instituto de Química - UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com;

Os biocombustíveis, são combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que são, inteiramente, produzidos a partir de matérias-primas de origem renovável, sendo classificados de primeira à quarta geração dependendo da matéria-prima de partida. Os biocombustíveis de primeira geração, incluem as culturas alimentares tradicionais, como: trigo, milho, cana-de-açúcar e soja. Os de segunda geração, utilizam fontes não alimentares, como a biomassa lignocelulósica de mandioca, madeiras, palhas, além de resíduos de óleo. A terceira geração, englobam as algas e micróbios como matéria-prima. E a quarta geração, que faz uso da engenharia genética para modificar as biomassas e gerar produtos com alto rendimento de energia (LEE et al., 2021).

O desenvolvimento de um biocombustível, inicia, sobretudo, com a escolha de uma matéria-prima que atenda os aspectos que decorrem todo andamento da produção. Para isto, essencialmente, levam-se em conta o custo-benefício e as condições ambientais do processo de produção, tais como: o uso de terra e solos aráveis, utilização de regiões biodiversas e recursos sustentáveis, como a água doce. Além disso, a problemática envolvendo a concorrência com a produção de alimentos, é um dos questionamentos que têm sido incluídos nessa abordagem (UMDU; TUNCER; SEKER, 2009).

Em vista disso, as microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustível, são uma alternativa para o dilema envolvendo combustível versus alimentos, gerado pela produção das culturas energéticas convencionais. Uma vez que, podem ser cultivadas em locais adversos, em esgoto ou água salgada, não necessitam de terrenos férteis para a produção, além de taxas de crescimento muito mais rápidas do que as culturas terrestres (BABICH et al., 2011).

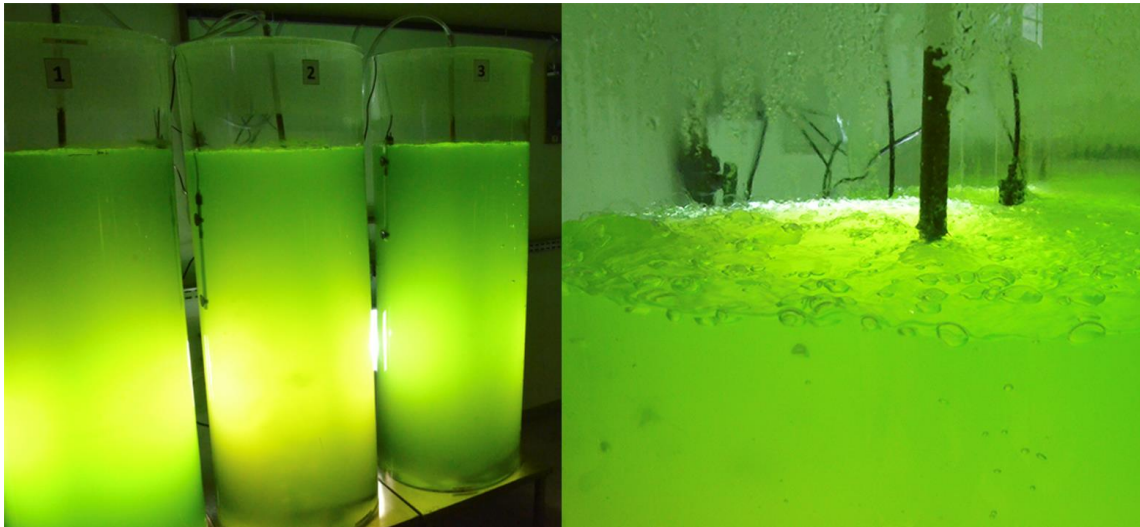
Por conseguinte, este trabalho mostra as características que as microalgas possuem, e a sua capacidade produtiva e energética de excelência para a produção de biocombustíveis, que podem satisfazer a enorme demanda energética da sociedade sem causar déficit de biomassa potencial.

MICROALGAS

As microalgas, são microrganismos fotossintéticos que vivem em ambientes aquáticos (de água doce ou salgada) com a capacidade de converter luz solar, água, dióxido de carbono e nutrientes inorgânicos em biomassa (Figura 1) (DEMIRBAS; FATIH DEMIRBAS, 2011). Podem ser classificados como procariontes ou eucariontes, de acordo com a organização estrutural das células, tendo como representantes de estrutura procarionte as cianobactérias (*Cyanophyceae*) e de estrutura eucarionte as algas douradas (*Chrysophyceae*) (SCOTT et al.,

2010). Contabilizam-se a existência de, aproximadamente, mais de 300.000 espécies de microalgas das quais apenas 25.000 espécies são descritas (DERNER et al., 2006). Além das algas verde-azuladas (cianobactérias) e algas douradas, as microalgas são classificadas quanto aos tipos de pigmentos em: algas verdes (*Chlorophyceae*) e diatomáceas (*Bacillariophyceae*) (MATHIMANI et al., 2019).

Figura 1: Produção de biomassa de microalga.



Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Em termos de composição química, as microalgas são compostas, majoritariamente, por lipídeos, proteínas e carboidratos em que as proporções de cada conteúdo depende forma de cultivo de cada espécie (CHOO et al., 2017). A disponibilidade de diferentes espécies de microalgas garantem uma ampla variabilidade de aplicações e produtos, desde culturas alimentares para consumo humano, produtos de valor agregado para a indústria farmacêutica, até a utilização como fontes de energia (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Devido à sua capacidade fotossintética, a produção de biomassa microalgal através da conversão de dióxido de carbono (CO_2), luz e nutrientes inorgânicos, permite que o método de cultivo possa ser realizado em sistemas abertos e fechados (PEREIRA et al., 2012). Em sistemas abertos (Figura 2), o cultivo é realizado em lagoas ou tanques abertos expostos e em contato direto com a atmosfera. Possuem vantagens relativas ao baixo custo de produção, construção dos tanques e manutenção acessível, como, por exemplo, a limpeza da superfície. Porém, apresentam como desvantagens: a facilidade de contaminação com o meio e a evaporação da água pela livre exposição com a atmosfera (DEMIRBAS; FATIH DEMIRBAS, 2011). Além

das características sazonais da região que podem interferir na produtividade da biomassa. Nesta forma de cultivo, a espécie de microalga e os nutrientes são introduzidos no tanque e uma roda de pás circulam continuamente para evitar a sedimentação até que a colheita seja realizada (FRANCO et al., 2013).

Figura 1: Sistema de cultivo *raceway*.



Fonte: Instituto Agrônomo do Paraná (Iapar)

No caso dos sistemas fechados (Figura 3), comumente chamados de fotobiorreatores, não há contato direto com o meio externo, permitindo a variabilidade de condições de cultura para cada espécie que será cultivada, e o controle dos parâmetros de crescimento, como pH, temperatura e disponibilidade de CO₂. Os fotobiorreatores, têm características gerais vantajosas comparadas as de sistema aberto: há maior produtividade de biomassa das microalgas, bem como uma produção em larga escala. As paredes do reator impedem a troca direta de gases no meio e a contaminação com agentes exteriores (como poeira e microrganismos), além de evitar a evaporação e perdas de CO₂. Como desvantagens, destacam-se: elevado custo de produção, operação e cultivo da microalga. Ademais de danificação do aparato como bioincrustação e superaquecimento (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). Podem ser de dois tipos, tubulares e planares.

Figura 2: Sistema de cultivo em fotobiorreatores.



Fonte: Núcleo de PD de Energia Autossustentável (NPDEAS)

A coleta e separação do meio de cultura, é realizada de acordo com o objetivo determinado da produção da biomassa da microalga. Os métodos mais empregados na separação são: floculação, flotação e centrifugação (CHISTI, 2007). Normalmente, depois destas etapas, a biomassa colhida tem um alto teor de umidade, portanto, deve ser processada e armazenada para deixá-la inalterada por mais tempo (FRANCO et al., 2013). Para isto, uma etapa de desidratação ou secagem é feita, deixando a biomassa da microalga pronta para os processos de conversão que podem ser realizados, como, por exemplo, a produção do biodiesel (LEE et al., 2015).

MICROALGAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

As microalgas com seu potencial e vantagens de produtividade, aliado à sua composição de alto valor agregado, são exploradas em diferentes esferas de pesquisa (acadêmica e industrial) (CULABA et al., 2020). Sobretudo, como matéria-prima para a produção de biocombustíveis o que, claramente, torna-se evidente pelas inúmeras pesquisas realizadas nesta área nos últimos anos. A relevância das microalgas é dada por suas vantagens, em comparação com a aplicabilidade das culturas convencionais, como matéria prima de biocombustíveis. Destacadamente, são elas:

- Elevada taxa de crescimento, devido ao seu ciclo celular curto (normalmente 24 horas), satisfazendo a elevada demanda por matéria-prima para o biocombustível;
- Não competem diretamente com a produção alimentar;
- Podem ser cultivadas em terras não-aráveis;
- O cultivo pode ocorrer durante o ano inteiro, pois não há dependência com características de uma dada estação do ano;
- Além do baixo consumo de água, podem ser cultivadas e produzidas com as águas residuais integradas com fontes salinas;
- A captura de CO₂ durante a produção possibilita a mitigação de CO₂ de alta eficiência.

Essas vantagens tornam as microalgas fontes de energia alternativas e renovável para a produção de biocombustível com alta capacidade energética e produtiva para substituir o uso dos combustíveis fósseis (KUMAR et al., 2016). De outro modo, a produção de microalgas possui algumas limitações que precisam ser supridas. Principalmente, com relação aos custos de produção, cultivo e manutenção de fotobiorreatores (MOODY; MCGINTY; QUINN, 2014). Bem como, no beneficiamento para a produção de biocombustível, como processos de secagem, extração e conversão; além da estocagem e transporte (LI et al., 2008). No entanto, com o desenvolvimento de pesquisas, essas barreiras serão brevemente minimizadas (RAHEEM et al., 2018).

POTENCIAL ENERGÉTICO

O caráter promissor das microalgas, destaca-se por sua capacidade de produzir biomassa com composição de alto valor agregado, secretados por metabólitos, e sua proporção pode variar dependendo da espécie da microalga e das condições de cultivo (intensidade luminosa, composição do meio de cultura, temperatura, pH, entre outros) (ABDO et al., 2016). Os constituintes mais relevantes, como: lipídeos, proteínas, carboidratos, pigmentos e biomoléculas, têm potencial para ser utilizados em domínios diferentes, como na indústria farmacêutica, de cosméticos, suplementos alimentares, fertilizantes, ração para animais e empregados na produção de biocombustíveis (PENG et al., 2020).

As microalgas, têm ganhado muito interesse na produção de biocombustível devido a elevada quantidade de biomassa de microalga e o seu alto teor de lipídeos (DVORETSKY et al., 2019). A biomassa de microalga pode ser utilizada para gerar alguns tipos de biocombustíveis renováveis, por exemplo: biodiesel, bio-óleo, bio-gás e bio-hidrogênio (SUPARMANIAM et al., 2019).

A parede celular rígida das microalgas, formada essencialmente por carboidratos (celulose, manose, xilano) e proteínas (ácido urônico), além de glicoproteínas e minerais como cálcio e silicato, dificulta a acessibilidade aos substratos da biomassa (FON SING et al., 2013). Por isso, é fundamental uma etapa de pré-tratamento para romper a parede celular da biomassa e extrair os constituintes intracelulares necessários para a produção do biocombustível, como os lipídeos, proteínas e carboidratos (KUMAR et al., 2016). Além disso, a ruptura celular elimina a necessidade de etapas abrangentes no processo de extração do substrato, como temperatura e pressão elevadas (LEE; LEWIS; ASHMAN, 2012).

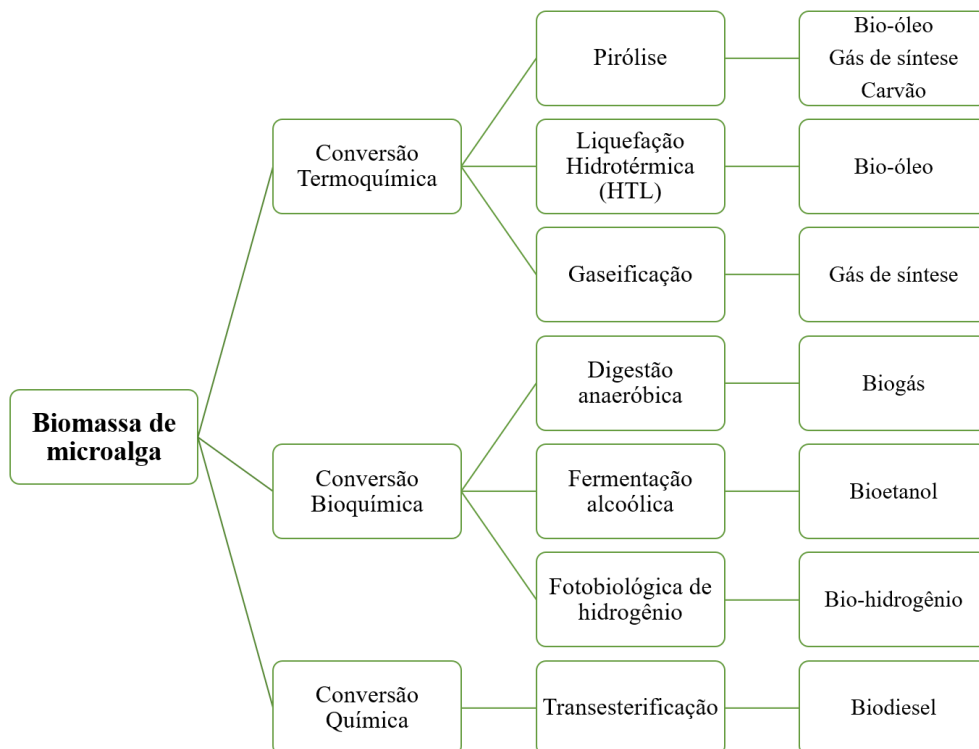
Os métodos utilizados para o rompimento celular podem ser químicos, mecânicos, físicos, enzimáticos e a combinação entre eles. Os métodos químicos usam solventes orgânicos e reações ácido-base para realizar a quebra (SHUBA; KIFLE, 2018). Nos métodos mecânicos, a ruptura ocorre por meio da força gerada por dispositivos mecânicos, tal como moinho de esferas, homogeneizador de alta pressão e cavitação (KUMAR et al., 2016). Os métodos físicos, usam as técnicas de sonificação, autoclave e micro-ondas. Já nos métodos enzimáticos, ocorre digestão enzimáticas com vários tipos de enzimas, como amilase e celulase. Cada espécie carrega uma composição de parede celular diferente, então a indicação do método precisa ser eficaz para dada composição da biomassa microalga (SHIONG KHOO et al., 2020).

PROCESSOS DE CONVERSÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Até aqui descrevemos todas as características, vantagens e rotas fundamentais até a biomassa estar pronta para ser usada como matéria prima para a geração de biocombustível.

Na produção de biocombustíveis, a partir da biomassa de microalga, todos os componentes principais são explorados. Para isto, vários processos de conversão são usados, dependendo de qual componente foi extraído para a produção, e qual biocombustível deseja ser obtido (BRENNAN; OWENDE, 2010). Os métodos de conversão são divididos em: processos termoquímicos, bioquímicos e químicos (LEE et al., 2015). O percurso para a produção de biocombustível a partir das microalgas, normalmente, segue o fluxograma 1 mostrado a seguir.

Fluxograma 1: Processos de conversão e produtos gerados a partir da biomassa de microalga.



- **Processos termoquímicos**

Na conversão termoquímica, ocorre a decomposição térmica dos componentes orgânicos da biomassa gerando produtos líquidos, sólidos e gasosos. Este processo, compreende as técnicas de pirólise, liquefação e gaseificação.

A pirólise é um método de decomposição térmica da matriz orgânica, na ausência de oxigênio e altas taxas de aquecimento (cerca de 50-1000 °C/min) e temperatura de média a alta (350-700 °C), gerando um produto líquido pirolítico denominado bio-óleo, pela condensação de vapores orgânicos (BRIDGWATER, 2012). O bio-óleo é um combustível líquido cru, com características semelhantes ao combustível de origem fóssil, composto por hidrocarbonetos, com alto valor de aquecimento e alta viscosidade. Além do bio-óleo, uma fração gasosa (CO, CO₂, H₂, CH₄) e carvão também são produzidos (BRENNAN; OWENDE, 2010).

Na gaseificação, o processo ocorre em atmosfera inerte, ou reduzida de oxigênio, e alta temperatura (800-1000 °C) (KHOO et al., 2013). Na tecnologia, a biomassa reage com oxigênio e vapor (água) para gerar uma mistura de CO, H₂, CO₂, N e CH₄, ou seja, gás de síntese que já é em si um combustível (BRENNAN; OWENDE, 2010).

A liquefação hidrotérmica (HTL), é um processo no qual ocorre conversão da biomassa da microalga, na sua forma úmida, em baixa temperatura (300-350 °C) e alta pressão (5-20 MPa), para gerar o combustível líquido, bio-óleo (KUMAR et al., 2016). Durante a reação HTL, a água atua como um solvente de reação e reagente para a hidrólise da biomassa. A técnica tem a vantagem de converter a biomassa úmida em energia. Visto que, a etapa de secagem da biomassa é um dos processos que mais consomem energia (LEE et al., 2015).

Como descrito acima, os processos termoquímicos, normalmente, geram produtos sólidos (carvão), líquidos (fração orgânica condensada), gasosos (fração orgânica não condensada), além de cinzas (material inorgânico). Cada fração desses produtos dependem dos parâmetros utilizados em cada processo, especialmente, temperatura, pressão, condições do reator, tempos de residência e taxas de aquecimento. Além disso, o auxílio de catalisadores, durante ou depois dos processos, pode melhorar a qualidade dos produtos, deixando-os com composição mais semelhante com os combustíveis à base de petróleo ou biocombustíveis estáveis prontos para utilização.

- **Processos bioquímicos**

Os processos bioquímicos alcançam a conversão da biomassa de microalga em biocombustível através dos processos de digestão anaeróbica, fermentação alcoólica e produção fotobiológica de hidrogênio.

A digestão anaeróbica é um processo que converte a matriz orgânica da biomassa em metano (CH₄), também conhecido como biogás, além de traços de outros gases, como dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S). O processo ocorre em três estágios contínuos

de hidrólise, fermentação e metanogênese (BRENNAN; OWENDE, 2010). Durante a hidrólise, os compostos orgânicos são transformados em açúcares solúveis, seguidamente, fermentados por bactérias, convertendo os açúcares em álcoois, ácidos graxos voláteis (AGV), ácido acético, e uma porção de gás com H_2 e CO_2 que são metabolizados por metanogênese em CH_4 (60-70%) e CO_2 (30-40%). Esta metodologia, alcança altas taxas de recuperação de energia através da conversão da biomassa de microalga, além da possibilidade de utilizar a biomassa com alto teor de umidade (80-90%) (HOSSAIN, 2019).

No processo de fermentação, ocorre a conversão da biomassa em etanol. Inicialmente, a biomassa é triturada e o amido contido é convertido em açúcar na presença de enzimas ou ácido (GANESAN et al., 2020). Posteriormente, é processado por leveduras que convertem o açúcar em etanol. Concluindo, com a etapa de separação do etanol em uma coluna de destilação (HOSSAIN, 2019). Para obter a biomassa de microalga à base de amido para a produção do etanol, a biomassa precisa ser pré-tratada para que o amido seja extraído da microalga por meios mecânicos ou enzimáticos (MCKENDRY, 2002).

A produção fotobiológica de hidrogênio ocorre, pois, as microalgas possuem características genéticas, metabólicas e enzimáticas necessárias para produzir o gás hidrogênio (H_2) (BRENNAN; OWENDE, 2010). Sob condições anaeróbicas (ausência de gás oxigênio, O_2), as microalgas eucariontes, podem produzir hidrogênio (H_2) como um doador de elétrons (resultando em H^+) no processo de fixação de CO_2 no escuro, ou evoluir H_2 na luz. Na fotossíntese, as microalgas convertem as moléculas de água em íons de hidrogênio (H^+) e oxigênio (HOSSAIN, 2019). Os íons de hidrogênio são então, sucessivamente, convertidos por enzimas hidrogenase em H_2 (MELIS, 2002).

A produção fotossintética do hidrogênio (H_2) a partir da água, possui duas perspectivas essenciais: na primeira, a produção de H_2 é um processo de fotossíntese de duas etapas que compreendem a produção de oxigênio fotossintético e a geração do gás hidrogênio (H_2) separadas. No primeiro momento, as algas são cultivadas fotossinteticamente em condições normais. No segundo momento, as algas são privadas de enxofre, estimulando condições anaeróbicas e a produção consistente de hidrogênio (BRENNAN; OWENDE, 2010). A segunda perspectiva, considera a produção simultânea de oxigênio fotossintético e gás hidrogênio (H_2). Nesta análise, os elétrons que são liberados na oxidação fotossintética da água, são postos diretamente no processo de evolução do hidrogênio (H_2) mediado pela enzima hidrogenase. O oxigênio liberado durante a fotossíntese inibi a hidrogenase que produz o H_2 , por isso, a cultura de biomassa deve ser submetida a condições anaeróbicas (HOSSAIN, 2019).

Como visto, todos os processos bioquímicos são capazes de gerar energias limpas, eficientes e com alto valor de aquecimento.

- **Processo químico: produção de biodiesel**

A conversão química, envolve a conversão da fração lipídica (óleo) das microalgas em biodiesel através da reação de transesterificação. O óleo das microalgas é composto, principalmente, de triglicerídeos, água e resíduos. Após o processo de ruptura celular, para extrair a fração lipídica das microalgas para a produção do biocombustível, vários métodos de extração podem ser utilizados, tais como: extração com solventes orgânicos, fluidos subcríticos, líquidos iônicos, ou em conjunto com as técnicas de ultrassom e micro-ondas (HOSSAIN, 2019). Na reação de transesterificação, os triglicerídeos reagem com mono-álcoois (normalmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador gerando ésteres metílicos de ácidos graxos (o biodiesel). O catalisador pode ser de três tipos: ácido, básico e enzimático (LI et al., 2008).

As características químicas do biodiesel são muito semelhantes com as do diesel de petróleo, possibilitando seu uso como biocombustível (comercial) (HARRIS et al., 2018). A capacidade acumulativa de lipídeos na biomassa das microalgas, tornam-na uma fonte alternativa altamente promissora para a produção de biodiesel (VOLOSHIN et al., 2016).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As microalgas apresentam elevado potencial para suprir a alta demanda por energia da sociedade e, ao mesmo tempo, ser uma fonte de energia sustentável e alternativa. Além de alta viabilidade e excelente custo-benefício de produção. Algumas questões operacionais ainda precisam ser elucidadas para o desenvolvimento dos biocombustíveis, como uma metodologia geral e eficaz de cultivo, colheita, processamento da biomassa; e o aproveitamento e melhoramento de refinarias para os derivados da biomassa de microalga. Porém, essas barreiras serão brevemente minimizadas, com o desenvolvimento de estudos e, em um futuro próximo, podem se tornar umas das principais matérias-primas para biocombustíveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio financeiro, ao Laboratório de Análises Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR), ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

REFERÊNCIAS

ABDO, Sayeda M.; ABO EL-ENIN, S. A.; EL-KHATIB, K. M.; EL-GALAD, M. I.; WAHBA, S. Z.; EL DIWANI, G.; ALI, Gamila H. **Preliminary economic assessment of biofuel production from microalgae** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.119.

BABICH, I. V; VAN DER HULST, M.; LEFFERTS, L.; MOULIJN, J. A.; O'CONNOR, P.; SESHAN, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *[S. l.]*, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.04.043.

BRENNAN, Liam; OWENDE, Philip. **Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2009.10.009.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 38, p. 68–94, 2012. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.

CHISTI, Yusuf. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, *[S. l.]*, v. 25, n. 3, p. 294–306, 2007. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.02.001.

CHOO, Min Yee; OI, Lee Eng; SHOW, Pau Loke; CHANG, Jo Shu; LING, Tau Chuan; NG, Eng Poh; PHANG, Siew Moi; JUAN, Joon Ching. Recent progress in catalytic conversion of microalgae oil to green hydrocarbon: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, *[S. l.]*, v. 79, p. 116–124, 2017. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.06.028.

CULABA, Alvin B.; UBANDO, Aristotle T.; CHING, Phoebe Mae L.; CHEN, Wei Hsin; CHANG, Jo Shu. Biofuel from microalgae: Sustainable pathways. **Sustainability (Switzerland)**, *[S. l.]*, v. 12, n. 19, p. 1–19, 2020. DOI: 10.3390/su12198009.

DEMIRBAS, Ayhan; FATIH DEMIRBAS, M. Importance of algae oil as a source of biodiesel. **Energy Conversion and Management**, *[S. l.]*, v. 52, n. 1, p. 163–170, 2011. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.06.055.

DERNER, Roberto Bianchini; OHSE, Silvana; VILLELA, Maurício; CARVALHO, Sabrina Matos De; FETT, Roseane. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, *[S. l.]*, v. 36, n. 6, p. 1959–1967, 2006. DOI: 10.1590/s0103-84782006000600050.

DVORETSKY, Dmitry; DVORETSKY, Stanislav; TEMNOV, Mikhail; TUGOLUKOV, Evgeny; AKULININ, Evgeny; GOLUBYATNIKOV, Oleg; USTINSKAYA, Yana; ESKOVA, Maria. The study of the lipid extraction process for the production of third-

generation biofuel from the pre-treated microalgae *Chlorella vulgaris* biomass. **Chemical Engineering Transactions**, [S. l.], v. 74, p. 73–78, 2019. DOI: 10.3303/CET1974013.

FON SING, Sophie; ISDEPSKY, Andreas; BOROWITZKA, Michael A.; MOHEIMANI, Navid Reza. Production of biofuels from microalgae. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 47–72, 2013. DOI: 10.1007/s11027-011-9294-x.

FRANCO, André Luiz Custódio; LÔBO, Ivon Pinheiro; DA CRUZ, Rosenira Serpa; TEIXEIRA, Cláudia Maria Luz Lapa; DE ALMEIDA NETO, José Adolfo; MENEZES, Rafael Silva. Biodiesel De Microalgas: Avanços E Desafios. **Química Nova**, [S. l.], v. 36, n. 3, p. 437–448, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013000300015.

GANESAN, Ramya; MANIGANDAN, S.; SAMUEL, Melvin S.; SHANMUGANATHAN, Rajasree; BRINDHADEVI, Kathirvel; LAN CHI, Nguyen Thuy; DUC, Pham Anh; PUGAZHENDHI, Arivalagan. **A review on prospective production of biofuel from microalgae***Biotechnology Reports* Elsevier B.V., , 2020. DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00509.

HARRIS, Jesse; VINER, Kelsey; CHAMPAGNE, Pascale; JESSOP, Philip G. Advances in microalgal lipid extraction for biofuel production: a review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [S. l.], v. 12, n. 6, p. 1118–1135, 2018. DOI: 10.1002/bbb.1923.

HOSSAIN, S. M. Zaki. Biochemical Conversion of Microalgae Biomass into Biofuel. **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 42, n. 12, p. 2594–2607, 2019. DOI: 10.1002/ceat.201800605.

KHOO, H. H.; KOH, C. Y.; SHAIK, M. S.; SHARRATT, P. N. Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion - Life cycle energy balances and CO₂ emissions. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 143, p. 298–307, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.004.

KUMAR, Kanhaiya; GHOSH, Supratim; ANGELIDAKI, Irini; HOLDT, Susan L.; KARAKASHEV, Dimitar B.; MORALES, Merlin Alvarado; DAS, Debabrata. **Recent developments on biofuels production from microalgae and macroalgae***Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.055.

LEE, Andrew K.; LEWIS, David M.; ASHMAN, Peter J. Disruption of microalgal cells for the extraction of lipids for biofuels: Processes and specific energy requirements. [S. l.], 2012. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.06.034.

LEE, Ok Kyung; SEONG, Dong Ho; LEE, Choul Gyun; LEE, Eun Yeol. **Sustainable production of liquid biofuels from renewable microalgae biomass***Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.04.016.

LEE, Sze Ying; KHOIROH, Ianatul; VO, Dai Viet N.; SENTHIL KUMAR, P.; SHOW, Pau Loke. **Techniques of lipid extraction from microalgae for biofuel production: a review***Environmental Chemistry Letters*, 2021. DOI: 10.1007/s10311-020-01088-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01088-5>.

LI, Yanqun; HORSMAN, Mark; WU, Nan; LAN, Christopher Q.; DUBOIS-CALERO, Nathalie. Biofuels from microalgae. In: BIOTECHNOLOGY PROGRESS 2008, *Anais* [...]. [s.l.: s.n.] p. 815–820. DOI: 10.1021/bp.070371k.

MATA, Teresa M.; MARTINS, António A.; CAETANO, Nidia S. **Microalgae for biodiesel production and other applications: A review***Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2009.07.020.

MATHIMANI, Thangavel; BALDINELLI, Arianna; RAJENDRAN, Karthik; PRABAKAR, Desika; MATHESWARAN, Manickam; PIETER VAN LEEUWEN, Richard; PUGAZHENDHI, Arivalagan. Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 208, p. 1053–1064, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.096.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 83, n. 1, p. 47–54, 2002. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.

MELIS, Anastasios. Green alga hydrogen production: Progress, challenges and prospects. In: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 2002, **Anais [...]**. [s.l.: s.n.] p. 1217–1228. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00110-6.

