



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE (CIEnAm)
DOUTORADO EM ENERGIA E AMBIENTE

LIDIANE KARLA XISTO PINHEIRO

**RECUPERAÇÃO AVANÇADA EXPERIMENTAL DE PETRÓLEO EM MEIOS
POROSOS ATRAVÉS DE BIOATIVOS MICROBIANOS**

Salvador - Bahia
2017

LIDIANE KARLA XISTO PINHEIRO

**RECUPERAÇÃO AVANÇADA EXPERIMENTAL DE PETRÓLEO EM MEIOS
POROSOS ATRAVÉS DE BIOATIVOS MICROBIANOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, programa do Centro Integrado em Energia e Ambiente, da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora.

Orientadora 1: Dra. Cristina M. L. T. da M. H. Quintella
Orientador 2: Dr. Paulo Fernando de Almeida

Salvador - Bahia
2017

FICHA CATALOGRÁFICA
(Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal da Bahia - UFBA)

Pinheiro, Lidiane Karla Xisto

RECUPERAÇÃO AVANÇADA EXPERIMENTAL DE PETRÓLEO EM MEIO POROSO ATRAVÉS DE BIOATIVOS MICROBIANOS/Lidiane Karla Xisto Pinheiro, – Salvador – BA, 2017.
97 f.: il

Orientadora: Cristina M. L. T. da M. H. Quintella. Coorientadora: Paulo Fernando Almeida.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente) -- Universidade Federal da Bahia, Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente, 2017.

1. Recuperação avançada de petróleo. 2. Biopolímero. 3. ASP. 4. Meio poroso. I. Pinheiro, Lidiane Karla. I. Quintella, Cristina M.. II. Almeida, Paulo Fernando. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

LIDIANE KARLA XISTO OLIVEIRA

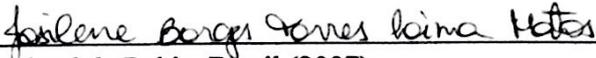
RECUPERAÇÃO AVANÇADA EXPERIMENTAL DE PETRÓLEO EM MEIO POROSO ATRAVÉS DE BIOATIVOS MICROBIANOS.

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cristina Maria A. L.T da M. H. Quintella 
Doutorado em School of Molecular Sciences pela University of Sussex Inglaterra (1993).

Prof. Dr. Paulo Fernando de Almeida 
Doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1992).

Prof. Dr. Fábio Alexandre Chinalia 
Doutorado em Environmental Microbiology pela University of Aberdeen, Escócia (2002).

Prof.^a Dr.^a Josilene Borges Torres Lima Matos 
Doutorado em Imunologia pela Universidade Federal da Bahia, Brasil (2007)

Prof. Dr. Sidnei Cerqueira Santos 
Doutorado e, Biotecnologia - RENORBIO pela Universidade Estadual do Ceará, Brasil (2014)

Salvador, 03 de maio de 2017

“Bem aventurados os que choram, porque serão consolados. Bem aventurados os que têm fome e sede de justiça, pois serão saciados. Bem aventurados os que sofrem perseguição por amor à justiça, porque será deles o Reino dos Céus.”

(Mateus, 5:4, 6 e 10)

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela vida e pela oportunidade de realização desse trabalho.

Agradeço à minha mãe Antonia Xisto, uma guerreira que tanto amo, as minhas irmãs, Cary e Del, pelo amor dispensado em todos os momentos que precisei e por estarem sempre ao meu lado. A meu esposo Neto Pinheiro meu amor eterno, pelo companheirismo, carinho e paciência em todos os momentos, mesmo com as constantes ausências nunca deixou de apoiar e incentivar meus estudos. Ao meu filhote Miguel Xisto que foi meu companheiro em toda essa jornada, estando com mais quilômetros rodados que poucos na sua idade. A Paula Nogueira, por me ajudar a cuidar do meu filho com tanto amor e carinho.

Agradeço a Profa. Dra. Cristina Quintella pela orientação e pelo incentivo na busca dos meus objetivos acadêmicos.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Almeida pelos ensinamentos e otimismo, assegurando-me que tudo daria certo.

Agradeço a toda equipe do Laboratório de Dinâmica e Cinética Molecular, em especial a Humbervânia, Pamela, Tiago, Emirlayne, Saionara, Guilherme, Jéssica, Odete, com a qual tive o prazer de trabalhar.

Agradeço a toda equipe do Laboratório de Biotecnologia e Ecologia de microrganismos (LABEM), em especial a Leila, Bethânia, Sueli e todos que ajudaram direta ou indiretamente neste trabalho.

Agradeço ao Instituto Federal Baiano *Campus* Santa Inês e CAPES pelo apoio financeiro.

A todos, enfim, que estiveram presentes em algum momento no decorrer desta conquista, meus sinceros agradecimentos.

PINHEIRO, X. K. L. **Recuperação avançada experimental de petróleo em meios porosos através de bioativos microbianos**. 2017. 97f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente). Programa de Pós Graduação em Energia e Ambiente – Cienam. Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2017.

RESUMO

Nos campos de óleos pesados existem uma grande dificuldade de escoamento do óleo do reservatório até o poço, resultando em uma baixa produção de petróleo pelos métodos convencionais. A adição de soluções ASP (álcali-surfactante-polímero) e polímeros à água salina garante um aumento na viscosidade, o que reduz a formação de caminhos preferenciais e diminui a tensão interfacial no reservatório, estendendo sua vida útil. Este trabalho teve o objetivo de avaliar a eficiência de fluidos de injeção ASP e soluções poliméricas no deslocamento do óleo, por meio da recuperação avançada de petróleo (EOR) utilizando reservatórios simulados a partir de plugs de arenito e célula microrreservatório aberta. Os resultados mostram que na célula aberta, a injeção da solução ASP BIO obteve uma recuperação de 34,7% de óleo após a recuperação convencional. Já a ASP comercial permitiu uma recuperação avançada de 28,6%. No sistema Holder foram testados as seguintes soluções poliméricas com seus respectivos fatores de recuperação avançada (FR): BIOPOL1 (Blenda polimérica extraída: xantana comercial e *Enterobacter sp.* CCMICS 549) FR= 32,6%, BIOPOL2 (EPS extraído de *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis 1182) FR= 22%, BIOPOL3 (EPS extraído de *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis 1182 e *Pseudomonas sp.* CCMICS 109) FR= 26% e BIOPOL 4 (EPS extraído de *Enterobacter sp.* CCMICS 549 e *Pseudomonas sp.* CCMICS 109) FR= 22%. Foi realizada, também, análises de tensão interfacial, na qual a maior redução foi da solução ASP com 0,4 mN/m. Os resultados mostram que todos os fluidos EOR testados foram capazes de recuperar óleo residual, possuindo um elevado potencial para a utilização *in situ*, possibilitando o aumento da produção de óleo em campos maduros.

Palavras chave: Recuperação avançada de petróleo. Biopolímeros. ASP. Meios porosos.

PINHEIRO, X. K. L. **Enhanced experimental oil recovery in porous media through microbial bioactive**. 2017. 97f. Thesis (Doctoral in Energy and Environment). Postgraduate in Energy and Environment - Cienam. Federal University of Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2017.

ABSTRACT

In heavy oil fields there is a great difficulty of oil flow from the reservoir to the well, resulting in a low petroleum production by conventional methods. The addition of polymers to water ensures an increase in viscosity, which reduces the formation of preferential pathways in the reservoir, providing a greater yield of petroleum fields and extending its useful life. This work aimed at studying and evaluating the influence of alkali-surfactant-polymer solutions (ASP) and microbial Bioactive (biopolymers and biosurfactant) in oil extraction. The results show that in the opened cell to the injection of ASP BIO solution, it had a recovery of 34.7% after conventional oil recovery. The commercial ASP obtained an enhanced recovery of 28.6%. In Holder system were tested the following polymer solutions with their respective advanced recovery factors (RF):): BIOPOL1 (polymer Blenda: Commercial Xanthan and *Enterobacter amningenus* CCMICS 549) FR = 32.6%, BIOPOL2 (*Xanthomonas axonopodis* pv. manihot 1182) FR = 22%, BIOPOL3 (*Xanthomonas axonopodis* pv. Manihot 1182 and *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109) FR = 26% and BIOPOL 4 (*Enterobacter amningenus* CCMICS 549 and *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109) FR = 22%. From the results obtained in the interfacial tension analysis the ASP solution obtained 0.4 mN. The results show that all tested EOR fluids were able to recover residual oil, with a high potential *in situ*, allowing the increase of oil production in mature fields.

Key words: Enhanced oil recovery. Biopolymer. ASP. Porous media.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeito sinérgico do Alcalino-Surfactante-Polímero (ASP)	25
Figura 2. Princípio químico do surfactante	28
Figura 3. Estrutura monomérica da goma xantana	36
Figura 4. Evolução anual do número de patentes depositadas	44
Figura 5. Países depositantes	45
Figura 6. Número de patentes por entidade depositante.....	46
Figura 7. Correlação de palavras-chave	47
Figura 8. Correlação entre os subgrupos da Classificação Internacional de Patentes	48
Figura 9. Sistema de injeção formada por: uma célula micro-reservatório (C), um silo (S); uma bomba de HPLC (B): Proveta graduada (P)	56
Figura 10. Esquema sistema de célula fechada (HOLDER).	58
Figura 11. Componentes utilizados no confinamento do plug	59
Figura 12. Curva de recuperação da injeção de ASP comercial.....	63
Figura 13. Curva de recuperação da injeção de ASP BIO.....	63
Figura 14. Espectros FTIR das frações oleosas do ensaio de injeção da ASP comercial com xantana®	65
Figura 15. Espectros FTIR das frações oleosas do ensaio de injeção da ASP com EPS de <i>Enterobacter</i> sp.....	65
Figura 16. Análise de componentes principais PC1 versus PC4.....	66
Figura 17. Loadings para PC1	67
Figura 18. Loadings para PC4	67
Figura 19. Comportamento reológico do Exopolissacarídeo produzido por <i>Enterobacter amnigenus</i> em diferentes concentrações.....	68
Figura 20. Comportamento reológico do EPS produzido por <i>Enterobacter amnigenus</i> em diferentes concentrações.....	69
Figura 21. Viscosidade da blenda polimérica (BIOPOL 1).....	70
Figura 22. Tensão de cisalhamento da blenda polimérica extraída de <i>Enterobacter amnigenus</i> e xantana®	70
Figura 23. Viscosidade aparente de diferentes concentrações da blenda.....	72
Figura 24. Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento dos BIOPOL 1, BIOPOL 2 e Xantana comercial	72
Figura 25. Taxa de deformação em função da tensão de cisalhamento dos BIOPOL 1 e 2.....	73

Figura 26. Viscosidade aparente versus taxa de deformação e a tensão de cisalhamento versus taxa de deformação dos fluidos BIOPOL 3 e BIOPOL 4 a 60° C	74
Figura 27. Fator de recuperação da solução ASP e pressão de injeção versus volume poroso injetado	76
Figura 28. Foto do testemunho: (A) face de injeção, (B) face de produção, e (C) face longitudinal.....	76
Figura 29. Comparação de óleo recuperado através da injeção de polímeros.....	77
Figura 30. Recuperação de óleo através da injeção de polímeros	78
Figura 31. Teste de injeção em meio poroso utilizando o BIOPOL 3 (EPS extraído do consórcio de Xanthomonas aminigenus e Pseudomonas aeruginosa).....	79
Figura 32. Teste de injeção em meio poroso utilizando o BIOPOL 4 (EPS extraído do consórcio Enterobacter amnigenus ePseudomonas aeruginosa)	80
Figura 33. Teste de injeção em meio poroso utilizando o polímero xantana (Sigma®)	81
Figura 34. Comparação entre os testes de injeção em meio poroso utilizando os fluidos BIOPOL3, BIOPOL 4 e xantana®	82
Figura 35. Análises de tensão interfacial dos fluidos injetados no sistema Holder.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estratégia de busca	41
Tabela 2. Lista de código e sua descrição	42
Tabela 3. Composição dos fluidos de recuperação avançada.....	51
Tabela 4. Parâmetros utilizados na solução Álcali-surfactante-polímero (ASP)	57
Tabela 5. Parâmetros utilizados nos testes de injeção em célula Holder	59
Tabela 6. Características do petróleo.....	62
Tabela 7. Fator de recuperação nos testes de injeção em célula aberta.....	64
Tabela 8. Comparação dos resultados dos fatores de recuperação entre os fluidos injetados em célula Holder.....	82

LISTAS DE ABREVIATURAS

Sigla	Significado
AFL	Água salina sintética
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASP	Álcali surfactante polímero
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
EMFAL	Lauril poliglicose
EOR	Recuperação avançada de petróleo
EPS	Exopolissacarídeo
FR	Fator de recuperação
IF Baiano	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano
IFT	Tensão interfacial
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada
HPG	Hidroxipropilguar
MEOR	Recuperação avançada de petróleo utilizando micro-organismos
SDS	Lauril sulato de sódio
OD	Densidade óptica
OOIP	Óleo original no lugar
Pa.s	Pascoal.segundo
psi	Libra por polegada quadrada
PV	Volume poroso
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

APRESENTAÇÃO

Os próximos capítulos se apresentarão organizados da seguinte maneira:

- O Capítulo 1 apresenta a introdução onde está definida a relevância e a justificativa da pesquisa. Neste capítulo também são apresentados os conceitos preliminares;
- O Capítulo 2, que abrange os aspectos teóricos relacionados com o objetivo principal deste trabalho;
- O Capítulo 3, que compreende a prospecção tecnológica de patentes dos métodos EOR/MEOR;
- O Capítulo 4 que apresenta a metodologia utilizada;
- O Capítulo 5 onde são descritos os resultados experimentais obtidos e a discussão destes, seguidos das conclusões, apresentadas no Capítulo 6.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 OBJETIVO GERAL	18
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
CAPÍTULO 2	19
ASPECTOS TEÓRICOS	19
2.1 RESERVATÓRIO.....	19
2.2 PROPRIEDADES BÁSICAS DE UM RESERVATÓRIO	20
2.2.1 POROSIDADE.....	21
2.2.2 SATURAÇÃO.....	21
2.2.3 PERMEABILIDADE	21
2.2.4 MOBILIDADE.....	22
2.3 MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO (RECUPERAÇÃO AVANÇADA).....	22
2.3.2 MÉTODOS MISCÍVEIS	23
2.3.3 MÉTODOS QUÍMICOS	23
2.3.4 INJEÇÃO MICELAR	24
2.3.5 SOLUÇÃO ASP (ALKALINE SURFACTANT POLYMER)	25
2.3.6 INJEÇÃO ÁLCALI.....	26
2.3.7 INJEÇÃO DE SURFACTANTE	28
2.3.8 INJEÇÃO DE POLÍMEROS	29
2.4 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICRO-ORGANISMOS.....	30
2.4.1 BIOPOLÍMEROS BACTERIANOS	32
2.4.2 EXOPOLISSACARÍDEO PRODUZIDO POR BACTÉRIAS DO GÊNERO <i>ENTEROBACTER SP.</i>	34
2.4.3 GOMA XANTANA	35
CAPÍTULO 3	39
PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES SOBRE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO COM ÊNFASE MEOR/EOR	39
3.1 METODOLOGIA	40
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43

3.3 CONCLUSÃO.....	49
CAPÍTULO 4.....	50
MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 FLUIDOS DE INJEÇÃO.....	50
4.2 LINHAGENS BACTERIANAS.....	51
4.3 PRODUÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS.....	52
4.3.1 PRODUÇÃO DO BIOPOL 1.....	52
4.3.2 PRODUÇÃO DO BIOPOL 2.....	52
4.3.3 PRODUÇÃO DO BIOPOL 3.....	53
4.3.4 PRODUÇÃO DO BIOPOL 4.....	54
4.4 ANÁLISES REOLÓGICAS.....	55
4.5 SISTEMA DE INJEÇÃO EM CÉLULA MICRORESERVATÓRIO ABERTA.....	55
4.5.1 TESTES DE RECUPERAÇÃO EM CÉLULA MICRORESERVATÓRIO ABERTA.....	56
4.5.2 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO.....	57
4.6 SISTEMA DE INJEÇÃO EM CÉLULA MICRORESERVATÓRIO HOLDER (CORE FLOOD).....	58
4.7 PARÂMETROS DOS TESTES DE INJEÇÃO.....	59
4.8 ANÁLISES DE TENSÃO INTERFACIAL.....	60
4.9 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	60
CAPÍTULO 5.....	62
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 PETRÓLEO.....	62
5.2 TESTES DE INJEÇÃO EM CÉLULA ABERTA.....	62
5.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	64
5.4 ANÁLISES REOLÓGICAS.....	68
5.5 TESTES DE INJEÇÃO EM CÉLULA HOLDER.....	75
5.6 ANÁLISES DE TENSÃO INTERFACIAL.....	83
CAPÍTULO 6.....	84
6 CONCLUSÃO.....	84
6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	85
REFERÊNCIAS.....	86

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

O consumo de energia é um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico e do nível de qualidade de vida de qualquer sociedade. Ele reflete tanto o ritmo de atividade dos setores industrial, comercial e de serviços, quanto à capacidade da população de aquisição de bens e serviços tecnologicamente mais avançados.

A demanda crescente de energia e a disponibilidade de recursos de hidrocarbonetos mantêm o petróleo como uma importante fonte energética não renovável para o mundo. Para atender o suprimento dessa fonte energética, têm sido realizados altos investimentos em sua exploração e produção.

Na matriz energética brasileira, o petróleo permanece como o combustível dominante, respondendo por 47% do consumo de energia, acima da hidrelétrica (28%) (BP Statistical Review of World Energy 2016). Em 2015, o Brasil se situou na 12^a posição, após o acréscimo de 7,7% no volume de óleo produzido, totalizando 2,5 milhões de barris/dia (2,8% do total mundial) (ANP, 2016).

No início da vida de um campo de petróleo, a produção de hidrocarboneto se deve à energia natural existente dentro do reservatório. No entanto, ao longo do tempo, a produção de petróleo diminui pela redução do volume de óleo no mesmo, pela queda de pressão e também pela mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo, como a sua densidade e viscosidade (SANTOS, 2009).

Os métodos de recuperação avançada de reservatórios visam melhorar a vazão, por meio do deslocamento dos hidrocarbonetos no reservatório, obtendo-se ganhos de desempenho em relação à produção primária decorrente da pressão natural do reservatório e dos métodos de recuperação secundária, que envolvem a injeção de água, gás ou água-gás (THOMAS, 2004). Na recuperação avançada de óleo (Enhanced Oil Recovery - EOR) são injetados produtos químicos, gás carbônico e injeção de calor no reservatório, incluindo a

utilização de micro-organismos e/ou seus produtos metabólicos (microbial enhanced oil recovery - MEOR) (SARAFZADEH et al., 2013).

Além do fator econômico, a revitalização dos campos maduros e marginais pode trazer grandes benefícios para as regiões próximas às suas localizações, podendo contribuir para o desenvolvimento de áreas carentes através da geração de empregos e oportunidades de serviço, da reativação do comércio e da indústria local (BORGES, 2009a). No entanto, para se obter esses benefícios, é necessário implantar algum método para recuperar o óleo retido após a recuperação secundária.

As técnicas utilizadas para recuperar o óleo da rocha reservatório compreendem uma série de atividades multidisciplinares, envolvendo vários ramos das Ciências e da Engenharia, cujo desafio principal é aumentar o fator de recuperação (FR), a produção e a vida útil de campos produtores de petróleo (MORAIS, 2013).

A maior parte dos volumes originais de óleo encontrados no mundo é considerada irrecuperável pelos métodos atuais, incluindo os de recuperação secundária. A eficiência nos projetos bem sucedidos de recuperação secundária pode ser superior a 60%, embora o valor mais frequente seja de 30 a 50% para os métodos convencionais (ROSA et al., 2006).

Atualmente a tecnologia de recuperação avançada de óleo utilizando micro-organismos e seus bioprodutos tem despertado interesse no meio acadêmico e na indústria de petróleo. Detalhes do perfil microbiano podem levar a uma análise do mecanismo de recuperação de petróleo e impulsionar o uso de tecnologias não somente usando micro-organismos, mas também os produtos do seu metabolismo, com a perspectiva de produção industrial em larga escala e a utilização *in situ* e nos campos de petróleo (WEIDONG, et al., 2014). Além dos micro-organismos, o fluido de recuperação também pode conter surfactantes em concentrações que agem na redução da tensão interfacial entre o óleo e a água; polímeros que são utilizados para controlar a viscosidade; e os álcalis (hidróxido de sódio, silicato de sódio e carbonato de sódio) que reagem com os ácidos orgânicos presentes em alguns óleos produzindo uma espécie de “detergente” dentro do reservatório, que reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água (BORGES, 2009a).

As soluções de polímeros e biopolímeros são utilizadas com intuito de aumentar a viscosidade do meio, auxiliando no aumento da pressão do reservatório, favorecendo o deslocamento do óleo, enquanto que as soluções de tensoativos favorecem na redução da tensão interfacial água/óleo, melhorando o escoamento do petróleo (SANTOS, 2014).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar e avaliar a eficiência de fluidos de injeção ASP contendo biopolímeros e soluções poliméricas no deslocamento do óleo, por meio da recuperação avançada de petróleo (EOR), identificando composições de alta recuperação e mapear o grau de desenvolvimento tecnológico da técnica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Testar biopolímeros extraídos (*Enterobacter amnigenus* CCMICS 549, *Xanthomonas axonopodis* pv. *manihotis* 1182 e *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109) como fluido para recuperação avançada de petróleo;
- Realizar testes de injeção em meio poroso com soluções asp e soluções poliméricas;
- Caracterizar os fluidos de injeção quanto ao seu comportamento reológico;
- Verificar a tensão interfacial dos fluidos testados no meio poroso.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 RESERVATÓRIO

O petróleo, após ser gerado e ter migrado, é eventualmente acumulado em uma rocha que é chamada de reservatório (THOMAS, 2004). Os reservatórios são constituídos geralmente por rochas de arenito ou carbonato com tamanhos de poros entre 50 e 1000 nm preenchidos por óleo e água salina. Antes que o poço seja perfurado, são necessários estudos com relação à saturação de óleo no reservatório e o retorno econômico do mesmo (UNGARATO, 2013).

O primeiro estágio da vida produtiva de um reservatório de petróleo começa através da pressão natural do reservatório. A expansão do gás dissolvido e a redução da pressão são consequências da perfuração, que é responsável pela condução da energia que transporta o óleo para a superfície (ARORA, 2014). Essa energia depende de algumas variáveis do reservatório, tais como volume, porosidade, dimensões, permeabilidade, pressão inicial e atual e temperatura, além de variáveis do próprio fluido, como densidade, viscosidade e teor de impurezas (THOMAS, 2004).

Quando a pressão diminui, devido à descompressão dos fluidos do reservatório, métodos de recuperação secundária são aplicados. Nesse método, fluido externo ou gases são injetados para manter a pressão do reservatório. Os processos de recuperação primária e secundária podem representar de 30-40% da produção de óleo, deixando cerca de 55% de óleo residual no reservatório (SEN, 2008). O terceiro estágio, chamado de recuperação avançada de óleo envolve a injeção química, recuperação térmica, miscível (CO₂), injeção de polímeros, entre outros (AL-SULAIMANI et al., 2011).

À medida que o hidrocarboneto é produzido, ocorre a perda de uma parte da energia primária, devido à descompressão dos fluidos do reservatório, ocorrendo indiretamente também à variação das características do fluido, o que pode alterar sua composição, tornando-o mais viscoso, entre outros efeitos. Esses efeitos ocasionam a diminuição da produtividade dos poços, podendo levar a sua inviabilidade economicamente a exploração dos campos de

petróleo (ROSA et al., 2006). Entretanto, se houver aplicação de outros métodos, esta curva de declínio pode ser desacelerada, sem, no entanto, ser interrompida. A partir das análises das curvas de produção dos campos são inseridas as definições de campos maduros e campos marginais, largamente utilizados nas indústrias (NAVEIRA, 2007).

Pode-se definir como campo maduro, todo campo que se encontra em avançado estágio de exploração, com índices de produção declinante que já ultrapassou seu pico de produção, necessitando da aplicação de algum método de recuperação de petróleo. Esse é um conceito técnico operacional, associado apenas ao declínio do perfil de produção pelo tempo de exploração (BORGES, 2009a). A Bacia do Recôncavo, por exemplo, se encontra em avançado estágio exploratório, sendo considerada madura, com prospectos do tipo estrutural praticamente esgotado. Após 60 anos de produção, essa bacia produz 43.905 bbl/dia, cerca de um terço de seu pico de produção (ANP, 2013).

Segundo Brauns (2010), existem várias definições na literatura para campos maduros, tais como: no limite de viabilidade econômica; fase de produção declinante; localizados em terra ou em águas rasas (lamina d'água menor que 50 metros); produzem óleo a mais de 10 anos; volume recuperável em torno de três milhões de barris de óleo e com possibilidade do emprego de técnicas especiais de recuperação: térmica, gasosa, química.

É de grande importância ressaltar que a classificação “campo marginal” pode ser temporária, pois um campo economicamente viável hoje pode se tornar subeconômico ao longo de sua vida produtiva, e um campo classificado como marginal hoje, poderá ser futuramente desenvolvido (NAVEIRA, 2007). A classificação do campo quanto à produtividade é de competência da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), autarquia reguladora do setor petrolífero nacional.

2.2 PROPRIEDADES BÁSICAS DE UM RESERVATÓRIO

As técnicas que envolvem a exploração de uma jazida de petróleo, dos métodos primários até os mais avançados, exigem o conhecimento e estudo das propriedades da rocha e dos fluidos *in situ* (THOMAS, 2004). Com isso, haverá o entendimento sobre o funcionamento físico-químico do reservatório, assim como embasa a escolha e o uso de técnicas avançadas de estimulação de uma jazida. Algumas das propriedades são: porosidade, saturação, permeabilidade e mobilidade.

2.2.1 Porosidade

Porosidade (ϕ) é definida como a fração de espaços vazios em uma rocha em relação ao volume total da rocha (ROSA et al., 2006).

A porosidade pode ser definida matematicamente pela Equação (1):

$$\phi = V_v/V_t \quad (1)$$

onde V_v é o volume de vazios da rocha e V_t é o volume total da rocha.

Normalmente existe comunicação entre os poros de uma rocha. Porém, devido à cimentação, alguns poros podem ficar totalmente isolados. A porosidade absoluta é a razão entre o volume de todos os poros, interconectados ou não, e o volume total da rocha. A razão entre o volume dos poros interconectados e o volume total da rocha é chamado de porosidade efetiva. Como os poros isolados não estão acessíveis para a produção de fluidos, o parâmetro realmente importante é a porosidade efetiva, pois representa o volume máximo de fluido que pode ser extraído da rocha (THOMAS, 2004).

2.2.2 Saturação

Define-se saturação de um determinado fluido em meio poroso como sendo a fração ou a porcentagem do volume de poros ocupada pelo fluido (ROSA et al., 2006).

$$\text{Saturação de óleo: } S_o = V_o/V_p \quad (2)$$

$$\text{Saturação de Gás: } S_g = V_g/V_p \quad (3)$$

$$\text{Saturação de Água: } S_w = V_w/V_p \quad (4)$$

2.2.3 Permeabilidade

Permeabilidade (k) é uma propriedade intrínseca de todo material poroso e reflete a capacidade do material em permitir a passagem de fluido (SCHLUMBERGER, 2014).

A permeabilidade pode ser classificada como absoluta, quando existe apenas um fluido saturando a rocha, e como efetiva, quando existe mais de um fluido. É comum que a permeabilidade efetiva seja utilizada em sua forma normalizada que é obtida a partir da razão entre permeabilidade de cada fluido ($k_{_}$) com a permeabilidade absoluta (k_p), como descrito nas Equações (5) à (7) (THOMAS, 2004)

$$\text{Permeabilidade relativa ao óleo: } k_{ro} = k_o/k_p \quad (5)$$

$$\text{Permeabilidade relativa ao Gás: } k_{rg} = k_g/k_p \quad (6)$$

$$\text{Permeabilidade relativa à Água: } k_{rw} = k_w/k_p \quad (7)$$

2.2.4 Mobilidade

Mobilidade é a razão entre a permeabilidade e a viscosidade do fluido. Em linhas gerais quanto maior for a permeabilidade e menor for a viscosidade do fluido, mais móbil será o fluido dentro da rocha reservatório (THOMAS, 2004). A mobilidade (λ) pode ser calculada através da Equação (8):

$$\lambda = k/\mu \quad (8)$$

onde k é a permeabilidade do fluido e μ é a viscosidade.

2.3 MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO (RECUPERAÇÃO AVANÇADA)

Nas últimas décadas, os métodos de recuperação secundária passaram a ser classificados como métodos convencionais de recuperação, enquanto que os métodos terciários passaram a ser denominados como métodos especiais de recuperação ou métodos de recuperação avançada, que na língua inglesa é conhecido como “Enhanced Oil Recovery” (EOR). Porém, recentemente alguns autores utilizam “Improved Oil Recovery” (IOR) que engloba os antigos métodos especiais de recuperação e qualquer outro método não convencional, que aumente a recuperação ou acelere a produção em relação aos métodos de recuperação primária ou secundária (ROSA et al., 2006).

Os métodos especiais de recuperação podem ser caracterizados pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório e é designado para remediar a baixa eficiência da produção de hidrocarboneto (BORGES, 2009b; QUINTELLA et al., 2007). O foco na produção do petróleo tem se voltado cada vez mais para os métodos especiais de recuperação.

Esses métodos podem ser classificados de uma maneira geral em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e as propriedades do deslocante. Além desses, a utilização de micro-organismos e/ou produtos do seu metabolismo para aumentar o fator de recuperação do óleo, vêm ganhando notoriedade pela sua alta eficiência de varredura.

2.3.1 Métodos térmicos

A constatação de que ao ser aquecido, o óleo tem a sua viscosidade reduzida quase que exponencialmente, foi o início para o desenvolvimento dos métodos térmicos (QUINTELLA, 2008). À medida que a tecnologia foi avançando, a indústria desenvolveu dois tipos de métodos térmicos, que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido do reservatório. Em um deles, o calor é gerado na superfície e em seguida transportado para o interior da formação, utilizando-se um fluido, chamado de Injeção de Fluidos Aquecidos. No outro, o calor é gerado no interior do próprio reservatório, a partir da combustão de parte do óleo ali existente, chamado de Combustão *in situ* (VALE, 2009).

2.3.2 Métodos miscíveis

Os métodos miscíveis têm como objetivo promover a injeção de fluidos que sejam miscíveis com o óleo do reservatório, de tal modo que não existam tensões interfaciais entre os mesmos. Assim, o óleo que esteve em contato com o fluido injetado será totalmente deslocado para fora do reservatório. Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são, preferencialmente, o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio (MATTE, 2011).

No geral esses métodos possuem baixa eficiência de varrido, e isso ocorre devido a essas soluções normalmente terem viscosidades bem menores que a do óleo, deixando a maior parte do reservatório sem ser varrida (SANTOS, 2007).

2.3.3 Métodos químicos

A aplicação de métodos químicos tem como objetivo principal gerar propriedades ou condições interfaciais que são mais favoráveis para o deslocamento do óleo, através da adição de produtos químicos à água (SEGUNDO, 2007). Entre os processos mais comuns estão a injeção de água com adição de polímeros, injeção de solução micelar e injeção de solução ASP (alkali-surfactante-polímero) (QUINTELLA et al., 2009). Esses métodos, no geral, são aplicados para óleos com viscosidade moderada, não sendo indicados para óleos efetivamente pesados com pouca ou nenhuma mobilidade. No entanto, quando o óleo do reservatório tem viscosidade um pouco elevada, podem-se adicionar polímeros à água de injeção, ou até utilizar fluidos como a glicerina bruta (GB), que se deslocará no meio poroso com uma mobilidade próxima a do óleo (QUINTELLA et al., 2005). Devido a essa semelhança, o fluido injetado aumenta a viscosidade da água, direciona o escoamento para dentro de zonas de menor permeabilidade, conferindo melhor varredura da solução polimérica utilizada nos

processos de recuperação de petróleo e diminuindo a formação de caminhos preferenciais (*fingers*) (SANTOS, 2007).

2.3.4 Injeção micelar

A injeção de solução micelar é um método especial de recuperação química que busca recuperar o óleo móvel remanescente do reservatório através da redução da tensão interfacial entre os fluidos deslocante e deslocado (THOMAS, 2004).

Uma solução micelar pode ser descrita como sendo uma microemulsão. A injeção de microemulsão é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido.

Quando o surfactante é misturado na água mesmo em baixas concentrações, forma-se uma solução. Se a concentração for aumentada acima de uma quantidade crítica, as moléculas de surfactante unem-se em grupos chamados micelas. Quando o óleo é misturado nesse sistema água-surfactante, as micelas podem solubilizá-lo ou dissolvê-lo, formam gotas de tamanhos microscópicos para o interior das micelas. Essa mistura é frequentemente referida como micelas inchadas (ROSA et al., 2006).

A solução micelar seguida por um banco de polímero é um fluido deslocante ideal. Ela proporciona a alta eficiência de deslocamento dos métodos miscíveis e a boa eficiência de varrido da injeção de água. Essas soluções com surfactantes e eletrólitos adequados limitam o problema da adsorção.

O processo é iniciado com a injeção de um banco pré-fluxo de água, que é compatível com a solução micelar, tendo a finalidade de deslocar a água salgada para fora do reservatório, evitando a degradação da solução micelar. Posteriormente, ocorre a injeção da solução micelar para o óleo retido. Após o banco micelar, é injetado um banco de polímero para controlar a mobilidade e por fim, injeta-se a água.

Este método é aplicável a reservatórios de arenitos, mas sua aplicação é limitada em reservatórios carbonáticos ou onde a água do reservatório contenha íons de cálcio ou magnésio em excesso, pois a adsorção de surfactante é alta nesse tipo de reservatório. Além disso, deve ser aplicado em reservatórios com óleos de API^o médio, pois para óleos muito pesados seria necessária a utilização de bancos com alta viscosidade, necessitando de grande quantidade de produtos químicos de alto custo.

2.3.5 Solução ASP (Alkaline Surfactant Polymer)

A tecnologia de injeção de Álcalis-Surfactantes-Polímeros (ASP), desenvolvida no início da década de 1980 pela Surtek, empresa sediada em Golden, Colorado, EUA, consiste na injeção de uma solução aquosa contendo uma substância alcalina, um surfactante e um polímero. Aliam-se três tipos de produtos, injetados sequencialmente e em diferentes proporções de acordo com o reservatório (Figura 1). É um método promissor na recuperação avançada de petróleo (devido ao efeito sinérgico), buscando reduzir as forças capilares, melhorar a eficiência de deslocamento do óleo, aumentar a área de contato e controlar a razão de mobilidade (ROSA et al., 2006; CARRERO, 2007).

Figura 1. Efeito sinérgico do Alcalino-Surfactante-Polímero (ASP)



Fonte: Autoria própria.

As substâncias alcalinas e os surfactantes visam reduzir a tensão interfacial entre os fluidos, aumentando com isso a eficiência de deslocamento, ou seja, reduzindo a saturação residual de óleo após a injeção. A reação química entre o álcali e ácidos orgânicos presentes no petróleo, produz surfactantes “*in situ*” que auxiliam na redução da IFT. Portanto, em reservatório de óleo parafínico que possui altos teores de ácidos, a utilização de um álcali como co-agente tensoativo será mais viável economicamente (SEDAGHAT et al., 2013).

Uma formulação possível para o processo ASP consiste, por exemplo, na injeção de uma solução aquosa contendo uma pequena concentração (1%) de uma substância alcalina, uma pequena concentração (0,1 a 0,3%) de surfactante e uma pequena concentração (0,1%)

de um polímero. Como substância alcalina, pode ser usado, por exemplo, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou o hidróxido de sódio (NaOH) e mais recentemente, o metaborato de sódio (CHEN et al., 2013). O esquema de injeção pode, por exemplo, contemplar a injeção de um volume da solução ASP correspondente a 25% do volume poroso do reservatório, seguida pela injeção de uma solução de polímero equivalente também a 25 % do volume poroso e finalmente pela injeção de água convencional até o instante de abandono do reservatório (ROSA et al., 2006).

Alguns trabalhos relatam sobre alterações nos componentes das soluções ASP, tal como mudança na viscosidade, diferentes concentrações de biosurfactante e/ou surfactantes e de álcalis (DAOSHAN et al., 2004; GAO et al., 1995; HOU et al., 2005; HOU et al., 2006). Quanto à otimização e/ou formulação da solução ASP, trabalhos relataram testes em meio poroso, testes reológicos, análise da tensão interfacial, entre outros aspectos (FLAATEN et al., 2010; KHAN et al., 2009; ZHANG et al., 2008; ZHANG et al., 2011). A recuperação da emulsão pelo método EOR utilizando misturas ASP, é reportada por alguns autores como um dos principais desafios para separação dessa mistura (WANG et al., 2005; HIRASAKI et al., 2005; ZHANG et al., 2007; JIXIANG et al., 2007; GUO et al., 2006; LI et al., 2014).

O método EOR com injeção de soluções ASP tem provado ser eficaz na redução da saturação residual de óleo nas experiências laboratoriais e no campo, através da redução da tensão interfacial e da mobilidade entre as fases de óleo e água (CARRERO et al., 2007; LI et al., 2005; LI et al., 2000; JIXIANG et al., 2007).

As injeções ASP foram identificadas como um processo EOR rentável, produzindo taxas de recuperação superiores a 20% em alguns campos petrolíferos como, por exemplo, no campo de Daqing na China (LU et al., 2010).

2.3.6 Injeção álcali

A injeção de álcali é um método de recuperação melhorada de petróleo, em que um produto químico alcalino, tal como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou carbonato de sódio é adicionado à água de injeção. A reação química do álcali com certos tipos de óleos formam agentes tensioativos no interior do reservatório. Assim, os surfactantes desempenham um grande papel no aumento da recuperação de petróleo, reduzindo a tensão interfacial entre o óleo e água.

O álcali promove o deslocamento do óleo aumentando o pH da água de injeção. A reação entre os componentes álcalis e ácidos do petróleo bruto formam surfactantes *in situ* na interface óleo-água (SHARMA et al., 2015), que por sua vez reduz o custo global dos

produtos químicos utilizados na solução ASP (DELSHAD et al., 2013). Em seguida, o óleo bruto é mobilizado pela mistura e remove o óleo dos poros no reservatório. Normalmente, as injeções alcalinas têm sido utilizadas em reservatórios com óleos ácidos e pesados.

Por outro lado, as injeções de álcali não são recomendadas para reservatórios carbonáticos por causa da grande quantidade de cálcio, e a mistura entre o álcali e os íons de cálcio podem produzir precipitado de hidróxido, danificando a formação rochosa (SHENG, 2014).

A reação da solução álcali com o óleo e/ou o surfactante pode gerar precipitado, o que danificaria o reservatório e reduziria a sua permeabilidade (GREGERSEN et al., 2013; KALWAR et al., 2014; SHARMAR et al., 2015). O uso de hidróxido de sódio (NaOH), foi destacado como danoso no reservatório em virtude da sua interação com silicatos (OLAJIRE, 2014).