MOODY, Jeffrey W.; MCGINTY, Christopher M.; QUINN, Jason C. Global evaluation of biofuel potential from microalgae. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [S. l.], v. 111, n. 23, p. 8691–8696, 2014. DOI: 10.1073/pnas.1321652111.

PENG, Licheng; FU, Dongdong; CHU, Huaqiang; WANG, Zezheng; QI, Huaiyuan. **Biofuel production from microalgae: a review** *Environmental Chemistry Letters* Springer, , 2020. DOI: 10.1007/s10311-019-00939-0.

PEREIRA, Claudio M. P.; HOBUSS, Cristiane B.; MACIEL, Juliana Villela; FERREIRA, Lizângela R.; DEL PINO, Francisco B.; MESKO, Márcia F.; JACOB-LOPES, Eduardo; NETO, Pio Colepicolo. Biodiesel derived from microalgae: Advances and perspectives. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n. 10, p. 2013–2018, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012001000022.

RAHEEM, Abdul; PRINSEN, Pepijn; VUPPALADADIYAM, Arun K.; ZHAO, Ming; LUQUE, Rafael. A review on sustainable microalgae based biofuel and bioenergy production: Recent developments. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 181, p. 42–59, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.125.

SCOTT, Stuart A.; DAVEY, Matthew P.; DENNIS, John S.; HORST, Irmtraud; HOWE, Christopher J.; LEA-SMITH, David J.; SMITH, Alison G. Biodiesel from algae: Challenges and prospects. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 277–286, 2010. DOI: 10.1016/j.copbio.2010.03.005.

SHIONG KHOO, Kuan; WAYNE CHEW, Kit; YONG YEW, Guo; HONG LEONG, Wai; HO CHAI, Yee; LOKE SHOW, Pau; CHEN, Wei-Hsin. Recent advances in downstream processing of microalgae lipid recovery for biofuel production The world energy system faces two major challenges: the requirement for more energy. [S. l.], 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122996.

SHUBA, Eyasu Shumbulo; KIFLE, Demeke. Microalgae to biofuels: ‘Promising’ alternative and renewable energy, review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 81, n. May 2017, p. 743–755, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.08.042.

SUPARMANIAM, Uganeeswary; KEE LAM, Man; UEMURA, Yoshimitsu; WEI LIM, Jun; TEONG LEE, Keat; HOONG SHUIT, Siew. Insights into the microalgae cultivation

technology and harvesting process for biofuel production: A review. [S. l.], 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109361.

UMDU, Emin Selahattin; TUNCER, Mert; SEKER, Erol. Transesterification of Nannochloropsis oculata microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 100, p. 2828–2831, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.12.027.

VOLOSHIN, Roman A.; RODIONOVA, Margarita V; ZHARMUKHAMEDOV, Sergey K.; NEJAT VEZIROGLU, T.; ALLAKHVERDIEV, Suleyman I. **Review: Biofuel production from plant and algal biomass** **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.084.

CARACTERIZAÇÃO DAS PALMEIRAS LICURI E BABAÇU COMO POTENCIAIS BIOMASSAS PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

Jhudson Guilherme Leandro de Araujo ¹

Maria do Socorro Bezerra da Silva ²

Lívia Nunes Cavalcanti ³

Amanda Duarte Gondim ⁴

RESUMO

Os impactos ambientais gerados pela emissão de gases do efeito estufa (GEE) tem despertado a atenção de governos e setores de transporte por todo o mundo. O comércio de aviação, por exemplo, foi responsável pela emissão de mais de 914 milhões de toneladas de CO₂ em 2019 e tem somado esforços para diminuição das pegadas de carbono à medida que as demandas de combustíveis aumentam. Dentre as possíveis soluções, a substituição dos refinados fósseis por combustíveis renováveis *drop-in* tem sido um aliado, mas que ainda esbarra em problemas como a disponibilidade de biomassas compatíveis e economicamente viáveis. No Brasil, a aprovação do programa Combustíveis do Futuro irá promover o desenvolvimento e integração desses biocombustíveis à matriz energética nacional, que deverá selecionar biomassas locais para sua produção. Neste contexto, os óleos obtidos dos frutos de algumas palmeiras apresentam perfis de ácidos graxos adequados e atendem aos critérios para essa finalidade. Nesta revisão, caracterizamos as palmeiras licuri e babaçu como potenciais biomassas para produção de BioQav no Nordeste brasileiro em consonância com a ampliação da participação desta região na produção nacional de biocombustíveis.

Palavras-chave: Biomassa, Licuri, Babaçu, Bioquerosene, Nordeste.

INTRODUÇÃO

As emissões de CO₂ pelo setor de aviação em 2019 chegaram a 914 milhões de toneladas, representando cerca de 2,1% das emissões globais e com a previsão de atingir os 3,1 bilhões de toneladas até 2050 (ATAG, 2019; IEA, 2019).

¹ Mestrando do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, jhudsonaraujo@hotmail.com;

² Mestranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, m.socorro@s@hotmail.com;

³ Doutora pelo Curso de Química Orgânica pela Universidade da Pensilvânia – UPENN – EUA, liviacavalcanti81@gmail.com;

⁴ Doutora pelo Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com.

Em busca de atenuar os impactos ambientais causados pelos gases do efeito estufa (GEE), a indústria de aviação comercial em todo o mundo tem unido esforços junto aos governos de vários países para mitigar as emissões de carbono. A Comissão Europeia, por exemplo, deu início a primeira plataforma para regular e comoditizar as emissões de carbono em 2012 com a criação do Sistema de Comércio de Emissões da União Europeia (EU-ETS) (CHAO; BUYUNG; DELAURENTIS, 2019). Já o Brasil, assumiu o compromisso de reduzir suas emissões em 43% até 2030 com base nas emissões de 2005 (PAN, X. *et al*, 2017). Para atender a este acordo, em 2016 foi criada a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) com o objetivo de promover a expansão e diversificação da matriz energética nacional com novos biocombustíveis subsidiados pelo mercado de créditos de carbonos precificando a contribuição de cada agente nas metas de redução (BRASIL, 2017).

Conforme estabelecido pela International Air Transport Association (2019), a indústria da aviação deve buscar uma solução eficaz para garantir o seu crescimento de forma sustentável e neutro em carbono a partir 2020 (CORTEZ *et al.*, 2015). Neste sentido, a utilização de combustíveis de origem renovável pode ser a principal solução para mitigação de CO₂, pois desta forma não há a necessidade de mudanças significativas na logística e infraestrutura de aeroportos para o seu uso (ELLER; VARGA; HANCSÓK, 2019).

Alguns biocombustíveis como o etanol e o biodiesel são opções convencionais já amplamente produzidos e vendidos para o setor de transportes. No entanto, eles são quimicamente distintos dos derivados de petróleo e, por isso, não podem substituí-los completamente (FORD *et al.*, 2013). Seu principal limitante é a estrutura oxigenada que pode levar a problemas de estabilidade, menor valor de aquecimento e o entupimento dos filtros e linhas de combustíveis quando comparado aos de origem fóssil (XU; JIANG; ZHAO, 2016; ZULETA *et al.*, 2012).

Para contornar esses problemas, a indústria de transportes aéreos tem desenvolvido os chamados biocombustíveis *drop-in* considerando o atendimento de requisitos específicos de segurança operacional. Com características de desempenho equivalentes aos hidrocarbonetos tradicionais, são virtualmente livres de enxofre e aromáticos, podem utilizar o mesmo sistema de logística e ser aplicado em motores de jato sem quaisquer modificações prévias (CORTEZ *et al.* 2015; PATTANAİK; MISTA, 2017). Porém, algumas dificuldades com o aumento de escala produtiva, vias de refino e disponibilidade de matérias-primas adequadas surgem como desafios a serem superados (CORTEZ *et al.*, 2015).

A esse respeito, o Brasil ocupa uma posição privilegiada devido à abundância de terras, espécies oleaginosas, boas condições climáticas e investimentos de longo prazo em pesquisa

agrícola (CORTEZ *et al.*, 2015). Óleos obtidos dos frutos de palmeiras como a *Syagrus Coronata* (licuri) e *Attalea spp* (babaçu), por exemplo, são biomassas prontamente disponíveis e mostram-se apropriadas para produção de biojet por meio métodos como o hidrocessamento (HEFA), pirólise termocatalítica ou hidrotreatamento de óleo vegetal (HVO).

Aliado a isso, com a recente aprovação do programa Combustíveis do Futuro⁵ a introdução do bioquerosene de aviação na matriz de transportes será contemplada e, assim como o biodiesel, deve se tornar um biocombustível com perspectiva de expansão para as diferentes regiões do país nos próximos anos (MAPA, 2019). Oleaginosas como o licuri e o babaçu, mostram-se, portanto, como potenciais biomassas para implementação e expansão desse programa no Nordeste, pois o adensamento populacional dessas espécies está concentrado nessa região.

Nessa perspectiva, esta revisão tem como objetivos caracterizar as palmeiras *Syagrus Coronata* (licuri), *Attalea e Orbignya* (babaçu) e discutir suas potencialidades enquanto matérias-primas para produção de biocombustíveis de aviação *drop-in*.

Para sua escrita, foram consultadas referências bibliográficas obtidas por pesquisas na base de dados Scifinder, livros, portais de divulgação de estatísticas brasileiros e internacionais, documentos de divulgações oficiais de órgãos e do governo do Brasil, repositórios universitários e cartilhas institucionais.

LICURI

O licuri (*Syagrus Coronata*) é uma espécie de palmeira perene que pertence à família das Arecaceae, e é conhecido também por outros nomes, como ouricuri, aricuri, dicori, licurizeiro e coqueiro cabeçudo (DRUMOND, 2007).

Endemicamente brasileiro, tem preferência por regiões semiáridas de clima seco, adentrando zonas de transição de vegetações como a Restinga e o Cerrado (AROUCHA; AROUCHA, 2013). É naturalmente encontrado do norte de Minas Gerais às porções oriental e central da Bahia, indo até o sul de Pernambuco, incluindo os estados de Sergipe e Alagoas, desde o litoral até as zonas mais secas (NOBLICK, 1986; SOARES, 2020). Embora não documentado, há relatos da existência de licurizeiro também nos estados do Ceará e da Paraíba, demonstrando sua adaptabilidade às condições edafoclimáticas do nordeste brasileiro.

⁵ Disponível em: <<https://www.gov.br/casacivil/pt-br/assuntos/noticias/2021/abril/aprovada-a-criacao-do-programa-combustivel-do-futuro>>

Pode desenvolver-se em solos férteis e profundos de boa qualidade, ou mesmo em solos pedregosos e em área de afloramentos rochosos, porém não é adaptado a solos encharcados ou permanentemente úmidos. Em contrapartida, é capaz de florescer e frutificar durante longos períodos de seca (DRUMOND, 2007) com um cultivo econômico e versátil, que possibilita sua exploração em diferentes regiões do país.

O liculizeiro (Figura 1) apresenta um porte mediano de 8 a 12 metros de altura e 25 centímetros de circunferência à altura do peito (CAP). Suas folhas com aproximadamente 3 metros de comprimento são pinadas e de pecíolo longo com bainha invaginante. Estão arrançadas em vários planos com folíolos de coloração verde-escura que se distribuem em cinco fileiras e se organizam em uma sequência de espiral ao longo do estipe (LORENZI, 1992; MANSO, 2009), formando uma coroa foliar no ápice, que dá origem ao epíteto Coronata em seu nome (CREPALDI; OLIVEIRA, 2012).

Figura 1 - Aspectos fenológicos e morfológicos floral do licuri: a) buza; b) botões florais imaturos (fechados); c) flores femininas; d) masculinas em antese (abertura floral); e) frutos imaturos (verdes); f) frutos maduros; g) flores pistiladas (femininas); h) flores estaminadas (masculinas).



Fonte: Carvalho; Ferreira; Alves, (2016).

Sua inflorescência é do tipo interfoliar muito ramificada, protegida por uma bráctea (espata) lenhosa de até 1 metro de comprimento com grande quantidade de flores amarelas. As flores masculinas são longas e coriáceas com seis estames, e as flores femininas apresentam-se mais curtas com ovário súpero (JOLLY, 1985 apud NOBLICK, 1986). Ambas são pequenas e reunidas em cachos, que surgem predominantemente de maio a agosto (DRUMOND, 2007).

A primeira infrutescência do licuri tem início após seis anos do plantio (AROUCHA; AROUCHA, 2013) e deve ocorrer ao longo de todo o ano junto a inflorescência, embora não haja um consenso acerca do seu período de safra. A assincronia de frutificação é uma característica dessas palmeiras (GALETTI, 1996 apud DONNATI, 2004), que sob planejamento estratégico pode garantir uma safra perene em alguns intervalos de períodos como os descritos pela literatura.

Segundo Bondar (1988 apud NOBLICK 1986), os meses de março, junho e julho apresentam as maiores frutificação. Lorenzi (1992) apontou que as colheitas podem ocorrer com maior intensidade entre outubro e dezembro. Porém, Aroucha e Aroucha (2013) reportaram que a produção dos coquinhos de licuri ocorre durante todo o ano e varia conforme sua idade, qualidade do solo, regiões e estações climáticas.

Os frutos produzidos pelo liculizeiro podem levar de dois a três meses para amadurecer (PEREIRA, 2006; CREPALDI; OLIVEIRA, 2012) e segundo Crepaldi *et al.* (2001) são formados por uma drupa que recobre o endocarpo abundante em endosperma ovoide e carnosos, que quando seco, apresenta endoderme oleaginosa. Com comprimento e diâmetro médios de 2,0 e 1,4 cm respectivamente, estão dispostos em forma de cachos repetidos que carregam em média 1.357 frutos. Antes da maturação, o endosperma encontra-se líquido e se torna sólido ao longo do amadurecimento dando origem a uma amêndoa rica em lipídeos. Quando já maduros, os frutos apresentam uma coloração que varia do amarelo-claro ao laranja. (BONDAR, 1938 apud CREPALDI, 2001). Apesar da expressiva queda de produtividade reportada nos últimos anos, sua farta ocorrência na Bahia fez desta região seu principal polo extrativo concentrando mais de 90% da produção nacional (IBGE, 2021).

Figura 2 - Fruto do licuri e seus constituintes



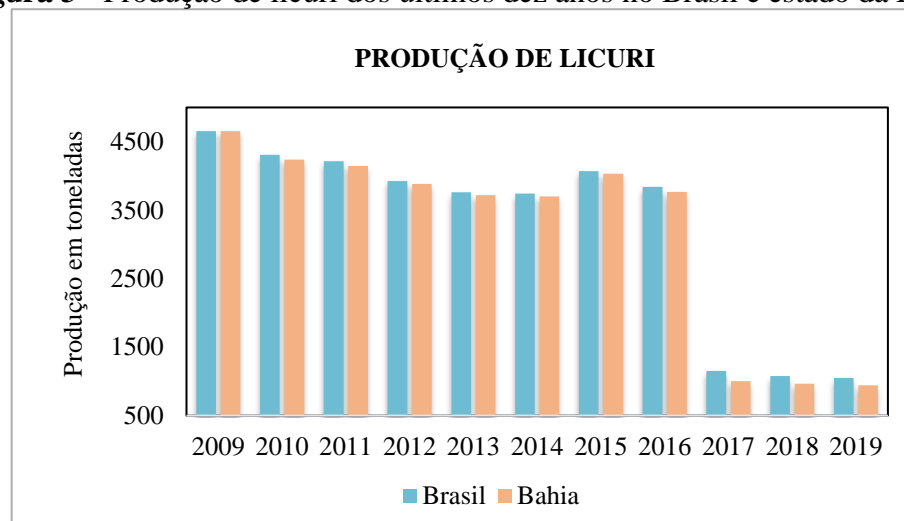
Fonte: extraído e adaptado de portal online⁶

Os estudos realizados pelo Econômico da Bahia (CPE, 1961; apud MANSO, 2009) destacaram que o adensamento médio do licuri no estado era de 200 espécimes por hectare

⁶ Disponível em: <https://licuribrasil.16mb.com/index.php?route=common/home>. Acesso em: 21 de abr. 2021

distribuídas em bosques espontâneos, e que havia uma grande variação de densidade populacional nas áreas de ocorrência. A zona do Senhor do Bonfim, por exemplo, possuía um adensamento de licurizeiros que poderia chegar a 4.600 palmeiras por hectare. Araújo *et al.* (2019) apresentaram essa palmeira como uma biomassa de alta potencialidade para o desenvolvimento regional, destacando a exigência de poucos recursos para seu manejo e com uma produção em torno de 99 milhões de toneladas de óleo extraído de sua amêndoa por ano.

Figura 3 - Produção de licuri dos últimos dez anos no Brasil e estado da Bahia



Fonte: IBGE (2021)

Embora seja uma espécie natural da Caatinga e de algumas áreas do Cerrado, sua produtividade varia com o índice pluviométrico e de acordo com a presença de outras plantas nativas. Anualmente, o licuri chega a produzir cerca de 2000 kg/ha de frutos, considerando uma densidade de 20 a 40 licurizeiros adultos e produtivos cultivados em áreas de bons solos, vegetação pouco degradada e condições medianas de chuvas. Porém, essa produção pode dobrar facilmente adotando-se boas práticas de manejo como a limpeza regular dos licurizeiros, coleta racional das folhas e dos cocos, cuidados com o solo e prevenção de queimadas (AROUCHA; AROUCHA, 2013), alcançando um potencial extrativo equiparável ao de importantes oleaginosas do cenário nacional de biocombustíveis.

A média de produção de grãos de soja, por exemplo, é de 2.800 kg/ha. Enquanto que o algodão, segunda oleaginosa mais utilizada para produção de biodiesel, produz apenas 1.900 kg/ha de sementes MAPA (2015). Além disso, o teor de óleo obtido pelas amêndoas do licuri pode chegar quase ao dobro do que é produzido a partir dos grãos de soja, demonstrando sua potencialidade como biomassa líquida para produção de biocombustíveis no Brasil.

De La Salles *et al.* (2010) reportaram um elevado teor de óleo de licuri ao obter 39% em peso (m/m) pela extração de suas amêndoas. No entanto, Iha *et al.* (2014) em um relatório posterior alcançaram um rendimento ainda mais satisfatório de 50% (m/m). Os autores propuseram que a discordância entre os resultados deste estudo em relação ao anterior pode estar relacionada aos graus de maturação e as condições de armazenamento dos frutos. Segundo os dados de caracterização, o óleo obtido é rico em ácidos graxos saturados, principalmente o láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), que juntos, tipicamente correspondem a mais de 50% de sua composição (Tabela 1). Os ácidos saturados caprílico, cáprico, palmítico e esteárico; e os ácidos insaturados, linoleico e oleico, compõe o restante do óleo com uma distribuição de aproximadamente 85% de ácidos graxos saturados para 15% de insaturados.

Tabela 1 - composição média de ácidos graxos do óleo de licuri

Ácido graxo		% ^a	% ^b	% ^c
ácido caprílico	(C8:0)	9.0	13.0	8,8
ácido cáprico	(C10:0)	6.0	8.0	6.0
ácido láurico	(C12:0)	42.0	48.0	36.0
ácido mirístico	(C14:0)	16.0	14.0	16.5
ácido palmítico	(C16:0)	8.0	5.0	8.9
ácido esteárico	(C18:0)	4.0	2.0	5.7
ácido oleico	(C18:1)	12.0	7.0	14.2
ácido linoleico	(C18:2)	3.0	3.0	3.9
cadeias saturadas	(%)	85	90	81.9
monoinsaturados	(%)	12	7	14.2
poli-insaturados	(%)	3	3	3.9

Fonte: adaptado de ^aDe La Salles *et al.* (2010); ^bIha *et al.* (2014); ^cAraújo *et al.* (2019)

Os substratos derivados de óleo vegetal ou animal com cadeias parafínicas entre C10 e C17 são indicados para produção de bioquerosene (ARAÚJO *et al.*, 2019). Além disso, o poder calorífico dessas biomassas tende a aumentar com o tamanho da cadeia e diminuir com relação ao seu nível de insaturação, pois a redução de hidrogênios causado pela formação de ligações duplas leva a combustíveis com valores de aquecimento mais baixos (METHA; ANAND, 2009). Desta forma, o elevado teor de ácidos graxos saturados C12-C16 tanto compatibiliza o óleo de licuri com os combustíveis de aviação, como o confere excelente conteúdo energético.

Algumas de suas propriedades físico-químicas foram reportadas recentemente e podem ser comparadas com as do óleo de soja (Tabela 2). Os índices de acidez e iodo, caracteristicamente baixos, demonstram a possibilidade de transesterificação em etapa única, e

uma alta estabilidade oxidativa que está associada a composição considerável de ácidos graxos saturados (SOUZA *et al.*, 2012). Além disso, tratamentos do tipo HEFA empregando óleo de licuri podem gastar menos hidrogênio em comparação ao óleo de soja, pois este último apresenta uma composição rica em ácidos graxos poli-insaturados (PAUL *et al.* 2017), que geralmente são hidrogenadas durante o processo de desoxigenação.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos óleos de licuri e soja

Propriedades	OL ^a	MA	OS	MA
índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	0.72	AOCS Ca 5a-40	0.16 ^b	AOCS (Te 1a-64)
índice de iodo (g I ₂ /100 g)	13.9	AOCS Cd 1-25	119 ^b	AOCS (Tg 1e64)
ponto de nuvem (°C)	12	ASTM D 7683	-9 ^c	ASTM D 2500
ponto de fluidez (°C)	9	ASTM D 6749	12 ^c	ASTM D 97
viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	26.8	ASTM D 445	32.6 ^c	ASTM D 445

OL: óleo de licuri; OS: óleo de soja; MA: método de análise

Fonte: adaptado de ^aAraújo *et al.* (2019); ^bPaul *et al.* (2017); ^cChangmai *et al.* (2020)

Essas características tornaram o óleo de licuri uma biomassa promissora para produção de combustíveis biojet quando aplicada em estudos termoquímicos. A desoxigenação catalítica do biodiesel obtido a partir dele, por exemplo, foi alcançada com conversão de 48,7% e seletividade para n-alcenos de 80,7% quando Pd/C a 5% foi utilizado como catalisador a 300 °C e 207 psi de pressão (ARAÚJO *et al.*, 2019).

Recentemente Oliveira *et al.* (2021) estudaram a pirólise do óleo de licuri a 500 °C aplicando um catalisador de zinco suportado em vermiculita (VZn). Quando o suporte catalítico foi impregnado com 1% de Zn (VZn1), 43,5% do óleo foi convertido em hidrocarbonetos, dos quais 53,5% estavam compreendidos na faixa de C11-C16, correspondente aos destilados de petróleo usados em motores a jato de aviação.

Embora o óleo de licuri tenha sido o objeto de estudo para produção de combustíveis renováveis, sua biomassa residual também pode ser destinada para diferentes aplicações. Por tratar-se de uma palmeira totalmente aproveitável, tem sido amplamente explorada desde os tempos coloniais (DRUMOND, 2007)

A cera extraída de suas folhas, por exemplo, é utilizada como matéria-prima para fabricação de papel carbono, produção de ceras, graxa e outros polidores para sapatos, móveis e pintura de automóveis (AROUCHA; AROUCHA, 2013).

A torta originada da extração do óleo pode ser comercializada como ração animal. Segundo GOMES (1977, apud DRUMOND, 2007), sua composição de substâncias não azotadas, proteínas, celulose e óleo residual, é nutritiva para as vacas leiteiras de bom padrão

racial, proporcionando, também, o desenvolvimento precoce de animais que delas se alimentam.

As folhas jovens do liculizeiro são utilizadas na fabricação de chapéus, cordas, esteiras, cestos, espanadores e abanadores. Enquanto que as mais maduras, são matéria-prima muito utilizada para cobertura de construções campestres, formação de paredes e portas. E o endocarpo do fruto, assim como as folhas, também podem ser utilizados para a fabricação de artesanato regional (CREPALDI *et al.*, 2001).

Além disso, o licurizeiro pode agregar valor à sua produção quando cultivado em consórcio com a apicultura, pois trata-se de uma palmeira melífera. Suas inflorescências são uma grande fonte de néctar para as abelhas nativas, que ao se alimentarem, elevam a polinização e consequente reprodução desta espécie naturalmente (PEREIRA, 2006).

BABAÇU

O babaçu é o fruto obtido de um conjunto de palmeiras pertencente também à família *Arecaceae* de ocorrência em alguns países da América Latina, como Brasil, Bolívia e Colômbia (ANDERSON; BALICK, 1988; TEIXEIRA, 2008). As espécies pertencentes aos gêneros *Attalea* e *Orbignya* apresentam maior destaque no território brasileiro e, geralmente, são indistintamente conhecidas como babaçu (MMA, 2017; EMBRAPA, 1984). Algumas denominações populares também são atribuídas ao fruto, como coco-de-palmeira, coco-de-macaco, coco-naiá, baguaçuí, aguaçu, guaguaço, dentre outros (LORENZI, 1992).

No Brasil, as palmeiras do babaçu podem ser encontradas nas regiões Norte, Nordeste, Centro-oeste e Sudeste do país (EMBRAPA, 1984). Elas ocupam uma área territorial com cerca de 196 000 km² na região de transição entre o Cerrado, Amazônia e Caatinga (Mata dos Cocais), contemplando os Estados do Maranhão, Tocantins e Piauí (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012). As regiões Norte e Nordeste apresentam espécies nativas do gênero *Orbignya*, enquanto é possível encontrar palmeiras do gênero *Attalea* em alguns estados do Nordeste e Centro-oeste do país. Devido a sua maior distribuição, variabilidade morfológica e importância econômica, a espécie *Orbignya phareolata* tem se destacado frente as demais (ALBIERO, 2007)

Por sua fácil adaptação a diferentes condições edafoclimáticas, o babaçu se difundiu por vários estados do país. As suas palmeiras conseguem se estabelecer bem em regiões com ampla variação pluviométrica anual, mesmo com acentuado ou ligeiro déficit hídrico. Habitam climas que vão desde o semiárido tropical até o tropical úmido (EMBRAPA, 1984) e ambientes cujas condições são adversas, como áreas que sofreram desmatamento e queimadas. Enquanto essas

práticas eliminam os seus principais concorrentes vegetais, suas árvores apresentam grande resistência e elevada taxa de regeneração, o que contribui com sua expansão agressiva ao longo de extensas faixas territoriais, formando aglomerados conhecidos como “babaçuais” ou “regiões de cocais” (MAY, 1990 apud MAPA, 2012). Dados reportados indicam que sua densidade populacional média pode variar de 250 a 500 palmeiras por hectare em algumas regiões do país (MMA, 2017).

Os babaqueiros têm um ciclo de vida em torno de 35 anos e iniciam sua frutificação entre o sétimo e oitavo ano, alcançando a maturidade produtiva após 15 anos do plantio (BEZERRA, 1995). Essa palmeira exibe um porte altivo e exuberante, podendo atingir 20 metros de altura, com estipe (tronco) isolado, cujo diâmetro varia entre 30 e 40 cm. Suas folhas podem atingir de 4 a 8 metros de comprimento e crescem em direção ao céu de forma retilínea, voltando-se pouco no sentido do solo (Figura 4). Cada palmeira pode apresentar cerca de 4 a 6 espádices (cachos) que são sustentados através de um pedúnculo, cujo comprimento varia de 70 a 90 cm (LORENZI, 1992; CARVALHO, 2007).

Figura 4 - Aspectos fenológicos e morfológicos do babaçu: a) coroa foliar; b) infrutescência; c) fruto aberto; d) babaçuais; e) inflorescência; f) coco do babaçu; g) estipe da palmeira



Fonte: extraído e adaptado de portais online⁷

⁷ Disponível em:

<https://poesiapoemasefrases.blogspot.com/2014/11/babacu-o-coco-forte-do-forte-norte.html>

<http://frutasnativasdaamazonia.blogspot.com/2013/01/palmeirababacu-fruteira-de-inumeras.html>

<https://www.origensbrasil.org.br/produto.php?qrqcode=9030>

<https://www.blogluaneamigos.com.br/2014/10/babacu-um-ouro-pouco-explorado.html?m=1>

<https://www.fapema.br/ferramenta-para-quebra-do-coco-babacu-esta-em-etapa-final-de-validacao/>

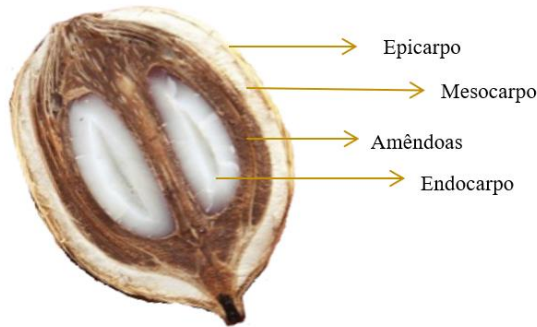
Acesso em: 20 de abr. 2021

As folhas do babaçu têm folíolos uniformemente espaçados, enquanto as flores são amarelas e formam ramos volumosos, que atraem as abelhas como seus principais polinizadores (MMA, 2017; NOBLICK, 2019). Uma mesma palmeira pode apresentar inflorescência fêmea ou andrógena, isto é, macho e fêmea, a qual produz os cachos com os frutos, enquanto os machos são responsáveis por sua geração e fecundação (LORENZI, 2010 apud CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012).