Estudos indicaram que um álcali fraco, como o metaborato de sódio, causa menor redução da viscosidade de soluções ASP em comparação com álcalis fortes. No trabalho, ficou evidente o aumento da recuperação avançada de petróleo em 56%, quando houve substituição de carbonato de sódio e hidróxido de sódio por metaborato de sódio, reduzindo os efeitos negativos causados por esses álcalis convencionais (CHEN et al., 2013; FLAATEN et al., 2010).

Os principais lucros da injeção de álcali estão na redução da tensão interfacial e da adsorção de tensoativos aniônicos que diminuem custos e torna ASP um método recuperação de petróleo muito eficiente desde que, o processo de consumo não seja muito dispendioso. Por processo de simulação numérica, o modelo alcalina pode ser planejado e otimizado para garantir a propagação adequada do alcalóide.

Injeções de solução alcalina é um processo complexo em que a redução da tensão interfacial não é sempre o mecanismo fundamental. Dependendo das alterações nas propriedades da rocha, emulsificação e molhabilidade podem desempenhar um papel importante na recuperação de óleo (ABADLI, 2012).

Esse método EOR – injeção álcali teve início com a utilização de solução de carbonato de sódio na área Bradford da Pensilvânia em 1925 e desde então, os trabalhos sobre este processo de recuperação de óleo tem continuado (SARKAR, 2012).

Segundo Delshad (2013), muitos pesquisadores relataram que os valores de tensão interfacial mais baixos ocorreram com o uso de álcali em baixas concentrações, no entanto a demanda de consumo do reservatório faz com que ele seja utilizado em concentrações maiores das que relatam os estudos de eficiência feitos em laboratório.

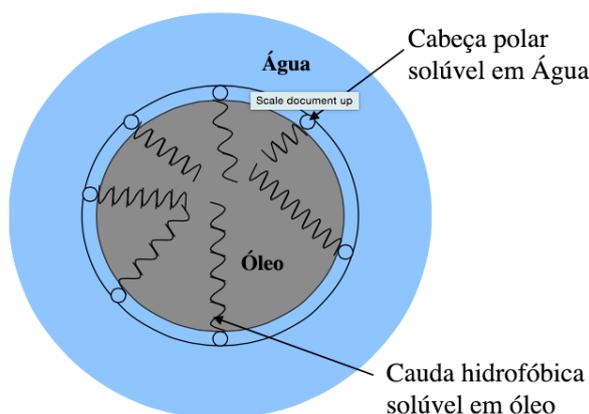
2.3.7 Injeção de surfactante

Os surfactantes, também chamados de tensoativos, são compostos anfifílicos (possuidores de regiões distintas - hidrofóbicas e hidrofílicas), orgânicos ou organometálicos, que formam micelas (agregados) em solução. A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês - “*surface-active agents*”. Estes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido (MANIASSO, 2001).

A injeção de surfactante promove a estimulação do reservatório pela redução da tensão interfacial (IFT) óleo-água, permitindo a recuperação de parte do óleo que ficou aprisionado no reservatório em decorrência das forças capilares. O mecanismo químico responsável pela redução da IFT envolve a formação de um filme adsorvido, como mostra a Figura 2, entre o óleo e água a partir da interação química entre o surfactante e o óleo (OLAJIRE et al., 2014). A formação desse filme favorece a formação de bancos de óleo dentro do reservatório, o que também melhora a recuperação de óleo.

Produzir tensões interfaciais ultra baixas é um dos mais importantes mecanismos para recuperação de óleo utilizando tensoativos. O petróleo, no entanto, são misturas mais complexas, com milhares de composições e que são distintas uma das outras. Tensões interfaciais relacionadas à recuperação avançada dependem de variáveis, que vem sendo extensivamente estudadas, dentre elas: pesos moleculares de tensoativos, concentrações de tensoativos, eletrólitos e álcalis (ZHANG et al., 2005).

Figura 2. Princípio químico do surfactante



Fonte: Adaptada de Olajire (2014).

A classificação mais comum dos tensoativos é através da carga do grupo hidrofílico. Eles podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros ou zwitteriônicos (CUI et al., 2011).

2.3.8 Injeção de polímeros

A injeção de polímeros está diretamente relacionada ao aumento da eficiência de varrido pela redução da razão de mobilidade, que é a característica singular mais importante de um projeto de injeção de água (ROSA et al., 2006).

Pouco pode ser feito para melhorar as características do fluxo de óleo no reservatório, exceto por meio de métodos térmicos. A pesquisa, entretanto, encontrou uma classe de produtos químicos, chamados polímeros, que quando adicionados à água, mesmo em baixas concentrações, aumentam a sua viscosidade e em muitos casos diminuem a permeabilidade efetiva à água. Dos métodos de recuperação terciária, é um dos poucos que podem ser aplicados a reservatórios “off-shore”.

Um polímero é uma molécula grande, formada por milhares de blocos que se repetem, os monômeros. À proporção que os monômeros se juntam para formar os polímeros, uma longa cadeia de moléculas é formada, com massas moleculares da ordem de milhões. Muitos polímeros são usados na indústria petrolífera como fluido de perfuração e de fraturamento, para correção de perfil de injetividade e como agentes bloqueadores de água. Mas em injeção de polímeros, dois são mais frequentemente usados na indústria de petróleo: biopolímeros, como por exemplo, a xantana e o polímero sintético, classificado como poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (ROSA et al., 2006).

O uso de polímeros reduz as razões água/óleo do processo de produção, onde haverá uma maior produção de óleo, enquanto a quantidade de água será reduzida e com isso, ocorrerá a diminuição dos custos operacionais.

Os polímeros são o produto mais usado, e aplicam-se a hidrocarbonetos com viscosidade mais elevada, quando comparadas com os restantes métodos químicos. Os polímeros injetados aumentam a viscosidade da água (entre o hidrocarboneto e a água), logo a recuperação (SPEIGHT, 2013).

A principal desvantagem dos polímeros é a sua degradação química, bacteriana ou por cisalhamento. As soluções de polissacarídeos e poliacrilamida são afetadas diretamente por esses fatores. As poliacrilamidas devem ser misturadas em água livre de oxigênio e doce, já que pequenas concentrações de sal reduzem drasticamente a viscosidade da solução. Se o reservatório onde será feita a injeção contiver água salgada também poderá haver problemas

de degradação da viscosidade da solução, com redução acentuada do controle de mobilidade almejado (ROSA et al., 2006).

Os biopolímeros não são afetados pelo cisalhamento. Na verdade, um alto grau de cisalhamento é desejável para solubilizar adequadamente o polímero. As principais desvantagens deste polímero são o tamponamento da formação nas imediações do poço e suscetibilidade ao ataque bacteriano. A filtração da solução de biopolímero é requerida para manter a injetividade (WEVER et al., 2011).

Para o método ser eficiente, as soluções poliméricas precisam permanecer estáveis por um longo período sob as condições do reservatório. Os polímeros são sensíveis à degradação mecânica, química, térmica e microbiológica. A degradação pode ser prevenida ou minimizada utilizando técnicas especiais (ROSA et al., 2006).

2.4 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICRO-ORGANISMOS

A utilização de micro-organismos na recuperação de petróleo é um processo que vem sendo estudado desde a década de 1940 (BROWN, 2010), com os pesquisadores ZoBell e Russein.

A recuperação avançada de petróleo utilizando micro-organismos (MEOR) tem uma boa relação custo e benefício e o processo de recuperação terciária de petróleo utilizando fontes naturais tem atraído a atenção durante décadas. As melhorias na recuperação induzida pela aplicação de micro-organismos têm sido justificadas por mecanismos como: produção de gás, produção de ácido, redução da viscosidade do óleo, modificação das mobilidades dos fluidos no reservatório, aumento da permeabilidade, melhora do processo de injeção de água, redução da tensão interfacial (IFT) e alteração na molhabilidade. Dentre esses mecanismos, a redução da IFT e alteração da molhabilidade, que estão relacionados com a produção de biosurfactantes, têm sido considerados mais eficazes, especialmente em reservatórios carbonatos (KHAJEPOUR et al., 2014).

Os micro-organismos e seus metabólitos de superfície (ex.: surfactante) são usados para recuperar o óleo que está retido na rocha reservatório, mesmo após a recuperação secundária, e conseqüentemente, ocorre uma melhoria na exploração do petróleo (RABIEI, 2013).

O aumento da produção de óleo ocorre devido às estruturas químicas dos metabólitos de superfície ativos que compreendem uma parte hidrofílica composta por ácidos, peptídeos e polissacarídeos ou um grupo hidrofóbico de ácidos graxos. Essa característica anfifílica altera

as interações entre o óleo, a água para injeção contendo as biomoléculas e poros da rocha, aumentando a molhabilidade do óleo e, conseqüentemente, a recuperação do óleo, especialmente em campos maduros (ALVAREZ et al., 2015).

MEOR (Microbial Enhanced Oil Recovery) é uma tecnologia promissora de recuperação avançada que utiliza micro-organismos e/ou seus produtos metabólicos na recuperação de petróleo, especialmente em campos maduros e reservatórios com alto teor parafínico (ALMEIDA et al., 2004).

Os mecanismos responsáveis pelo aumento de recuperação observado com MEOR consistem na redução da tensão superficial e da tensão interfacial entre óleo e água, diminuição da viscosidade por biosurfactantes, aumento da permeabilidade do reservatório por dissolução da rocha por ácidos orgânicos, desobstrução de poros por gases, dissolução de depósitos orgânicos por solventes e a obstrução seletiva de regiões de alta permeabilidade com biopolímeros. Reservatórios de óleo oferecem condições onde alguns micro-organismos podem se desenvolver e estes, quando isolados e cultivados em laboratório, podem ser caracterizados quanto à produção de surfactantes. Através de métodos específicos, micro-organismos podem ser selecionados e utilizados para a formação de um banco de culturas com potencial aplicação na recuperação do meio ambiente e em MEOR (SEM, 2008).

Biosurfactantes formam um grupo heterogêneo de moléculas de superfície ativa sintetizados por micro-organismos podendo ser intracelular ou extracelular. Estas moléculas reduzem a tensão superficial, a concentração micelar crítica e a tensão interfacial de um meio contendo uma solução aquosa e uma mistura de hidrocarbonetos.

A estrutura dos biosurfactantes contém uma parte hidrofílica composta por aminoácidos ou peptídeos, ânions ou cátions, e monossacarídeos, dissacarídeos, ou polissacarídeos. A parte hidrofóbica é composta por estruturas saturadas, insaturadas ou ácidos graxos hidroxilados ou ainda, peptídeos hidrofóbicos. Devido as suas características, os biosurfactantes são muito utilizados em diversas indústrias, tais como alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos, químicas, sendo a de petróleo uma das mais importantes. Nesta, biosurfactantes são uma alternativa atrativa, sendo utilizados em recuperação avançada de óleo, limpeza de tanques e equipamentos, tratamento de acidentes decorrentes de derramamento de óleo, emulsificação de óleo e na quebra de emulsões óleo/água. Sua utilização *in situ* e *ex situ* na recuperação avançada de óleo, vem despontando como alternativa importante em situações específicas (WEIDONG et al., 2014).

Enterobacter cloacae foi utilizada como agente MEOR, verificando ao final do experimento que as células bacterianas tiveram maior impacto na molhabilidade, enquanto o

biosurfactante foi eficaz na redução IFT (KHAJEPOUR et al., 2014). Os resultados desse estudo foram consistentes como os trabalhos de KARIMI et al., 2012; BIRIA et al., 2013 e SARAFZADEH et al., 2014, onde relatam que a formação de EPS é considerada como o principal mecanismo no processo de alteração da molhabilidade.

2.4.1 Biopolímeros Bacterianos

Polissacarídeos microbianos são macromoléculas formadas por monossacarídeos e derivados ácidos, podendo ser sintetizados por bactérias e fungos (SUTHERLAND, 2001). Esses polissacarídeos de cadeia complexa também são conhecidos como gomas, devido a sua capacidade de formar soluções viscosas e géis em meio aquoso.

Polissacarídeos microbianos são biopolímeros produzidos por micro-organismos, que têm a capacidade de formar géis e soluções viscosas em meio aquoso (MOREIRA et al., 2003), mesmo em baixas concentrações.

Um grande número de bactérias conhecidas produz quantidades abundantes de exopolissacarídeos (EPS), particularmente as fitopatogênicas como *Xanthomonas* sp., *Pseudomonas* sp., *Pectobacterium* sp. e bactérias fixadoras de nitrogênio, *Rhizobium* sp., *Beijerinckia* sp. e *Azotobacter* sp. (VERMANI et al., 1995). Destas, os EPS de *Xanthomonas campestris* (xantana), *Sphingomonas paucimobilis* e *Pseudomonas elodea* (gelana), *Acetobacter xylinum* (celulose), *Rhizobium* sp. (succinoglucana) e *Enterobacter* sp. (Fucogel) estão sendo comercializados (SUTHERLAND, 2001; FREITAS et al., 2011; TORRES et al., 2012).

A produção de polissacarídeos extracelulares (EPS) é comum em muitos gêneros de bactérias. Esses EPS podem formar uma cápsula ao redor da célula ou podem ser expelidos para o meio extracelular na forma de muco (COPLIN; COOK, 1990). Os polissacarídeos capsulares são altamente hidratados e, portanto, protegem a bactéria de dessecação e evitam que moléculas hidrofóbicas penetrem e atinjam a membrana celular. Assim, as bactérias com cápsula são mais resistentes à ação de detergentes e antibióticos hidrofóbicos (DESTEFANO, 1994).

Nas interações que estabelece com o ambiente, a vida em biofilme, formado por exopolissacarídeos, apresenta vantagens para a comunidade bacteriana, como por exemplo, o aumento da resistência aos estresses ambientais, a tolerância antimicrobiana, a proteção a ataque de protozoários, o metabolismo em conjunto, a oportunidade para transferência horizontal de genes, dentre outros (RUDRAPPA et al., 2008).

Na produção de exopolissacarídeos (EPS) por bactérias Gram-positivas, enzimas lipoprotéicas extracelulares estão envolvidas e são secretadas na superfície da célula. Já a síntese de EPS por bactérias Gram-negativas é intracelular (SUTHERLAND, 2001). Estudos bioquímicos e fisiológicos demonstram que a síntese de xantana é similar a biossíntese de EPS de outras bactérias Gram-negativas (SUTHERLAND, 1999).

Os EPS bacterianos são constituídos por polissacarídeos e, em menor fração, por proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos (WIMPENNY et al., 2000; SUTHERLAND, 2001). Os EPS podem ser compostos de homo e heteropolissacarídeos de glicose, galactose, frutose, piruvato e ácido manurônico ou ácido glicurônico.

Alguns polissacarídeos do EPS são neutros ou polianiônicos para os EPS de bactérias gram negativas. Alguns EPS microbianos são industrialmente importantes, como por exemplo, dextrana, xantanas, gelanas, pululana e alginatos (DE VUYST; DEGEEST, 1999).

A importância e potencialidade do uso de biopolímeros nos mais diversos segmentos industriais como agentes espessantes, estabilizantes, gelificantes e emulsionantes em alimentos, fármacos, tintas, defensivos agrícolas e outros, é um consenso na literatura. Observa-se nesses setores, uma contínua substituição dos polissacarídeos convencionais por produtos de origem microbiana, por várias razões, como possibilidade de modificação de suas características reológicas através do controle de parâmetros de fermentação, independência climática e controle de qualidade dos lotes (BOZA, 2002).

Um alto potencial de aplicação nos mais diversos segmentos industriais tem surgido para biopolímeros, destacando-se a indústria alimentícia, farmacêutica, petrolífera, cosmética, entre outras. Para Druzian (2007), a pesquisa visando a aplicação industrial está concentrada nos polissacarídeos extracelulares (EPS), pois resultam em processos de extração e purificação mais simples e produtividade mais elevada.

A injeção de polímeros está entre os mais importantes produtos utilizados para alterar as condições de reservatório, como a presença de fraturas ou caminhos preferenciais, por onde a água injetada se perde e deixa de realizar o varrido desejado. Polímeros e géis também permitem otimizar a aplicação de produtos químicos de alto custo, evitando perdas por fraturas ou caminhos preferenciais (TELEDYNE ISCO, 2012).

As aplicações de métodos químicos de MEOR têm tido especial êxito em campos petrolíferos da China e têm incentivado outras aplicações, como no Campo de Marmul, Omã. O problema com baixa eficácia, em geral, estão associados à utilização de surfactantes em reservatórios com alta salinidade e/ou temperatura. Com a utilização de polímeros os

resultados são melhores em arenito, enquanto reservatórios carbonáticos ainda representa um grande desafio (KOKAL; AL-KAABI, 2010; SCHLUMBERGER, 2012).

2.4.2 Exopolissacarídeo produzido por bactérias do gênero *Enterobacter* sp.

Alguns polissacarídeos microbianos, além de suas propriedades espessantes, geleificantes, emulsificantes, oferecem uma fonte alternativa de alguns açúcares raros, proporcionando à indústria uma alternativa para a produção de monossacarídeos raros como L-fucose. L-Fucose é um oligossacarídeo com aplicação potencial em várias áreas, inclusive na saúde devido ao seu efeito anticancerígeno e anti-inflamatório (CESCUTTI et al., 2005).

Freitas et al., (2014) verificou os diferentes EPS sintetizados por *Enterobacter* A47 a partir de diferentes fontes de carbono (glicose, xilose ou glicerol), apresentando propriedades funcionais promissoras que podem ser exploradas para o desenvolvimento de estruturas poliméricas valiosas, como hidrogéis, emulsões e/ou películas biodegradáveis.

Um estudo revelou a capacidade de *Enterobacter* A47 sintetizar diferentes heteropolissacarídeos em função da variação de pH e temperatura. Além disso, a produção de EPS teve uma elevada concentração de fucose em uma ampla faixa de pH e de temperatura, tornando o bioprocessamento mais robusto para ser utilizado na indústria devido ao seu alto valor comercial (TORRES et al., 2012).

Um estudo utilizando uma bactéria mutante, resultante da fusão de protoplastos de *Enterobacter cloacae* JD e a termofílica *Geobacillus* sp., que produz um polímero resistente a elevadas temperaturas comparada a linhagem selvagem, foi eficaz na recuperação avançada de petróleo em um teste de colunas (SUN et al., 2011).

García-Ochoa et al., (2000) relata que o peso molecular da xantana diminui com o aumento da temperatura, o que não foi observado no EPS de *Enterobacter* que permaneceu inalterado nas mesmas condições. Esse resultado foi atribuído às composições dos biopolímeros e ao fato que são produzidos por linhagens bacterianas distintas.

FucoPol é um exopolissacarídeo (EPS) contendo fucose e com peso molecular elevado produzido por *Enterobacter* A47 (DSM23.139) (FREITAS et al., 2011). A produção do FucoPol é um processo patenteado (REIS et al., 2011), que consiste na utilização de glicerol, subproduto da indústria de biodiesel, como fonte de carbono. Este biopolímero é composto de fucose (36-37% mol), galactose (25-26% mol), glicose (27-28% mol), ácido glucurônico (10 - 11% mol), piruvato (9-13% mol), succinato (2-3% mol) e grupo acetil (5-8% mol) (TORRES et al., 2012). Fucose é um açúcar neutro comumente encontrado em exopolissacarídeos

produzido por bactérias do gênero *Enterobacter*, tais como *E. amnigenus*, *E. cloacae* e *E. sakazakii*.

Esta capacidade de controlar as propriedades físico-químicas na produção de EPS em função das condições de cultivo, evidencia a versatilidade de *Enterobacter* sp. na produção de polímeros distintos (TORRES et al., 2014).

2.4.3 Goma Xantana

A goma xantana foi descoberta em 1950, por pesquisadores do laboratório Northern Regional Research Laboratory, do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, cujo objetivo era identificar micro-organismos que produzissem gomas de interesse comercial solúveis em água (BORGES et al., 2009b).