A respeito de sua frutificação, dependendo da região, a época e intensidade de safra pode variar bastante. Em geral, de janeiro a abril é observado o pico de floração da palmeira com a infrutescência ocorrendo entre o período seco e início do chuvoso, nos meses de junho a dezembro, no qual os frutos também tendem a amadurecer (LORENZI, 1992; MAPA, 2012). Porém, a produção de cocos está sujeita às condições do clima, solo, idade e densidade populacional de palmeiras (BRASIL, 2017). Cada um de seus cachos pode produzir em torno de 240 e 720 frutos, que apresentam aspecto lenhoso e polpa fibrosa farinácea. Os frutos podem medir de 5 a 15 cm de comprimento por 3 a 8 cm de diâmetro, chegando a pesar entre 90 e 240 g cada (LORENZI *et al.*, 1996; SILVA *et al.*, 2001; BRANDÃO *et al.*, 2002 apud SILVA, 2008).

O fruto do babaçu (Figura 4) é uma drupa de formato elipsoidal (oval alongado), com coloração marrom-ferrugínea, envolto externamente por uma parte fibrosa e rígida denominada epicarpo, que compõe cerca de 11% do coco (VIVACQUA FILHO, 1968; NOBLICK, 2019; TEIXEIRA, 2002). A fração secundária é o mesocarpo (com 0,5 a 1,0 cm), que apresenta caráter amiláceo e possui amido e tanino como principais constituintes, compondo 23% da sua massa total. Mais internamente, há o endocarpo (de 2 a 3 cm), que é constituído principalmente por sílica, fósforo, ferro, magnésio e metais alcalinos. Ele compõe cerca de 59% do coco e acomoda, em média, 2 a 8 amêndoas por fruto, cuja composição é dada por 7,25% de proteína, 66% de óleo, 18% de carboidratos e 7,8% de minerais (VIVACQUA FILHO, 1968; PARENTE, 2003 apud BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007; TEIXEIRA, 2002). As amêndoas representam entre 6 e 7% do peso total do fruto e podem medir entre 2,5 e 6 cm de comprimento, com 1 a 2 cm de largura e, atualmente, são o principal produto de interesse do babaçu (BEZERRA, 1995; TEIXEIRA, 2002).

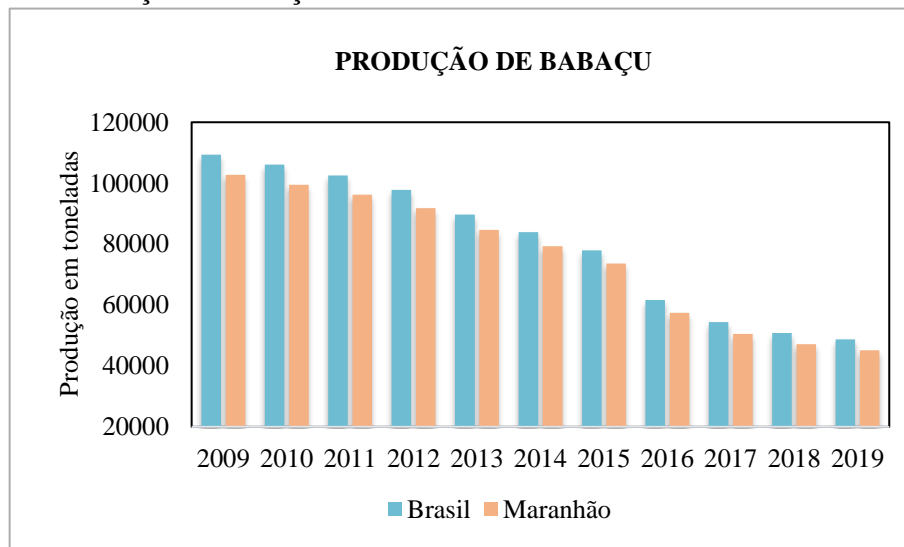
Figura 5 – Fruto do babaçu e seus constituintes



Fonte: adaptado de Carrazza, Ávila, Silva (2012)

De acordo com os dados reportados recentemente pelo IBGE (2021), embora essa palmeira habite em vários estados, a região Nordeste tem sido a responsável por cerca de 99% da produção de amêndoas de babaçu no Brasil. Em 2019, um total de 48.706 toneladas foram colhidas, das quais 92% foram obtidas no Maranhão, o que faz desse estado o polo extrativo nacional. No entanto, é importante destacar que a produção de amêndoas tem passado por reduções significativas nos últimos anos com uma queda de aproximadamente 55% se compararmos as 109 299 t produzidas em 2009 com a produção do último ano registrado (figura 5).

Figura 6 - Produção de babaçu dos últimos dez anos no Brasil e estado do Maranhão



Fonte: IBGE (2021)

Algumas das possíveis causas para diminuição de produtividade dos babaçus foram apontados por Biondi (2008). Dentre elas, estão a expansão das atividades pecuárias, cultivo da soja e o corte da madeira de segunda linha, que impulsionaram a derrubada massiva das palmeiras, reduzindo as áreas contempladas com espécies adultas e provocando a consequente

diminuição da produção de amêndoas. Mesmo apresentando grande resistência e potencial de regeneração em áreas desmatadas, é importante lembrar que seu ciclo produtivo tem início apenas por volta do oitavo ano de vida, implicando, assim, em uma redução de produtividade a longo prazo.

Normalmente, segundo estimativas de May (1990), a produtividade máxima dos babaçuais da região dos cocais pode atingir até 2,1 toneladas de fruto por hectare, considerando uma densidade de 141 a 160 palmeiras em diferentes faixas de idade. E, de acordo Frazão (2001), a produção média de cocos de babaçu é de 2400 kg/ha, dos quais 1780 kg (74%) correspondem ao endocarpo e epicarpo, 480 kg (20%) representam o mesocarpo e 140 kg (6%) são relativos às amêndoas, das quais se obtêm 91 litros de óleo (apud ALBIERO, 2007). Esse óleo caracteriza-se por ser rico em ácidos láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), que apresenta excelentes características para produção de bioquerosene e, atualmente, destaca-se como o produto de maior interesse econômico desse fruto (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007).

Na Tabela 3 é possível observar que os perfis de ácidos graxos dos óleos de diferentes espécies de babaçu encontrados em território brasileiro são muito semelhantes ao óleo de licuri em teor e composição de ácidos saturados.

Tabela 3 - composição média de ácidos graxos dos óleos de diferentes espécies de babaçu

Ácido graxo	Composição (%)			
	<i>Attalea oleifera</i> ^a	<i>Orbignya phalerata</i> ^b	<i>Attalea speciosa</i> ^c	<i>Orbignya speciosa</i> ^d
ácido caprílico (C8:0)	4.9	8.57	6.21	9.13
ácido cáprico (C10:0)	5.9	7.42	5.78	7.89
ácido láurico (C12:0)	41.8	49.97	47.40	54.15
ácido mirístico (C14:0)	13.1	14.22	15.64	10.62
ácido palmítico (C16:0)	8.9	6.59	8.01	4.78
ácido esteárico (C18:0)	2.9	2.69	3.15	1.45
ácido oleico (C18:1)	19.4	8.98	11.28	6.10
ácido linoleico (C18:2)	3.1	1.52	1.85	0.92
cadeias saturadas (%)	77.5	89.49	86.42	91.38
monoinsaturados (%)	19.4	8.98	11.43	6.10
poli-insaturados (%)	3.1	1.52	2.15	0.92

Fonte: extraído e adaptado de ^aLleras e Coradin (1988), ^bSerra *et al.* (2019), ^cMelo *et al.* (2019) e ^dNobre *et al.* (2018)

Algumas de suas propriedades físico-químicas também foram reportadas recentemente e podem ser comparadas com as do óleo de soja na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas dos óleos de babaçu e soja

Propriedades	OB ^a	MA	OS	MA
índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	0.7	AOCS Ca 5a-40	0.16 ^b	AOCS (Te 1a-64)
índice de iodo (g I ₂ /100 g)	25	AOCS Cd 1-25	119 ^b	AOCS (Tg 1e64)
viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	29.5	ASTM D 445	32.6 ^c	ASTM D 445

OB: óleo de babaçu; OS: óleo de soja; MA: método de análise

Fonte: adaptado de ^aCarvalho *et al.* (2013); ^bPaul *et al.* (2017); ^cChangmai *et al.* (2020).

O escopo de trabalhos recentemente publicados direciona essa biomassa para produção de biodiesel (MOREIRA *et al.*, 2020; TEBAS *et al.*, 2020) e, infelizmente, as pesquisas aplicadas a sua conversão em hidrocarbonetos renováveis são escassas.

No entanto, em um estudo pioneiro, foi demonstrado que a pirolise térmica do óleo de babaçu seguida pela hidrogenação dos produtos obtidos poderia ser um método promissor. Alencar, Alvez e Craveiro (1983) ao aplicarem este protocolo em seu estudo com óleos tropicais alcançaram a conversão do óleo de babaçu em alcenos terminais e alcanos com rendimento em torno de 94% e seletividade para n-tridecano e n-undecano.

O hidrocrackeamento dessa biomassa foi um outro método também já reportado. Gusmão *et al.* (1989) demonstraram a conversão do óleo de babaçu com rendimento de 98% em uma mistura de alcanos, dos quais undecano e dodecano foram produzidos majoritariamente quando Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ sulfurada foi utilizado como catalisador sob pressão parcial de 200 bar de H₂ e 360 °C de temperatura. Posteriormente, um protocolo similar aplicou o Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ sulfurado in situ a partir de enxofre elementar para obter 76,8% de alcanos, sob pressão de 25 MPa de H₂, a 450 °C. Os hidrocarbonetos saturados de C11-C14 foram apontados como produtos majoritários (FILHO; BRODZKI; DJÉGA-MARIADASSOU, 1993).

Em estudos mais recentes, Ranucci *et al.* (2018) produziram um combustível de aviação alternativo a partir dos óleos de babaçu, mamona e palmiste. Foi realizada a transesterificação, em seguida as frações leves dos ésteres metílicos foram separadas por destilação fracionada e o produto obtido foi utilizado em misturas com o querosene fóssil comercial (Jet-A1) nas proporções de 5, 10 e 20% (v/v). A qualidade dessas blendas foi avaliada com base nas normas ABNT e ASTM e verificou-se que os parâmetros analisados para as misturas de até 10% obedeceram às especificações, atestando a compatibilidade química das cadeias parafínicas dessas biomassas com os destilados de petróleo.

Em consenso com os bons resultados reportados pela literatura, o babaçu já é considerado uma biomassa em potencial para produção de bioquerosene no Brasil (EPE, 2019). A Boeing 747, inclusive, já testou um biocombustível a partir dessa biomassa e do óleo e coco,

em uma mistura de 20% com o querosene fóssil. O voo durou 2 h e nenhuma modificação dos motores ou aeronave foram necessárias⁸. Esses resultados representaram um avanço em direção ao desenvolvimento e aplicação de biojet derivado de biomassas nativas do Brasil, que deve contribuir consideravelmente para diminuição das emissões de gases do efeito estufa.

Além da produção de óleo, a valorização da biomassa residual é um dos fatores importantes para seleção de matérias-primas renováveis, pois desta forma o ciclo extrativo apresenta maior valor agregado e consequente rentabilidade. Neste ponto, o babaçueiro acaba se destacando, pois todas as suas partes podem ser aproveitadas integralmente (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012).

O epicarpo do fruto, por exemplo, pode ser utilizado em fornos caseiros e comerciais, ou mesmo produzir combustível industrial. Suas fibras podem ser usadas para produção de fertilizantes, carvão ativado, papel, escovas e tapetes. Já do mesocarpo se extrai uma farinha nutritiva que é incorporada na alimentação humana, também sendo possível destiná-la para produção de etanol ou para o uso medicinal. O endocarpo é aplicado na confecção de peças aglomeradas e no artesanato, na produção de carvão, de gases combustíveis e condensáveis, a partir dos quais é possível obter metanol, ácido acético, acetona, fenol, cresol, dentre outros produtos químicos de valor agregado.

A partir da amêndoa é possível obter o óleo bruto do babaçu, que pode ser destinado ao uso alimentício pela produção de óleo refinado ou para produção de cosméticos, produtos farmacêuticos, produtos de higiene e biocombustível. Também é possível obter da amêndoa uma torta, resultante do processo de extração do óleo, que pode ser aproveitada como ração animal ou adubo (ANDERSON, MAY, BALICK, 1991 apud TEIXEIRA, 2002; SILVA, NAPOLITANO, BASTOS, 2016).

Além disso, as folhas, estipe e raízes também possuem valor agregado (SILVA; NAPOLITANO; BASTOS, 2016). Por exemplo, pode-se utilizar as folhas na confecção de peças artesanais, para a cobertura de casas, bem como para alimentação de bovinos durante períodos de seca (MAPA, 2012). Por outro lado, o estipe da planta pode ser usado em construções, caso esteja em bom estado e caso esteja em estado de decomposição, pode ser usado como adubo. Também é possível extrair a seiva do caule da palmeira jovem e, a partir da sua fermentação, produzir uma bebida muito apreciada na região (BRASIL, 2017).

⁸ <https://www.greencarcongress.com/2008/02/virgin-atlantic.html>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A diversidade da flora brasileira oferece diferentes possibilidades de matérias-primas renováveis para produção de biocombustíveis. A partir de palmeiras como o licuri e o babaçu podem ser obtidas biomassas quimicamente compatíveis para produção de BioQav e, por isso, essas espécies têm despertado o interesse da indústria de aviação. Elas apresentam alta produtividade, boa adaptabilidade a diferentes condições e baixo custo de cultivo. E, além disso, possuem densidade populacional concentrada em pontos estratégicos do Nordeste brasileiro.

Entretanto, estudos envolvendo o óleo dessas palmeiras para produção de BioQav *drop-in* continuam escassos. Observa-se que para o devido desenvolvimento do setor são necessários maiores investimentos em métodos de colheitas mais eficientes, ampliação da escala produtiva e logística.

Espera-se, deste modo, que nos próximos anos a atuação do setor público e iniciativa privada possam contribuir para o avanço desses pontos, pois a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis por biocombustíveis derivados de recursos renováveis locais será importante para o atendimento de:

- compromissos ambientais, considerando a economia das emissões de carbono;
- desenvolvimento econômico, a partir da geração de riquezas e produção economicamente viável;
- desenvolvimento social, a partir da geração de emprego, renda e oportunidades.

AGRADECIMENTOS

Ao PPGQ-UFRN e ao PRH 37.1 pelo financiamento e apoio ao desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

AIR TRANSPORT ACTION GROUP (ATAG), **Aviation: Benefits Beyond Borders**. Air Transport Action Group, Geneva, Switzerland, 2019

ALBIERO, D. *et al.* Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **ACTA Amazonica**, v. 37, n. 3, p. 337–346, 2007.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. **Pyrolysis of tropical vegetable oils**. *J. Agric. Food. Chem.*, v. 31, p. 1266-1270, 1983.

ANDERSON, A. B.; BALICK, M. J. Taxonomy of the babaçu complex (*Orbignya ssp. Palmae*). **Systematic Botany**, v. 13, n. 1, p. 32-50, 1988. (MAPA), M. D. A. P. E. A. **Babaçu (Attalea spp. MART.) - Série boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável orgânico**. Brasília, DF: MAPA/ACS, 2012.

ARAÚJO, P. H. M. *et al.* Catalytic Deoxygenation of the Oil and Biodiesel of Licuri (*Syagrus coronata*) To Obtain n-Alkanes with Chains in the Range of Biojet Fuels. **ACS Omega**, n. 4, p. 15849–15855, 2019.

AROUCHA, E.P.T.L.; AROUCHA, M.L. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do licuri**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2013.

BELTRÃO, N. E. DE M.; OLIVEIRA, M. I. P. DE. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel** Documentos 177. Campina Grande, PB: EMBRAPA, 2007.

BEZERRA, O. B. **Localização de postos para apoio ao escoamento de produtos extrativistas: um estudo de caso aplicado ao babaçu**. 1995. Dissertação – (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.

BIONDI, A.; MONTEIRO, M.; GLASS, V. **O Brasil dos agrocombustíveis: impactos das lavouras sobre a terra, o meio e a sociedade - Palmáceas, Algodão, Milho e Pinhão-mansão**, 2008.

BRASIL. **Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017**. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/113576.htm. Acesso em: 01 abr. 2021.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. E; SILVA, M. L. DA. **Aproveitamento integral do fruto e da folha do Babaçu (Attalea spp.)**. 2. ed. Brasília, DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CARVALHO, A. J. A; FERREIRA, M. H. S; ALVES, J. S. **Manual do Licuri**. Programa conca: sustentabilidade, saberes e sabores da caatinga. Salvador: Attemaeditorial, 2016.

CARVALHO, A. K. F., *et al.* Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 485-493, 2013.

CARVALHO, J. D. V. **Dossiê técnico: cultivo de babaçu e extração do óleo**. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília – CDT/UnB, Brasília, abr. 2007

CHANGMAI, B; SUDARSANAM, P.; ROKHUM, L. Biodiesel production using a renewable mesoporous solid catalyst. **Industrial Crops & Products**, v. 145, n. 111911, 2020.

CHAO, H.; BUYUNG, D. B.; DELAURENTIS, D. A. The potential impacts of Emissions Trading Scheme and biofuel options to carbon emissions of U.S. Airlines, **Energy Policy**, v. 134, n. 110993, 2019.

CORTEZ, L. A. B. *et al.* Perspectives for Sustainable Aviation Biofuels in Brazil. **International Journal of Aerospace Engineering**, n. 264898, p. 12, 2015.

CREPALDI, I. C.; OLIVEIRA, K. G. Licuri na área de ocorrência da Arara-Azul-de-Lear. In: **Plano de Ação de Nacional Para a Conservação da Arara-Azul-de-Lear**. 2. ed. Série Espécies Ameaçadas n.4. Brasília, 2012. p.58.

CREPALDI, I.C.; MURADIAN, L.B.A.; RIOS, M.D.G.; PENTEADO, M.V.C.; SALATINO, A. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revista Brasileira de Botânica**, 2001, 24, 155-159.

DE LA SALLES, K. T. S.; SOLETTI, J. I. *et al.* Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**, 2010, 32, 518.

DONNATI, C. I. **Consequência da defaunação na dispersão e predação de semestres e no recrutamento de plântulas de palmeiras brejaúvas (*Astrocarym aculeatissimum*) na Mata Atlântica**. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agronomia da Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 6. 2004.

DRUMOND, M.A. **Licuri *Syagrus coronata* (Mart.) Becc.** Petrolina: Embrapa Semi-árido, 2007.

ELLER, Z; VARGA, Z.; HANCSÓK, J. Renewable Jet Fuel from Kerosene/Coconut Oil Mixtures with Catalytic Hydrogenation. **Energy Fuels**, v. 33, p. 6444-6453, 2019.
EMBRAPA, E. B. DE P. A. **Babaçu programa nacional de pesquisa**. Brasília, DF: EMBRAPA, 1984.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (MME). **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2019**, Rio de Janeiro, 2020.

FILHO, G. N. da R.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. **Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils**. *Fuel*, v. 72, n. 4, p. 543-549, 1993.

FORD, J. P, *et al.* Semi-Batch Deoxygenation of Canola- and Lard-Derived Fatty Acids to Diesel-Range Hydrocarbons, **Energy Fuels** v. 27, p. 7489-7496, 2013.

GUSMÃO, J. *et al.* **Utilization of vegetable oils as na alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃**. *Catalysis Today*, v. 5, p. 533-544, 1989.

IBGE – **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>>. Acesso em: 15 abr. 2021

IHA, O. K.; SOLETTI, J. I. *et al.* Physicochemical Properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops and Products**, v. 62, n. 318, 2014

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **International Energy Outlook 2019 with projections to 2050**, 2019.

LLERAS, E., CORADIN, L. Native Neotropical Oil Palms: State of the Art and perspectives for Latin America. **Advances in Economic Botany**, 6, p. 201-213, 1988.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Editora Platarum, Nova Odessa, São Paulo, 1992.

MANSO, K. Licuri: a palmeira da vida das araras e dos sertanejos. **Revista Ouricuri**, v. 1. n. 1, p. 201-214, 2009.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil). **Série boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável orgânico Babaçu (Attalea spp.MART.)**, Brasília, DF: MAPA, 2012.

MAPA. **Anuário estatístico da agroenergia 2014**. Brasília, 2015. 205p.

MAPA. **Agenda de inovação para a cadeia produtiva do biodiesel**, CSOB/MAPA: Brasília, v. 1, 40 p., 2019

MELO, E. *et al.* First Study on the Oxidative Stability and Elemental Analysis of Babassu (*Attalea speciosa*) Edible Oil Produced in Brazil Using a Domestic Extraction Machine. **Molecules**, v. 24, p. 4235–4256, 2019.

METHA, P. S.; ANAND, K. Estimation of a lower heating value of vegetable oil and biodiesel fuel. **Energy Fuel**, 2009, 23, 3893.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Babaçu: boas práticas para o extrativismo sustentável orgânico Caderno do agente de assistência técnica e extensão rural Boas práticas para o extrativismo sustentável orgânico**. Brasília, DF: MMA, 2017.

MOREIRA, K. S. *et al.* Optimization of the Production of Enzymatic Biodiesel from Residual Babassu Oil (*Orbignya sp.*) via RSM. **Catalysts**, v. 10, n. 4, p. 414, 2020.

NOBLICK, L. R. **Guia Para Palmeiras Do Nordeste do Brasil**. Traduzido por CARNEIRO, C. E., UEFS Editora, Feira de Santana, 2019.

NOBLICK, L.R. **Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas. Simpósio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional**, Brasília, DF, EMBRAPA, p.99-115, 1986.

NOBRE, C. B. *et al.* Chemical composition and antibacterial activity of fixed oils of *Mauritia flexuosa* and *Orbignya speciosa* associated with aminoglycosides. **European J. Integrative Medicine**, v. 23, p. 84-89, 2018.

OLIVEIRA, J. L. F. *et al.* Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. **Renewable Energy**, n.168, p.1377-1387, 2021.

PAN, X. *et al.* Exploring fair and ambitious mitigation contributions under the Paris Agreement goals. **Environmental Science and Policy**, v. 74, 49-56, 2017.

PATTANAİK, B. P.; MISTA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 545-557, 2017.

PAUL, A. K. *et al.* Analysis of thermal, oxidative and cold flow properties of methyl and ethyl esters prepared from soybean and mustard oils. **J. Therm. Anal. Calorim.** v. 130, 1501-1511, 2017.

PEREIRA, R. J. **Licuri**. Brasília: Ministério da Educação. 2006.

RANUCCI, C. R. *et al.* Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production.**, v. 185, p. 860-869, 2018.

SERRA, J. L. *et al.* Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocopherols, total carotenoids and chemical composition. **Food Research International**, v. 116, p. 12-19, 2019.

SILVA, E. M. S.; NAPOLITANO, J. E.; BASTOS, S. **Pequenos Projetos Eossociais de quebradeiras de coco babaçu: Reflexões e aprendizados**. Brasília, DF: ISPN, 2016.

SOARES, K.P. 2020. *Syagrus* in **Flora do Brasil 2020**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB15736>>. Acesso em: 21 abr. 2021.

SOUZA, B. S. *et al.* Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 109-114, 2012.

TEBAS, S. de O. G. *et al.* Mild conditions in the transesterification reaction of babassu oil and purified fusel oil. **Chemical Engineering Communications**, p. 432-440, 2020.

TEIXEIRA, M. A. Babassu — A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 857–864, 2008.

TEIXEIRA, M. A. **Biomassa de babaçu no Brasil**. Encontro de Energia no Meio Rural. **Anais**. 2002.

VIVACQUA FILHO, A. Babassu: social, economical and technological aspects (in Portuguese: Babaçu, Aspectos Sócio-Econômicos e Tecnológicos). Brasília: UNB; 1968.

XU, J.; JIANG, J.; ZHAO, J. Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels. **Renewable and Sustainable Energy**, v. 58, p. 331-340, 2016.

ZULETA, E. C. *et al.* The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n.12, p. 2159–2175, 2012.

COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS DE ACOPLAMENTO HIDROMECAÂNICO

Raquel Oliveira Lima¹
L. J. do N. Guimarães²
L. C. Pereira³
Jean Baptiste Joseph⁴

RESUMO

Historicamente, as simulações de fluxo acopladas à geomecânica têm sido consideradas complexas e inviáveis devido ao esforço computacional adicional para realizar tais análises. Entretanto, os simuladores convencionais de reservatório simplificam importantes aspectos do comportamento mecânico das rochas que podem impactar significativamente a previsão de produção dos campos de petróleo. É importante considerar a influência da variação das tensões efetivas nas propriedades do reservatório, tais como compressibilidade, porosidade e permeabilidade, especialmente para reservatórios fraturados ou que apresentam baixa resistência mecânica. Várias abordagens vem sendo propostas para a implementação dos efeitos geomecânicos na simulação de reservatórios. Essas abordagens diferem em quais elementos da geomecânica são implementados e o grau em que esses elementos são acoplados ao fluxo multifásico. As equações resultantes do problema acoplado podem ser resolvidas em um único sistema de equações (esquema de acoplamento total) ou em sistemas separados (esquema de acoplamento parcial). Assim, o presente trabalho tem como objetivo utilizar exemplos da literatura para comparar os resultados de análises acopladas utilizando as técnicas de acoplamento parcial explícita *two-way* entre o simulador de fluxo comercial Imex[®] e um simulador mecânico *in house* em Matlab[®], e de acoplamento total utilizando o *software in house* Codebrigt. Os resultados encontrados com a técnica de acoplamento parcial estudada foram muito próximos dos resultados da solução totalmente acoplada. Uma vez que no acoplamento parcial os cálculos mecânicos foram realizados em apenas tempos específicos da análise (passos de tempo de acoplamento), o esforço computacional é reduzido, tornando essa técnica bastante competitiva para a solução de problemas em escala real de reservatório.

Palavras-chave: Acoplamento hidromecânico, Geomecânica de reservatórios, Acoplamento parcial explícito *two-way*, Acoplamento total.

¹ Doutoranda do Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, raquel.oliveiral@ufpe.br;

² Professor do Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, leonardo.guimaraes@ufpe.br;

³ Doutor pelo Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, leonardocabraal@petrobras.com.br;

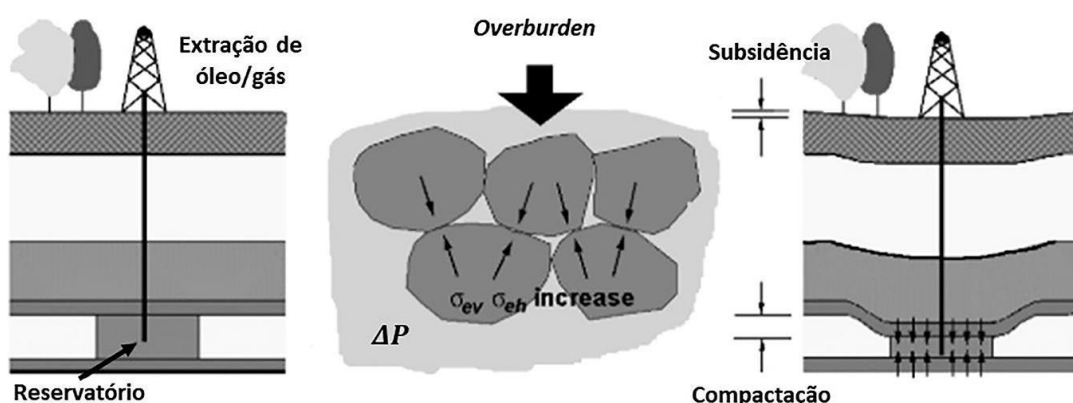
⁴ Doutorando do Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, jeanjbluxe@gmail.com;

INTRODUÇÃO

Com os crescentes desafios econômicos, logísticos e ambientais para o desenvolvimento e manutenção dos recursos de hidrocarbonetos, a necessidade de boas estratégias de perfuração/completação, de recuperação e estimulação vêm aumentando. Os eventos de sismicidade induzida e de deformação do solo registrados em torno dos campos petrolíferos têm levado a uma consciência cada vez maior sobre a sensibilidade dos reservatórios ao estado de tensões. Tem se tornado cada vez mais claro que o entendimento da evolução dessas tensões é essencial para maximizar a produção dos campos existentes e desenvolver campos futuros, especialmente para os reservatórios fraturados ou que apresentam baixa resistência mecânica (reservatórios sensíveis ao estado de tensão) (Bubshait; Aminzadeh; Jha, 2018).

Segundo o princípio das tensões efetivas, o peso dos sedimentos da sobrecarga (tensão vertical total) acima de uma formação produtora de petróleo é suportado parcialmente pela matriz da rocha e parcialmente pelo fluido pressurizado dentro dos espaços porosos. A parte dessa carga suportada pelos fluidos é chamada de pressão dos poros, enquanto a parte suportada pelos sólidos é chamada de tensão efetiva (Terzaghi, 1943). Quando a pressão do fluido é reduzida, mais carga é transferida para a matriz da rocha e a formação é compactada. Essa compactação em subsuperfície também pode produzir subsidência da superfície, com deslocamentos significativos nas direções vertical e horizontal, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Ilustração dos efeitos de compactação e subsidência nos campos de petróleo



Fonte: Modificado de Gambolati; Ferronato; Teatini, (2006).