A goma xantana é um heteropolissacarídeo extracelular de alto peso molecular usado por bactérias Gram-negativas do gênero *Xanthomonas* como proteção contra dessecação, o ataque de amebas, fagócitos e bacteriófagos, e capaz de produzir soluções viscosas em meio aquoso (SUTHERLAND, 1999; SOUZA; VENDRUSCULO, 1999). De acordo com a classificação filogenética, através das sequências nucleotídicas do rRNA 16S, o gênero *Xanthomonas* pertence ao filo *Proteobacteria*, classe *Gammaproteobacteria*, ordem *Xanthomonadales* e família *Xanthomonadaceae* (GARRITY et al., 2005; MHEDBI-HAJRI, 2011).

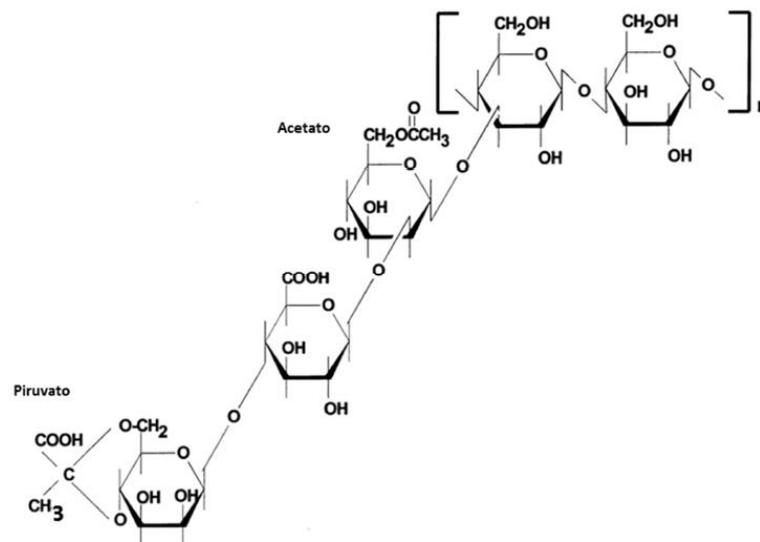
A xantana é o segundo polissacarídeo, de origem microbiana, de importância comercial e empregada na indústria alimentícia como gelificantes, estabilizantes, espessantes, agente suspensivo, no auxílio da emulsificação, além das aplicações em fármacos, alimentos, tintas, defensivos agrícolas, entre outros (PRADELLA, 2006). Estima-se uma produção anual de 50.000 ton/ano consumidas pelos diversos setores: industrial, farmacêutico, agrícola e petrolífero (ROSALAM; ENGLAND, 2006). A utilização na indústria petrolífera se tornou crescente como fluido de perfuração de poços e na recuperação avançada de petróleo (ROSALAM; ENGLAND, 2006; BORGES, 2009b). A goma xantana representa o polímero com alta rentabilidade na aplicação industrial, por conta principalmente das suas propriedades pseudoplásticas (a viscosidade diminui com o aumento da deformação do fluido), além de ser estável a alteração de pH, temperatura e a altas concentrações de sais e produzir alta viscosidade em baixas concentrações (FORESTI, 2003).

A goma xantana (Figura 3) é uma substância que se apresenta com uma estrutura primária composta de repetidas unidades pentassacarídicas. É constituída de unidades de D-glucopiranosose, D-manopiranosose e ácido-D-glucurônico na proporção de 2,8:3,0:2,0. Contém

ainda grupo acetila e ácido pirúvico, sendo estes últimos ligados às cadeias de D-glucose por ligações acetálicas (GARCÍA-OCHOA et al., 2000).

A biossíntese de xantana é mais complexa e segue os seguintes passos: (1) síntese de precursores UDP-glicose, UDP-ácido glicurônico e GDP-manose a partir da conversão de açúcares simples, (2) transferência de monossacarídeos, a partir do nucleotídeo correspondente para o lipídeo carregador localizado na membrana da célula, para formar a unidade pentassacarídica repetitiva, (3) adição de grupos acetil e piruvato, que são obtidos a partir de acetil-coA e fosfoenolpiruvato, respectivamente, e (4) polimerização e excreção do polissacarídeo. O local preciso do processo de polimerização e o estágio final da secreção do EPS a partir da membrana citoplasmática, envolvendo a passagem através do periplasma e membrana exterior e a excreção para o ambiente extracelular, ainda são pouco elucidados (HARDING et al., 1994; SUTHERLAND, 1999).

Figura 3. Estrutura monomérica da goma xantana



Fonte: BECKER (1998).

No Brasil, a recuperação com injeção de polímeros ainda está em fase de crescimento. Cabe destacar que os polímeros, além de serem utilizados na recuperação de reservatórios de petróleo, também podem ser aplicados em fluidos de perfuração, fraturamento, nas correções de perfis de injetividade e como agentes bloqueadores de água (ROSA et al., 2006).

Na indústria de Petróleo, a goma xantana tem sido utilizada na área de exploração, principalmente em fluido de perfuração de poços e em métodos especiais de recuperação de petróleo, devido as suas propriedades reológicas e químicas. As propriedades desejáveis para

polímeros utilizados nestas aplicações são: alta viscosidade em baixas concentrações, comportamento altamente pseudoplástico, estabilidade da viscosidade à salinidade, temperatura e às condições alcalinas, dentre outras (SHAH; ASHTAPUTRE, 1999; LIMA, 2010).

A produção de goma xantana com a qualidade necessária de um polímero é facilmente alcançada, sendo obtida via fermentação por bactéria. Variando os processos de fermentação podem-se alcançar polímeros com melhor injetabilidade. Já o polímero sintético, a poli(acrilamida), é produzido pela polimerização de radicais livres. Porém, ambos os polímeros apresentam vantagens e desvantagens.

O Brasil, segundo dados do Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (ALICE, 2010) gastou 15 milhões de dólares para importar 2.200 toneladas de goma xantana em 2005, atingindo 20 milhões de dólares em 2010. No Brasil, quase a totalidade de seu consumo é de origem importada, principalmente da China, apesar do potencial do Brasil para se tornar um grande fornecedor em nível mundial, devido à abundância e baixo custo dos principais insumos, como sacarose e o álcool etílico (oriundo da cana de açúcar), utilizados como substratos da fermentação e obtenção da goma, respectivamente (LUVIELMO; SCAMPARINI, 2009).

Atualmente, quase toda a xantana consumida no país, principalmente pelas indústrias de alimentos e de petróleo, é produzida pelos Estados Unidos, França e China. A produção de goma xantana no Brasil ainda é muito insipiente, demonstrando a importância de investigar alternativas que possam melhorar o desempenho e eficiência da produção. Inverter essa situação é fundamental para a autonomia e o crescimento econômico do setor, tornando a produção de goma xantana independente e competitiva internacionalmente (MENEZES et al., 2012).

O país é o maior produtor de matéria prima básica, como o açúcar e o álcool, para a produção de xantana em larga escala (SOUZA; VANDRUSCOLO, 1999). Dessa forma, o desenvolvimento de métodos alternativos na produção, a partir de insumos de baixo valor comercial, certamente contribuiria para a redução do valor de mercado da goma aumentando a sua utilização na recuperação de petróleo.

Um estudo experimental com o objetivo de explorar a relação entre as propriedades reológicas e a recuperação avançada de petróleo (EOR) de três polímeros típicos foi realizado. Os resultados sugerem que a goma xantana exibe um comportamento pseudoplástico, o que provavelmente é também a razão que explica a sua adsorção moderada no interior de meios porosos. As propriedades viscoelásticas avançadas, juntamente com a menor adsorção em

comparação com o copolímero modificado hidrofobicamente (HMSPAM) permitiu a goma de xantana ser um "tipo êmbolo" de padrão de deslocamento e levam até 49,4% do óleo original (OOIP) da recuperação de petróleo. Em geral, goma xantana e HMSPAM produziram 84% de OOIP que é 15% mais elevado do que os testes usando EOR polímero, poliacrilamida hidrolisada (HPAM), sob as mesmas condições experimentais (WEI, 2015).

Capítulo 3

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES SOBRE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO COM ÊNFASE MEOR/EOR

O contínuo aumento da demanda de energia mundial e a diminuição das reservas de óleo são considerados as principais motivações para a exploração de métodos que aumentem a eficiência de recuperação de petróleo em reservatórios depletados. As técnicas de recuperação convencional recuperam-se cerca de 45% de OOIP. A recuperação microbiológica avançada de petróleo (MEOR) tem uma boa relação custo benefício e o processo de recuperação terciária de petróleo com fontes ambientais tem atraído a atenção durante décadas.

Até o momento, as tecnologias convencionais de recuperação de óleo usadas na indústria, só recuperam até cerca de um terço do óleo original *in place* (OOIP), deixando para trás uma grande quantidade de óleo residual que se torna alvo da recuperação avançada de petróleo (EOR). A MEOR é um processo de recuperação terciária onde bactérias e/ou produtos do seu metabolismo são utilizados para mobilizar o óleo no reservatório (ARMSTRONG; WILDENSCHILD, 2012).

Essa é uma das tecnologias avançadas mais promissoras que permite a recuperação do óleo residual devido à diversidade metabólica das bactérias, através da produção biopolímeros, biossurfactantes, bioácidos, biomassa, biosolventes, gases e enzimas (HALIM et al., 2015).

Os biopolímeros têm capacidade de formar soluções de alta viscosidade em forças com baixas taxas de cisalhamento. A goma xantana, por exemplo, é estável em uma ampla faixa de concentrações salinas (até 150 g.L⁻¹ de NaCl), temperaturas (até 90°C) e pH (2-11) (ROSALAM; ENGLAND, 2006). Devido a essas propriedades, é largamente utilizada em uma ampla gama de indústrias, tais como, de alimentos, cosméticos, recuperação de petróleo, dentre outras.

Na indústria de Petróleo, a goma xantana tem sido utilizada na área de exploração, principalmente em fluido de perfuração de poços e em métodos especiais de recuperação de petróleo, devido as suas propriedades reológicas e químicas. As propriedades desejáveis para polímeros utilizados nestas aplicações são: alta viscosidade em baixas concentrações,

comportamento altamente pseudoplástico e estabilidade da viscosidade à salinidade, temperatura e às condições alcalinas, entre outras (SHAH; ASHTAPUTRE, 1999).

A injeção de biosurfactantes e/ou surfactantes é um método de recuperação avançada de petróleo estimulador. Processos de injeções de água, após longos períodos, deixam certa quantidade de óleo preso no reservatório devido à alta pressão capilar. Para obter óleo móvel, agentes tensoativos são introduzidos no reservatório para aumentar a recuperação de óleo através da diminuição da tensão interfacial entre óleo e água.

O petróleo preso é mobilizado devido a uma redução da tensão interfacial óleo-água. Um banco de óleo começa a fluir, mobilizando o óleo residual, o que resulta em um elevado aumento no fator de recuperação do reservatório.

Os surfactantes e as substâncias alcalinas visam reduzir a tensão interfacial entre os fluidos, aumentando então a eficiência de deslocamento, ou seja, reduzindo a saturação residual de óleo após a injeção (SEDAGHAT et al., 2013).

A reação química entre o álcali e ácidos orgânicos presentes no petróleo, produz surfactantes “in situ” que auxiliam na redução da IFT. Portanto, em reservatório de óleo pesado que contenha alto teor de ácidos, utilizar um álcali como co-agente tensoativo, seria mais viável economicamente (SEDAGHAT et al., 2013).

Este capítulo tem o objetivo de realizar um mapeamento patentário de tecnologia de EOR/MEOR, com ênfase na utilização de subprodutos do metabolismo microbiano como fluido de injeção (biopolímeros, biosurfactantes, bioácidos, entre outros).

3.1 METODOLOGIA

O escopo de busca das patentes visa apresentar a estratégia que melhor atende o objetivo da pesquisa, como mostra a Tabela 1.

A base de dados escolhida foi Espacenet[®], um banco de dados de patentes europeias que abrange mais de 90 países associados.

Para realizar a pesquisa, foi feita associação de palavras-chaves (oil* and recover*) com os códigos referentes à recuperação de petróleo utilizando Microbial Enhanced Oil Recovery – (MEOR)/ Enhanced Oil Recovery (EOR), surfactantes e biopolímero, visando filtrar o maior número de documentos de patentes depositados.

Foi decidido utilizar para esse trabalho a seguinte combinação (C09K8/58 OR E21B43) AND (C12P19 OR C09K8/584), como mostra na Tabela 1. Nesta busca foram encontradas 2.309 patentes, no entanto, existem documentos repetidos e com o auxílio do *software* Vantage Point[®], as duplicatas foram removidas restando apenas um total de 1226

patentes. Assim, estes documentos restantes foram processados para serem apresentados através de gráficos, em termos do cenário tecnológico e desenvolvimento da tecnologia.

Tabela 1. Estratégia de busca

oil*	recover*	C08K5	C08K5/04	C09K8	C09K8/58	C09K8/582	C09K8/584	C09K8/588	C09K8/592	C12P19	C12P19/06	E21B43	E21B43/22	TOTAL
X	X													41.567
		X												100.000
			X											7.413
				X										53.293
					X									2.120
						X								392
							X							3.064
								X						2.427
									X					307
														24.399
														10.837
										X				85.850
											X			469
												X		100.000
													X	9.060
X	X	X												164
X	X		X											1
X	X			X										1.785
X	X				X									235
X	X					X								45
X	X						X							601
X	X							X						210
X	X								X					93
X	X													432
X	X													173
X	X									X				23
X	X										X			41
X	X											X		3.351
X	X												X	1.321

oil*	recover**	C08K5	C08K5/04	C09K8	C09K8/58	C09K8/582	C09K8/584	C09K8/588	C09K8/592	C12P19	C12P19/06	E21B43	E21B43/22	TOTAL
X	X									X		X		17
X	X			X						X		X		17
		X	X											7.413
		X		X										363
		X			X									10
		X				X								0
		X					X							10
		X						X						48
		X							X					1
		X												18
		X												9
		X								X				67
		X									X			7
		X	X	X										14
				X	X	X	X	X	X					0
		X		X							X			0
				X	X						X			78
		X		X							X			3
					X						X			14
				X	X			X						64
					X						X			1
					X						X			14
				X						X				575
										X		X		375
					AND		OR			AND		OR		2.309

Tabela 2. Lista de código e sua descrição

Código	Descrição
C09K8	Composições para perfuração, métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos.
C09K8/58	Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, i.e. para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, fluidos de deslocamento.
C09K8/582	(...) caracterizado pelo uso de bactérias.

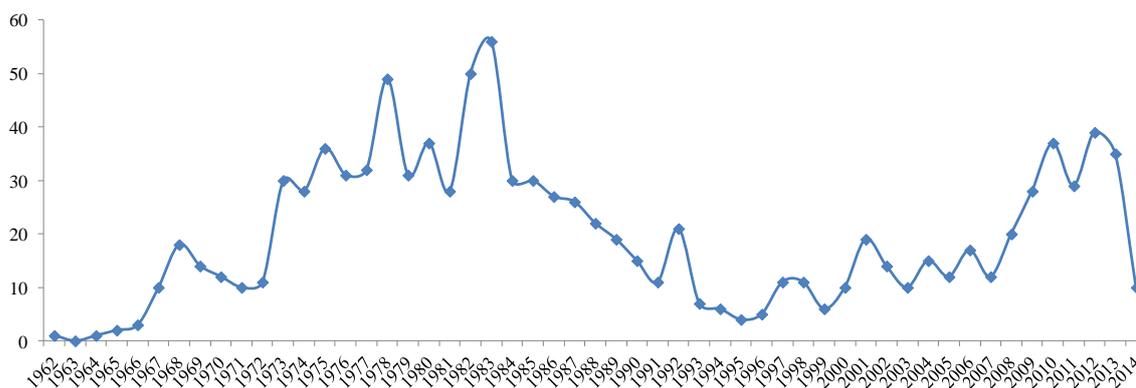
Código	Descrição
C09K8/584	(...) Caracterização pelo uso de tensoativos específicos.
C09K8/588	Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, i.e. para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, fluidos de deslocamento caracterizado pelo uso de polímeros específicos.
C09K8/592	(...) Composições utilizadas em combinação com geração de calor, p. ex., por injeção de vapor de d'água.
C12P19/06	Preparação de compostos polissacarídeos (Xantana).
E21B43	Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos.
E21B43/22	Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos (emprego de produtos químicos ou atividade bacteriana).
C08K5	Uso de compostos orgânicos.
C08K5/04	Uso de compostos orgânicos (Compostos contendo oxigênio).
C09K8/5	Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, uso de compostos orgânicos.
C09K8/58	Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, i.e. para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, fluidos de deslocamento
C09K8/588	Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, i.e. para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, fluidos de deslocamento caracterizado pelo uso de polímeros específicos.
C12P19/06	Preparação de compostos polissacarídeos (Xantana).
E21B43	Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos.
E21B43/22	Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos (emprego de produtos químicos ou atividade bacteriana).
C08K5/04	Uso de compostos orgânicos (Compostos contendo oxigênio).
C09K8/584	(...) Caracterização pelo uso de tensoativos específicos.
C09K8/592	(...) Composições utilizadas em combinação com geração de calor, p. ex., por injeção de vapor de d'água

Fonte: Autoria própria.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise da evolução das patentes, mostrada na Figura 4, observam-se duas ondas tecnológicas referentes às técnicas de recuperação com a utilização de fluidos EOR/MEOR, utilização de diversos surfactantes e o uso de polímeros na indústria petrolífera.

O primeiro documento de patente, datado de 1966, foi requerido pela empresa Marathon oil Company, referente à técnica da utilização de soluções micelares nos processos de recuperação de óleo.

Figura 4. Evolução anual do número de patentes depositadas

Fonte: Autoria própria.

Na década de 70, o aumento no depósito de patentes, provavelmente, deve-se as crises do petróleo pelas quais o mundo passou devido à decisão da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), devido ao aumento do preço do petróleo e a sua redução na produção. Com isso, foi preciso recorrer à alternativas para enfrentar a escassez do óleo.

Devido à deficiência na oferta de petróleo no mercado, buscou-se desenvolver novas tecnologias de recuperação de petróleo nas demais áreas produtoras, a uma produção máxima daqueles poços que não estavam sendo afetados diretamente pelos conflitos do Oriente, para uma maior produção e redução do aumento do preço do petróleo na época (MUSSE; QUINTELLA, 2009).

Além disso, em 1979, na segunda crise do petróleo, provocada pelo embargo dos países membros da OPEP e Golfo Pérsico de distribuição de petróleo para os Estados Unidos e países da Europa. Em 1980, houve a guerra Irã-Iraque, na qual os preços do barril de petróleo atingiram valores altíssimos, causando a desestabilização da economia mundial. Como saída, os principais países consumidores investiram em tecnologias para recuperação de petróleo, como podemos notar o pico deste período na Figura 4.

A queda no depósito de patentes, a partir de 1985, deve-se a busca por combustíveis não fósseis, em meio à crise, como forma de acrescentar fontes alternativas à matriz energética mundial.

A partir de 2007 ocorre um novo aumento do número de depósito de patentes. Este crescimento pode estar relacionado à descoberta na camada do pré-sal anunciada pela Petrobras. Com o desenvolvimento de novas tecnologias para a exploração do pré-sal, ocorreu o aumento do número de patentes.

Os países que se destacaram com o maior número de patentes depositadas foram os Estados Unidos, seguido pela China (Figura 5). Embora estes dois países não sejam os

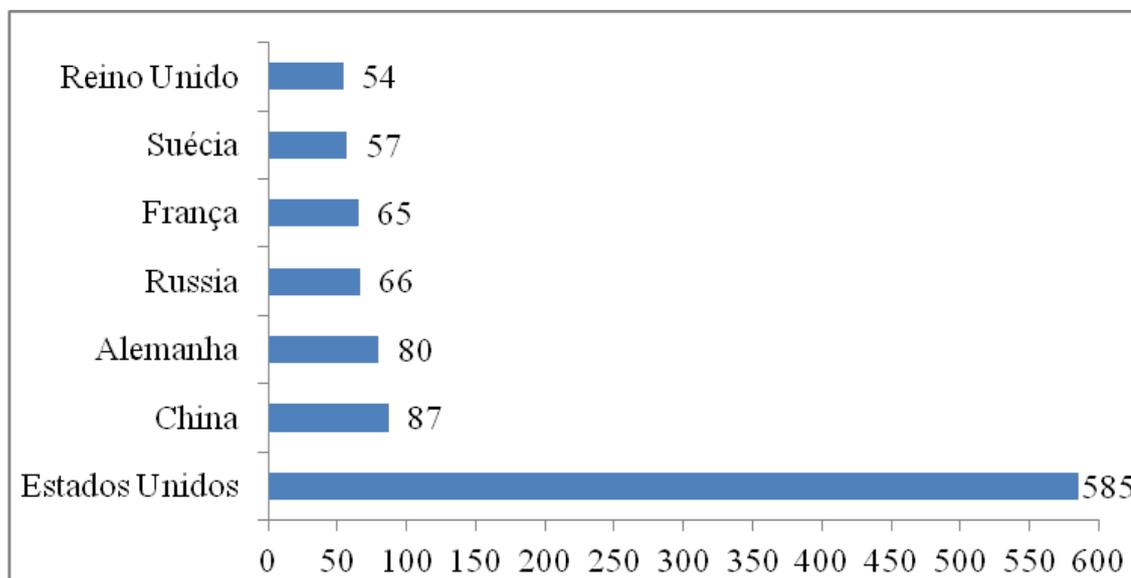
maiores produtores de petróleo, são países com maior desenvolvimento tecnológico, o que justifica o maior número de patentes depositadas na área de recuperação avançada de petróleo.

O investimento dos Estados Unidos na busca de novas tecnologias está acoplado ao interesse econômico da sua independência energética. O resultado é evidente no gráfico que expressa o número de patentes depositadas por esse país (Figura 5).

Dentre as 585 patentes depositadas pelos Estados Unidos, algumas valem ser destacadas. A patente com número de aplicação US 3966618 trata da utilização de caldos fermentados contendo goma xantana, no qual passaram por um processo de purificação com enzimas proteases e obtiveram uma maior percentual de recuperação de óleo em relação às soluções não tratadas. As patentes US4416990 e US4431734 referem-se a tratamentos enzimáticos da goma xantana, melhorando assim sua filtragem e posterior injeção do biopolímero nos testes de MEOR.

O panorama tecnológico obtido nesse estudo corroboram com os trabalhos de MARQUES et al., 2014; CARVALHO; CARVALHO, 2012; MUSSE; QUINTELLA, 2009.

Figura 5. Países depositantes

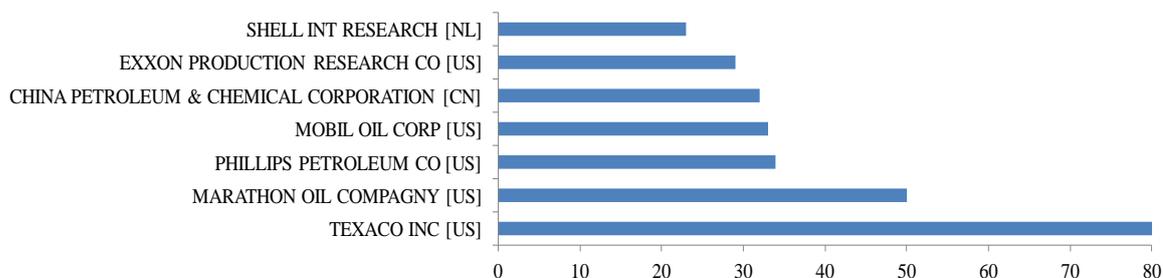


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 6 estão representadas as empresas que apresentaram o maior número de patentes depositadas utilizando EOR/MEOR como tecnologia para recuperação de óleo.

As empresas que se destacaram com o maior número de patentes foram: a Texaco INC e a empresa Marathon Oil Company. Ambas são empresas americanas do ramo de exploração de petróleo.

Figura 6. Número de patentes por entidade depositante



Fonte: Autoria própria.

A supremacia das empresas Estadunidenses depositantes de patentes é notória. A predominância dessas empresas, como Texaco e Marathon Oil Company, são resultados da grande demanda energética dos Estados Unidos que impulsiona a intensa busca por métodos de recuperação avançada de petróleo.

A Texaco tem sede em Harrison, New York, perto de White Plains e permaneceu independente até sua fusão com a Chevron Corporation, em 2001. Sua principal atividade é a venda de combustível de petróleo no varejo em uma cadeia de estações de serviço. Seu principal produto é um renomado melhorado por um aditivo da gasolina. A marca Texaco tem uma forte presença nos Estados Unidos, América Latina e África Ocidental, e menos na Europa, exceto Reino Unido. Em 2014, a produção anual da empresa foi de 3,5 bilhões de barris de óleo/dia.

A Texaco tem investido em novas tecnologias para exploração de petróleo ao longo dos anos, e, por conseguinte, é a pioneira em diversas tecnologias, dentre elas a descoberta e utilização de tensoativos no aumento da recuperação de petróleo, como é possível constatar nas patentes US4231427, US4217957, US4192755, dentre outras.

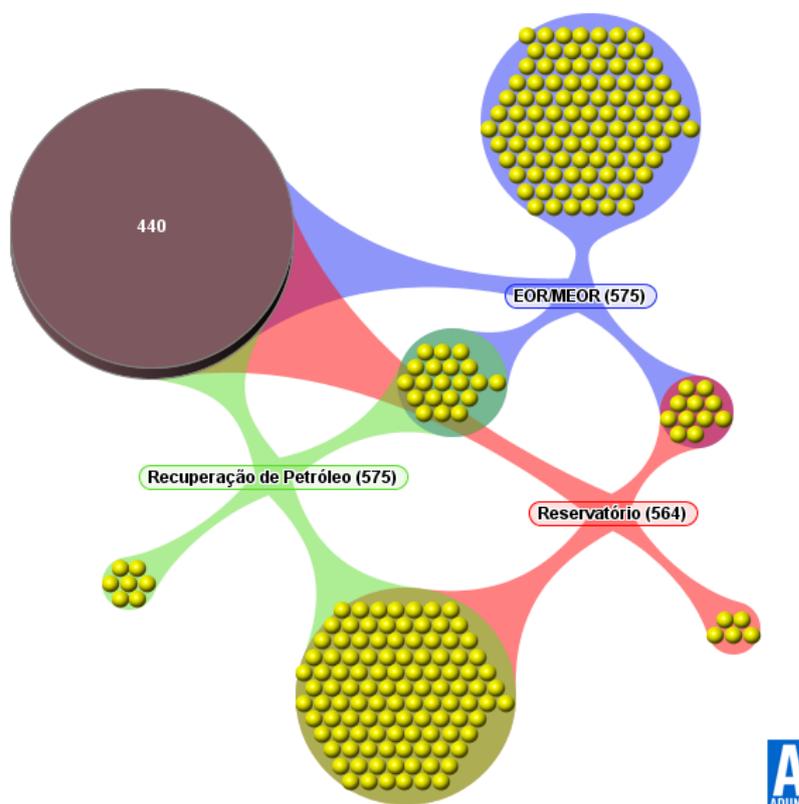
A Marathon Oil Company é uma empresa de exploração e produção de petróleo e gás natural. Suas atividades de exploração principais estão nos Estados Unidos, Noruega, Guiné Equatorial, Angola e Canadá. Em 2014, a produção anual da empresa foi de três bilhões de barris de óleo/dia.

Além dessas empresas, é importante citar a presença da Sinopec Corp, também conhecida como China Petroleum & Chemical Corporation, que é a maior companhia

petroleira e petroquímica da China e a segunda maior produtora de petróleo do país, com uma produção anual superior aos 350 milhões de barris de petróleo e reservas provadas da ordem de quatro bilhões de barris de petróleo. Começou a atuar no Brasil em 2004, quando os governos brasileiro e chinês buscavam alianças estratégicas. O Gasoduto GASENE tornou-se um dos maiores empreendimentos nesse sentido. No mesmo período, Sinopec e Petrobrás assinaram um contrato de Cooperação Estratégica. Tendo uma base sólida, a Sinopec International Petroleum Service do Brasil Ltda foi legalmente fundada em fevereiro de 2005, como subsidiária da Sinopec International Petroleum Service Corporation.

A correlação das palavras surfactante, polímero, biopolímero, álcali no grupo de patentes denominadas EOR/MEOR interligado com reservatórios e recuperação de petróleo, leva a concluir que estes são os métodos amplamente utilizados para o aumento da produção de óleo no mundo (Figura 7). O sucesso destes métodos deve-se à capacidade de interação química dos componentes dentro do reservatório de petróleo.

Figura 7. Correlação de palavras-chave



Fonte: Autoria própria.

Com relação aos códigos (Figura 8), os que tiveram um maior número de patentes são C09K8/584 (Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos,

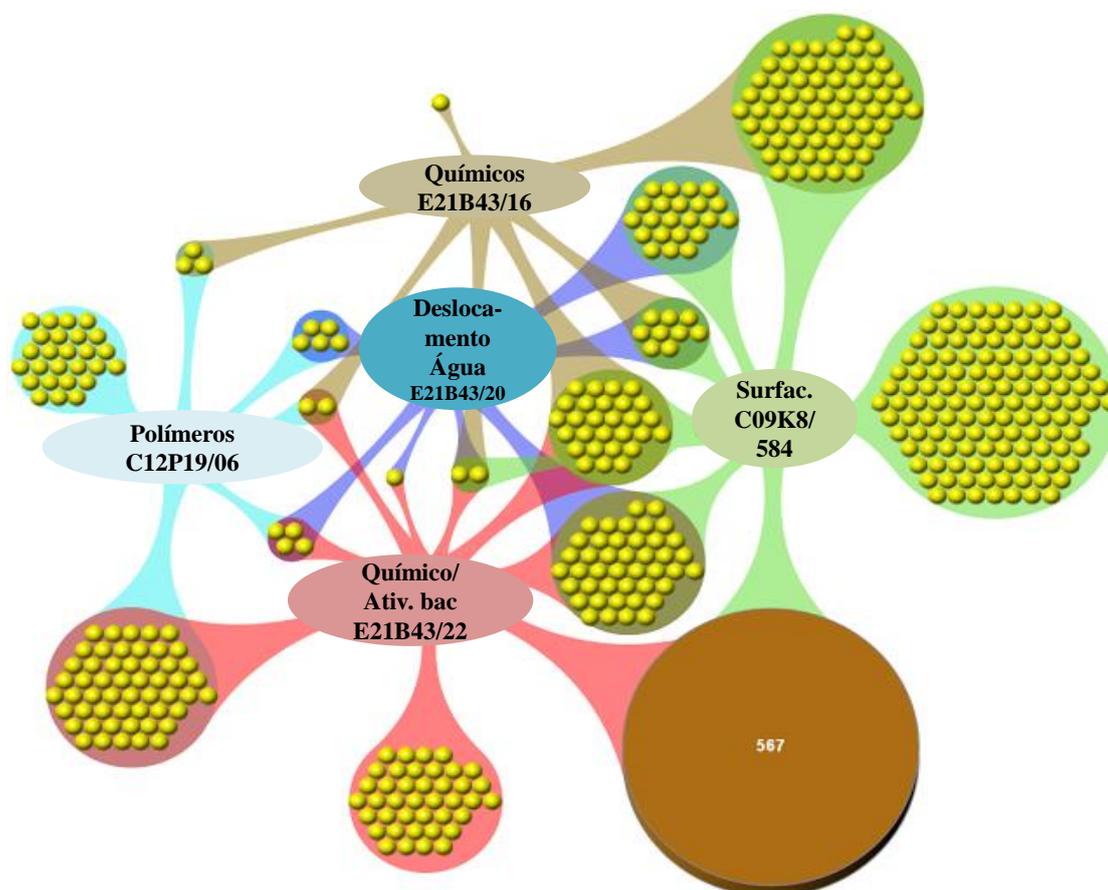
emprego de produtos químicos ou atividade bacteriana) e E21B43/22 (Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, caracterização pelo uso de tensoativos específicos), ambos estão correlacionados com o grande número de patentes com outros códigos utilizados (C12P19/06 e E21B43). Isto indica um alto investimento em tecnologia nesse segmento com utilização de substâncias químicas e de origem microbiológicas, como o biopolímero xantana.

A utilização desses métodos químicos e/ou microbiológicos vem obtendo excelentes resultados em todo mundo na recuperação de óleo residual em campos maduros de petróleo (ALMEIDA et al., 2004).

Já os surfactantes têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre água e óleo, ampliando a eficiência de deslocamento (ROSA et al., 2006).

Esses métodos são muito promissores, principalmente o que mistura produtos químicos, como a injeção de ASP. A sinergia dos componentes da ASP auxilia na recuperação do petróleo.

Figura 8. Correlação entre os subgrupos da Classificação Internacional de Patentes



Fonte: Autoria própria.

Assim, a injeção de um álcali quando adicionado à água, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substâncias tensoativas. Esses tensoativos formados promovem a redução da tensão interfacial e miscibilidade dos fluidos, os quais levam a um ganho na produção de óleo (CURBELO, 2006).

3.3 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção, verificou-se que o uso de técnicas para recuperação avançada de petróleo, apesar de já terem sido bem exploradas, observa-se ainda um crescimento acentuado ao longo das últimas décadas, principalmente em tecnologias inovadoras para uma maior interação dos fluidos EOR/MEOR com a rocha reservatório e conseqüentemente, uma maior produção de óleo.

O primeiro documento de patente, datado de 1966, foi requerido pela empresa Marathon Oil Company, referente à técnica da utilização de soluções micelares nos processos de recuperação de óleo. A empresa Texaco, que detem o maior número de patentes, destaca-se com a utilização de tensoativos no incremento para as recuperações de petróleo. Ambas as empresas são dos Estados Unidos, e as que mais se destacaram no domínio da tecnologia pesquisada.

Em vista disso, os Estados Unidos é país que tem o maior número de depósito de patentes, sendo o propulsor de novas tecnologias e pesquisa na área energética.

Com isso, evidencia-se que o mercado de recuperação avançada de petróleo está em ascensão, uma vez que o retorno econômico, com o aumento da produção de óleo em campos maduros fica evidente.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados dois sistemas: Célula micro reservatório (QUINTELLA et al., 2011) e célula Holder com a finalidade de simular um processo de recuperação avançada em condições reais, onde foi possível injetar petróleo e posteriormente recuperá-lo com a injeção de água salina sintética (AFL), ASP e soluções poliméricas.

4.1 FLUIDOS DE INJEÇÃO

Os reagentes utilizados para preparar as soluções de injeção foram: cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) utilizados na água salina sintética; hidróxido de amônio (NH₄OH) (Lumatom), Tween 20 (Synthy), lauril sulfato de sódio (SDS) (Dinâmica), xantana (Sigma®) para a solução ASP comercial; hidróxido de amônio (NH₄OH) (Lumatom), Lauril poliglicose (EMFAL), Exopolissacarídeo (EPS) extraído da bactéria *Enterobacter aminigenus* CCMICS 549 para a solução ASP BIO e os biopolímeros: Biopol 1, Biopol 2, Biopol 3 e Biopol 4 de composição descrita na Tabela 3. Os detalhes referentes as formulações foram adaptados de SHARMA et al. (2014), WANG e DONG (2009), ASGHARI e NAKUTNY (2008) e WEI (2015).

As soluções poliméricas foram preparadas através da dissolução dos polímeros em água salina sintética. Para assegurar que a solução estivesse completamente homogênea a mesma foi agitada, utilizando o agitador mecânico eletrônico (Q235 da Quimis), por 5 horas a temperatura ambiente. Em seguida, as soluções foram transferidas para tubos falcon de 50 ml e centrifugados por 15 minutos à 2200 rpm, com o intuito de retirar as bolhas de ar retidas pela agitação.

As amostras de petróleo utilizadas foram obtidas da estação de Bom Sucesso (PETROBRAS/SE). A água produzida utilizada neste trabalho foi coletada em dois poços produtores de Petróleo, identificados como A e B oriundos da Bacia do Recôncavo Baiano, armazenadas sob refrigeração (4°C) até o momento do uso.

Tabela 3. Composição dos fluidos de recuperação avançada

Fluido	Agente	Concentração	Referências
Água salina sintética	NaCl	74.000 ppm/	BORGES (2009a)
	Na ₂ SO ₄	13.000 ppm	
	Álcali (NH ₄ OH)	3%	
ASP COMERCIAL	Tween 20	5.000 ppm	SHARMA (2014)
	SDS	5.000 ppm	
	Xantana (Sigma®)	6.000 ppm	
	Álcali (NH ₄ OH)	3%	
ASP BIO	Laurilpoliglicose	10.000ppm	Autoria própria
	<i>EPS de Enterobacter aminigenus</i>	6.000 ppm	
	<i>EPS (Enterobacter aminingius + Xantana (Sigma®)</i>	5/1	
BIOPOL 1 (BLENDA)			SANTOS (2014)
BIOPOL 2	<i>EPS extraído por (Xanthomonas axonopodis pv. manihotis 1182)</i>	1%	RAMOS (2011)
	<i>EPS extraído por (Xanthomonas axonopodis pv. Manihot 1182 + Pseudomonas aeruginosa)</i>	1%	
BIOPOL 3			RAMOS (2011)
BIOPOL 4	<i>EPS extraído (Enterobacter amnigenus + Pseudomonas aeruginosa)</i>	1%	SOUZA (2015)
Xantana (Sigma®)	xantana	1%	G1253 Sigma-Aldrich®

Fonte: Autoria própria.

4.2 LINHAGENS BACTERIANAS

A Linhagem *Xanthomonas axonopodis* pv. *manihotis* 1182 foi obtida da coleção de culturas do Instituto Biológico (Campinas, SP, Brasil) e as linhagens *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109 e *Enterobacter aminigenus* CCMICS 549 da coleção de culturas do LABEM (Laboratório de Biotecnologia e Ecologia de Micro-organismo), Instituto de Ciências da Saúde (ICS-UFBA, Salvador, BA, Brasil).

Ambos os isolados foram identificados por provas bioquímicas e por sequenciamento genético através da empresa Macrogen Seul, situada na Coreia do Sul. As cepas foram

ativadas em ágar YM (caldo de malte de levedura) para *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis 1182, caldo triptona de soja (TSB) para *Pseudomonas aeruginosa* e *Enterobacter amnigenus* CCMICS 549, sendo incubadas a 30°C por 24h.

4.3 PRODUÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS

4.3.1 Produção do BIOPOL 1

As culturas puras de *Enterobacter amnigenus* foram inoculadas em erlenmeyers com capacidade para 125 mL, contendo 25 mL de meio TSB (Trypticase Soy Broth), contendo os seguintes componentes: Digesto Pancreático de Caseína, 17g, Digesto Papaínico de Farinha de Soja - 3g, Dextrose - 2,5g, Cloreto de Sódio - 5g, Fosfato Dipotássico - 2,5g em pH 7,30 ± 0,2 para 1L. O meio foi esterilizado a temperatura de 121 °C, 15 min, em autoclave (Autoclave Vertical – PHOENIX) e submetido à agitação de 120 rpm, a 30 °C ± 2 °C, por 72h. Posteriormente, o inóculo de *Enterobacter amnigenus* 10% (v/v) foi transferido para o meio de produção Zobell (modificado), tendo a composição protegida pelo depósito de patente P111005386A2. Foi utilizado o glicerol (30g/L) como fonte de carbono.