Os modelos que acoplam o fluxo e a geomecânica são necessários para investigar o comportamento mecânico das rochas e avaliar o impacto da alteração de propriedades do

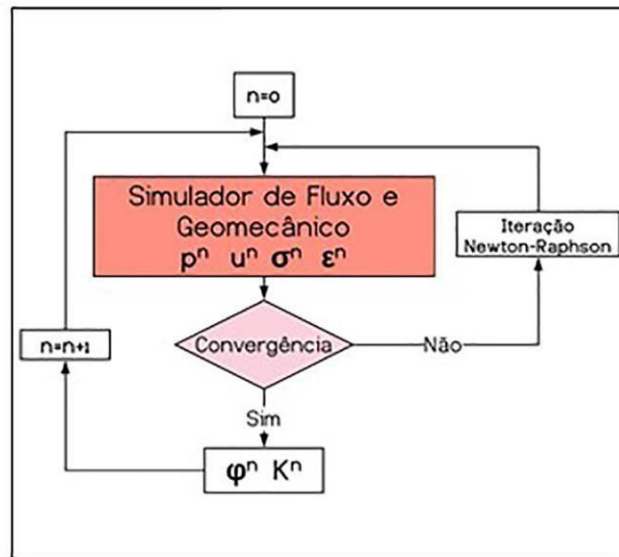
reservatório, tais como porosidade e permeabilidade, devido a mudança das tensões *in situ* em virtude da produção/injeção de fluidos no reservatório. Em muitos reservatórios, a compactação das rochas terá forte influência no desenvolvimento da pressão e no padrão de fluxo e, como tal, é um parâmetro importante para uma modelagem confiável (Pettersen, 2012). Além disso, também é possível avaliar a estabilidade dos poços, o potencial de reativação de falhas pré-existentes ou de geração de fraturas, entre outros processos.

Os simuladores numéricos são ferramentas frequentemente utilizadas pelos engenheiros de reservatório para auxiliar no gerenciamento e na tomada de decisões durante a exploração dos campos de petróleo. Os simuladores convencionais de reservatório simplificam importantes aspectos do comportamento mecânico das rochas que podem impactar significativamente a previsão do comportamento de produção (Lewis; Gutierrez, 1998), uma vez que o único parâmetro mecânico considerado nessas simulações é a compressibilidade dos poros. Entretanto, essa compressibilidade dos poros é função das condições de confinamento (Settari; Mourits, 1998) e depende da trajetória de tensão seguida pelo reservatório durante a depleção, a qual pode ser bem diferente da trajetória dos carregamentos adotados nos testes de laboratório para determinar esse parâmetro.

A modelagem de processos hidromecânicos acoplados em escala real dos campos de petróleo impõe grandes desafios computacionais, devido ao esforço adicional para resolver simultaneamente os problemas de fluxo e geomecânico. Nos últimos anos, houve um grande progresso no desenvolvimento de *hardwares* e as barreiras para resolver problemas acoplados tão complexos estão sendo continuamente reduzidas através da computação de alto desempenho e do desenvolvimento de metodologias de acoplamento alternativas a solução simultânea dos dois problemas (fluxo e geomecânico).

O esquema de acoplamento total é o mais rigoroso, uma vez que as variáveis de fluxo (pressão) e geomecânica (deslocamento) são combinadas em um único sistema de equações. Entretanto, a sua solução não é uma tarefa trivial para fluxo multifásico, além de apresentar elevado custo computacional (Lautenschläger et al., 2013; Lewis; Gutierrez, 1998). O fluxograma para esse tipo de acoplamento é ilustrado na Figura 2.

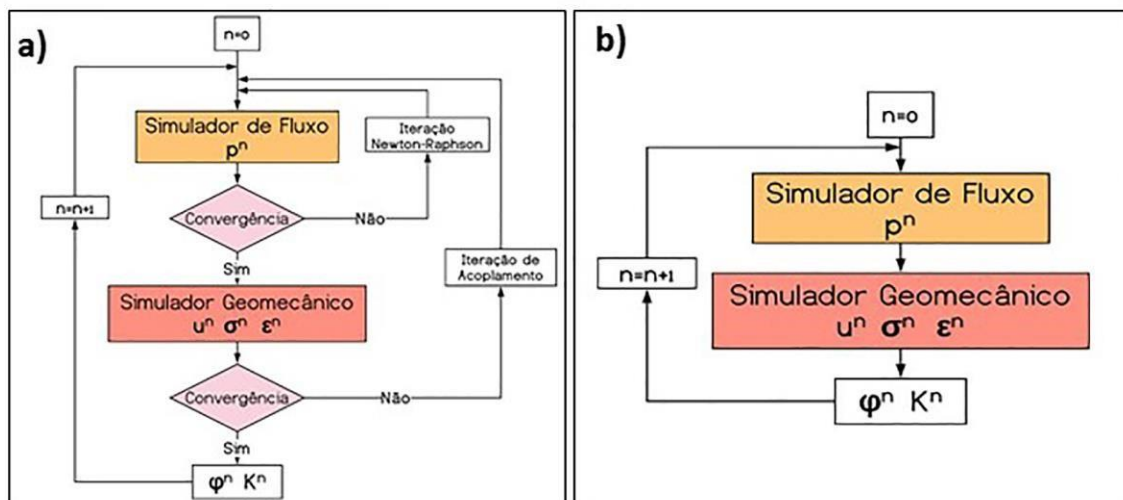
Figura 2 - Fluxograma do acoplamento total



Fonte: Lima, (2019).

Já no acoplamento parcial (ou sequencial), as equações de fluxo e mecânicas são resolvidas separadamente e sequencialmente. O acoplamento parcial *two-way* é dito explícito se apenas uma iteração é realizada para cada passo de tempo de acoplamento (Figura 3 B) e iterativo (Figura 3 A) se a metodologia é repetida até que a convergência entre as variáveis de fluxo e mecânica seja alcançada. Devido ao tempo computacional reduzido, acoplamentos explícitos são normalmente preferíveis a acoplamentos iterativos (Longuemare et al., 2002).

Figura 3 - Fluxograma de acoplamento: a) Acoplamento parcial *two-way* iterativo; b) Acoplamento parcial *two-way* explícito.



Fonte: Lima, (2019).

Dependendo da frequência de acoplamento e da tolerância de convergência adotada, o acoplamento parcial *two-way* pode apresentar precisão muito próxima do acoplamento total, com maior flexibilidade e menor custo computacional (Lonardelli et al., 2017). Algumas das vantagens desse tipo de acoplamento são a possibilidade de utilização de diferentes malhas e passos de tempo para os cálculos de fluxo e mecânico, já que os dois problemas são resolvidos separadamente. Normalmente, as frentes de fluido podem se propagar ou as mudanças nos poços podem ocorrer em intervalos de tempo muito pequenos, enquanto os deslocamentos podem progredir lentamente ao longo da simulação (Samier; Onaisi; De Gennaro, 2008). Assim, passos de tempo maiores no módulo geomecânico podem reduzir efetivamente o custo computacional (Longuemare et al., 2002).

A motivação principal em se desenvolver o acoplamento parcial entre simuladores de fluxo e mecânico é a flexibilidade e a possibilidade de explorar o potencial máximo de cada *software* individualmente para considerar de forma coerente o comportamento geomecânico das rochas na simulação de fluxo e obter previsões de comportamento de produção mais próximas da realidade em tempos computacionais acessíveis.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo utilizar os problemas disponíveis em Dean et al., (2006) para comparar os resultados de análises acopladas utilizando as técnicas de acoplamento parcial explícito *two-way* e de acoplamento total.

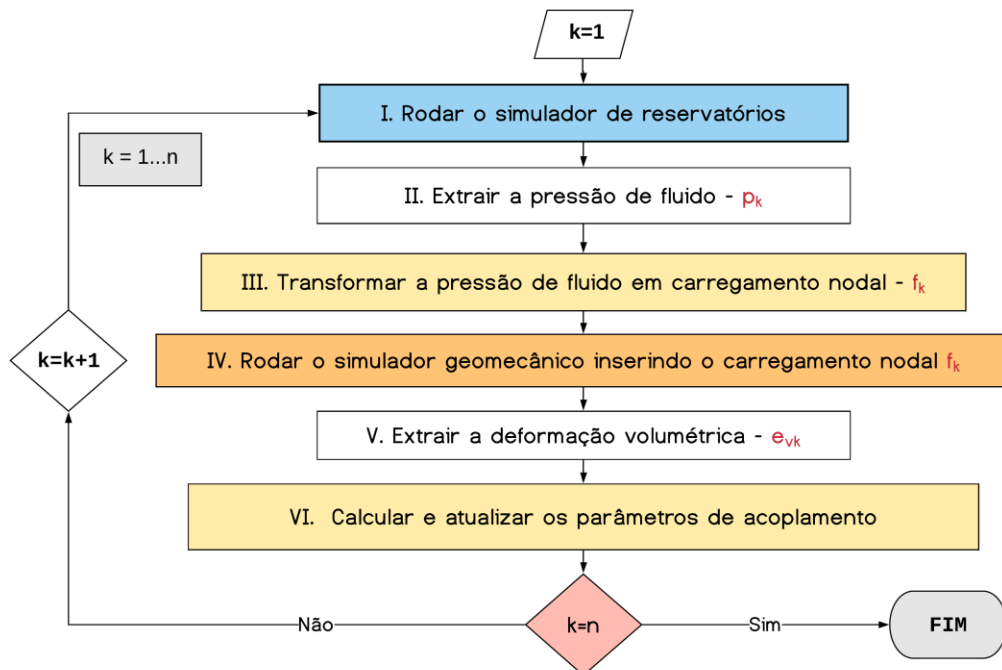
METODOLOGIA

Para o método totalmente acoplado os problemas de fluxo e mecânico foram resolvidos simultaneamente através do simulador *in house CodeBright* (Guimarães, 2002). Para o acoplamento parcial explícito *two-way* IMEX2MATLAB (Lima, 2019), o problema de fluxo foi resolvido através do simulador de fluxo comercial Imex[®] da CMG[®] com modelagem do tipo *black-oil*, enquanto o problema mecânico foi resolvido através de um programa de elementos finitos em Matlab[®] desenvolvido pela Equipe do Laboratório de Métodos Computacionais em Geomecânica (LMCG-UFPE). Os simuladores de reservatório e geomecânico foram integrados de forma automatizada por um código gerenciador também em Matlab[®] (Lima, 2019), o qual é responsável por executar os simuladores, calcular os parâmetros de acoplamento e escrever os arquivos de entrada necessários para os simuladores em cada passo de tempo de acoplamento.

No acoplamento IMEX2MATLAB, a simulação de fluxo é executada para um determinado intervalo de tempo, fornecendo a pressão de fluido. Admitindo que as mudanças na tensão total são desprezíveis, a pressão induz uma mudança igual, em módulo, na tensão efetiva. Assim, a variação da pressão de poros em um determinado passo de tempo em relação a pressão inicial são transformadas em carregamento nodais, os quais são inseridos como *input* para o programa de análise de tensões, que é então solicitado para resolver o problema geomecânico, fornecendo os deslocamentos e a deformação volumétrica do meio em cada passo de tempo de acoplamento.

O programa gerenciador é então solicitado para calcular os parâmetros de acoplamento e escrever os arquivos de entrada necessários para o *restart* do simulador de fluxo. Em seguida, o processo é reiniciado atualizando na simulação de fluxo o parâmetro de acoplamento definido. O processo de acoplamento externo entre os simuladores é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma de acoplamento. Onde n são os passos de tempo de acoplamento geomecânico



Fonte: Lima, (2019).

O parâmetro de acoplamento utilizado foi a pseudo compressibilidade desenvolvida por Inoue & Fontoura (2009), conforme descrito na Eq. (1). Uma vez que a compressibilidade dos poros é atualizada na simulação de fluxo, o simulador Imex[®] atualiza a porosidade conforme a lei descrita na Eq. (2)

$$c_p = \frac{\Delta \varepsilon_v}{\phi_0 \Delta p} \quad (1)$$

$$\phi = \phi_0 [1 + c_p (p - p_0)] \quad (2)$$

Onde: ε_v é a deformação volumétrica, ϕ_0 é a porosidade de referência, p_0 é a pressão de referência, p é a pressão.

A malha de elementos finitos utilizada nas análises mecânicas possui os nós coincidentes aos vértices de cada célula do *grid* de diferenças finitas do modelo de fluxo do reservatório. Além disso, todas as análises realizadas foram lineares elásticas.

ESTUDOS DE CASO

Os problemas disponíveis em Dean et al., (2006) foram utilizados para comparação dos resultados das técnicas de acoplamento estudadas. Diferentemente dos problemas 1 e 2, que modelam apenas o reservatório, o problema 3 também considera as rochas adjacentes ao mesmo (Figura 5). Ambos os casos são monofásicos e apresentam um poço produtor no centro do reservatório. Foram impostas condições de contorno de vazão de produção constante. Os problemas 1 e 2 apresentam as mesmas características de rocha e fluido, entretanto foram impostas diferentes condições de contorno mecânicas, conforme ilustrado na Figura 6. As informações gerais dos casos estudados são ilustradas na Tabela 1.

Figura 5 - Malha para o problema 3: a) Malha geomecânica; b) Identificação do reservatório na malha geomecânica.

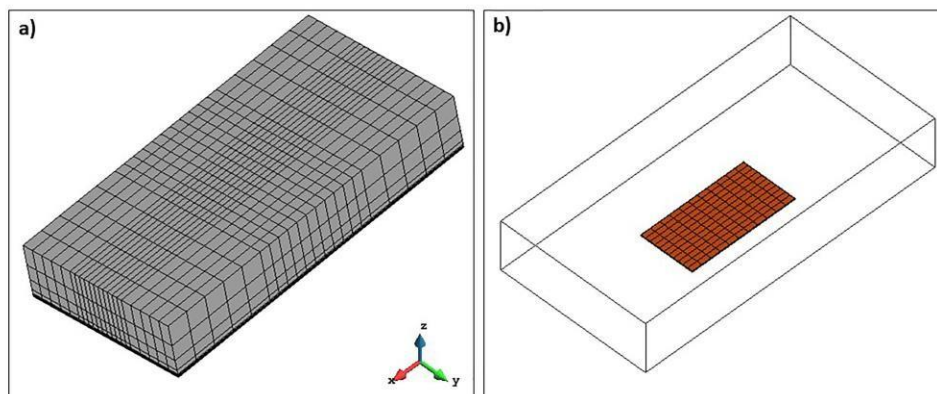


Figura 6 - Condições de Contorno dos casos estudados: a) Problema 1, b) Problema 2, c) Problema 3

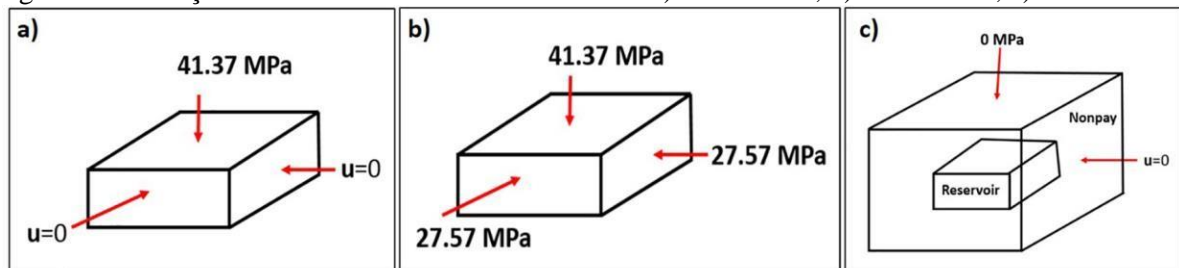


Tabela 1- Informações gerais dos casos analisados

	Problema 1 / Problema 2	Problema 3
Dimensões	670,56 m 670,56 m 60,96 m	18898m 9449 m 3185 m
Discretização	11 x 11 x 10	21 x 21 x 12
Permeabilidade	Horizontal	50 mD
	Vertical	5 mD
Porosidade	20%	Reservatório = 100 mD Rochas = 0 mD
Poisson	0,3	Reservatório = 10 mD Rochas = 0 mD
Módulo de elasticidade	68,95 MPa	25%
Pressão de referência	20,68 Mpa @1828,8 m	0,25
Vazão de produção	2385 m ³ /dia	Reservatório= 68,95 MPa Rochas=6895 MPa
		30,23 Mpa @3048 m
		7950 m ³ /dia

Para o acoplamento parcial foram utilizados 30 passos de tempo de acoplamento para os problemas 1 e 2, enquanto para o problema 3 foram utilizados 42 passos de tempo de acoplamento. Os passos de tempo de acoplamento definidos estão relacionados apenas a frequência das análises geomecânicas. Os passos de tempo dentro do simulador de fluxo Imex[®] são automáticos de acordo com o esquema numérico utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7 e a Figura 8 ilustram a pressão média no reservatório ao longo da produção e a compactação em um ponto localizado na região central do topo do reservatório para os problemas 1 e 2, respectivamente. Os resultados do acoplamento IMEX2MATLAB estão de acordo com a referência publicada (Dean et al., 2006), assim como com a solução totalmente acoplada do Codebright. Esses resultados indicam que o acoplamento parcial pode apresentar precisão muito próxima do acoplamento total se mostrando como uma boa alternativa para quantificar os efeitos da deformação das rochas nas simulações de fluxo.

Figura 7- Resultados do Problema 1: a) Pressão Média; b) Compactação

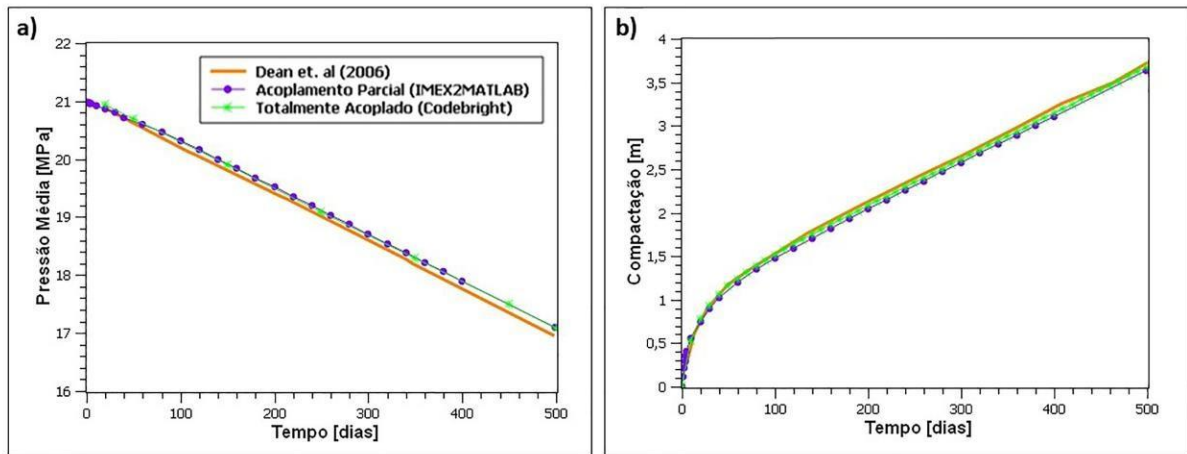
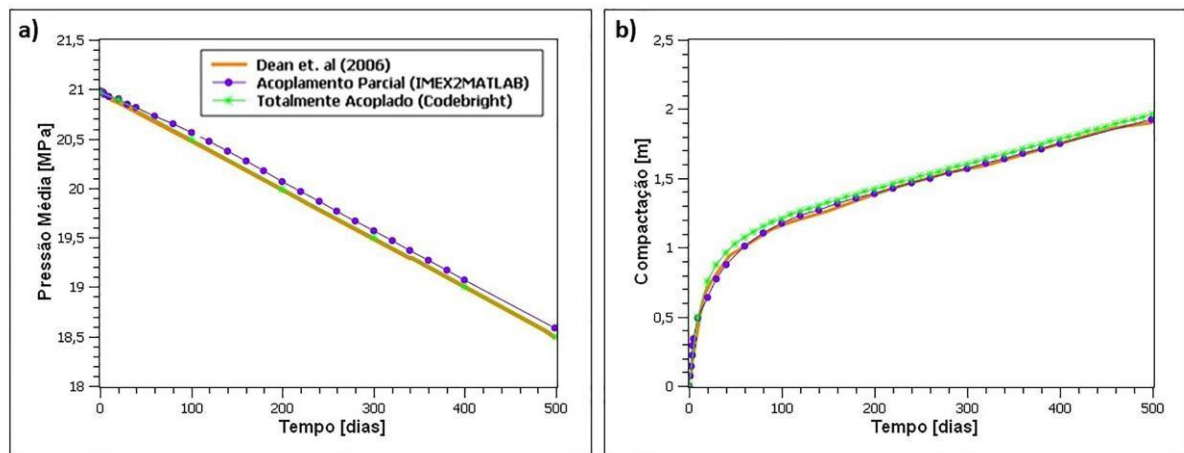


Figura 8 - Resultados Problema 2: a) Pressão Média; b) Compactação



A pressão de poros do reservatório diminui quando o mesmo é posto em produção, resultando no aumento da tensão efetiva atuante nos sólidos, conforme ilustrado na Figura 9 e na Figura 10. Esse aumento da tensão efetiva ocorre de forma mais acentuada justamente nas regiões próximas ao poço produtor, podendo gerar danos ao revestimento e aos equipamentos do poço. Além disso, é possível observar a diferença entre a distribuição das tensões nos problemas 1 e 2 em virtude das condições de contorno mecânicas que foram impostas, confirmando a importância da modelagem não só do reservatório, mas também das rochas adjacentes ao mesmo durante as análises geomecânicas.

Figura 9 - Variação da tensão efetiva vertical para o Problema 1- Esquema Totalmente Acoplado
 a) Tensões efetivas iniciais, b) Após 100 dias, c) Após 300 dias, d) Após 500 dias

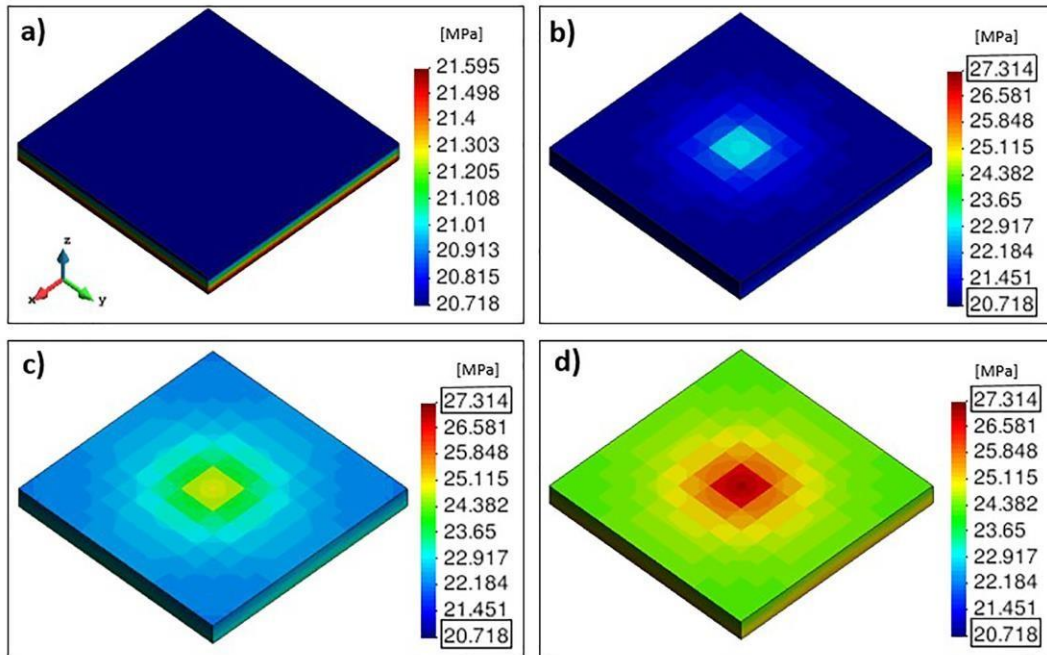
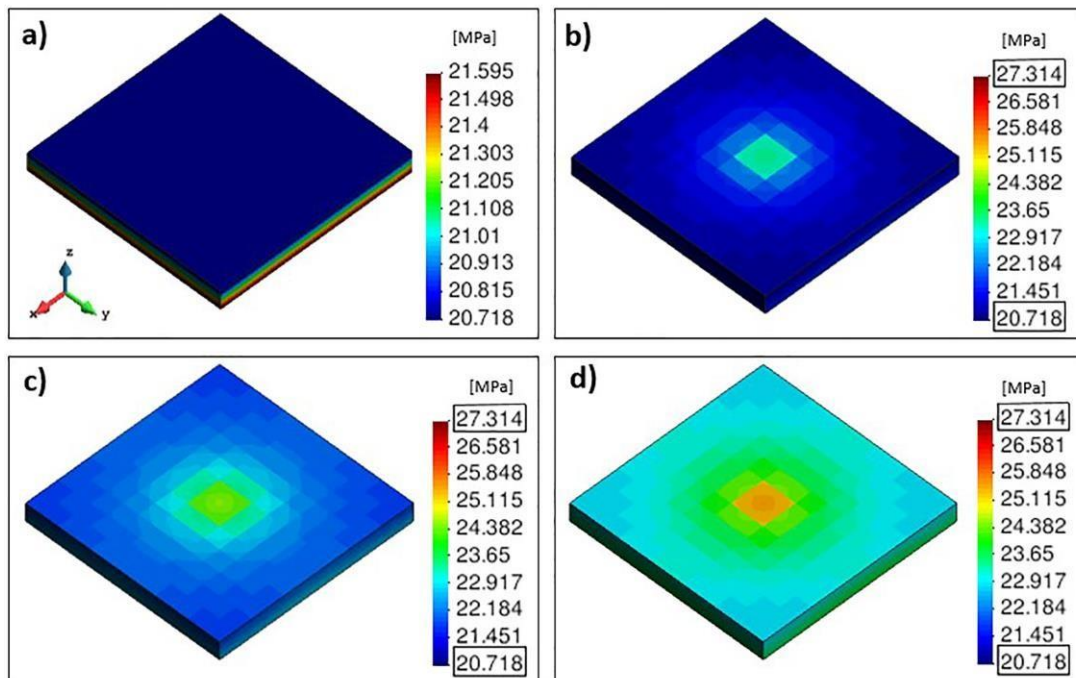


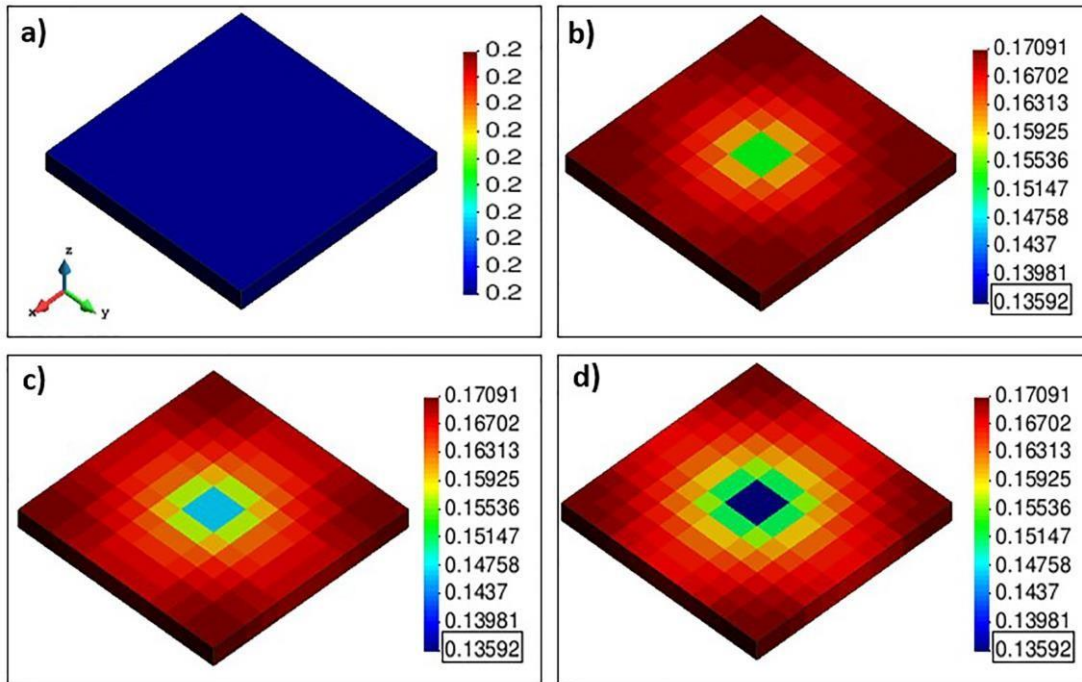
Figura 10 -Variação da tensão efetiva vertical para o Problema 2- Esquema Totalmente Acoplado a)
 Tensões efetivas iniciais, b) Após 50 dias, c) Após 250 dias, d) Após 500 dias



A variação da porosidade ao longo do tempo para o problema 2 é ilustrada na Figura 11. Para as regiões próximas ao poço produtor, a porosidade apresentou uma redução média em torno de 30% ao longo de 500 dias de produção, confirmando a importância da

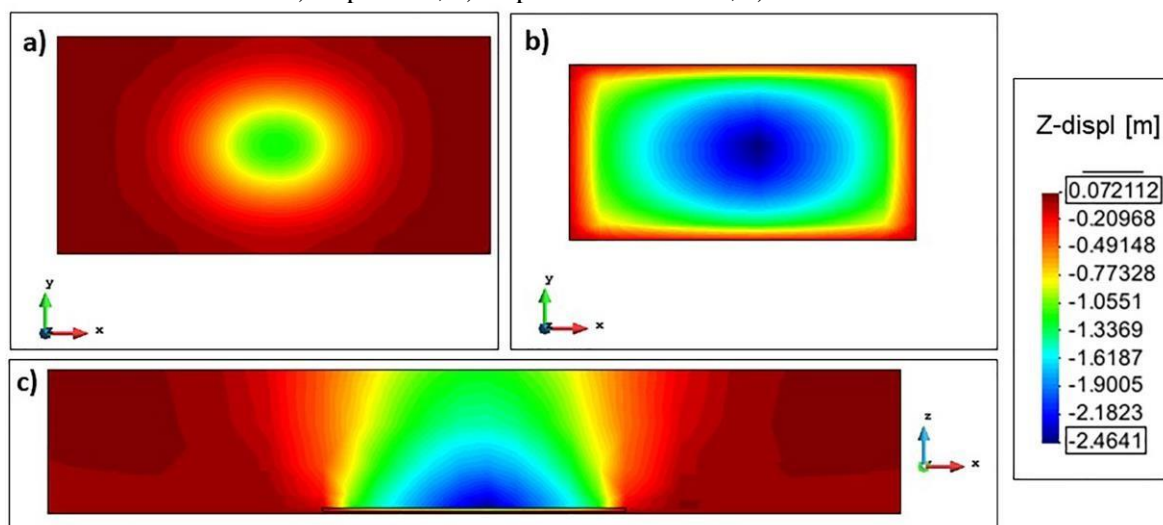
consideração da geomecânica nas simulações de reservatório e no gerenciamento dos campos para avaliar quando as mudanças no estado de tensões podem ser positivas ou negativas.