O caldo fermentado de 72 horas foi inicialmente centrifugado a 5500 rpm por 40 minutos, a 4°C para remoção das células. Em seguida, realizou-se o procedimento para a recuperação do polímero através da adição de etanol (1:3, v/v). A goma precipitada, após armazenamento sob refrigeração (±4°C por 12 h), foi novamente centrifugada em uma velocidade de 7000 rpm por 30 minutos, a 4°C, o biopolímero precipitado foi seco em estufa a 50°C.

Após obtenção do polímero, formou-se uma blenda, uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. Essa blenda formou-se a partir da mistura do BIOPOL 1 com xantana comercial (Sigma®) 5:1, respectivamente, visando a potencialização das propriedades dos polímeros no processo de EOR.

4.3.2 Produção do BIOPOL 2

As estirpes foram ativadas durante a noite em caldo de malte de levedura (YM), para *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis, incubadas a 30 ° C durante 24h. Após este período foram preparados os inóculos bacterianos.

Após a ativação, o inóculo bacteriano de *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis 1182 foi preparado por transferência asséptica de 1 mL das células ativadas para frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de caldo YM estéril. O inóculo foi então incubado

num agitador orbital a 120 rpm, a $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, até atingir uma densidade óptica de 2,5 ($\text{OD}_{560\text{nm}} = 2,5$), o que correspondeu à fase logarítmica ótima da linhagem.

A produção do expolissacarídeo foi realizada em frascos Erlenmeyer de 300 mL contendo 50 mL do meio de produção, composto de água de produção (pH 7,0) suplementado com os seguintes nutrientes: fosfato de potássio $5,0\text{ g.L}^{-1}$ monobásico; $0,5\text{ g.L}^{-1}$ de extrato de levedura; $1,0\text{ g.L}^{-1}$ de citrato de sódio. As fontes de carbono foram sacarose (2%) e glicerina bruta (2%). O meio de produção foi subsequentemente pasteurizado a 65°C durante 30 minutos.

Após a pasteurização, os meios de produção foram inoculados com 5 mL cada de suspensão bacteriana, depois incubados num agitador orbital a 180 rpm, a $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 120 h.

Os ensaios de produção foram realizados em triplicata e o teste de Tukey foi aplicado para determinar as diferenças na produção de compostos bioativos em função do tempo de produção.

O caldo fermentado livre de células, depois centrifugado a 7000 rpm durante 30 minutos a 4°C e o biopolímero recuperado foi seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (RAMOS, 2011).

4.3.3 Produção do BIOPOL 3

Após a ativação, o inóculo bacteriano de *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis 1182 foi preparado por transferência asséptica de 1 mL das células ativadas para frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de caldo YM estéril. O inóculo foi então incubado em agitador orbital a 120 rpm, a $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, até atingir a densidade óptica (DO) de $560\text{nm} = 2,5$, o que correspondeu à fase logarítmica ótima da linhagem. Essa faixa de absorvância é atingida entre 16-24h de incubação, o que corresponde a uma concentração de aproximadamente 10^{11} UFC/mL.

A preparação do inóculo de *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109 foi a mesma que para *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis 1182, mas com um meio de crescimento diferente, TSB, e incubado até atingir a densidade óptica (DO) de $560\text{nm} = 2,7$, o que correspondeu à fase log ótima da linhagem. Essa banda de absorvância é atingida entre 12-20 horas de incubação, o que corresponde a uma concentração de aproximadamente 10^{10} UFC/mL.

A produção de compostos bioativos foi realizada em frascos Erlenmeyer de 300 mL contendo 50 mL do meio de produção, composto de água produzida (pH 7,0) e suplementado com os seguintes nutrientes: fosfato de potássio $5,0\text{ g.L}^{-1}$ monobásico; $0,5\text{ g.L}^{-1}$ de extrato de

levedura; $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de citrato de sódio e como fontes de carbono foram utilizadas sacarose e Glicerina Bruta, na concentração de 2%. O meio de produção foi subsequentemente pasteurizado a 65°C durante 30 minutos (RAMOS, 2011).

Os meios foram inoculados com 10,5% (v/v) do inóculo de *Xanthomonas axonopodis* pv. manihotis e 10,5% (v/v) do inóculo de *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109 para produção simultânea, sendo então incubados em agitador orbital a 180 rpm, a temperatura de $30^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ por 72 horas (RAMOS, 2011).

Para extração dos biopolímeros a partir do meio de produção, todo o conteúdo foi adicionado em tubos tipo falcon de 50 mL, previamente identificados, e então centrifugados (Eppendorf 45R) 5500 rpm, por 40min, 4°C , para separar a biomassa a partir do sobrenadante isento de células, que contem os bioprodutos. Após a separação, foi adicionado ao sobrenadante etanol (1:3 v/v) para precipitação. Após este passo, todo o material é armazenado sob refrigeração a $\pm 4^\circ \text{C}$ por 12h. Os tubos foram novamente centrifugados a 7000 rpm, por 4°C , 30 min. Finalmente, os bioprodutos extraídos foram acondicionados em placas de Petri e secos em estufa a 50°C , até obter peso constante (RAMOS, 2011).

4.3.4 Produção do BIOPOL 4

Os pré-inóculos foram preparados a partir da reativação dos micro-organismos, adicionando 1 mL de cada cultura crioconservada em erlenmeyers individuais de 250 mL, contendo 50 mL do meio de cultivo TSB (Trypticase Soy Broth) e incubadas em agitador orbital (Innova, New Brunswik 4080), com agitação de 120 rpm, $30^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$, por 24h.

Para a espécie *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109, o inóculo correspondente à densidade ótica de 2,7 ($D.O_{560\text{nm}} = 2,7$), ótimo da fase log desta cepa, faixa de absorbância foi atingida entre 4 e 12h. Para a cultura de *Enterobacter amnigenus* CCMICS 549, corresponde à densidade ótica de 2,2 ($D.O_{560\text{nm}} = 2,2$) ótimo da fase log desta cepa, faixa de absorbância atingida entre 4 e 12h (SANTOS, 2014).

Para obtenção do biopolímero foi utilizado um meio de fermentação formulado no laboratório, especialmente para produção dos bioprodutos, com a seguinte composição em g.L^{-1} : KH_2PO_4 ($5,0 \text{ g.L}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$), extrato de levedura ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$), $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$), água produzida utilizada como substrato e glicerina bruta e sacarose como fontes de carbono, conforme patente (Número de registro: BR 10 2013 023075-8). O meio de produção foi posteriormente pasteurizado a 65°C , 30 min, em banho-maria (1800A Unique) (SOUZA, 2015).

O meio foi inoculado com 10 % (v/v) do inóculo de *Enterobacter* CCMICS 549 e 10 % (v/v) do inóculo de *Pseudomonas aeruginosa* CCMICS 109, na produção simultânea.

Para extração dos biopolímeros a partir do meio de produção, após período de 72h de incubação, todo o conteúdo foi adicionado em tubos tipo falcon de 50 mL, previamente identificados, e então foram centrifugados (Eppendorf 45R) com rotação de 5500 rpm, por 40min, 4° C, para separar a biomassa a partir do sobrenadante isento de células, que continha os bioprodutos. Após a separação, foi adicionado ao sobrenadante etanol (1:3 v/v) para precipitação. Após este passo, todo o material foi armazenado sob refrigeração a $\pm 4^{\circ}$ C por 12h. Os tubos foram novamente centrifugados a 7000 rpm, por 4°C, 30 min. Finalmente, os bioprodutos extraídos foram acondicionados em placas de Petri e secos em estufa (Shel Lab®) a 50°C.

4.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

As soluções poliméricas foram preparadas através da dissolução da Xantana (Sigma®) e dos biopolímeros na água destilada em concentrações de 1 a 5% (m/m).

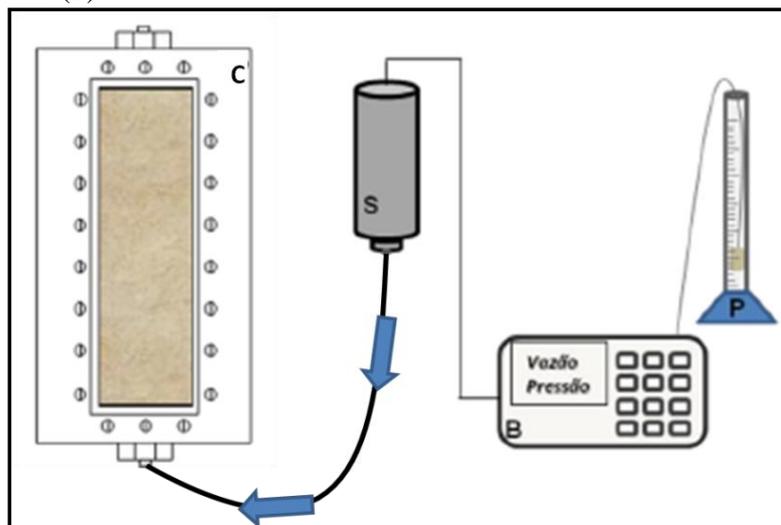
Os comportamentos reológicos dos biopolímeros foram determinados utilizando-se o reômetro Physica MCR 501, com geometria cônica concêntrica da Anton Paar equipado com um dispositivo Peltier de controle de temperatura configurado para fazer medidas 60° C, analisando 20 pontos a cada medida, com uma taxa de cisalhamento de 0 a 1000 s⁻¹ para um total de 5 amostras com variação de concentrações (1 - 5% [m/m]).

4.5 SISTEMA DE INJEÇÃO EM CÉLULA MICRORESERVATÓRIO ABERTA

O sistema utilizado é composto por um aparato experimental e formado por uma bomba de HPLC (B), um silo (S), uma proveta graduada (P), um banho termostático (BT) e uma célula microreservatório (C).

Os procedimentos principais foram: preparação do meio poroso, montagem do sistema de injeção de fluidos utilizado nos ensaios de recuperação de petróleo e coleta das amostras (Figura 9).

Figura 9. Sistema de injeção formada por: célula micro-reservatório (C), silo (S); bomba de HPLC (B); Proveta graduada (P)



Fonte: BORGES (2009a).

4.5.1 Testes de recuperação em Célula Microreservatório aberta

Para montagem do sistema experimental, utilizou-se uma célula microreservatório de aço com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11cm de largura e 5cm de espessura e dimensões internas de 40cm de comprimento, 5cm de largura e 4cm de espessura, possuindo uma capacidade volumétrica total de 600mL, com o intuito de simular as condições de molhabilidade e salinidade do reservatório, além de compactar o sedimento (BORGES, 2009a).

Foram realizados dois testes de injeção em célula aberta, com o intuito de realizar um estudo preliminar sob a eficiência dos fluidos de recuperação, tendo em vista o alto custo dos testes de injeção em célula Holder.

Para iniciar os testes de injeção na célula, acopla-se um sistema de aquecimento através de um banho termostático que faz circular água a 60°C. Após a estabilização térmica, foram injetados os fluidos obedecendo sempre à mesma sequência: 1º Petróleo (350mL), 2º AFL (até parar a produção de petróleo), 3º Fluido EOR (350mL), 4º AFL (até parar a produção de petróleo) a uma vazão constante de 0,5mL/min.

As amostras foram colhidas a cada 25mL de fluido injetado, sendo possível, portanto, identificar as variações físico-químicas das amostras coletadas para cada etapa de recuperação do óleo. A quantidade de óleo recuperado em cada amostra coletada foi utilizada para determinar o fator de recuperação.

Os parâmetros utilizados no teste de injeção com ASP biológicas (ASP BIO) e solução ASP Comercial estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros utilizados na solução Álcali-surfactante-polímero (ASP)

Variáveis	Teste de injeção I	Teste de injeção II
Petróleo	A	A
Água de Formação	AFL	AFL
Fluido EOR	ASP BIO	ASP comercial
Porosidade do sedimento	28%	28%
Permeabilidade (mD)	154,63	109,02
Volume poroso (mL)	168	168
Temperatura (°C)	60	60
Vazão de injeção (mL/min)	0,5	0,5
Densidade do óleo (g/mL)	0,944	0,944
Vol. de entrada da AFL (mL)	700	700
Vol. de entrada do óleo (mL)	350	350
Vol. de entrada fluido EOR (mL)	350	350
Saiu de aquoso (mL)	586,15	610,87
Saiu de oleoso (mL)	345,12	345,95

Fonte: Autoria própria.

4.5.2 Recuperação de petróleo

Para determinar a quantidade de óleo que foi “recuperado” pela água de produção, é necessário calcular o fator de recuperação (Equação 9).

O fator de recuperação (FR) é a razão do volume de óleo produzido (ou recuperado) pelo volume original de óleo no reservatório (OOIP):

$$FR(\%) = \frac{\text{Volumedeóleo recuperado (mL)}}{\text{Volumedeóleo retido}} \times 100$$

Equação 9

O volume de óleo retido é determinado pelo balanço de massa entre os fluidos, como mostrado pela Equação 10.

$$Vol_{\text{óleo retido}} = Vol_{\text{óleo injetado}} - Vol_{\text{óleo recuperado}}$$

Equação 10

O volume de óleo injetado na microcélula foi pré-determinado (350mL).O volume de óleo recuperado foi determinado através da soma dos volumes de óleo, que foram coletados em cada amostra durante o processo de injeção da AFL.

4.6 SISTEMA DE INJEÇÃO EM CÉLULA MICRORESERVATÓRIO HOLDER (CORE FLOOD)

O meio poroso utilizado foi uma amostra testemunho de arenito, e suas características físicas (Tabela 5) foram disponibilizadas pelo fornecedor da amostra, UNICAMP, Brasil.

Nos testes de injeção foi utilizado um sistema Holder (Figura 10), montado dentro de uma estufa que mantinha uma temperatura fixa em $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Neste sistema foi confinado a amostra de testemunho sob pressão de 1000 psi, já previamente saturados com água salina sintética (MUSSE; QUINTELLA, 2009).

A injeção dos fluidos era realizada por uma bomba HPLC (Varian, model 210) na vazão constante de 0,5 mL/min, seguindo a seguinte sequência: óleo, água salina sintética, fluido polimérico de 2.0 PV, água salina sintética. Durante a injeção dos fluidos, as amostras recuperadas eram colhidas em frascos de vidro limpos e secos. O sistema Holder utilizado é ilustrado na Figura 10 e foi previamente descrito por Musse (2006).

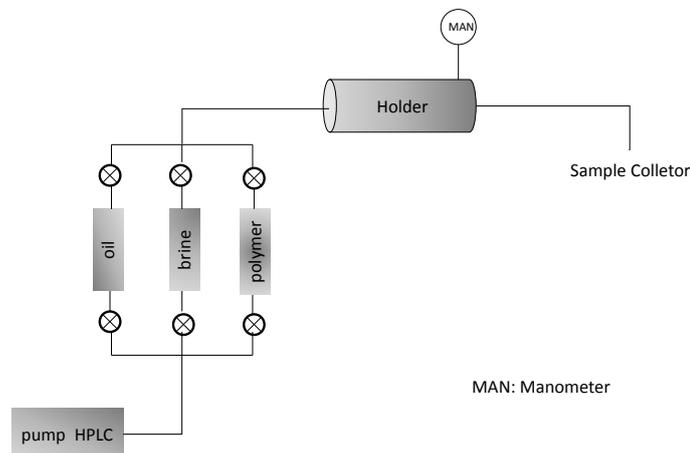
O volume poroso (PV) do reservatório simulado foi determinado através da relação matemática descrita pela Equação 11.

$$PV = \frac{(m_{saturado} - m_{seco})}{\rho_{\text{água salina}}}$$

Equação 11

Onde, $m_{saturado}$ é a massa do plug saturado com água salina, m_{seco} é a massa do plug seco e $\rho_{\text{água salina}}$, a densidade da água salina utilizada na saturação.

Figura 10. Esquema sistema de célula fechada (HOLDER).



Fonte: Autoria própria.

Variáveis	Corrida 1 (32)	Corrida 2 (36)	Corrida 3 (37)	Corrida 4 (39)	Corrida 5 (40)	Corrida 6 (41)
(cm ²)						
Permeabilidade (N ₂) (md)	305,5	358,6	375,5	539,7	539,7	539,7
Temperatura (°C)	60	60	60	60	60	60
Vazão (mL/min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Densidade do óleo (g/mL)	0,94	0,94	0,94	0,948	0,948	0,948
Saturação inicial de óleo	66%	75,35%	71,62%	85,92%	87,71%	91,3
Saturação inicial de água	34%	24,65%	28,38%	14,08%	12,29%	8,70%
Intervalo coleta das amostras	40 min.	10 min.	10 min.	20 min.	20 min.	20 min.
Duração (h)	26	8	8	16	16	16

Fonte: Autoria própria.

4.8 ANÁLISES DE TENSÃO INTERFACIAL

As amostras de óleo, água salina, ASP e soluções poliméricas foram submetidas a análise de tensão interfacial utilizando um tensiômetro de força, modelo K20 da Kruss GmbH. O método utilizado para esta análise foi o anel, que mensura a força necessária para movimentar o anel do centro do fluido mais denso até o centro do fluido menos denso. O equipamento faz 10 medidas que são corrigidas pelo método Harkins & Jordans, o valor da tensão interfacial determinada e o desvio são reportados ao usuário. De acordo com o fabricante o anel possui uma superfície altamente livre de energia, devido ao material do anel, o que gera um ângulo de contato igual a 0° com líquidos (GMBH, 2017). As análises foram feitas a $60 \pm 2^\circ \text{C}$ à pressão atmosférica.

4.9 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

As medidas de absorção na região do infravermelho foram obtidas por um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR) modelo FT-IR Spectrometer Frontier, marca Perkin Elmer. Foi utilizado o acessório de reflectância total (ATR) atenuada com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). As medidas foram feitas utilizando resolução de 4 cm⁻¹, transmissão de 4000 a 650 cm⁻¹ e varredura de 16 scans. Os espectros foram obtidos à

temperatura ambiente. Durante a análise das amostras foram obtidos dados de absorbância e transmitância em função do comprimento de onda.

A partir dos dados obtidos dos espectros de FTIR, foi feita a análise covariante dos dados. Os espectros foram organizados em matrizes de duas dimensões, nessa matriz cada coluna representa uma amostra.

Através dessas análises, é possível fazer uma correlação sistemática entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade maior de informação. Nesse trabalho será usada a Análise de Componentes Principais - PCA, (do inglês Principal Component Analysis). Os primeiros PCs explicam a maior parte da variância total contida nos dados e podem ser usadas para representá-los.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PETRÓLEO

O petróleo A é um óleo extraído do Campo UN-SE/ (Bom Sucesso), cedido pela PETROBRÁS. Visualmente apresentava-se como um óleo viscoso, escuro, apresentando-se na forma líquida em temperatura ambiente. O óleo não sofreu nenhum tipo de tratamento prévio ou refino, ou seja, foi utilizado *in natura* (Tabela 6).

Tabela 6. Características do petróleo

ENSAIOS	PETROLEO A	NORMA
BSW	0,5% (V)	NBR-14647
Densidade a 20/4°C	0.9055 g/cm ³	ASTM D 5002
Densidade a 60°C	0.8987 g/ cm ³	ASTM D 5002
Grau de API a 60°C	24.10	ASTM D 5002
Viscosidade 60°C	42.443 cP	ASTM D 445

Fonte: PETROBRAS, 2011.

5.2 TESTES DE INJEÇÃO EM CÉLULA ABERTA

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas de recuperação dos testes de injeção utilizando como fluido para EOR: ASP comercial e ASP Bio, respectivamente. Nota-se que em ambos os casos, a injeção dos fluidos EOR conseguiu suplementar a recuperação do óleo quando a recuperação convencional já não era mais efetiva.