Figura 11 - Variação da porosidade para o Problema 2 -Esquema Totalmente Acoplado
 a) Porosidade inicial, b) Após 100 dias, c) Após 300 dias, d) Após 500 dias



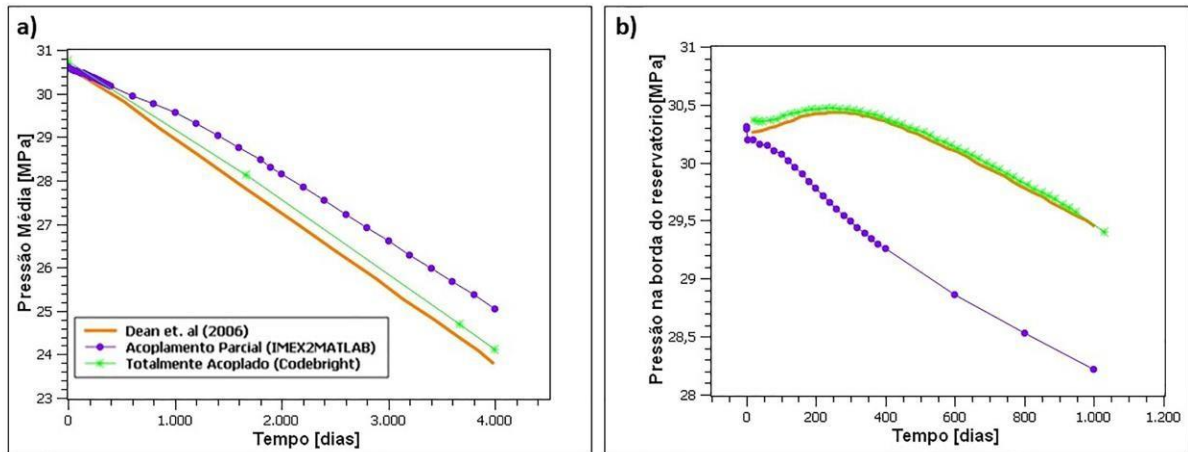
Para o problema 3 , que modela o reservatório e as rochas adjacentes ao mesmo, a compactação ocorrida no reservatório em virtude da depleção afetou não apenas suas propriedades, mas também as rochas adjacentes (*overburden* e *underburden*). À medida que o reservatório se compacta, ele puxa para baixo as camadas superiores (*overburden*) e para cima as camadas inferiores (*underburden*). A Figura 12 ilustra o deslocamento vertical do modelo geomecânico ao final do período de simulação. O maior deslocamento está localizado na região onde se encontra o poço produtor (Figura 12 B). Além disso, a sobrecarga (*overburden*) tende a suavizar o movimento descendente induzido pela compactação do reservatório e fornece contornos de subsidência suaves em torno do centro do reservatório, conforme ilustrado na Figura 12 C.

Figura 12 - Deslocamento vertical do modelo geomecânico no final da simulação para o Problema 3:
 a) Superfície; b) Topo do reservatório; c) Plano XZ



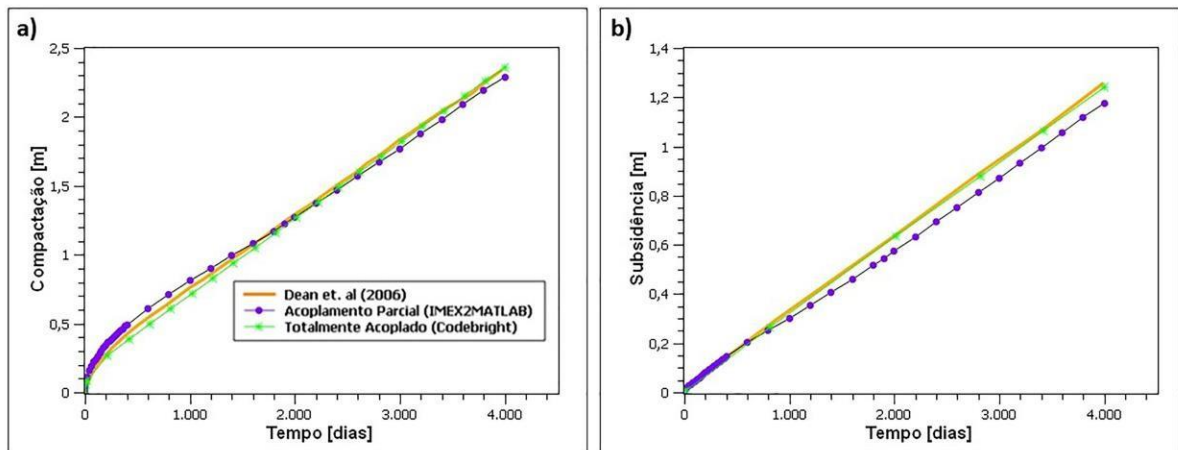
A Figura 13 ilustra a pressão média no reservatório ao longo da produção e a evolução da pressão em uma célula localizada na borda do reservatório, ou seja, no contato entre o reservatório e as rochas laterais para o problema 3. Apesar do método de acoplamento parcial se mostrar como uma boa aproximação para o acoplamento total, alguns aspectos do comportamento mecânico das rochas não puderam ser observados através desse método. O aumento na pressão de poros acima do valor inicial na borda do reservatório foi um desses aspectos, conforme ilustrado na Figura 13 b). Este efeito é análogo ao conhecido Efeito de Mandel-Cryer, observado nas primeiras aplicações da teoria da consolidação tridimensional de Biot (1941). A transição de rigidez entre reservatório e as rochas laterais influencia diretamente na variação de pressão na borda do reservatório. Esse comportamento só foi capturado pela simulação totalmente acoplada.

Figura 13 - Pressão no reservatório para o Problema 3



A subsidência da superfície e a compactação do reservatório para o problema 3 são ilustradas na Figura 14. Após aproximadamente 11 anos de produção, a subsidência e a compactação atingiram valores de 1,22 m e 2,22 m, respectivamente. Conforme esperado, a compactação foi maior do que a subsidência, uma vez que as camadas acima do reservatório, locais de maiores deformações resultantes da produção, absorvem parte das deformações.

Figura 14 - Compactação e Subsidência para o Problema 3 em um ponto localizado na região central do reservatório e da superfície, respectivamente.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados com a técnica de acoplamento parcial estudada foram muito próximos dos resultados da solução totalmente acoplada. No entanto, alguns aspectos do comportamento mecânico das rochas não puderam ser observados através desse método,

como foi o caso do aumento da pressão de poros acima do valor inicial na fronteira entre o reservatório e as rochas adjacentes. Uma vez que no acoplamento parcial os cálculos mecânicos foram realizados em apenas alguns passos de tempo da análise, o esforço computacional é reduzido, tornando essa técnica aplicável para a solução de problemas em escala real de reservatório.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras, Energi Simulation e CNPQ pelo apoio financeiro. À equipe do Laboratório de Métodos Computacionais em Geomecânica (LMCG –UFPE) pelo suporte para desenvolvimento dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- BIOT, M. A. General Theory of Three-Dimensional Consolidation. **Journal of Applied Physics**, v. 12, n. 2, p. 155–164, 1941.
- BUBSHAIT, A. A.; AMINZADEH, F.; JHA, B. An integrated framework of stress inversion and coupled flow and geomechanical simulation for 4D stress mapping. **SPE Western Regional Meeting Proceedings**, v. 2018- April, 2018.
- DEAN, R. H. et al. A Comparison of Techniques for Coupling Porous Flow and Geomechanics. **SPE Journal**, v. 11, n. 01, p. 132–140, 2006.
- GAMBOLATI, G.; FERRONATO, M.; TEATINI, P. Reservoir compaction and land subsidence. **Revue Européenne de Génie Civil**, v. 10, n. 6–7, p. 731–762, 2006.
- INOUE, N.; FONTOURA, S. Answers to Some Questions About the Coupling Between Fluid Flow and Rock Deformation in Oil Reservoirs. **SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference**, p. 1–13, 2009.
- LAUTENSCHLÄGER, C. E. R. et al. Advances on partial coupling in reservoir simulation: A new scheme of hydromechanical coupling. **Society of Petroleum Engineers - North Africa Technical Conference and Exhibition 2013, NATC 2013**, v. 1, p. 605–616, 2013.
- LEWIS, R. W.; GUTIERREZ, M. The Role of Geomechanics in Reservoir Simulation. **SPE/ISRM Eurock'98**, p. 10, 1998.
- LIMA, R. O. **Avaliação de Técnicas de Acoplamento Parcial entre Simuladores Geomecânico e de Fluxo**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2019.

LONARDELLI, J. N. et al. Evaluation of oil production related effects through geomechanical modeling: A case study from Marimbá field, Campos Basin, Brazil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 158, n. July, p. 186–201, 2017.

LONGUEMARE, P. et al. Geomechanics in reservoir simulation: Overview of coupling methods and field case study. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 57, n. 5, p. 471–483, 2002.

PETTERSEN, O. Coupled flow– and rock mechanics simulation: optimizing the coupling term for faster and accurate computation. **International Journal of Numerical Analysis and Modeling**, v. 9, n. 3, p. 628–643, 2012.

SAMIER, P.; ONAISI, A.; DE GENNARO, S. A Practical Iterative Scheme for Coupling Geomechanics with Reservoir simulation. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, 2008.

SETTARI, A.; MOURITS, F. M. **A Coupled Reservoir and Geomechanical Simulation System** **SPE Journal**, 1998. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/50939-PA>>

TERZAGHI, U. **Theoretical Soil Mechanics**. Wiley, New York: [s.n.].

GUIMARÃES L. do N. 2002. **Análisis multi-componente no isoterma en médio poroso deformable no saturado**. Phd Thesis, Geotechnical Engineering Department, Technical University of Catalunya, Spain.

EFICIÊNCIA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS FORMULADOS COM TENSOATIVOS E/OU FASE OLEOSA DE ORIGEM VEGETAL APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO

Suelem Sá Dela Fonte¹
Cibele Costa Barreto da Silva²
Luiz Carlos Lobato dos Santos³
George Simonelli⁴

RESUMO

Sistemas microemulsionados são compostos por tensoativo, fase oleosa, fase aquosa e, em alguns casos, por um cotensoativo. As microemulsões têm sido amplamente aplicadas em diferentes atividades do ramo petrolífero como fluido de perfuração, na quebra de emulsão água-óleo, recuperação avançada e no tratamento da água produzida. Entretanto, alguns tensoativos e fase oleosa são constituídos por derivados de petróleo, os quais apresentam toxicidade ao meio ambiente. A fim de reduzir impactos ambientais ocasionados por formulações tóxicas, diversos autores têm proposto microemulsões compostas por algum composto de origem vegetal, sendo eles a fase oleosa ou o tensoativo. Assim sendo, este trabalho visa investigar microemulsões compostas por algum constituinte biodegradável aplicadas na área do petróleo. As formulações apresentadas neste estudo mostraram-se capazes de atuar na aplicação desejada. Em geral, as eficiências encontradas para formulações com constituintes biodegradáveis foram equivalentes às eficiências das microemulsões não biodegradáveis.

Palavras-chave: Microemulsão, Biodegradável, Tratamento, Recuperação, Emulsão.

INTRODUÇÃO

As atividades pertinentes à indústria do petróleo são diversas. Em meio a sua produção, armazenamento, refino e transporte acontecem diferentes processos (VERMA et al., 2021). A necessidade desse combustível fóssil contribui para sua exploração de forma massiva e rápida, podendo ocasionar diversos problemas, tais como derramamentos, contaminações, vazamentos, entre outros (LUO et al., 2020). A busca por soluções para minimizar esses impactos cresce de maneira exponencial, principalmente por métodos que apresentem grande eficácia e abrangência nas aplicações.

¹ Mestranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal - BA, suelemdf@gmail.com;

² Graduanda pelo Curso de Engenharia de Minas/Petróleo da Universidade Federal - BA, cibelesbarreto@yahoo.com.br;

³ Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - BA, lclsantos@ufba.br;

⁴ Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia - BA, gsimonelli@ufba.br

O uso de sistemas microemulsionados é uma das soluções encontradas na literatura para problemas técnicos da indústria do petróleo. Formadas por tensoativo (T), fase oleosa (FO), fase aquosa (FA) e por vezes um cotensoativo (C), as microemulsões (ME) são sistemas que reduzem a tensão interfacial entre fases polares e apolares, têm grande estabilidade termodinâmica e diversas possibilidades para escolha de sua composição, entre elas, elementos de origem vegetal (SILVA et al., 2020a). Sistemas microemulsionados são representados graficamente por um diagrama ternário ou pseudoternário (quando há presença de cotensoativo). A razão entre o cotensoativo e o tensoativo (C/T) está diretamente relacionada com o tamanho da região de microemulsão. Jesus et al. (2019) observaram através de experimentos que uma maior razão proporciona uma maior região microemulsionada. Em geral, o diagrama pseudoternário é construído pelo método da titulação mássica, no qual são fixadas massas de fase oleosa e C/T. A mistura é titulada com a fase aquosa.

As microemulsões têm apresentado diferentes potenciais na indústria do petróleo. No entanto, as microemulsões, em geral, são formuladas por tensoativos ou fase oleosa industrializados, os quais apresentam toxicidade ao meio ambiente. Pesquisas nos últimos anos têm buscado trazer componentes de origem vegetal em microemulsões para aplicação em diversas áreas da indústria do petróleo. O presente trabalho visa realizar um levantamento bibliográfico de microemulsões com componentes de origem vegetal atuando como tensoativo e/ou fase oleosa. As eficiências dos estudos realizados com substâncias biodegradáveis foram ainda comparadas as eficiências de microemulsões não biodegradáveis.

METODOLOGIA

Para elaboração deste estudo foi realizado um levantamento bibliográfico por meio de consultas às bases de dados *ScienceDirect*, *Google Acadêmico*, *Web of Science* e *Scopus*. Foram adotadas algumas estratégias de pesquisa, como a utilização de palavras-chave, período de publicação e a seleção de artigos científicos, artigos de revisão e anais de congressos. Para cada área de aplicação foram utilizadas palavras-chave relacionadas com a aplicação da microemulsão. O período de publicação foi restringido para os últimos 5 anos (2016-2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microemulsões formuladas com tensoativos de origem vegetal têm sido aplicadas em diferentes áreas da indústria do petróleo devido as suas vantagens, tais como baixo custo, estabilidade termodinâmica, requerem poucos equipamentos, ampla diversidade de substâncias para formulações e biodegradabilidade. Diante da diversidade de aplicações e amplas vantagens, este estudo visa analisar as aplicações das microemulsões nas áreas de perfuração, tratamento de água produzida, recuperação avançada e quebra de emulsão.

1. Fluido de Perfuração

O fluido de perfuração visa resfriar e lubrificar a broca, manter a pressão do poço e estabilizar as paredes do poço por meio de sua composição química (KRISHNA et al., 2020). Os fluidos de perfuração são classificados de acordo com a sua composição em: fluido base água, fluido base óleo e fluido base ar. Os fluidos a base água tem como principal componente a água, a qual pode ser doce, dura ou salina. Os fluidos à base ar ou gás são indicados para formações produtoras com baixa pressão ou susceptíveis a formação de danos. Nesse caso, o fluido circulante é um gás ou ar (comprimido ou nitrogênio) O fluido base óleo é o mais utilizado e com maior teor de contaminantes. Isso acontece devido a sua composição química, que é basicamente uma solução de hidrocarbonetos líquidos ou derivados com água (THOMAS, 2004).

Nos últimos anos, diferentes estudos foram realizados com o objetivo de desenvolver sistemas microemulsionados para atuarem como fluidos de perfuração ou como aditivos. A Tabela 1 apresenta estudos realizados nesta temática. As palavras-chave utilizadas para pesquisas relacionadas à fluido de perfuração foram: “fluido de perfuração”, “microemulsão”, “vegetal”; e em inglês: “*drilling fluid*”, “*microemulsion*” e “*vegetable*”.

Tabela 1: Microemulsões aplicadas como fluido de perfuração (ou aditivos) de poços de petróleo

Função da ME	Composição da ME	Componente de origem vegetal	Proporções mássicas	Referência
Fluido de perfuração	Tensoativo não iônico Tween80; solução 1:1 água-glicerina; óleo de pinho	FO*	40% T* 55% FO* 5% FA	Garnica et al. (2018)

Aditivo Lubrificante do fluido de perfuração base água	solução aquosa NaCl 2% massa; óleo de pinho; tensoativo não iônico comercial (Tween 80)	FO*	70% T* 15% FA* 15% FO*	Garnica et al.(2020)
	Água/glicerina 1:1 massa; óleo de pinho; tensoativo não iônico comercial (Tween 80)	FO*	55% T* 5% FA* 40% FO*	
Fluido de perfuração	Tensoativo não iônico (NP40 ultranex); solução aquosa 2% KCl em peso; óleo de canola	FO*	15% FO* 15% FA* 70% T* 50% FO* 10% FA* 40% T*	Soares, Garnica & Curbelo (2020)
Fluido de perfuração	Tensoativo não iônico (Ultranex NP100); água/glicerina 1:1; óleo de pinho	FO*	40% T*; 55% FA*; 5% FO*	Leal et al. (2020)
Fluido de perfuração	Tensoativo não iônico; solução aquosa de glicerina; óleo vegetal	FO*	70% FA* 25% T* 5% FO*	Sousa et al. (2020)

*T: tensoativo; FO: fase oleosa; FA: fase aquosa

Constatamos por meio da Tabela 1 que para a preparação de ME para atuação como fluido de perfuração ou aditivos, autores como Soares, Garnica & Curbelo (2020) e Leal et al. (2020) se preocuparam em obter formulações que apresentassem a menor quantidade de tensoativo possível de ser utilizada visando reduzir custos associados à produção da ME. Todas as formulações propostas apresentaram comportamentos (viscosidade, lubricidade, molhabilidade, entre outros) similares aos fluidos de perfuração, indicando assim que as mesmas podem ser aplicadas em situações reais.

Wan et al. (2011) propuseram um fluido de perfuração polimérico obtido por meio da microemulsão inversa, sem utilização de compostos biodegradáveis. Os resultados indicaram que os fluidos de perfuração poliméricos apresentaram propriedades reológicas adequadas para aplicabilidade em ambiente salino e de alta temperatura. Nesse estudo, foram utilizados

ciclohexano e dois tensoativos comerciais não iônicos. As análises experimentais foram realizadas sob a temperatura de 60 °C. Os estudos apresentados na Tabela 1 e o estudo proposto por Wan et al. (2011) obtiveram resultados promissores para aplicabilidade em situações reais. No entanto, os estudos descritos na Tabela 1 foram realizados em temperatura ambiente e obtiveram bons resultados. Desse modo, a utilização de substâncias biodegradáveis além de reduzir impactos ambientais, pode ainda minimizar custos energéticos.

2. Remoção do *filter cake*

Durante o processo de perfuração de poços, ocorre a deposição do fluido de perfuração na formação rochosa, formando os *filter cakes*. A formação ocorre de forma intencional, com a finalidade de criar uma película permeável para evitar que materiais sólidos passem para as rochas. Os *filter cakes* devem ser pouco espessos, pois sua espessura impacta diretamente na dificuldade de inserção do tubo de perfuração. Em situações de *filter cakes* com grandes espessuras, é necessário que esse excesso seja removido (ALOTAIBI et al., 2008). Atualmente, existem algumas técnicas para remoção do excesso do *filter cake*, como por exemplo, a utilização de ácidos orgânicos, enzimas (ALOTAIBI et al., 2008) e, mais recentemente, por meio de microemulsões (OKORO et al., 2018). A Tabela 2 apresenta estudos sobre remoção do *filter cake* por meio de sistemas microemulsionados formulados por fase oleosa de origem vegetal. As palavras-chave utilizadas para pesquisas relacionadas ao tratamento de água produzida foram: “*filter cake*”, “microemulsão”, “vegetal”; e em inglês: “*filter cake*”, “*microemulsion*” e “*vegetable*”.

Tabela 2: ME aplicadas a remoção do *filter cake*

Função da ME	Composição da ME	Componente de origem vegetal	Proporções mássicas	Eficiência máxima de remoção (%)	Referência
Remoção do <i>filter cake</i>	tensoativo não iônico NP100; água e glicerina 1:1; óleo vegetal 1 (não informado)	FO*	55%T 40%FO 5%FA	96	Cabral et al. (2017)
		FO*	55%T 40%FO 5%FA	82	
	tensoativo não iônico NP100; óleo vegetal 2 (não				

informado); água e glicerina 1:1					
Remoção <i>filter cake</i>	Solução aquosa glicerina (1:1); Óleo de pinho; Tensoativo não iônico (Tween 80)	FO*	50%FO 45%T 5%FA	50	Curbelo et al. (2018)
	Solução aquosa glicerina (1:1); Óleo de pinho; Tensoativo não iônico (Ultranex NP150)	FO*	70%FO 25%T 5%FA	100	
Remoção do <i>filter cake</i>	Óleo de castor; 2% em massa KCl em solução aquosa; Tensoativo não iônico (Ultranex NP40)	FO*	70%T 25%FO 5%FA	84	Curbelo et al. (2019)
Remoção do <i>filter cake</i>	tensoativo não iônico (Tween 80); glicerol; óleo vegetal	FO*	60% T 35%FO 5%FA	100	Araújo et al. (2020)
	Tween 80 glicerol/água 1:1; óleo vegetal	FO*	60% T 35%FO 5%FA	100	
	Tween 80 água; óleo vegetal	FO*	60%T 35%FO 5%FA	100	

*FO: Fase Oleosa; T: Tensoativo; FA: Fase Aquosa

Por meio da Tabela 2, observamos que todas as formulações microemulsionadas propostas foram capazes de remover o *filter cake*. As melhores eficiências foram encontradas por Curbelo et al. (2018) e Araújo et al. (2020), na qual conseguiram alcançar 100% de remoção do *filter*

cake. Assim sendo, constatamos que todas as formulações microemulsionadas compostas por fase oleosa de origem vegetal, apresentadas na Tabela 2, apresentaram êxito para essa aplicação.

Silva et al. (2020c) e Silva et al. (2020d) desenvolveram formulações microemulsionadas para remoção de *filter cake*, utilizando substâncias não-biodegradáveis. Em Silva et al. (2020c) a formulação proposta foi tensoativo não iônico (SDS), querosene e água destilada, enquanto Silva et al.(2020d) utilizaram querosene, água produzida, tensoativo não iônico (NSL60, NSL90 e NSL230) e 1-butanol. Ambos estudos alcançaram 100% de remoção do *filter cake*. Assim sendo, a aplicação de substâncias de origem vegetal torna-se uma alternativa viável, visto que podem alcançar a mesma eficiência das formulações não-biodegradáveis e tem a vantagem de contribuir na redução dos impactos ambientais.

3. Tratamento de água produzida

Durante o processo de produção de petróleo, a água localizada no interior da rocha reservatórios é levada para a superfície, recebendo o nome de água produzida. Essa água é composta por partículas sólidas, gases e óleo. Devido a sua composição, a água produzida deve passar por tratamentos adequados para que possa retornar ao meio ambiente sem causar impactos ambientais. Recentemente, a utilização de sistemas microemulsionados tem sido aplicada no tratamento da água produzida. A Tabela 3 apresenta estudos sobre tratamento de água produzida por meio de sistemas microemulsionados formulados por tensoativos de origem vegetal. As palavras-chave utilizadas para pesquisas relacionadas ao tratamento de água produzida foram: “água produzida”, “microemulsão”, “vegetal”; e em inglês: “*water produced*”, “*microemulsion*” e “*vegetable*”.

Tabela 3: Tratamento de água produzida por meio de sistemas microemulsionados

Composição da microemulsão	Componente de origem vegetal	Razão C/T	Condições operacionais	Eficiência máxima de remoção de óleos e graxas (%)	Referência
Sabão de coco; n-butanol; água produzida; hexano	T*	--	Centrifugação: 5 min e 2000 rpm	Acima de 94	Dantas et al. (2018)
Óleo de pinho; 2-butanol;	T* FO*	10	30 min 9:1 água produzida/ME	85 para sabão de coco	Souza et al. (2019)

sabão de coco,
 girassol e de
 soja;
 solução salina
 2% NaCl

Tensoativo
 comercial
 L1905B;
 2-butanol;
 água destilada;
 óleo de pinho

FO*

10

tempos: 30, 60 e
 90 min;
 Temperaturas:
 25, 35 e 45 °C;
 ME:10, 30 e
 50% em
 massa/óleo

97
 (50% ME;45
 °C; 90 min)

Souza et
 al.(2020)

Sabão de
 babaçu; álcool
 isoamílico;
 querosene;
 água destilada

T*

1

Temperaturas:
 40, 60 e 80 °C;
 velocidade de
 agitação: 700,
 1100 e 1500
 rpm;

100
 (ME com água
 produzida;40
 °C; 1500 rpm;
 15 min
 agitação)

Silva et
 al.(2020a)

Sabão de
 babaçu;
 álcool
 isoamílico;
 água produzida;
 querosene

T*

1

Sabão +cloreto
 de cálcio: 15,
 225 e 435 mg.L⁻¹

*FO: fase oleosa; T: tensoativo; C/T: razão cotensoativo/tensoativo

Por meio da Tabela 3, observamos que todas as formulações microemulsionadas propostas foram capazes de remediar a água produzida. Wang et al. (2019) afirmaram que a eficiência de remoção é diretamente proporcional à massa de tensoativo utilizada. Desse modo, concluímos que os tensoativos de origem vegetal utilizados nos estudos apresentados na Tabela 3 foram os principais responsáveis para atingir as altas eficiências. Por outro lado, Souza et al. (2020) constataram que incrementos da fase oleosa da microemulsão analisada favoreceram a remoção dos hidrocarbonetos presentes na água produzida. Observou-se ainda que Dantas et al. (2018) fizeram uso da centrífuga a fim de acelerar o processo de separação das fases (oleosa e microemulsionada).

Al-Kaabi et al. (2019) e Silva et al. (2020b) realizaram tratamento de água produzida por meio de microemulsões formuladas sem componentes biodegradáveis. Os autores obtiveram 100% e 95% de remoção, respectivamente. Verificamos que há uma similaridade nas eficiências das microemulsões formuladas com alguma substância biodegradável e com componentes tóxicos. Desse modo, a utilização de substâncias de origem vegetal torna-se uma

boa alternativa, pois é possível atingir altas eficiências de remoção e, ao mesmo tempo, reduzir a toxicidade da formulação microemulsionada.

4. Recuperação avançada

A recuperação avançada visa melhorar a recuperação do óleo residual, buscando atingir cerca de 50% que permanece na rocha após o decaimento da produtividade do poço nas primeiras etapas de produção (KARAMBEIGI, ASL & NASIRI, 2018). Dentre as opções de execução estão métodos miscíveis, químicos e térmicos. Neles, é feita a injeção de fluidos até atingir a formação de interesse. Em especial, o método químico trata da injeção de soluções que alteram as tensões interfaciais entre óleo e água, ação que possibilita o melhor escoamento do óleo que está aprisionado na rocha reservatório (FERREIRA et al., 2018). A Tabela 4 apresenta estudos recentes utilizando diferentes composições de ME, rochas de teste e razão C/T, resultando dessa forma em diferentes eficiências. As palavras-chave utilizadas para pesquisas relacionadas à recuperação avançada foram: para pesquisa em português: “recuperação avançada”, “microemulsão”, “vegetal”; e em inglês: “*enhanced recovery*”, “*microemulsion*” e “*vegetable*”.