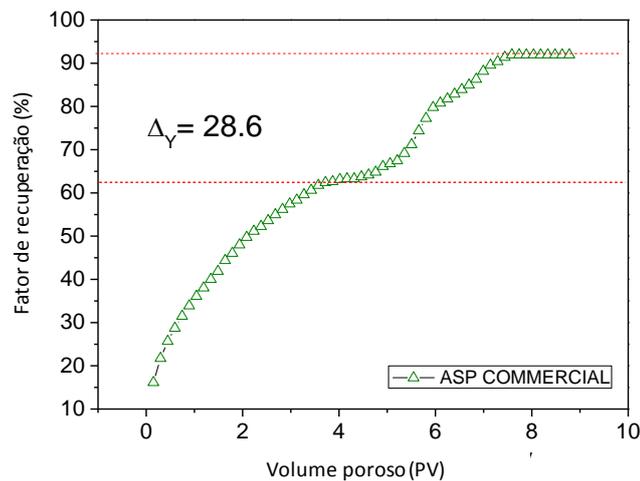
Observa-se que no primeiro teste de injeção (Figura 12), o fator de recuperação utilizando métodos convencionais ficou em torno de 63%, sendo necessária a injeção de 5 volumes porosos de água salina sintética até que não houvesse produção de óleo. Com a injeção de ASP comercial, a recuperação foi suplementada até um total de aproximadamente

92%, fazendo-se necessária a injeção de 4 volumes porosos até não haver mais produção de óleo, tendo uma recuperação avançada de 28,6%.

Uma solução ASP (NaOH 3%, SDS 2% e Xantana 0,4%) foi testada na mesma célula reservatório por Quintella (2009), apresentando um fator de recuperação avançada de 23%, inferior aos resultados obtidos nesse trabalho.

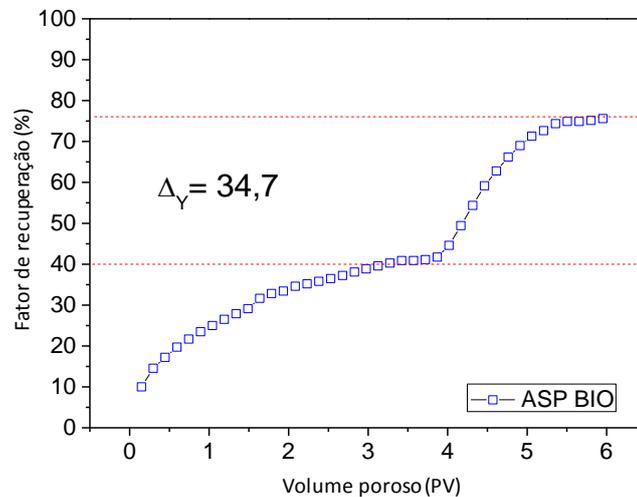
Um dos maiores desafios relatados nos trabalhos é a recuperação da emulsão que se forma, isso porque após o uso dos surfactantes a ligação intermolecular água-óleo fica altamente estável dificultando a sua separação e a adequação do fluido as normas ambientais de descarte (HIRASKI et al., 2007; ZHANG et al., 2007; JIXIANG et al., 2007; GUO et al., 2006; LI et al., 2005).

Figura 12. Curva de recuperação da injeção de ASP comercial



Fonte: Autoria própria.

Figura 13. Curva de recuperação da injeção de ASP BIO



Fonte: Autoria própria.

No segundo teste (Figura 13) de injeção, a recuperação convencional ficou em torno de 40%, sendo necessária a injeção de 4 volumes porosos de água salina sintética até que não houvesse produção de óleo. Com a injeção da ASP BIO, a recuperação total de óleo no local original (OOIP) foi de 75%, fazendo-se necessária a injeção de 2 volumes porosos até não haver mais produção de óleo, sendo recuperado 34,7% de óleo após a recuperação convencional (Tabela 7).

Tabela 7. Fator de recuperação nos testes de injeção em célula aberta

ASP BIO		ASP Comercial	
Rec. Secun.	40%	Rec. Secun.	63%
Rec. Avançada	35%	Rec. Avançada	29%
Rec. Total	75%	Rec. Total	92%

Fonte: Autoria própria.

A recuperação do óleo utilizando-se a solução ASP BIO apresentou um maior incremento, quando comparado com a solução ASP comercial, sendo necessário ainda, um menor volume de fluido injetado. Uma das desvantagem da solução ASP comercial é a utilização de reagentes com alto grau de pureza e portanto com um custo elevado.

O surfactante lauril poliglicose utilizado nessa corrida (ASP BIO), é um alquil poliglicosídeo obtido de derivados renováveis de plantas, sendo considerado tensioativo verde. Possui compatibilidade dermatológica, biodegradabilidade e um excelente comportamento em interfaces, com aplicação em diferentes áreas (HILL et al., 1997).

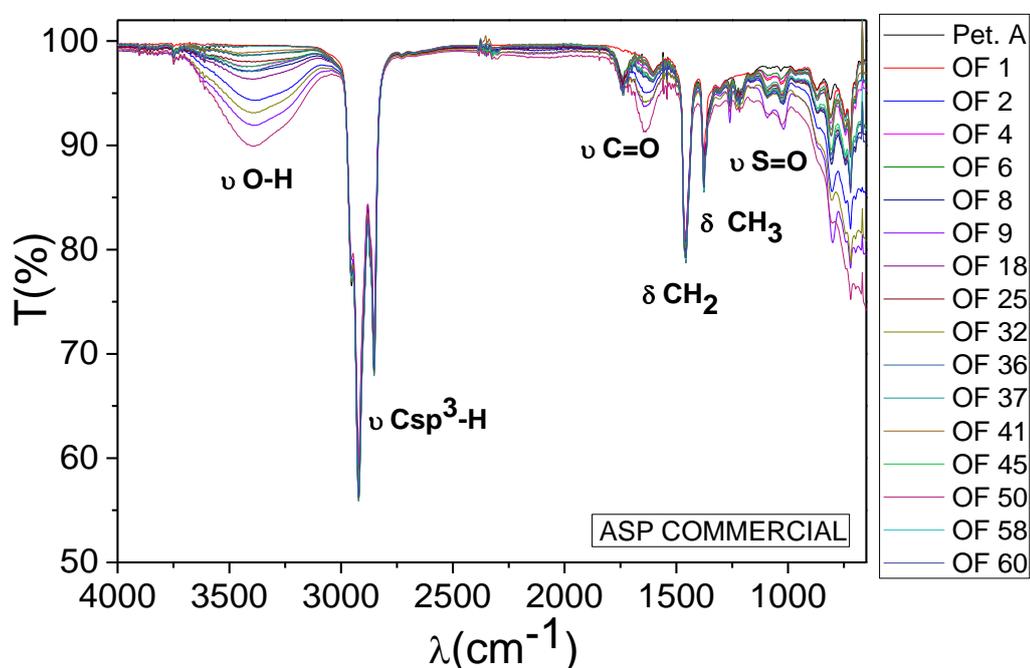
Não foram encontrados trabalhos que utilizassem *Enterobacter* sp. na formulação de soluções ASP. Mas alguns estudos com EPS extraído de *Enterobacter cloacae* relatam aumento significativo da permeabilidade de óleo residual em campos maduros (SHANSHAN et al., 2013; SARAFZADEH et al., 2013).

5.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As Figuras 14 e 15 mostram os espectros de FTIR obtidos para as frações oleosas e o petróleo nos testes de injeção de ASP comercial e ASP Bio, respectivamente. Observa-se em ambos os casos que, os espectros das frações oleosas recuperadas por métodos convencionais (até OF 25) estão praticamente superpostos ao espectro do petróleo antes da injeção. Entretanto, nas frações oleosas recuperadas após a injeção dos fluidos EOR (a partir da OF

25) observa-se um aumento da intensidade da banda característica do estiramento da ligação O–H (ν O–H, $\approx 3400\text{cm}^{-1}$), indicando uma maior concentração de hidroxila presente na fração oleosa, o que pode estar associado a incorporação do álcali ou da goma xantana (no caso da ASP comercial) às frações desta etapa da recuperação. Este comportamento é menos acentuado nas amostras de fração oleosa recuperadas com ASP Bio, indicando que este fluido apresenta uma menor interação química com o óleo, o que a torna um melhor fluido EOR, pois pouco altera as características químicas do óleo, não sendo necessária uma posterior utilização de métodos de separação.

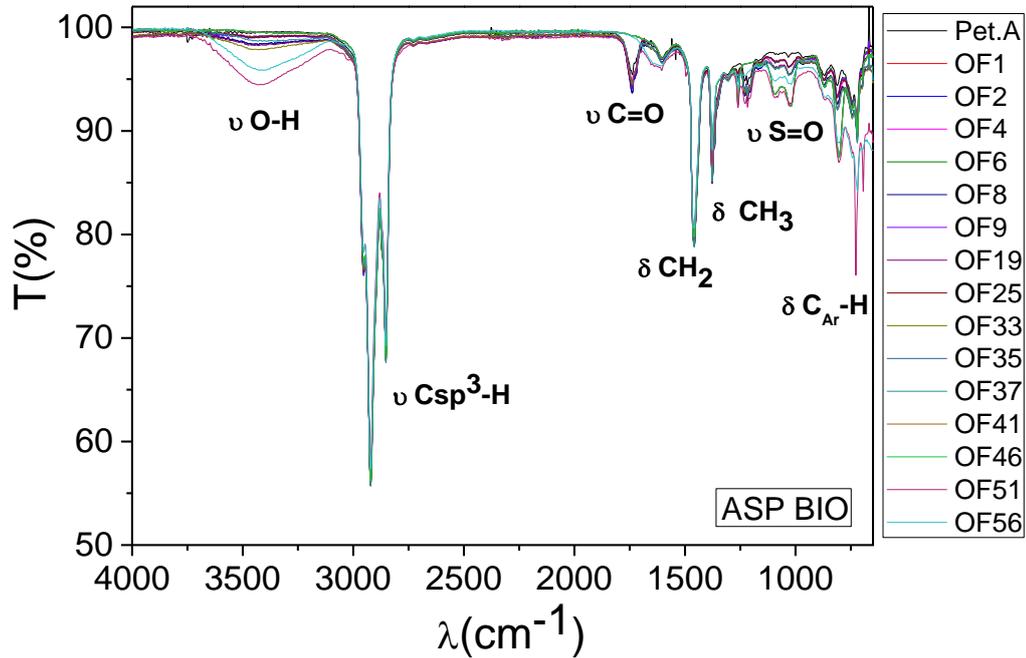
Figura 14. Espectros FTIR das frações oleosas do ensaio de injeção da ASP comercial com xantana®



Fonte: Autoria própria.

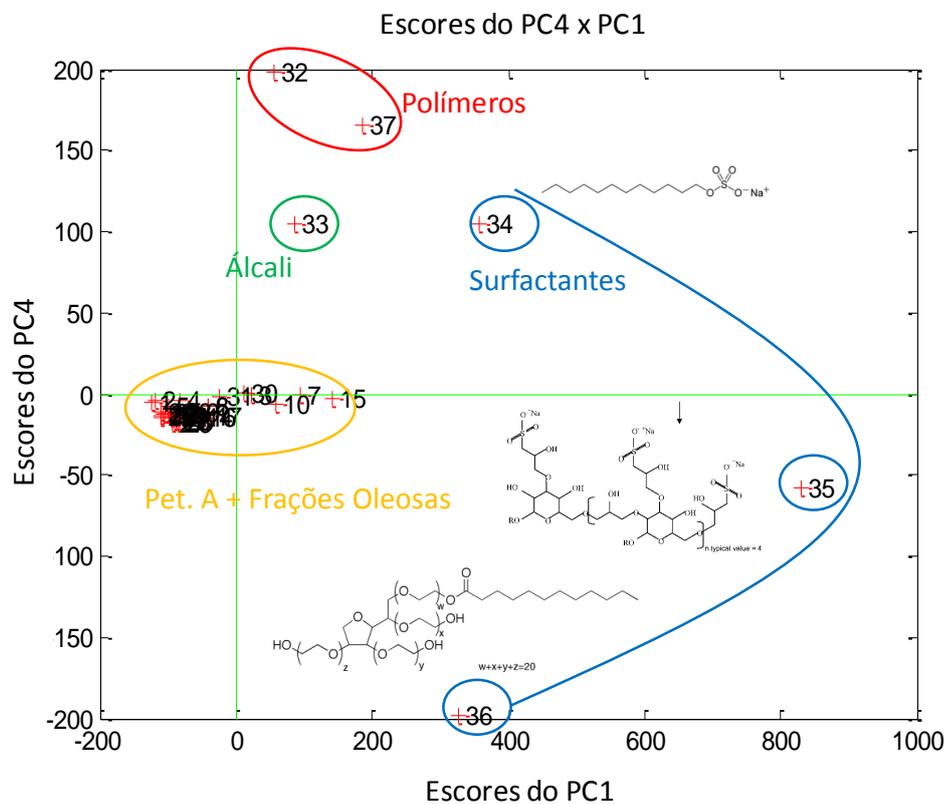
Foi realizada a análise de componentes principais (PCA) das matrizes de dados adquiridas nas análises de FTIR, e o gráfico de scores que melhor separou as amostras por semelhanças químicas foi PC1 versus PC4 (Figura 16). Observa-se que as frações oleosas de ambos os testes de injeção foram agrupadas ao petróleo A, os polímeros estão em outro grupo e os surfactantes não foram agrupados, pois apresentam estruturas e grupamentos químicos muito distintos.

Figura 15. Espectros FTIR das frações oleosas do ensaio de injeção da ASP com EPS de *Enterobacter* sp.



Fonte: Autoria própria.

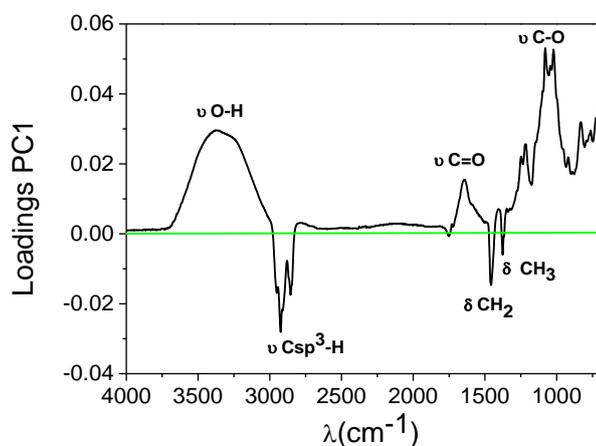
Figura 16. Análise de componentes principais PC1 versus PC4



Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 mostra os loadings para o PC1 indica que o PC1 positivo separa as amostras nos comprimentos de onda característicos de deformação Csp^3-H e estiramentos CH_2 e CH_3 , picos estes característicos de hidrocarboneto, presente nas amostras de óleo e frações oleosas, enquanto o PC1 negativo separa as amostras nos comprimentos de onda característico das deformações de ligações $O-H$, $C=O$ de éster, $C=O$ de éter, e $C-O$ grupamentos, sendo estes presentes nos reagentes utilizados na produção das soluções ASP.

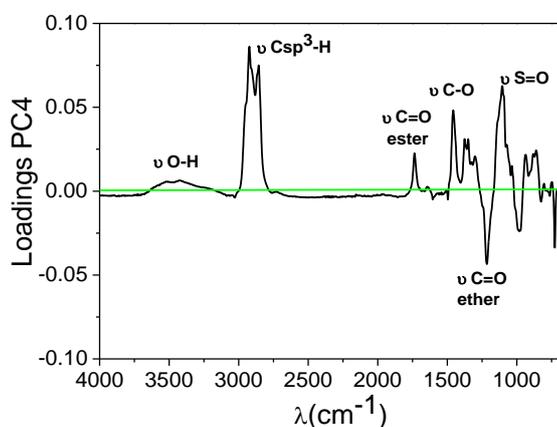
Figura 17. Loadings para PC1



Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 apresenta os loadings para o PC4 e indica que o PC4 negativo separa os surfactantes que apresentam pico característico de éter ($\nu C=O$ éter). No PC4 negativo, separa-se as demais amostras pela presença dos comprimentos de onda característicos de deformação de ligações $O-H$, Csp^3-H , $C=O$ de éster e $C-O$.

Figura 18. Loadings para PC4



Fonte: Autoria própria.

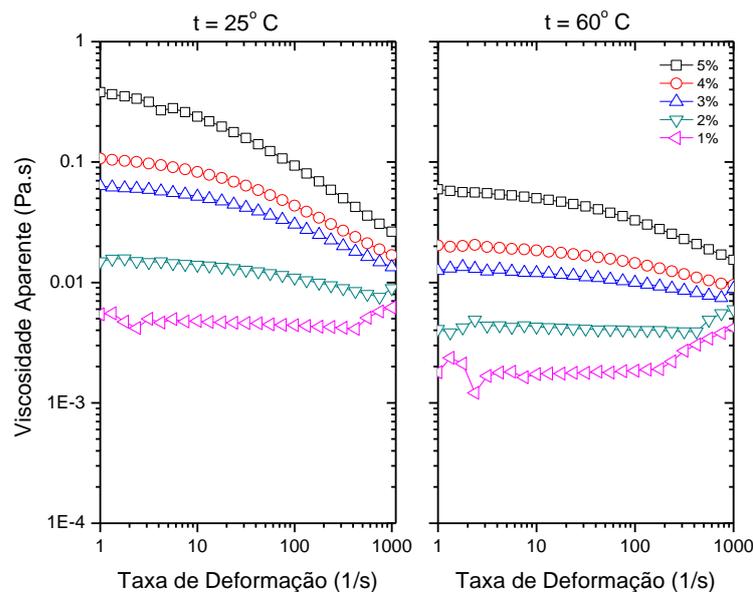
5.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

Foram considerados nesta análise, os gráficos de viscosidade aparente em relação à taxa de deformação e taxa de cisalhamento *versus* taxa de deformação, como critério qualitativo para definir o comportamento reológico dos fluidos.

O comportamento reológico do exopolissacarídeo produzido por *Enterobacter* sp. é mostrado na Figura 19. As amostras com concentrações acima de 3% apresentaram comportamento não Newtoniano a 25°C. Já as amostras com 1% e 2% nessa mesma temperatura, apresentaram comportamentos similares ao newtoniano. As análises reológicas a 60°C indicam que o polímero sofreu degradação térmica significativa. O único fluido que manteve comportamento compatível com pseudoplástico foi o de concentração igual a 5%, o de concentração a 4% apresentou comportamento de fluido newtoniano e os de concentração inferiores apresentaram comportamento compatível com o de fluido dilatante.

Na Figura 20, nas amostras com concentrações superiores a 3%, a viscosidade aparente reduziu com o aumento da taxa de deformação nas análises a 25 °C, no entanto, a 60°C apenas a amostra a 5% apresentou esse comportamento. Já as amostras com concentrações inferiores a 2%, apresentaram baixa variação de viscosidade com o aumento da taxa de deformação.

Figura 19. Comportamento reológico do exopolissacarídeo produzido por *Enterobacter amnigenus* em diferentes concentrações.



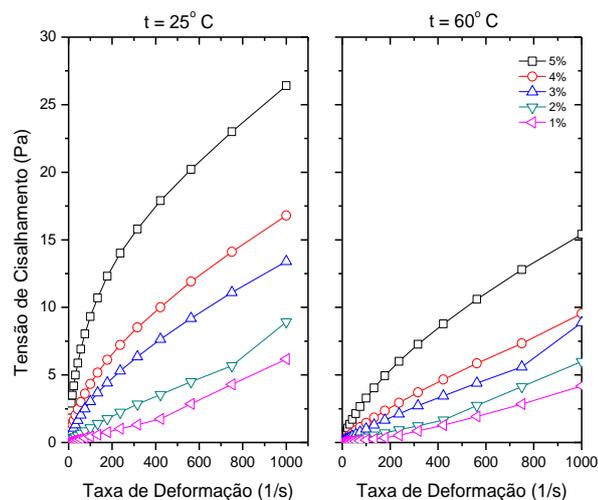
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 20, verificou-se que os fluidos com concentrações acima de 4% nas análises a 25°C apresentaram curva logarítmica, iniciando na origem dos eixos. Para as análises a 60°C, esse comportamento somente foi indentificado na amostra com concentração de 5%.