Tabela 4: Aplicação de microemulsões para recuperação avançada

Composição da ME	Características da rocha	Componente de origem vegetal	Razão C/T*	Eficiência máxima-óleo residual(%)	Referência
DBB-7107 e DBB-7191; Álcool isopropílico; Óleo de pinho e glicerina	Porosidade: 39%; Diâmetro: 3.8 cm; Comprimento: 9 cm; Permeabilidade: 2.19–3.14 mD	FO*	10	49	Ferreira et al. (2018)
Alquil poliglicosídeo; Monooleato de glicerina; Óleo de palmiste	-----	FO*	2	71,8	Karambeigi, Asl & Nasiri (2018)
Sulfonato de éster metílico; Propan-1-ol; Óleos de	Comprimento: 40 cm; diâmetro do suporte do núcleo: 3,5 cm	T*	2	32,07	Pal et al. (2019)

salmoura e
 alcanos com
 comprimentos
 de cadeia
 variados; Água
 destilada

*FO: fase oleosa; T: tensoativo

Observando a Tabela 4 verificou-se que os percentuais de óleo residual recuperado variaram de 32,07% a 71,8%. Esses resultados foram similares e até maiores aos encontrados na literatura para a recuperação avançada por meio das microemulsões sem substâncias biodegradáveis. Hu et al. (2017), Zhou et al. (2020) e Dantas et al. (2020) obtiveram 28,9%, 46% e 30%, respectivamente. Desse modo, a utilização de substâncias de origem vegetal além de reduzir impactos ambientais, pode ser aplicada mantendo ou elevando a eficiência.

Por ser um método de recuperação avançada feito geralmente após outras duas fases de recuperação, as porcentagens de menor valor também são consideradas de sucesso por alguns autores, dependendo das condições de seus experimentos. Hu et al. (2017) relatam aumento de 10% para 28,9% na recuperação aplicando inundação de ME. Considerando que se trata da produção de óleo residual, afirmam ser uma boa alternativa.

5. Quebra de emulsão

Na indústria do petróleo, pode ocorrer a formação de emulsões dos tipos água em óleo ou óleo em água (SANTOS et al., 2019). As emulsões podem causar problemas que impactam a eficiência e o financeiro do projeto, tais como corrosão e incrustação dos equipamentos, entre outros (JESUS et al., 2019; SOUZA et al., 2016). As microemulsões têm se tornado uma alternativa para quebra de emulsões devido principalmente a facilidade de solubilização de fases polares e apolares (ANDRADE et al., 2020). A Tabela 5 apresenta formulações microemulsionadas aplicadas na quebra de emulsão. Para confecção desta tabela foram utilizadas as seguintes palavras-chave: “quebra de emulsão”, “microemulsão” e “vegetal”, e suas respectivas traduções para a língua inglesa.

Tabela 5: Microemulsões aplicadas na quebra de emulsão

Composição da ME	Razão C/T	Componente de origem vegetal	Condições operacionais	Eficiência de quebra da emulsão (%)	Referência
-------------------------	------------------	-------------------------------------	-------------------------------	--	-------------------

Tensoativo não-iônico comercial (DBB7191) água destilada; óleo de pinho; álcool isopropílico	10	FO*	temperatura: 60 °C tempo: 30 minutos	98,33%	Souza et al. (2016)
óleo de babaçu saponificado como tensoativo e fase oleosa; n-butanol; água destilada	10	T,FO*		21,68	Santos et al. (2019)
óleo de moringa saponificado; n-butanol; água destilada; óleo de moringa	1,5 5 10	T, FO*		70%	Andrade et al. (2020)

*FO: fase oleosa; T: tensoativo

Por meio da Tabela 5, é possível observar que todos os estudos utilizaram razão C/T = 10 pelo menos em uma das análises experimentais. Apesar da discrepância de valores de eficiência, o estudo de Andrade et al. (2020) utilizaram diferentes razões C/T, na qual encontraram seus melhores resultados para a razão igual a 10. Essa escolha proporciona uma maior região microemulsionada disponível para uso nas aplicações da quebra de emulsão. Souza et al. (2016) e Andrade et al. (2020) trabalharam com fase oleosa e tensoativo de origem vegetal e encontraram as maiores eficiências da tabela, 98,33 e 70% respectivamente.

Dantas et al. (2001) propôs formulações microemulsionadas compostas por tensoativos e fase oleosa comerciais para quebra de emulsão. Em sua pesquisa, obteve de 66 a 100% de eficiência na quebra de emulsão. Assim sendo, os resultados apresentados na Tabela 4 encontram-se compatíveis com as microemulsões formuladas com substâncias não biodegradáveis.

CONCLUSÃO

O presente trabalho objetivou realizar um levantamento bibliográfico das microemulsões formuladas com tensoativo e/ou fase oleosa de origem vegetal aplicadas como fluido de perfuração, na quebra de emulsão, na recuperação avançada e no tratamento de água produzida. A literatura mostrou que todas as formulações microemulsionadas propostas tiveram êxito nas suas respectivas aplicações.

As microemulsões analisadas ao longo desse estudo foram comparadas às microemulsões não biodegradáveis disponíveis na literatura. As eficiências das microemulsões com algum componente biodegradável e as sem substâncias de origem vegetal apresentaram resultados semelhantes. Entretanto, a utilização de substâncias biodegradáveis tende a contribuir para a redução dos custos e a diminuição de impactos ambientais.

No entanto, há ainda alguns desafios importantes sobre microemulsões na indústria do petróleo, como por exemplo, a busca por formulações compostas por substâncias que sejam totalmente biodegradáveis. Constatamos ainda que há uma precariedade na aplicação de microemulsões compostas por tensoativos e/ou fase oleosa em áreas como tratamento de sedimentos contaminados, correção de danos em reservatórios, entre outras áreas. Assim, espera-se que estudos futuros busquem analisar formulações totalmente biodegradáveis para as diversas áreas da indústria do petróleo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

AL-KAABI, M. A.; AL-GHOUTI, M.A.; ASHFAQ, M.Y.; AHMED, T. An integrated approach for produced water treatment using microemulsions modified activated carbon. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100830, 2019

ALOTAIBI, M. B.; NASR-EL-DIN, H.A.; HILL, A.D. Characteristics and removal of filter cake formed by formate-based drilling mud. In: **SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**. Society of Petroleum Engineers, 2008.

ANDRADE, W.A.; CRUZ, G.P.; SILVA, M.S.; OLIVEIRA, M.F. Síntese de um tensoativo a base de óleo de Moringa Oleífera Lam e formulação de sistemas microemulsionados para a quebra de emulsões do tipo água em óleo. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 2, p. e193922194, 2020.

ARAUJO, E.A.; CAMINHA, T.T.; PAIVA, E.M.; SILVA, R.R.; FREITAS, J.C.O; GARNICA, A.I.C.; CURBELO, F.D.S. Application of microemulsion systems in the formulation of biodegradable pre-flush fluid of primary cementing. **Energies**, 13, 4683-4688, 2020.

CABRAL, A.G.; ARAUJO; LOPES, G.S.; GARNICA, A.I.C.; CURBELO, F.D.S. Estudo comparativo de óleos vegetais na preparação de microemulsões utilizadas como colchao lavador. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, São Carlos, SP, Brasil, 2017

CURBELO, F. D. S.; CAMINHA, T.T.; GARNICA, A.I.C.; MELO, G.N.A.; ARAUJO, E.A.; FREITAS, J.C.O. Microemulsion-based flushing fluid for effective removal of filter cake in wells cementation. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 13, n. 3, p.119-127, 2019.

CURBELO, F.D.S.; GARNICA, A.I.C.; ARAUJO, E.A.; PAIVA, E.M.; CABRAL, A.G.; ARAUJO, E.A.; FREITAS, J.C.O. Vegetable oil-based preflush fluid in well cementing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 170, p. 392-399, 2018

DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MOURA, E. F. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p. 145-149, 2001.

DANTAS, T.N.; OLIVEIRA, A.C.; SOUZA, T.T.C.; LUCAS, C.R.S.; ARAUJO, E.A.; AUM, P.T.P. Experimental study of the effects of acid microemulsion flooding to enhancement of oil recovery in carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, p. 1-9, 2020.

DANTAS, T.N.C.; NASCIMENTO, Y.I.F. DANTAS NETO, A.A.; MOURA, M.C.P.A.; MARANHÃO, T.A. Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals. **Desalination and Water Treatment**, v. 111, p. 329-337, 2018.

FERREIRA, G. F. D.; SOUZA, D. R. Q.; LIMA, LOBATO, A. K. C. L.; SILVA, A. C. M., & SANTOS, L. C. L. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 167, 674–681, 2018.

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F.D.S.; MAGALHÃES, R.R.; SOUSA, R.P.F. Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. **Holos**, v. 4, p. 89-105, 2018.

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F.D.S.; QUEIROZ, I.X.; ARAUJO, E.A. Desenvolvimento de microemulsões como aditivo lubrificante em fluido de perfuração. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. e212973703-e212973703, 2020.

HU, Z.; NOURAFKAN, E.; GAO, H.; WEN, D.S. Microemulsions stabilized by in-situ synthesized nanoparticles for enhanced oil recovery. **Fuel**, United Kingdom, v. 210, p. 272-281, 2017.

JESUS, V.A.S.; SANTOS, M.F.O.; SANTOS, J.P.L.; CUNHA, A.L. Avaliação da influência da fração dos componentes do sistema microemulsionado na quebra de emulsão. **10º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, Natal, Brasil, 2019.

KARAMBEIGI, M. S.; ASL, A. H.; NASIRI, M. Multi-Objective Optimization of Microemulsion Flooding for Chemical Enhanced Oil Recovery. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 73, 2018.

KRISHNA, S.; RIDHA, S.; VASANT, P.; ILYAS, S. U.; SOPHIAN, A. Conventional and intelligent models for detection and prediction of fluid loss events during drilling operations: A comprehensive review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 107818, 2020.

LEAL, G. L. R.; CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; SILVA, R. R.; TERTULIANO, T. S.; FREITAS, J. C. O.; PAIVA, E. M. Study of the compatibility of a drilling fluid formulated in a microemulsified system with cement slurry. **International Journal of Research-GRANTHAALAYAH**, v. 8, n. 3, p. 1-9, 2020.

LUO, X.; GONG, H.; HE, Z.; ZHANG, P.; HE, L. Recent advances in applications of power ultrasound for petroleum industry. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 70, 2020.

OKORO, E. E.; KIO-LAWSON, D.; IQWILO, K.C.; EKEINDE, E.B. One stage process removal of

filter cake using micro-emulsion. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 7, n. 4, p. 2890-2894, 2018.

PAL, N.; KUMAR, S.; BERA, A.; MANDAL, A. Phase behaviour and characterization of microemulsion stabilized by a novel synthesized surfactant: Implications for enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 235, p. 995-1009, 2019.

SANTOS, M. F. O.; JESUS, V. S. A.; SILVA, G. F.; SANTOS, J. P. L. Desenvolvimento de um tensoativo a base de óleo de babaçu para formulação de sistemas microemulsionados usado para quebra de emulsões do tipo água em óleo. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 2, p. 0179-0183, 2019.

SILVA, D. C.; ARAUJO, C.R.B.; FREITAS, J.C.O.; RODRIGUES, M.A.F.; WANDERLEY NETO, A.O. Formulation of new microemulsion systems containing produced water for removal of filter cake from olefin-based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 193, p. 107425, 2020d.

SILVA, D. C.; WANDERLEY NETO, A.O.; PERES, A.E.C.; DANTAS NETO; A.A.; DANTAS, T.N.C. Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 4476-4484, 2020a.

SILVA, D. C.; LUCAS, C.R.S.; JUVINIANO, H.B.M.; MOURA, M.C.P.A.; DANTAS NETO, A.A.; DANTAS, T.N.C. Novel produced water treatment using microemulsion systems to remove oil contents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. October 2019, p. 101006, 2020b.

SILVA, V.L.; RIBEIRO, L.S.; FREITAS, J.C.O.; SILVA, D.N.N.; CARVALHO, L.S.; RODRIGUES, M.A.F.; WANDERLEY NETO, A.O. Application of SDS surfactant microemulsion for removal of filter cake of oil-based drilling fluid: influence of cosurfactant. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 7, p. 2845-2856, 2020c.

SOARES, A. S. L.; GARNICA, A. I.C.; CURBELO, F. D. Estudo reológico de um fluido de perfuração com características biodegradáveis a base de tensoativo NP40 e óleo de canola. **Holos**, v. 6, p. 1-15, 2020.

SOUSA, R. P. F.; GARNICA, A.L.C.; ARAÚJO, E.A.; FREITAS, J.C.O; BRAGA, G.S. Efeito da goma xantana e da bentonita no desempenho de um fluido de perfuração base microemulsão. **Holos**, v. 2, p. 1-12, 2020.

SOUZA, D.R.Q.A.; FERREIRA, G.F.D.; LOBATO, A.K.L.; SILVA, A.C.M.; SANTOS, L.C.L. Influência do cotensoativo em sistemas microemulsionados na quebra de emulsão de petróleo. **RUNPetro-ISSN 2316-6681**, v. 4, n. 2, p. 33-42, 2016.

SOUZA, J.S.B.; FERREIRA JÚNIOR, J.M.; SIMONELLI, G.; SOUZA, J.R.; GÓIS, L.M.N.; SANTOS, L.C.L. Removal of oil contents and salinity from produced water using microemulsion. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101548, 2020.

SOUZA, J. S. B.; SOUZA, J.R.; SIMONELLI, G.; SANTOS, L.C.L. Tratamento de água produzida utilizando microemulsões. **10º Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás**, Natal-Brasil, 2019.

THOMAS, J. E. organizador. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004.

VERMA, C.; ALREFAEE, S. H.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E.; HUSSAIN, C. M. Environmental, safety and economic risks of Covid-19 pandemic in petroleum industries: A prospective. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 198, 2021.

WAN, T.; YAO, J.; ZISHUN, S.; LI, W.; JUAN, W. Solution and drilling fluid properties of water soluble AM-AA-SSS copolymers by inverse microemulsion. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, n. 2, p. 334-337, 2011.

WANG, M., ZHANG, B., LI, G., WU, T., AND SUN, D. 2019. 1 Efficient remediation of crude 2 oil-contaminated soil using a solvent/surfactant system. **RSC Advances**, v. 9, n. 5, p. 2402-3 2411,2019.

ZHOU, Y.; YIM, D.; WANG, D.; ZHANG, C.; YANG, Z. Experiment investigation of microemulsion enhanced oil recovery in low permeability reservoir. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 8306-8313, 2020.

INFLUÊNCIA DA PERMEABILIDADE NA PRESSÃO DE UM RESERVATÓRIO DE GEOMETRIA RADIAL EM REGIME DE FLUXO PERMANENTE E TRANSIENTE

Raul José Alves Felisardo ¹
Josineide Martins dos Santos ²
Thâmara Moreira de Carvalho ³
Cláudio Borba ⁴

RESUMO

O estudo das estimativas de reserva de um campo de petróleo, seja gás ou óleo, é primordial para indústria deste ramo, já que é partir disto que as empresas tomam perspectivas e montam estratégias de retirada dos fluidos do interior das rochas. Entender sobre algumas propriedades básicas das rochas como porosidade e permeabilidade, além do conhecimento sobre geometria e regime de fluxo dos reservatórios, são fatores indispensáveis na verificação dos custos de operação. A Lei de Darcy, com a Equação de Difusividade Hidráulica é a que melhor modela parâmetros a este respeito. Neste contexto, o presente trabalho parte de um estudo da literatura acerca dos conceitos e fundamentos das geometrias e regimes de fluxo, e chega a um estudo de caso que explana o comportamento da pressão de um reservatório, a partir de uma simulação com valores próximos ao real, a qual considera, entre outros parâmetros, a permeabilidade, viscosidade, vazão do óleo e fator volume formação. Como base para a referida análise, estudou a influência da permeabilidade em função do tempo e da distância de um reservatório de geometria radial e fluxo permanente e transiente. Percebeu-se que em um reservatório submetido a um regime radial permanente não há variação da pressão em função do tempo, diferentemente do fluxo transiente em que a pressão varia com o tempo e com a distância.

Palavras-chave: Geometria, regime de fluxo, permeabilidade, Lei de Darcy, reserva.

INTRODUÇÃO

Uma das atividades fundamentais na engenharia de petróleo e na indústria petrolífera é a estimativa das reservas de óleo e/ou gás natural existentes nas jazidas. O cálculo dessas reservas é crucial para a determinação da viabilidade econômica da sua exploração. Dentre os vários métodos utilizados para esse tipo de estudo, o mais complexo é o que consiste na previsão do comportamento dos reservatórios de petróleo ao longo do tempo, ou seja, das vazões de produção de óleo, gás e água até o momento de seu abandono, bem como das

¹ Pós-Graduando do Curso de Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes - UNIT, rauljose1234@gmail.com;

² Graduada pelo Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Tiradentes - UNIT, thamara.engenharia@gmail.com;

³ Graduada pelo Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Tiradentes - UNIT, josinha.angel@hotmail.com;

⁴ Doutor pelo Curso de Geologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, clborba@uol.com.br;

vazões de injeção de fluidos eventualmente empregados para suplementar à energia natural da jazida (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2011).

Sabendo-se que para um projeto de injeção, as vazões dos fluidos envolvidos são fundamentais, é preciso levar em conta as características físicas destes e também e do meio poroso. O método adotado deve oferecer boas condições de injeção que proporcione vazões de produção economicamente viáveis (THOMAS, 2004). Para isto, o conhecimento do regime em que o reservatório está submetido é determinante, assim como no posicionamento dos poços produtores e injetores.

Existem basicamente duas geometrias de fluxo. A primeira é a geometria linear, em que o fluxo se dá em apenas uma direção. Um bom exemplo são os reservatórios canalizados ou fraturados. A segunda geometria é a radial em que o fluxo ocorre radialmente em duas direções, representadas por coordenadas cilíndricas, com reservatório extenso no plano (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2011).

Quanto ao regime de fluxo, de acordo com estes mesmos autores, geralmente são classificados em três tipos. O regime permanente é caracterizado pela existência de uma alimentação externa, quando a vazão e a pressão não variam com o tempo, e ocorre quando há recarga por um aquífero ou injeção de água. O regime pseudopermanente, que ocorre quando não existe uma alimentação externa, e a pressão varia com o tempo e com a distância, mas de modo uniforme, característico de reservatórios que produzem por depleção. E por último o regime transiente, onde a queda de pressão ainda não atingiu a fronteira do reservatório e a pressão varia com a distância e com o tempo, típico de tempo curto de produção.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo explanar sobre os fundamentos das geometrias e regimes de fluxo. Utilizando parâmetros semelhantes aos de um reservatório real, estudou-se a queda de pressão em um reservatório de petróleo de geometria radial com regimes de fluxo permanente e transiente em diferentes permeabilidades. Assim usou-se as soluções da equação da difusividade hidráulica para cada caso e observou o comportamento da pressão no reservatório em função do tempo e da distância.

REFERENCIAL TEÓRICO

A Lei de Darcy é a equação mais utilizada para a avaliação do fluxo de fluidos em meios porosos. Desde sua formulação empírica em 1856, esta lei é frequentemente usada para descrever, entre outros, a queda de pressão necessária para sustentar o fluxo de um fluido através de uma matriz porosa (TEK, 1957; ASSEUX e VALDÉS-PARADA, 2017).

Neste sentido, a Equação da Difusividade Hidráulica (Equação 01) caracteriza matematicamente o comportamento da pressão no interior do reservatório com o tempo, em função da porosidade da rocha (ϕ), da viscosidade do fluido (μ), da compressibilidade total do sistema (c) e da permeabilidade (k_r). Esta equação é obtida a partir da associação de três equações básicas: equação de transporte de massa que é a lei de Darcy, equação de conservação de massa que é a equação da continuidade, e a equação da compressibilidade que é a equação de estado (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2011; AHMED, 2006).

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = \frac{\phi \mu c}{k_r} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (01)$$

Conforme esses mesmos autores, para a formulação desta expressão, as seguintes hipóteses foram adotadas: meio poroso homogêneo e isotrópico; fluxo totalmente horizontal e isotérmico; poço penetrando totalmente a formação; permeabilidade constante; pequenos gradientes de pressão; fluido e rocha com compressibilidade pequena e constante; forças gravitacionais desprezíveis; fluidos e rochas não reagem entre si.

Em suma, o comportamento da pressão de um reservatório é altamente dependente da geometria e do tipo de regime de fluxo. Na maior parte das situações o fluxo radial é o que melhor descreve esse movimento e ocorre radialmente, nas direções x e y (ou r em coordenadas cilíndricas) e onde a direção vertical z é desprezível. Todavia, segundo Thomas (2004), para assegurar o fluxo radial em toda a espessura do reservatório é fundamental assumir alguns princípios básicos, como espessura do reservatório constante, homogêneo em toda área, com relação a todas as características da rocha, isotrópico com relação à permeabilidade, saturado com um único fluido e que o poço é completado em todo intervalo produtor.

A descrição matemática do fluxo radial de fluidos simula o fluxo de um reservatório, ou parte de um reservatório que produz por um poço (DAKE, 2014). Tendo em vista que o fluxo acontece somente no plano (x, y), isto é, que não há fluxo no sentido vertical, a equação da difusividade hidráulica pode ser expressa conforme a Equação 02.

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} = \frac{\phi \mu c_t}{k} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (02)$$

Quanto ao regime de fluxo, o qual descreve o comportamento do escoamento no reservatório, em função da posição (coordenada espacial) e do tempo (LEE, ROLLINS e

SPIVEY, 2003), pode ocorrer de forma diferente, mas com relação direta com a forma geométrica e o tamanho do reservatório (CRAFT, HAWKINS e TERRY, 1991). Dessa forma, em função do tempo, são classificados em permanente, pseudopermanente e transiente.

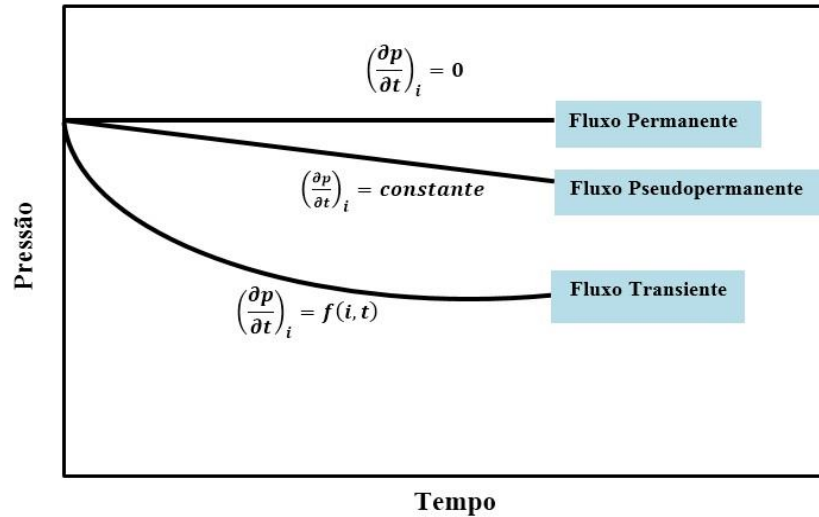


Figura 1: Regimes de fluxo em função do tempo.
Fonte: AHMED e MCKINNEY (2005).

Regime permanente

Regime em que não há variação da densidade e/ou oscilação da pressão em nenhum ponto do reservatório em função do tempo, em consequência da alimentação externa. Dessa forma a equação da difusividade hidráulica pode ser resumida na Equação 03, já que a derivada da pressão no tempo é zero (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2011).

$$\frac{\phi \mu c_t}{k} \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad (03)$$

Sem a dependência da pressão em função do tempo, a solução da equação fica apenas com os termos em função do raio (r), e a sua resolução é expressa na Equação 04, tendo $p(r)$.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dp}{dr} \right) = 0 \quad (04)$$

Considera-se as condições de contorno da Equação 05, em que p_e é a pressão no limite externo de um meio poroso ou de um reservatório, p_w é a pressão na face interna de um meio poroso ou no fundo de um poço, r_e é o raio externo e r_w é o raio do poço.

$$\begin{cases} r = r_w \Rightarrow p(r_w) = p_w \\ r = r_e \Rightarrow p(r_e) = p_e \end{cases} \quad (05)$$

Resolvendo a equação da difusividade hidráulica simplificada para o regime permanente (Equação 02), aplicando as condições de contorno, resulta-se a Equação 06.

$$p(r) = p_w + \frac{p_e - p_w}{\ln(r_e/r_w)} \ln\left(\frac{r}{r_w}\right) \quad (06)$$

Com isso, pode ser calculada a pressão em qualquer ponto dentro do meio poroso, sendo que em cada ponto a pressão é constante com o tempo de produção. Ainda, rearranjado esta equação, pode-se obter a expressão para a vazão (Equação 07), tida como equação de Darcy para regime permanente.

$$q_w = \frac{2\pi kh (p_e - p_w)}{\mu \ln(r_e/r_w)} \quad (07)$$

Em que (h) é a espessura, (k) permeabilidade absoluta, (μ) viscosidade do fluido e (q_w) vazão constante do poço.

Regime pseudopermanente

Esse regime também é conhecido como depletivo, onde a pressão cai continuamente em todos os pontos, mantendo o gradiente de pressão sem alteração. Ou seja, o perfil de pressão permanece sem variação, mesmo com o passar do tempo (MARSILI, 2013).

Devido à redução da pressão de poros, haverá expansão do fluido e redução do volume poroso da rocha, assim ocorrerá depleção. Dessa forma, a compressibilidade torna-se uma variável importante, logo, para este regime partimos da Equação 08.

$$c_t = \frac{1}{V_p} \frac{\Delta V}{\Delta p} \quad (08)$$

Em que c_t representa a compressibilidade total, ΔV e Δp é a variação do volume e da pressão, respectivamente e V_p é o volume poroso obtido pela Equação 09 que relaciona a área transversal do meio poroso (A), o comprimento do leito poroso (L) e a porosidade (ϕ).

$$V_p = A.L.\ \emptyset \quad (09)$$

Matthews e Russell (1967) mostraram que, a partir da definição de compressibilidade total do sistema, é possível obter uma expressão para a pressão em função do tempo. Colocando a equação na forma de diferencial, desmembrando o V_p e derivando em relação ao tempo, chega-se na Equação 10 que relaciona a variação do volume em função do tempo e da vazão (q).

$$C_t.L.A.\ \emptyset.\ \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial t} = q(x = 0) = \text{constante} \quad (10)$$

Ajustando a equação da compressibilidade em função da vazão e para uma geometria radial tem-se a Equação 11.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{q_w}{C_t.\ \pi.\ h.\ r_e^2.\ \emptyset} = \text{constante} \quad (11)$$

Substituindo essa expressão na equação da difusividade hidráulica para a geometria radial, chega-se na Equação 12.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) = -\frac{q_w.\ \mu}{k.\ \pi.\ h.\ r_e^2} \quad (12)$$

Para este regime de fluxo, a solução da equação da difusividade hidráulica é obtida considerando condições de contorno de pressão constante na fronteira interna e gradiente de pressão nulo na fronteira externa conforme Equações 13 e 14.

$$r = r_w \Rightarrow p(r) = p_w \quad (13)$$

$$r = r_e \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (14)$$

Assim a solução para pressão em função da distância é obtida pela Equação 15.

$$p(r) = p_w + \frac{q_w.\ \mu}{2.\ \pi.\ k.\ h} \cdot \left[\ln \left(\frac{r}{r_w} \right) - \frac{r^2}{2.\ r_e^2} \right] \quad (15)$$

Sabendo-se também que as pressões ao longo do reservatório variam uniformemente com o tempo e que estas soluções representam a distribuição das pressões no meio poroso em um determinado instante (t), descreve-se o formato do perfil de pressões de fluxo (p_w) pela Equação 16.

$$p_w(t) = p_i - \frac{q_w \cdot \mu}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot h} \cdot \left[\frac{2 \cdot k \cdot t}{\phi \cdot \mu \cdot c_t \cdot r_e^2} + \ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - \frac{3}{4} \right] \quad (16)$$

Levando em consideração, além do tempo, a distância, chega-se na Equação 17.

$$p_w(r, t) = p_i - \frac{q_w \cdot \mu}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot h} + \left[\frac{2 \cdot k \cdot t}{\phi \cdot \mu \cdot c_t \cdot r_e^2} + \frac{r^2}{2 \cdot r_e^2} + \ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - \frac{3}{4} \right] \quad (17)$$

Rearranjando esta expressão obtém-se a Equação de Darcy da solução para a vazão no poço (Equação 18).

$$(q_w) = \frac{2 \cdot \pi \cdot k \cdot h \cdot (p_e - p_w)}{\mu \cdot \left[\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - \frac{3}{4} \right]} \quad (18)$$

Regime transiente

O primeiro regime de fluxo a acontecer no reservatório, desde a abertura do poço é o transiente. Ao passar do tempo, a perturbação de pressão percorre pela extensão do reservatório sem que sofra influência dos seus limites externos e o reservatório reage como se fosse infinito em sua extensão. Earlougher (1977) apresentou a Equação 19 como sendo a expressão para se estimar a duração total do período transiente:

$$t_{tr} = \frac{\phi \mu c_t A t_{DA}}{k} = \frac{t_{DA} A}{\eta} \quad (19)$$

A área do reservatório é representada por A e t_{DA} é o tempo adimensional para o qual o reservatório ainda se comporta como infinito, assumindo o valor de 0,1 para um reservatório circular fechado com um poço no centro. Além da relação da constante de difusividade hidráulica (η).

Para o regime transiente são usadas as seguintes condições:

Condição de contorno inicial, Equação 20.

$$p(r, 0) = p_i, r > 0 \quad (20)$$

Em qualquer tempo de produção, sempre haverá um ponto do reservatório em que a pressão é igual a p_i . Assim, a condição de contorno externa é dada pela Equação 21.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} p(r, t) = p_i \quad (21)$$

Já a condição de contorno interna, em que pressupõe uma vazão constante, é dada pela Equação 22.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(r \cdot \frac{\partial p}{\partial r} \right) = \frac{q_w \cdot \mu}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot h}, t > 0 \quad (22)$$

Para a solução da equação da difusividade hidráulica em fluxo radial transiente, supõe-se um reservatório cilíndrico infinito lateralmente produzindo, com vazão constante, a partir de um poço localizado em sua origem. A solução para este problema é conhecida como solução da fonte linear, por supor que o poço seja uma linha ($r_w \rightarrow 0$), considerando condições de contorno análogas. Assim, a representação correta da lei de Darcy no sistema radial em fonte linear é dada pela Equação 23, desenvolvida originalmente por Lorde Kelvin (HORNOR, 1951).

$$p(r, t) = p_i + \frac{q_w \cdot \mu}{4 \cdot \pi \cdot k \cdot h} \cdot E_i(-X), t > 0 \quad (23)$$

Sendo que X é obtido pela Equação 24 e que de acordo com DAKE (1978), esse valor assume a representatividade quando inferior a 0,01.

$$X = \frac{\phi \cdot \mu \cdot c_t \cdot r^2}{4 \cdot k \cdot t} \quad (24)$$

Conforme ressalta Craft, Hawkins e Terry (1991), os valores da função integral exponencial podem ser encontrados de forma tabelada em diversos livros de Engenharia de Reservatórios, sendo que para pequenos valores de x , a função integral exponencial pode ser aproximada para a Equação 25.

$$E_i(-x) = -\ln(\gamma x) \quad (25)$$

Ainda, a pressão no poço, em tempos pequenos, a partir de aproximação da exponencial integral, pode ser obtida pela Equação 26.

$$p_w(t) = p_i - \frac{q_w \cdot \mu}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot h} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{4 \cdot k \cdot t}{\gamma \cdot \phi \cdot \mu \cdot c_t \cdot r_w^2} \right) \right] \quad (26)$$

Em que γ é o peso específico do fluido.

METODOLOGIA

É utilizada a Equação de Difusividade Hidráulica para modelar o comportamento da pressão no reservatório, que é um dos parâmetros fundamentais para o estudo de viabilidade e extração de fluidos. Assim foram adotados parâmetros de rocha e fluido compatíveis com um reservatório real de geometria radial, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados usados no estudo de reservatório.

Parâmetro	Símbolos	Valor	Unidade
Permeabilidade ao óleo	k_o	100	mD
		500	
		1000	
Viscosidade do óleo	μ	5	cp
Fator volume-formação do óleo	B_o	1,2	m ³ /m ³
Espessura	h	10	m
Porosidade	ϕ	0,2	Adimensional
Compressibilidade total	C_t	0,00013	kgf/cm ²
Vazão do óleo	q_o	100	m ³ /d
Raio do poço	r_w	0,1	m
Raio do reservatório no regime transiente	r_e	∞	m
Pressão inicial	P_i	100	kgf/cm ²

De posse dessas considerações, com o intuito de propor uma explicação física, fez-se análise do comportamento das curvas que relacionam a influência da permeabilidade em função do tempo e da distância. Para isto, usou-se as Equações 06 e 23, respectivamente para os regimes permanente e transiente, conforme descritas no referencial teórico. Vale evidenciar que apenas os valores da permeabilidade foram variados, mantendo-se fixos os demais parâmetros expostos na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geometria radial e regime permanente

Nesse regime de fluxo, não há variação da pressão em qualquer distância do reservatório, nem em função do tempo. Essas condições são atribuídas devido ao influxo natural de água proveniente de um aquífero capaz de manter a pressão constante na fronteira externa do reservatório ou por injeção de água em torno do poço produtor, em que a retirada dos fluidos do reservatório é feita de forma equilibrada.

Na Figura 1 tem-se o comportamento da permeabilidade em função do tempo.

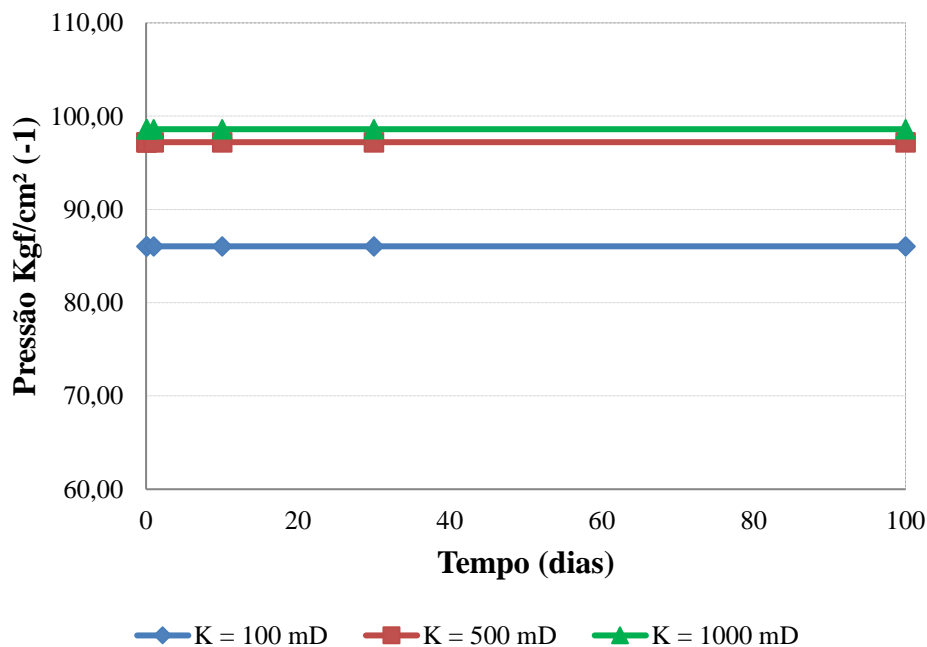


Figura 1: Influência de diferentes permeabilidades em função do tempo na pressão do reservatório na região do poço ($r = r_w$).

Observa-se que quanto maior a permeabilidade menor é a queda da pressão, isso significa que com a permeabilidade de 1000 mD melhor será o escoamento do fluido que repõe a pressão causada pela produção. Pode-se observar também que, conforme características ressaltadas para esse regime, com o passar dos dias a pressão se mantém a mesma que nos instantes iniciais, ou seja, não há variação na pressão em função do tempo, já que existe reposição da energia do reservatório através de injeção de água ou expansão do aquífero no mesmo volume do fluido que foi retirado. Na mesma tônica, a Figura 2 apresenta a influência da permeabilidade em função da distância.

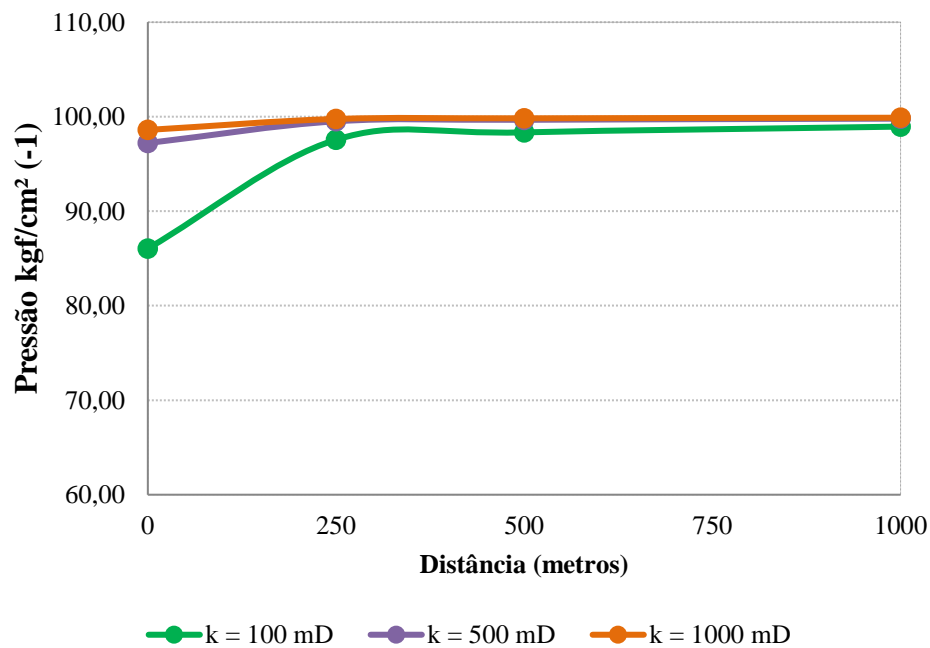


Figura 2: Influência da variação das permeabilidades em função de diferentes distâncias.

Destaca-se que com a permeabilidade de 100 mD a pressão, no limite do reservatório, tem uma queda intensa em direção ao poço. Com as permeabilidades de 500 mD e 1000 mD a queda da pressão é menor, favorecendo o escoamento do fluido.

Geometria radial e regime transiente

Neste regime, a pressão varia com a distância e com o tempo. As condições de contorno impostas pela abertura do poço demoram um pouco a se propagarem ao longo de toda a extensão do reservatório. Ele reage como se tivesse extensão infinita.

Geralmente, este padrão tem durabilidade de poucos dias ou horas e se expande para formações com baixa permeabilidade. Essa durabilidade é influenciada por alguns parâmetros

como o tamanho do reservatório, compressibilidade total, viscosidade do fluido, permeabilidade absoluta da rocha e outros fatores geológicos.

Por se tratar de um regime que dura pouco tempo, é usado para teste da formação. Após o equilíbrio do regime, o fluxo até o poço de petróleo muda de condição para pseudopermanente ou permanente a depender das condições de contorno externas do reservatório.

Na Figura 3 apresenta-se a influência da permeabilidade em função do tempo.

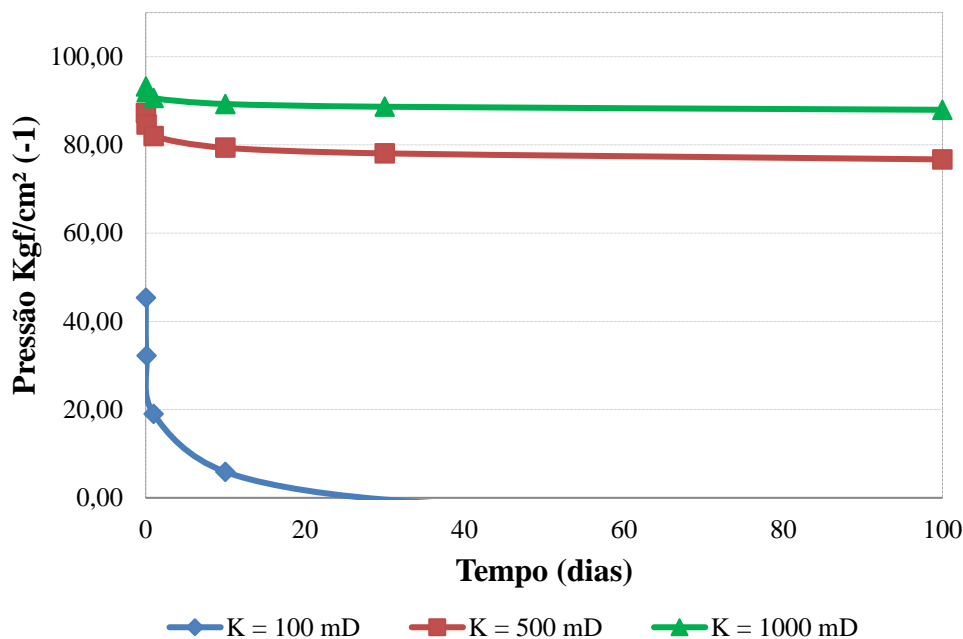


Figura 3: Influência das diferentes permeabilidades na pressão do reservatório na região do poço ($r = r_w$) em função do tempo.

Ao analisar a Figura 3 pode-se perceber que quanto maior a permeabilidade da rocha, menor é a queda de pressão. Diante das condições de contorno impostas tem-se como resultado uma melhor eficiência com que afetam o fluido e assim facilita a extração do mesmo.

Por esse motivo, para maiores permeabilidades, a variação de pressão tende a ser maior nos primeiros instantes e menor depois de certo período. Pode ser observado que a equação não funciona em um reservatório com permeabilidade de 100 mD, gerando pressões negativas. Isso ocorre porque com essa permeabilidade não é possível produzir uma vazão de 100 m³/d (conforme dados da Tabela 1), por isso, a curva de 100 mD tende a valores negativos, fenômeno que fisicamente é impossível de acontecer com os dados de entrada

fornecidos. Teoricamente é como se tivesse um sugador na rocha e que retirasse toda energia dela até a pressão cair a valores negativos, vale frisar que não funciona na prática.

Para analisar a influência da permeabilidade em função do tempo e da distância no regime transiente, inicialmente usou-se a Equação 24 para obter o valor do argumento X. Em seguida calculou-se a exponencial integral $Ei(X)$, da Equação 23, utilizando calculadora numérica pelo *Online calculador*.

Dessa forma, na Figura 4 demonstra-se a influência da permeabilidade de 100 mD em função de diferentes distâncias e tempos (em dias).

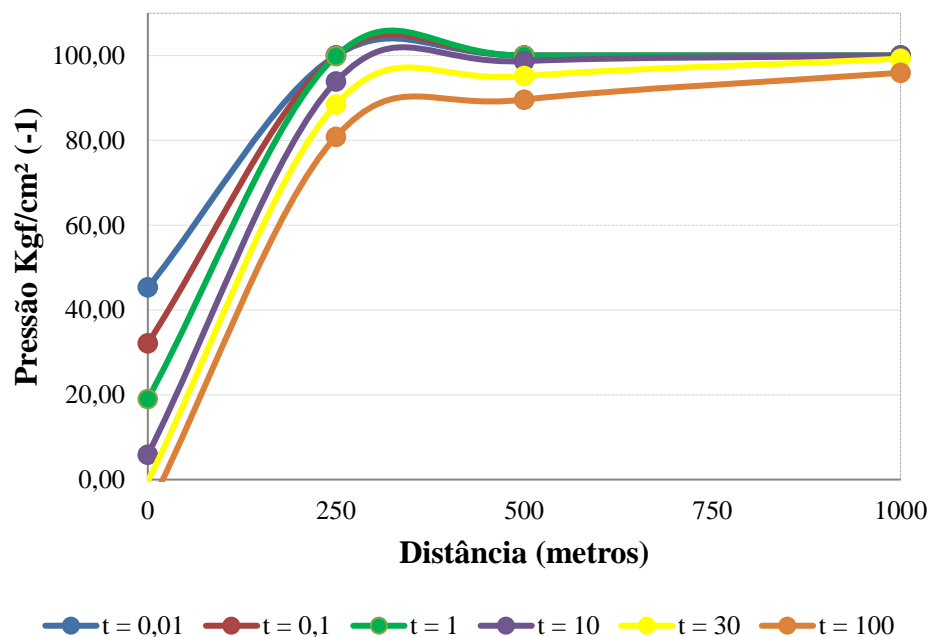


Figura 4: Influência da permeabilidade de 100 mD em função de diferentes distâncias e dos tempos (em dias).

Pode-se perceber que com a permeabilidade de 100 mD a pressão tem uma queda muito acentuada desde a abertura do poço. Aos 30 dias a pressão no poço chega a zero e a 100 dias a pressão tende a valores negativos. Esse fenômeno acontece devido a incompatibilidade da permeabilidade com a vazão de 100 m³/d adotada. Analisando esta figura com relação à distância é possível perceber que quanto menor a distância do poço maior a queda de pressão. Longe do poço a pressão tende ao seu valor inicial.

Para a permeabilidade de 500 mD (Figura 5) pode-se observar que a queda da pressão é menor em comparação a permeabilidade de 100 mD, o que implica em uma maior facilidade no fluxo do fluido no reservatório.

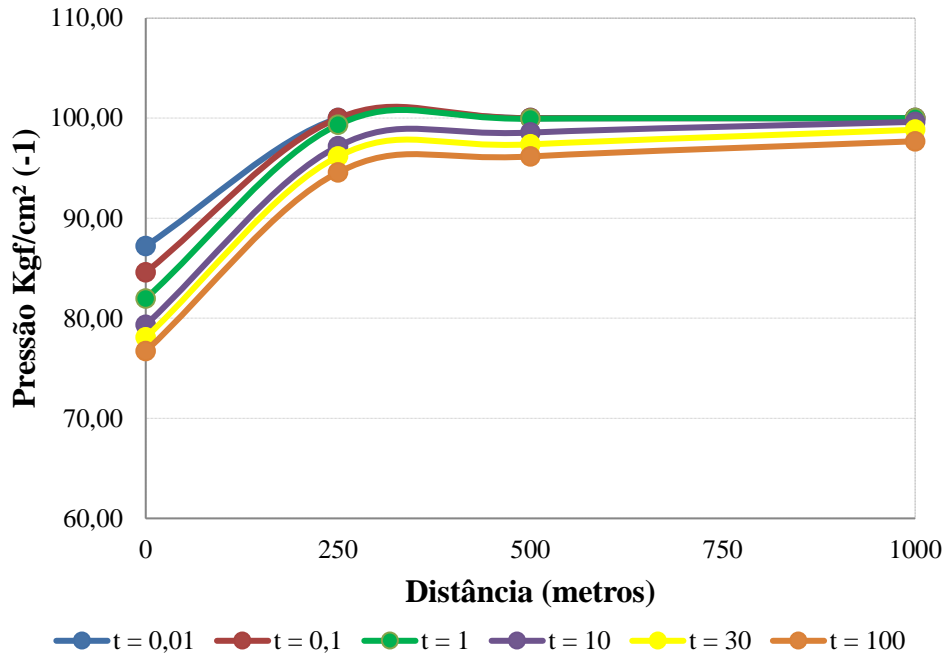


Figura 5: Influência da permeabilidade de 500 mD em função de diferentes distâncias e dos tempos (em dias).

Nota-se que a pressão no poço tem uma queda razoável e longe do poço quase não tem variação da pressão. É importante notar que as curvas convergem para um ponto, e em alguma distância além dos 1000 m investigados haverá uma distância onde não há queda de pressão com o tempo, o que caracteriza o fluxo transiente (raio do reservatório infinito).

O comportamento da pressão também foi analisado na permeabilidade de 1000 mD (Figura 6). Nota-se que há uma menor queda de pressão do reservatório próximo do poço.

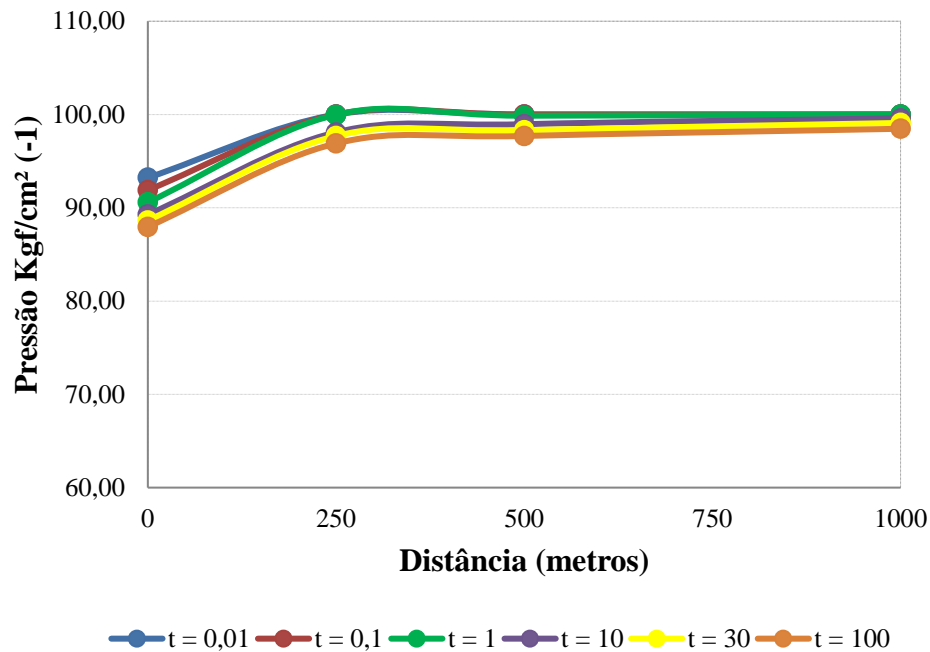


Figura 6: Influência da permeabilidade de 1000 mD em função de diferentes distâncias e dos tempos (em dias).

Pode-se observar também que quanto mais distante do poço menor é a queda da pressão. A pressão do reservatório reduz em direção ao poço em toda sua extensão. Em relação à distância com essa permeabilidade, a queda da pressão no poço é mínima e longe do poço a pressão quase não apresenta queda, convergindo para um único valor nas distâncias maiores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante os aspectos abordados e de posse das considerações feitas para o estudo proposto, viu-se quão importante é o conhecimento de propriedades das rochas, dos parâmetros dos fluidos e das características de geometria de fluxo para o comportamento de reservatórios. Entre estas propriedades, além da porosidade da rocha e da viscosidade do fluido, a permeabilidade mostrou-se imprescindível na análise das curvas que representam a reação de um reservatório na queda da pressão, uma vez que ela garante ou restringe o escoamento do fluido em cada regime de fluxo. Assim, quanto maior o valor desta propriedade, maior o fluxo do fluido em direção ao poço. Logo, nota-se que em um reservatório submetido a um regime radial permanente não há variação da pressão em função do tempo (mantém-se constante nos três valores de permeabilidade estudados, 100, 500 e

1000 mD). Este tipo de regime é característico de reservatórios que possuem uma alimentação externa a qual pode ser injeção de água. Em contra partida, quando se considera que o regime é radial transiente se aplica tempos curtos de produção e é usado para testes de formação, nesse regime a pressão tanto varia em função do tempo quanto com a distância e que, em suma, a curva mais acentuada da pressão *versus* tempo é quando se considera 100 mD em que esta queda ocorre já nas proximidades do poço.

REFERÊNCIAS

AHMED, T.; MCKINNEY, P. D. **Advanced Reservoir Engineering**. 1ª ed., Massachussets: Elsevier, 2005.

ASSEUX, D.; VALDÉS-PARADA, F. J. **On the developments of Darcy's law to include inertial and slip effects**. *Comptes Rendus Mécanique*, v. 345, n. 9, p. 660-669, 2017.

CRAFT, B. C.; HAWKINS, M. F.; TERRY, R. E. **Applied Petroleum Reservoir Engineering**. 2ª ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall PTR, 1991.

DAKE, L. P. **Fundamentals of Reservoir Engineering**. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

DAKE, L. P. **Fundamentos de Engenharia de Reservatórios**, 1ª ed., editora Campos, 2014.

EARLOUGHER, R. C., Jr. **Advances in Well Test Analysis**. Dallas: Editora Society of Petroleum Engineers of AIME, Vol. 5, 1977.

HORNER, D. R. **Pressure Buildup in Wells**. In: Third World Petroleum Congress, Section II, p. 503-521, The Hague, The Netherlands, 1951.

LEE, J.; ROLLINS, J. B.; SPIVEY, J. P. **Pressure Transient Testing**. SPE Text book Series, Vol. 9, 2003.

MARSILI, M. D. **Uma solução analítica generalizada da equação da difusividade hidráulica multidimensional pela técnica da transformação integral**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UFRL/COPPE, Rio de Janeiro, 2013.

MATTHEWS, C. S.; RUSSEL, D. G. **Pressure Buildup and Flow Tests in Wells**. Dallas: Editora Society of Petroleum Engineers of AIME, Vol. 5, 1967.

Online Calculator. Disponível em:<<http://keisan.casio.com/exec/system/1180573423>>. Acessado em 20 de janeiro de 2021.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

TEK, M. R. **Development of a Generalized Darcy Equation**. Journal of petroleum technology, v. 9, n. 6, p. 45 – 47, 1957.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Alyxandra Carla de Medeiros Batista ¹
Isabelle Mariane de Lima Ferreira ²
Aruzza Mabel de Moraes Araújo ³
Amanda Duarte Gondim ⁴

RESUMO

A demanda por novas fontes de matéria prima para os biocombustíveis faz com que seja necessária à procura por novas fontes mais limpas e sustentáveis, dentre dessas fontes, a biomassa lignocelulósica vem se destacando nos estudos e nas aplicações como fonte renovável, sustentável e de baixo custo. Porém, a biomassa lignocelulósica não pode ser utilizada in natura, devido uma série de problemas que inviabilizam seu uso, para solucionar esses problemas, é necessário aplicar tratamentos com a finalidade de melhorar o aproveitamento dessa matéria-prima. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre os tipos de processos de pré-tratamentos aplicados na biomassa lignocelulósica, os quais são classificados em quatro grupo gerais, como os processos físicos, processos físico-químicos, processos químicos e os processos biológicos, os quais ainda se subdividem em grupos mais específicos, que são os processos: secagem, moagem, explosão de vapor, processo AFEX, organosolv, processo ácido e processo alcalino, entre outros. A partir do levantamento, foi possível observar que existem vários processos de pré-tratamentos que podem ser aplicados na biomassa lignocelulósica, onde a escolha depende das características do material e dos produtos que desejam ser obtidos.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica; Pré-tratamentos; Processos químicos; Processos Físicos; Processos biológicos.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, têm-se visto a intensa preocupação sobre os problemas ambientais devido ao aumento das emissões de CO₂ e do efeito estufa, provocado pelas emissões dos gases poluentes provenientes da combustão dos combustíveis fósseis, com isso despertou o interesse por produzir combustíveis mais limpos, renováveis, sustentáveis e de baixo custo. (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012; EICHLER et al., 2015; MIDILLI, 2016; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017; KUMAR et al., 2020)

¹ Doutoranda do Curso de Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, alyxandra@ufrn.edu.br;

² Doutoranda do Curso de Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, limaisabelle94@gmail.com;

³ Professora Visitante da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, aruzzamabel@gmail.com;

⁴ Professora orientadora: Adjunta, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com;

Para a produção desses combustíveis renováveis, a biomassa lignocelulósica vem se destacando por apresentar características promissoras devido ser uma matéria-prima renovável, apresentar queima limpa com redução de particulados e de gases poluentes como os NO_x, SO_x, ciclo de vida curto, e sua principal vantagem é devido ser uma matéria prima que não compete com o mercado alimentício, desempenhando um papel importante na sustentabilidade ambiental, social, industrial e energética do país. (KUMAR et al., 2009; LUQUE et al., 2010; MIDILLI, 2016; SAEED et al., 2012; SAINI; SAINI; TEWARI, 2014)

Como opções de biomassa lignocelulósica, estão os resíduos industriais e urbanos, resíduos do processamento de alimento, resíduos agrícolas e florestais como a casca do arroz, o bagaço e a palha do milho, as microalgas e etc. (LIU; ABRAHAMSON; SCOTT, 2012; SAINI; SAINI; TEWARI, 2014; ZHANG et al., 2010)

Sabe-se que para a obtenção dos biocombustíveis, a biomassa lignocelulósica necessita passar por processos de conversão, os quais podem ser a fermentação, a pirólise, a sacarificação, hidrólise enzimática, entre outros. (BOUXIN; JACKSON; JARVIS, 2014; KUMAR et al., 2009)

No entanto, para um efetivo aproveitamento tem-se visto que é de suma importância a aplicação dos processos de pré-tratamento, como o nome já diz, são processos que são aplicados na biomassa antes dela passar pelo processo de conversão. Esses processos de pré-tratamento têm sua relevância devido atuar na parede celular da fibra da biomassa, rompendo-a para facilitar o contato com o constituinte de interesse para ser utilizado no processo de conversão. Estes constituintes principais da biomassa lignocelulósica são a celulose, a hemicelulose e a lignina. (BARAL; SHAH, 2017; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017)

Alguns trabalhos relatam as características de cada processo de pré-tratamento, assim como as vantagens e desvantagens e os mecanismos de reação que envolve cada um. Esses processos são classificados em processos de pré-tratamentos físicos, físico-químicos, biológicos e as combinações entre eles, estes últimos se destacam por apresentarem melhor rendimento da extração do constituinte de interesse. No presente trabalho, serão apresentados os métodos de pré-tratamento que são aplicados na biomassa lignocelulósica em geral, de uma maneira direta, objetiva e comparativa entre os processos.

REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir, será apresentado o referencial teórico sobre os tipos de processos de pré-tratamento aplicados na biomassa lignocelulósica.

BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Dentre as fontes alternativas de energia, que incluem a eólica, solar, nuclear, biomassa, geotérmica, hidrotérmica etc., a energia proveniente da biomassa lignocelulósica tem sido, recentemente, muito pesquisada, principalmente, pelo seu grande potencial industrial, especialmente na produção de biocombustíveis, o qual pode ser um complemento ou substituir parcial ou totalmente o combustível derivado do petróleo. (EICHLER et al., 2015; KUMAR et al., 2009)

A biomassa pode ser definida como sendo todo material biológico, ou seja, recurso natural que pode ser transformado em energia, chamado de bioenergia. (EICHLER et al., 2015) Este material compreende uma variedade de matérias-primas, as quais são os produtos e resíduos da agricultura, da floresta, como também plantas aquáticas e fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. (AKALIN; KARAGÖZ, 2014; BATISTA, 2019; FÉLIX et al., 2018). Os tipos de biomassa utilizados para a obtenção de energia são: resíduo da madeira, o bagaço e a palha do milho, bagaço da cana-de-açúcar, casca de arroz, estrume, casca de coco verde, lixo biodegradável, microalgas, entre vários que existem. (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008; CHUNDAWAT et al., 2020; LU et al., 2012; LUQUE et al., 2010)

Os produtos obtidos a partir do manuseio da biomassa dependem tanto do tipo do material lignocelulósico quanto da tecnologia de processamento aplicado no processo de conversão. (BATISTA, 2019; EICHLER et al., 2015; MATHEW et al., 2016)

Os biocombustíveis provenientes da biomassa lignocelulósica são obtidos através de diferentes rotas tecnológicas que são classificados em processos bioquímicos como por exemplos a fermentação, sacarificação, hidrólise enzimática; processos químicos como a transesterificação, hidroprocessamento, craqueamento catalítico e síntese de Fischer-Tropsch ou processos termoquímicos: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. (BOUXIN; JACKSON; JARVIS, 2014; EICHLER et al., 2015)

A estrutura rígida e complexa da biomassa lignocelulósica foi desenvolvida para proteger seus constituintes da degradação dos microorganismos e animais. (ZHAO; ZHOU; LIU, 2012) Devido a essa rigidez e aos fatores físico-químicos estruturais e composicionais, existem vários exemplos de resistência natural à ruptura das ligações químicas existentes na fibra da biomassa, como pode-se citar o grupo acetil presente na hemicelulose que interfere na ação catalítica das enzimas, causando a diminuição do rendimento da hidrólise; a cristalinidade característica da celulose que ocasiona a diminuição da área superficial, o que diminui a ação das enzimas; a presença da lignina que age como uma barreira física protetora, bloqueando que bactérias e fungos devastam as células da fibra, conseqüentemente, dificulta o

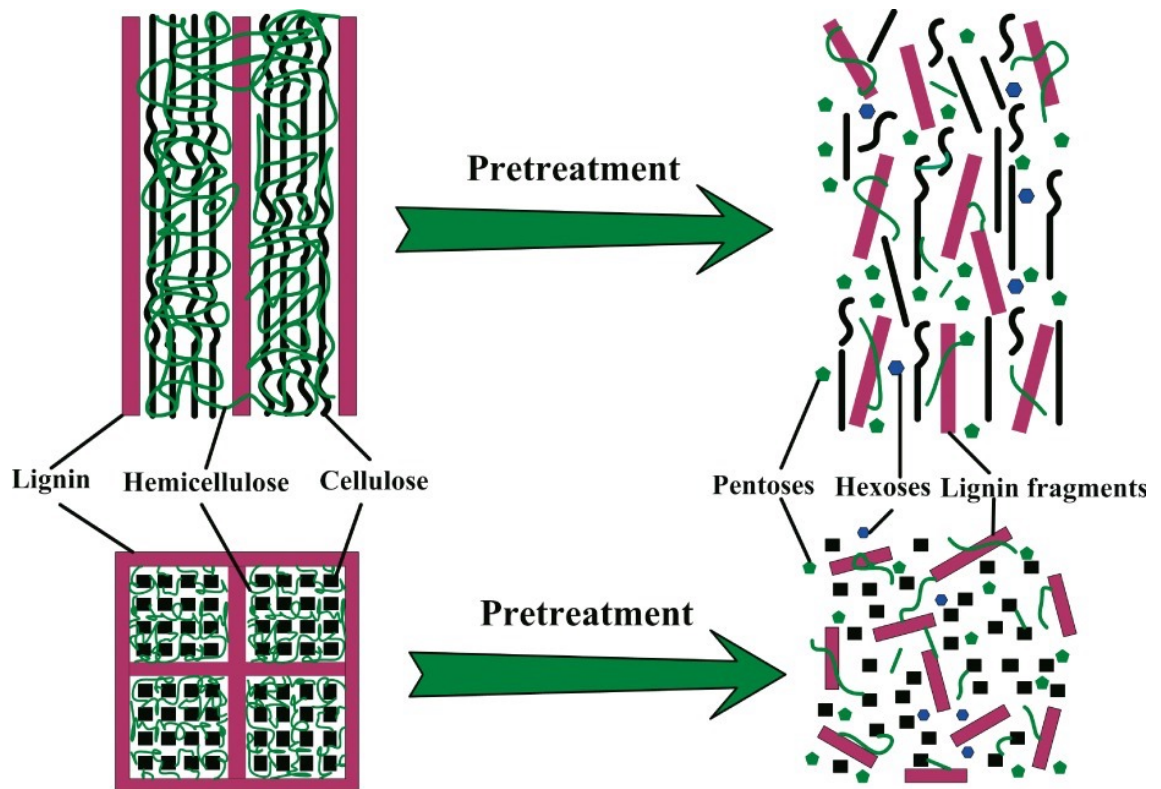
acesso dos agentes de conversão, entre vários outros exemplos. (KUMAR et al., 2009; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017; ZHANG et al., 2010)

A lignocelulose é o principal constituinte da parede celular da biomassa lignocelulósica, e é composta, principalmente, por uma estrutura aromática denominada lignina, por polímeros de carboidratos os quais são denominados de celulose e hemicelulose, o primeiro e um homopolissacarídeo e o segundo e um heteropolissacarídeos, além desses constituintes principais há uma quantidade menor de minerais, extrativos e cinzas. (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012; LIU; ABRAHAMSON; SCOTT, 2012; LU et al., 2012) A fração de cada componente varia de espécie para espécie de biomassa, assim como também, da idade e de outras condições do meio de cultivo. (GÍRIO et al., 2010; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017; KUMAR et al., 2009)

PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Os processos de pré-tratamentos correspondem aos processos que antecedem os processos de conversão ou de processamento, estes processos preparam a matéria-prima com a finalidade de melhorar a digestibilidade dos constituintes, ou seja, tornar o constituinte de interesse acessível para o processo de transformação e, conseqüentemente, aumentar o rendimento do biocombustível. (KARAPATZIA et al., 2016; KUMAR et al., 2009) A finalidade do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica é ilustrado na **Figura 1** a seguir.

Figura 1: Ilustração da atuação do processo de pré-tratamento na fibra da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptada de Zhao, Zhang e Liu (2012).

O tipo de pré-tratamento utilizado depende, principalmente, das características da biomassa e, também, do processo de conversão que será aplicado para obtenção do biocombustível ou bioproduto desejado. (EICHLER et al., 2015; MATHEW et al., 2016)

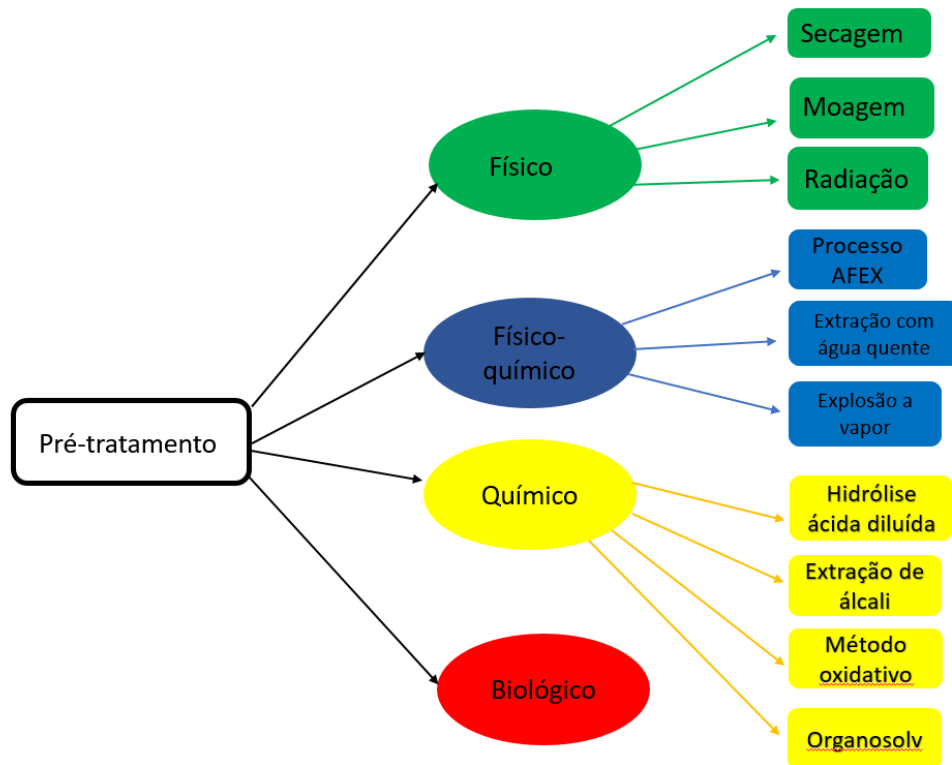
Geralmente, os processos de pré-tratamentos objetivam a quebra estrutural da lignina e da hemicelulose, diminuir a cristalinidade presente na celulose para facilitar a ação dos agentes hidrolizantes, por exemplo, como os ácidos e as enzimas, e aumentar a área superficial a partir do aumento da porosidade da estrutura. Também, devem proporcionar a formação de açúcar, evitar a deterioração dos carboidratos, evitar a formação de produtos inibidores para os seguintes processos de conversão que a biomassa irá passar, como por exemplos, a fermentação e a hidrólise, e por ultimo, e de suma importância para toda a cadeia produtiva, ter um bom custo-benefício. (HEISE et al., 2017; PENG et al., 2012; KUMAR et al., 2009)

Os métodos mais comuns incluem a secagem e a redução da granulometria do material e, normalmente, ocorre a combinação de diferentes tipos de processos de pré-tratamentos

visando o aumento do rendimento do produto. (EICHLER et al., 2015; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017)

Os métodos de pré-tratamentos são classificados em diferentes categorias: físicos (secagem, moagem, radiação), físico-químicos (explosão a vapor, AFEX, extração com água quente) químicos (hidrólise ácida diluída, extração de álcali, método oxidativo e organosolv), biológicos ou uma combinação deles, estão apresentados no fluxograma da **Figura 2**. A seguir, serão listados os principais tipos de pré-tratamentos, assim como suas principais características e diferenças.

Figura 2: Fluxograma contendo os tipos de processos de pré-tratamento que podem ser aplicados na biomassa lignocelulósica.



Fonte: Autoria própria (2021).

PROCESSOS FÍSICOS

Os processos de pré-tratamento do tipo físico são os que fazem uso de algum processo físico, como a secagem, radiação, com o objetivo de preparar a biomassa pra receber outro tipo de pré-tratamento ou processo de conversão da biomassa.

- Secagem

A secagem ou pré-tratamento térmico corresponde ao processo de evaporar a umidade presente na biomassa. Normalmente, é o primeiro processo de pré-tratamento que a biomassa é submetida caso apresente algum grau de umidade. Este processo pode ser realizado tanto ao ar livre ou utilizar uma fonte de calor para acelerar o processo. Em alguns casos, este método também é utilizado para separar a celulose da hemicelulose e lignina, pois quando a biomassa lignocelulósica é submetida a uma faixa de temperatura entre 150 a 180°C, ocorre a solubilização parcial desses dois componentes, facilitando a separação da celulose. (QUINTERO; RINCÓN; CARDONA, 2011) Um dos métodos que está sendo utilizado para retirar a umidade presente na biomassa e de maneira rápida, consiste na utilização do processo de liofilização, o qual proporciona a remoção da umidade presente na biomassa, convertendo diretamente a água em estado congelado em um estado gasoso, sem passar pela fase líquida. (BATISTA, 2019; MONDAL et al., 2017)

- Moagem

A moagem ou trituração corresponde ao processo de pré-tratamento do tipo físico com a finalidade de reduzir o tamanho das partículas do material, conseqüentemente, irá aumentar a área superficial e proporcionar o aumento da permeabilidade dos agentes que irão atuar nos processos de conversão posteriormente. (CORDEIRO et al., 2013) Pode ser utilizado para diminuir a cristalinidade da celulose, normalmente, utiliza-se um moinho de bolas. (KUMAR et al., 2009; KUMAR et al., 2020)

- Radiação

Neste método, normalmente utiliza a radiação de raios γ de microondas ou de ultrassons, com o objetivo de quebrar as ligações intermoleculares, diminuindo a cristalinidade e aumento a área superficial da celulose. Geralmente, este método é aplicado combinado com outro tipo de método de pré-tratamento, normalmente, um método químico. (KUMAR et al., 2009; ZHAO; ZHANG; LIU, 2012)

PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os processos de pré-tratamento do tipo físico-químico são os que fazem uso de algum método físico-químico com o objetivo de facilitar o acesso ou a extração do constituinte de

interesse, para, posteriormente, obter maior rendimento no processo de transformação do material em biocombustível.

- Processo AFEX

O processo AFEX refere-se ao método de pré-tratamento de expansão da fibra de amônia (AFEX), o qual provoca a retirada dos grupos acetil da hemicelulose e descristalização da celulose. O método consiste na mistura da amônia líquida à biomassa em um reator fechado, onde há o controle da temperatura e pressão, e tempo reacional por volta de 5 minutos. Geralmente, utiliza-se a temperatura entre 60 a 180°C e a pressão aproximadamente 2MPa. Quando atinge a pressão desejada, abre-se uma válvula para liberar a pressão abruptamente, onde causa a evaporação da amônia e a temperatura do meio reacional diminui, com isso, a descompressão da amônia causa poros na parede celular e aumenta a área superficial, aumentando, conseqüentemente, o acesso e a digestibilidade da celulose. (CHUNDAWAT et al., 2020; LEE; JAMEEL; VENDITTI, 2010; MATHEW et al., 2016; KUMAR et al., 2020)

- Extração com água quente

Neste método de pré-tratamento, a biomassa lignocelulósica, principalmente, a qual contém maior fração de celulose, como a madeira e o seu resíduo, é colocado em contato com a água líquida em temperatura elevada e pressão controlada, neste método não há perda de calor por vaporização. A água quente solubiliza a hemicelulose, principalmente, tornando a celulose mais acessível para os processos de conversão posteriormente. (LU et al., 2012; QUINTERO; RINCÓN; CARDONA, 2011)

Durante o processo, a água quente atua dissolvendo as frações dos ácidos presentes na estrutura, com isso o pH do meio diminui devido a alta concentração de ácidos, os quais vão agir como catalisador do meio reacional, acelerando o processo e obtendo como resultado, a dissolução de uma grande parte da hemicelulose que se encontra no estado amorfo e parte da lignina, diminuição da cristalinidade e aumento da porosidade da celulose, conseqüentemente, maior área superficial e permeabilidade, o que vai proporcionar uma maior interação entre o material e os agentes de conversão. Tal método é mais favorável e viável para o meio ambiente do que os métodos mais usuais como a utilização de solventes ácidos e bases e, consideravelmente, apresenta menor custo em relação aos demais métodos químicos (CORDEIRO et al., 2013; LU et al., 2012).

- Explosão a vapor

Neste método de pré-tratamento, a biomassa é submetida a um vapor saturado sob pressão controlada e temperatura relativamente alta, podendo ser de 160 a 260°C. Inicialmente, o processo consiste na utilização de alta pressão e, em seguida, a pressão é diminuída de repente, causando uma descompressão explosiva nas fibras da biomassa. Este processo causa degradação da hemicelulose e da lignina. É considerado um dos métodos mais promissores de pré-tratamento, pois associa a modificação química dos componentes da biomassa e a degradação física da parede celular lignocelulósica. (BARAL; SHAH, 2017; KUMAR et al., 2009; KUMAR et al., 2020; ZHAO; ZHANG; LIU, 2012)

PROCESSOS QUÍMICOS

Os processos de pré-tratamento do tipo químico são os que fazem uso de alguma substância ou solvente químico com o intuito de dissolver ou remover o constituinte de interesse. (KUMAR et al., 2009)

- Hidrólise ácida diluída

A hidrólise ácida diluída utiliza algum ácido diluído como solvente, podendo ser o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ácido nítrico (HNO_3) ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido carbônico sob temperatura controlada entre 100 a 215°C, com concentração variando de 0,5 a 5% durante alguns minutos. (CARDOSO et al., 2013; LOOW et al., 2016; JUNG; KIM, 2015; ZHAO; ZHOU; LIU, 2012; ZHANG et al., 2010)

Este tipo de pré-tratamento tem sido utilizado com o intuito de aumentar a digestibilidade enzimática da celulose, como por exemplo, utilizada para converter os glicanos em açúcares para facilitar a fermentação. (KARAPATSIA et al., 2016; ZHAO; ZHOU; LIU, 2012) Durante esse processo, a hemicelulose é quase toda hidrolisada, a celulose permanece sólida quase totalmente, porém os monossacarídeos são degradados, ou seja, neste método a hemicelulose é mais prontamente hidrolisada que a celulose (ALVIRA et al., 2010; LENIHAN et al., 2010).

- Solvente básico/ extração de álcali

O método que utiliza um solvente básico, normalmente uma solução de hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) ou amônia

também chamado de extração de álcali, é aplicado com objetivo de extrair a hemicelulose. O processo consiste na utilização de íons de hidroxila, geralmente, que causam o inchaço da celulose, hidrólise dos ésteres presentes na estrutura da lignina e a clivagem das ligações de hidrogênio entre a celulose e a hemicelulose, causando assim a separação da hemicelulose da estrutura. (CARDOSO et al., 2013; LOOW et al., 2016; PENG et al., 2012; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017)

- Método oxidativo

Este método de pré-tratamento químico refere-se à adição de um solvente oxidativo, como o peróxido de hidrogênio, oxigênio, ozônio (ozonólise) ou o ácido peracético, à biomassa. A principal aplicação deste método de pré-tratamento é solubilizar a hemicelulose e a lignina, ou seja, provoca a deslignificação e ruptura das fibras da parede celular e, conseqüentemente, aumentar o acesso a celulose. Uma característica positiva deste método é que pode utilizar a biomassa úmida, ou seja, facilita muito o processo de pré-tratamento e evita o custo com energia do processo de secagem. (QUINTERO; RINCÓN; CARDONA, 2011; ROSSBERG et al., 2017 ZHAO; ZHANG; LIU, 2012)

- Organosolv

O método Organosolv consiste no método de pré-tratamento químico o qual utiliza solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, etilenoglicol) podendo ser na forma de solução aquosa ou não, com ou sem a adição de catalisador (HCl ou H₂SO₄), característica que o faz diferenciar dos demais processos químicos, sob temperatura na faixa de 100 a 250°C. Este método é utilizado objetivando a ruptura e remoção da lignina e da hemicelulose, a partir da respectiva dissolução, aumentando a porosidade e, conseqüentemente, tornando a celulose mais acessível. (BOUXIN; JACKSON; JARVIS, 2014; SUN; TREVORAH; OTHMAN, 2018; ZHANG; WU, 2014; ZHAO; ZHANG; LIU, 2012)

PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os processos de pré-tratamento do tipo biológico são os que fazem uso de algum microrganismo como os fungos e as bactérias com objetivo de degradar a fibra da parede celular, geralmente a lignina, e aumentar o acesso ao constituinte de interesse. Porém, os fungos são os agentes mais utilizados, os chamados fungos de podridão branca e os de

podridão parda. É considerado um dos métodos de pré-tratamento mais econômico e ecologicamente favorável, pois é realizado em condições brandas de temperatura e pressão, não necessitam de produtos químicos, no entanto, requer monitoramento contínuo e é caracterizado como um processo mais demorado em relação aos outros. (GÍRIO et al., 2010; KUMAR et al., 2020)

PROCESSOS COMBINADOS

Os processos combinados referem-se à utilização de mais de um método de pré-tratamento simultaneamente. Geralmente, consiste na aplicação de um método físico e um químico, com por exemplos, a utilização do método térmico juntamente com a hidrólise ácida, onde o ácido atua como um catalisador, diminuindo a temperatura do meio reacional e, conseqüentemente, o tempo do processo. Da mesma maneira acontece se usar um solvente alcalino, o álcali irá atuar como um catalisador do processo, normalmente, é utilizado a cal - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (QUINTERO; RINCÓN; CARDONA, 2011). Há também a combinação do processo de moagem com a utilização de ácido diluído como foi relatado por Liu e colaboradores (2018).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na realização deste levantamento bibliográfico sobre os tipos de pré-tratamentos aplicados na biomassa lignocelulósica, foi possível observar que existe uma grande variedade de opções e, também, a possibilidade da combinação de mais de um tipo de processo de pré-tratamento, o que, geralmente, é mais utilizado devido aumentar a digestibilidade da biomassa, aumentar a acessibilidade ao constituinte de interesse e, conseqüentemente, aumentar o rendimento do processo com menor custo.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela oportunidade de realização deste estudo. Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - 37.1 pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AKALĎN, Mehmet Kuddusi; KARAGÖZ, Selhan. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 61, p.11-16, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.006>.

ALONSO, David Martin; WETTSTEIN, Stephanie G.; DUMESIC, James A.. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 41, n. 24, p. 8075, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35188a>.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J.. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 13, p. 4851-4861, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>.

BARAL, Nawa Raj; SHAH, Ajay. Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 232, p. 331-343, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.068>.

BATISTA, Alyxandra Carla de Medeiros. Conversão térmica e termocatalítica da biomassa de microalgas utilizando Hbeta. 2019. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

BOUXIN, Florent P.; JACKSON, S. David; JARVIS, Michael C.. Organosolv pretreatment of Sitka spruce wood: conversion of hemicelluloses to ethyl glycosides. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 151, p. 441-444, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.105>.

CARDOSO, Wilton Soares; TARDIN, Flávio Dessaune; TAVARES, Gabriella Peterlini; QUEIROZ, Paula Viana; MOTA, Samuel Sampaio; KASUYA, Maria Catarina Megumi; QUEIROZ, José Humberto de. Use of sorghum straw (*Sorghum bicolor*) for second generation ethanol production: pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Química Nova**, [S.L.], v. 36, n. 5, p. 623-627, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000500002>.

CHUNDAWAT, Shishir P. S.; PAL, Ramendra K.; ZHAO, Chao; CAMPBELL, Timothy; TEYMOURI, Farzaneh; VIDETO, Josh; NIELSON, Chandra; WIEFERICH, Bradley; SOUSA, Leonardo; DALE, Bruce E.. Ammonia Fiber Expansion (AFEX) Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. **Journal Of Visualized Experiments**, [S.L.], n. 158, p. 1-8, 18 abr. 2020. MyJove Corporation. <http://dx.doi.org/10.3791/57488>.

CORDEIRO, Nereida; ASHORI, Alireza; HAMZEH, Yahya; FARIA, Marisa. Effects of hot water pre-extraction on surface properties of bagasse soda pulp. **Materials Science And Engineering: C**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 613-617, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.10.005>.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E. O. Em Biomassa para energia; Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Gómez, E. O., eds.; Editora Unicamp: Campinas, 2008, cap. 1.

EICHLER, Paulo; SANTOS, Fernando; TOLEDO, Marcilio; ZERBIN, Patrícia; SCHMITZ, Guilherme; ALVES, Camila; RIES, Lúcias; GOMES, Fernando. PRODUÇÃO DO BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 828-835, 2015.

FÉLIX, Camila Ribeiro de Oliveira et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.1-11, 8 jan. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0251>.

GÍRIO, F.M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R.. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 13, p. 4775-4800, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>.

HEISE, Katja; ROSSBERG, Christine; STRÄTZ, Juliane; BÄURICH, Christian; BRENDLER, Erica; KELLER, Harald; FISCHER, Steffen. Impact of pre-treatments on properties of lignocelluloses and their accessibility for a subsequent carboxymethylation. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 161, p. 82-89, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.066>.

JUNG, Young Hoon; KIM, Kyoung Heon. Acidic Pretreatment. **Pretreatment Of Biomass**, [S.L.], p. 27-50, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800080-9.00003-7>.

KARAPATSIA, Anna; PAPPAS, Ioannis; PENLOGLOU, Giannis; KOTROTSIOU, Olympia; KIPARISSIDES, Costas. Optimization of Dilute Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of *Phalaris aquatica* L. Lignocellulosic Biomass in Batch and Fed-Batch Processes. **Bioenergy Research**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 225-236, 1 out. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-016-9793-4>.

KUMAR, Parveen; BARRETT, Diane M.; DELWICHE, Michael J.; STROEVE, Pieter. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 20 mar. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie801542g>.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTJERDI, B.. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 123, p. 109763, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>.

LEE, Jung Myoung; JAMEEL, Hasan; VENDITTI, Richard A.. A comparison of the autohydrolysis and ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatments on the subsequent enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 14, p. 5449-5458, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.055>.

LENIHAN, P.; OROZCO, A.; O'NEILL, E.; AHMAD, M.N.M.; ROONEY, D.W.; WALKER, G.M.. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 156, n. 2, p. 395-403, 15 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.061>.

LIU, Shijie; ABRAHAMSON, Lawrence P.; SCOTT, Gary M.. Biorefinery: ensuring biomass as a sustainable renewable source of chemicals, materials, and energy. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 39, p. 1-4, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.042>.

LIU, Wei; CHEN, Wei; HOU, Qingxi; WANG, Si; LIU, Fang. Effects of combined pretreatment of dilute acid pre-extraction and chemical-assisted mechanical refining on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 8, n. 19, p. 10207-10214, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra12732d>.

LOOW, Yu-Loong; WU, Ta Yeong; JAHIM, Jamaliah Md.; MOHAMMAD, Abdul Wahab; TEOH, Wen Hui. Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. **Cellulose**, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 1491-1520, 18 abr. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-016-0936-8>.

LU, Houfang; HU, Ruofei; WARD, Al; AMIDON, Thomas E.; LIANG, Bin; LIU, Shijie. Hot-water extraction and its effect on soda pulping of aspen woodchips. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 39, p. 5-13, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.054>.

LUQUE, Rafael; LOVETT, Jon C.; DATTA, Bipasa; CLANCY, Joy; CAMPELO, Juan M.; ROMERO, Antonio A.. Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: a multidisciplinary overview. **Energy & Environmental Science**, [S.L.], v. 3, n. 11, p. 1706, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00085j>.

MATHEW, Anil Kuruvilla; PARAMESHWARAN, Binod; SUKUMARAN, Rajeev Kumar; PANDEY, Ashok. An evaluation of dilute acid and ammonia fiber explosion pretreatment for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 199, p. 13-20, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.121>.

MIDILLI, Adnan. Green hydrogen energy system: a policy on reducing petroleum-based global unrest. **International Journal Of Global Warming**, [S.L.], v. 10, n. 1/2/3, p. 354-370, 25 jul. 2016. Inderscience Publishers. <http://dx.doi.org/10.1504/ijgw.2016.077906>. Disponível em: <https://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJGW.2016.077906>. Acesso em: 14 abr. 2021.

MONDAL, Madhumanti et al. Production of biodiesel from microalgae through biological carbon capture: a review. **3 Biotech**, [s.l.], v. 7, n. 2, p.1-21, 30 maio 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13205-017-0727-4>.

PENG, Feng; BIAN, Jing; REN, Jun-Li; PENG, Pai; XU, Feng; SUN, Run-Cang. Fractionation and characterization of alkali-extracted hemicelluloses from peashrub. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 39, p. 20-30, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.034>.

QUINTERO, Julián A.; RINCÓN, Luis E.; CARDONA, Carlos A.. Production of Bioethanol from Agroindustrial Residues as Feedstocks. **Biofuels**, [S.L.], p. 251-285, 2011. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-385099-7.00011-5>.

SAEED, Abrar; JAHAN, M. Sarwar; LI, Haiming; LIU, Zehua; NI, Yonghao; VAN HEININGEN, Adriaan. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 39, p. 14-19, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.039>.

SAINI, Jitendra Kumar; SAINI, Reetu; TEWARI, Lakshmi. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. **3 Biotech**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 337-353, 21 ago. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>.

SANTIAGO, Bárbara Luiza Silva; RODRIGUES, Fábio de Ávila. PROCESSAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL: uma revisão. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 7, p. 1011-1022, 6 set. 2017. Universidade Federal de Vicosa. <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl3iss7pp1011-1022>.

SUN, Wangqiyue; TREVORAH, Raymond; OTHMAN, Maazuza Z.. Fractionation of spent liquor from organosolv-pretreatment using lignin-incompatible extraction. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 269, p. 255-261, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.097>.

ZHANG, Hongdan; WU, Shubin. Efficient Sugar Release by Acetic Acid Ethanol-Based Organosolv Pretreatment and Enzymatic Saccharification. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 62, n. 48, p. 11681-11687, 21 nov. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf503386b>.

ZHANG, Rui; LU, Xuebin; SUN, Youshan; WANG, Xinying; & ZHANG, Shuting. (2010). Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(2), 306–314. doi:10.1002/jctb.2529

ZHAO, Xuebing; ZHANG, Lihua; LIU, Dehua. Biomass recalcitrance. Part II: fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 561-579, 13 jun. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.1350>.

ZHAO, Xuebing; ZHOU, Yujie; LIU, Dehua. Kinetic model for glycan hydrolysis and formation of monosaccharides during dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 105, p. 160-168, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.075>.