As amostras com concentração inferiores a 2% apresentaram curva exponencial nas análises em ambas as temperaturas, o que indica a existência de suspensão, consequência de uma possível dificuldade de empacotamento. As amostras a 3% e 4% nas análises a 60°C apresentaram comportamento o compatível com fluido pseudoplástico.

Segundo Abadali (2012), as soluções poliméricas mais comumente utilizadas em métodos de recuperação avançada apresentam comportamento de fluido não-newtoniano, ou seja, a viscosidade do fluido diminui com o aumento taxa de cisalhamento. Desta forma, o estudo reológico indicou que o polímero estudado deve ser utilizado em concentrações maiores.

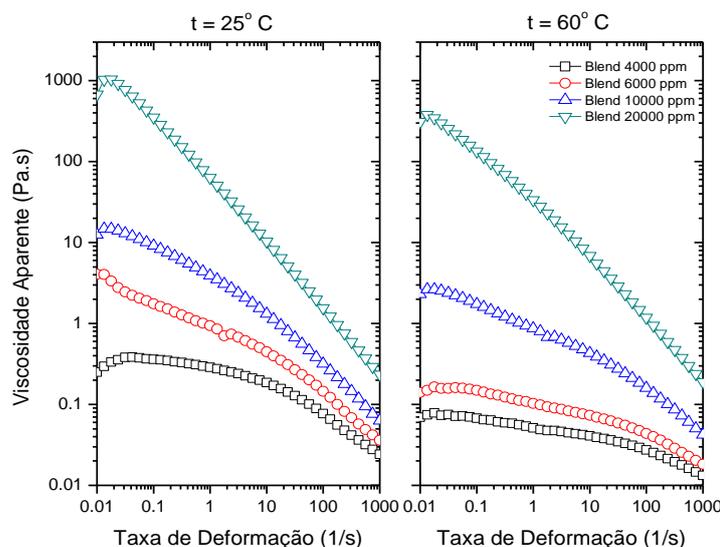
Figura 20. Comportamento reológico do EPS produzido por *Enterobacter amnigenus* em diferentes concentrações.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise reológica do BIOPOL 1, observa-se que o exopolissacarídeo extraído de *Enterobacter amnigenus* com xantana comercial (Sigma®), quando utilizado na proporção de 5:1, apresentou maior viscosidade. Os fluidos em diferentes concentrações (Figura 21) têm um comportamento pseudoplástico, o que já era esperado, ocorrendo o aumento da viscosidade média nas menores taxas de cisalhamento.

Figura 21. Viscosidade da blenda polimérica (BIOPOL 1).



Fonte: Autoria própria.

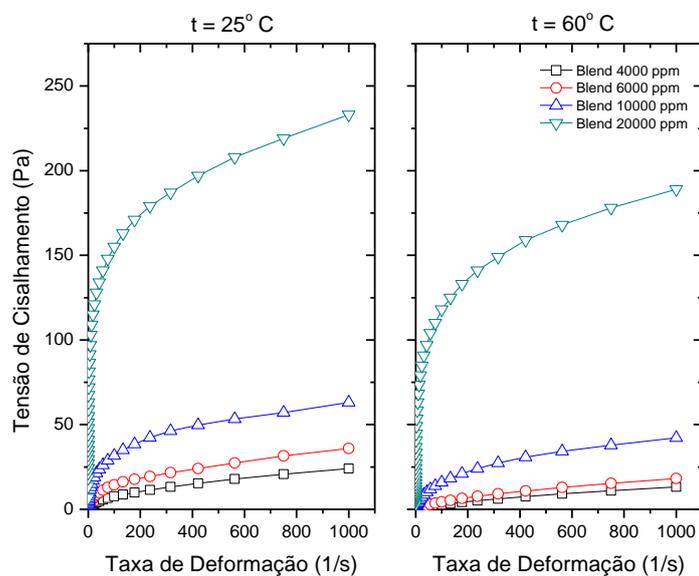
O que se pode verificar, de acordo com a literatura, é um comportamento misto entre o comportamento viscoso do biopolímero com o da xantana. Sendo que, a taxa de deformação de 0,01 a 10 (1/s) apresenta um comportamento similar ao biopolímero extraído da *Enterobacter amnigenus* em relação à xantana. Sendo que, a partir da taxa de cisalhamento de 10 a 1.000 (1/s), essa blenda apresentou um comportamento compatível com o fluido xantana® (Figura 22).

As soluções poliméricas e ASP são não-newtoniano, onde a viscosidade da solução é reduzida a maiores taxas de cisalhamento. Estas elevadas taxas de cisalhamento são observadas em regiões próximas aos poços injetores e produtores, quando as velocidades de fluxo são elevadas. Esse fenômeno é responsável por facilitar a injeção polimérica e por aumentar a recuperação avançada de petróleo, uma vez que dentro do reservatório, o polímero atinge viscosidades mais elevadas (PRASAD et al., 2015).

Com intuito de determinar o melhor fluido a ser utilizado em meio poroso para recuperação, foram plotadas as blendas, em diferentes concentrações com a solução ASP Comercial, que obteve resultado de 92% de recuperação (Figura 23). O fluido mais interessante para ser injetado em meio poroso foi o da Blenda a 10.000 ppm, uma vez que entre baixas a médias taxas de deformação, ele apresentou uma taxa menor comparado a xantana, e nas faixas de média a alta taxas de deformação, ele apresentou uma viscosidade aparente maior. A partir do teste de recuperação podemos inferir que a blenda irá recuperar uma maior quantidade de óleo em baixas ou altas taxas de deformação. O que permitirá a

formulação de futuras blendas, que poderão recuperar uma maior quantidade de petróleo através de teste de injeção em meio poroso.

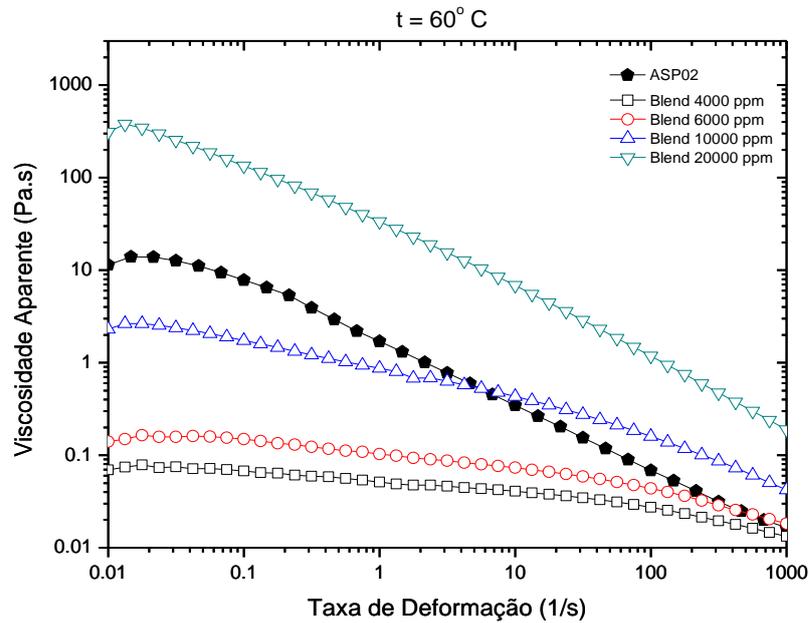
Figura 22. Tensão de cisalhamento da blenda polimérica extraída de *Enterobacter amnigenus* e xantana®



Fonte: Autoria própria.

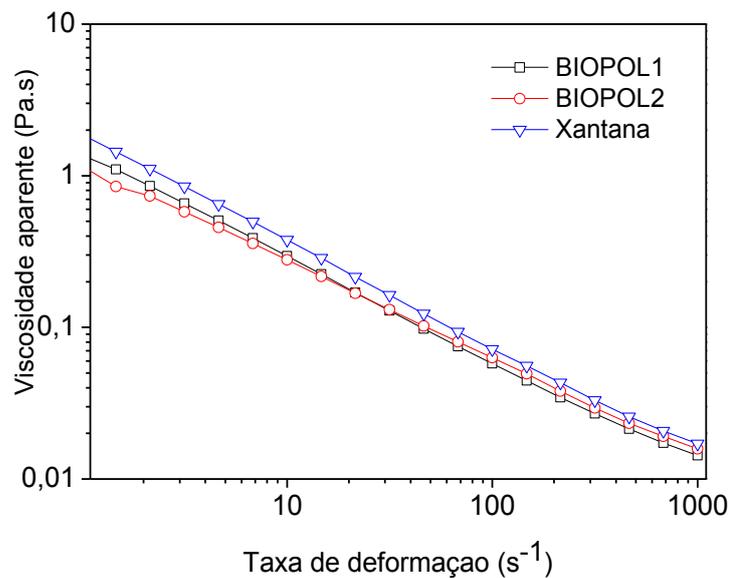
A reologia de quatro soluções poliméricas simples e de algumas misturas destas, para as condições que englobam a maioria dos campos da Bacia do Recôncavo Baiano: a HPAM, a goma xantana, o HPG – hidroxipropilgumar e um amido modificado. No entanto, os monômeros de HPAM são tóxicos e tem alto impacto ambiental (TEIXEIRA et al., 2005). O que não ocorre com blendas de origem microbiana, como a apresentada nesse trabalho, tornando as últimas mais adequadas à utilização como fluido de recuperação de óleo.

O comportamento reológico de polímeros isolados e blendas formadas por esses polímeros, visando detectar uma possível interação entre os mesmos. Os autores também investigaram a influência da temperatura, visto que, em diferentes reservatórios de petróleo, esta pode ser muito variável. Para o estudo foram preparadas blendas de poliacrilamida parcialmente hidrolisada, goma xantana e goma guar na proporção de 1:1. Nas blendas onde havia a goma guar, houve um aumento de viscosidade nas temperaturas de 55 e 65°C, o que foi positivo, pois isso mostra que nesta faixa de temperatura, não haverá perda de viscosidade das soluções dessas blendas à medida que as mesmas percorrerem o reservatório (CORREIA et al. 2005).

Figura 23. Viscosidade aparente de diferentes concentrações da blenda

Fonte: Autoria própria.

A viscosidade aparente das soluções poliméricas (Biopol 1, Biopol 2) decresce continuamente com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 24), o que indica que os fluidos em questão apresentam um comportamento não newtoniano entre as taxas de deformação de $0,01$ a 1000 s^{-1} a 60°C .

Figura 24. Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento dos BIOPOL 1, BIOPOL 2 e xantana comercial

Fonte: Autoria própria.

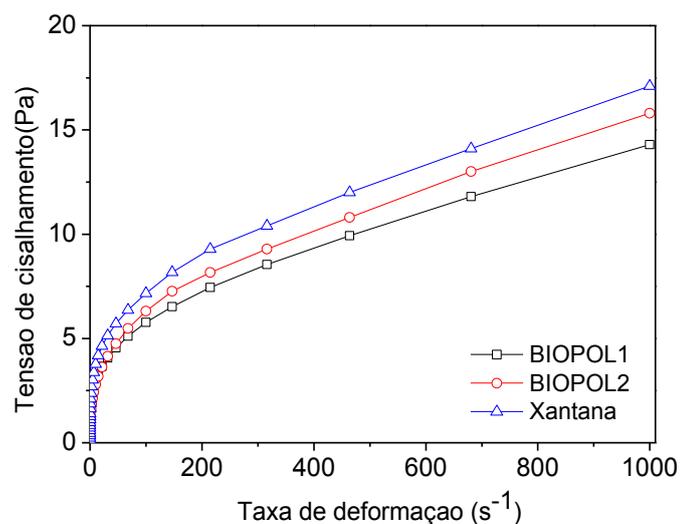
Os resultados corroboraram com o comportamento das soluções poliméricas a base de xantana relatadas em artigos relacionados à área (JANG et al., 2015, CHEN et al., 2014; LI et al., 2015; RAMOS, 2011).

Os fluidos EOR apresentaram comportamentos compatíveis com os de fluidos pseudoplásticos ($n > 1$) (Figura 25), no entanto, para assegurar o tipo de fluido, é necessária uma análise da variação das propriedades reológicas das amostras sob cisalhamento constante. Logo, os dados experimentais foram regredidos matematicamente com o auxílio do programa Rheoplus, fornecido pela Anto-Paar, utilizando o modelo conhecido como lei de potência, que é amplamente usado no estudo de fluidos não newtonianos.

$$\mu = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Equação 12}$$

Onde, μ é a viscosidade plástica (Pa.s), K é o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ taxa de deformação e n é o índice de comportamento do fluido (Equação 12). Os resultados obtidos do R^2 para amostras BIOPOL1 (0,998), BIOPOL 2 (0,988) e xantana[®] (0,998), observa-se o um R^2 satisfatório, o que permite assegurar matematicamente que as soluções poliméricas injetadas apresentam comportamento pseudoplástico. Resultados similares foram encontrados nos trabalhos de WEI, 2015; JANG et al., 2015.

Figura 25. Taxa de deformação em função da tensão de cisalhamento dos BIOPOL 1 e 2



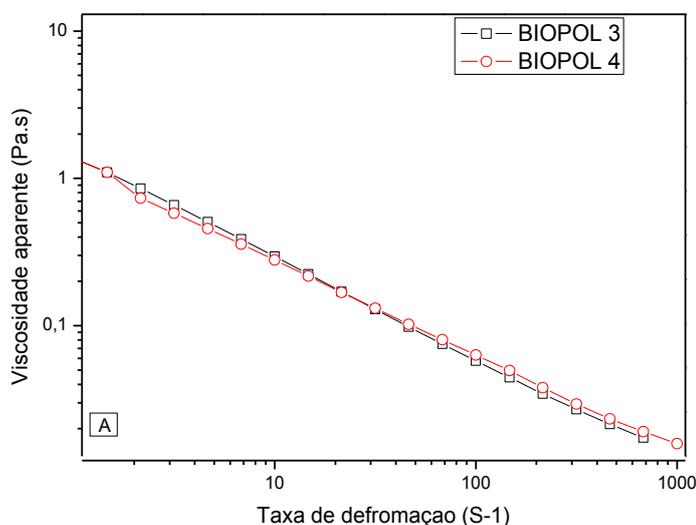
Fonte: Autoria própria.

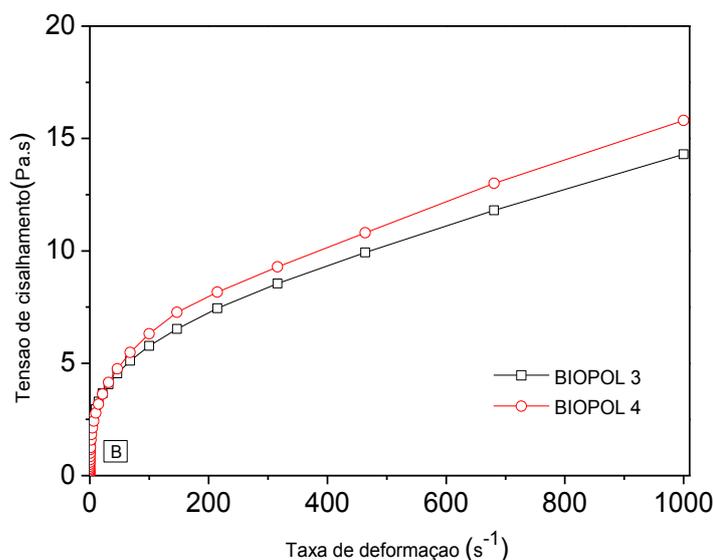
Em todos os casos, o valor de n era menor do que uma unidade e índices de comportamento (>1) o que implica comportamento pseudoplástico de acordo com JANG et al. (2015).

As Figuras 26 A e B indicam que a viscosidade aparente do BIOPOL 3 e 4 decrescem continuamente com o aumento da taxa de deformação. Os resultados corroboraram com o comportamento das soluções poliméricas relatadas no trabalhos de ALGAHARAIB et al. (2014) e WEI (2015). As Figuras 26 B indicam que os fluidos em questão apresentaram comportamentos compatíveis com os de fluidos pseudoplásticos ($n>1$).

Estas observações reológicas podem ser atribuídas ao estado conformacional dos biopolímeros. As moléculas de xantana, por exemplo, tendem a associar-se ordenadamente através das ligações de hidrogênio e com um fraco entrelaçamento, o que, portanto, resulta numa alta viscosidade em velocidade baixa. No entanto, quando são submetidas à cisalhamento de fluxo rápido (alta taxa de cisalhamento), as associações formadas são quebradas, ocorrendo a perda notável na viscosidade da solução (WEI, 2015). Com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorre a degradação dessa rede de alinhamento das moléculas individuais pelo polímero na direção da força cisalhante. Entretanto, quando cessa o cisalhamento, os agregados voltam a se formar rapidamente (KELCO, 1999).

Figura 26. Viscosidade aparente versus taxa de deformação e a tensão de cisalhamento versus taxa de deformação dos fluidos BIOPOL 3 e BIOPOL 4 a 60° C





Fonte: Autoria própria.

5.5 TESTES DE INJEÇÃO EM CÉLULA HOLDER

Inicialmente, foi realizada uma corrida na célula Holder com caldo livre de células extraído de *Enterobacter amnigenus* e verificou-se que a recuperação avançada foi de 13%. Como houve problemas de vazamento de água salina no sistema na etapa de recuperação secundária, não foi possível gerar um gráfico com os dados obtidos.

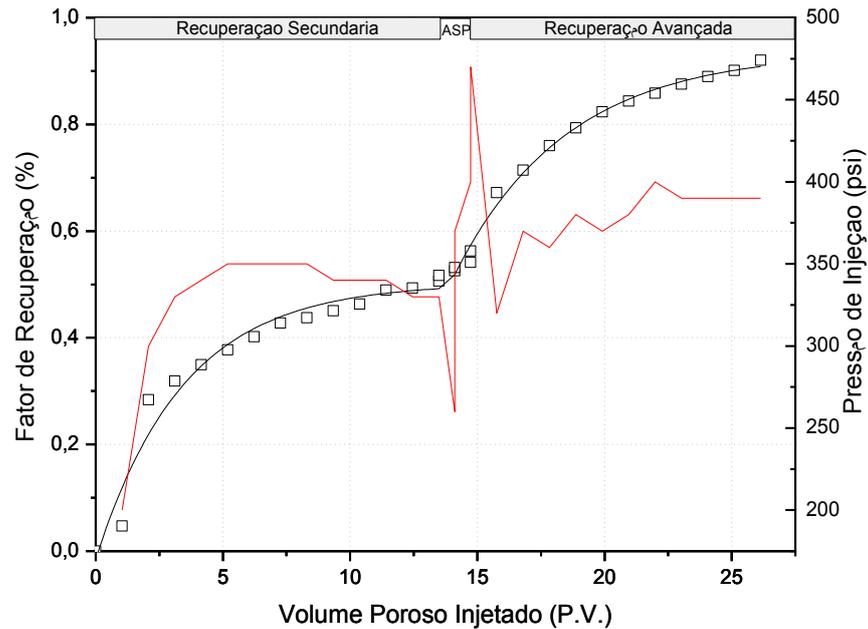
A corrida 1 tem os parâmetros descritos na Tabela 5. Na etapa estimulação secundária foram recuperados aproximadamente 52% do volume inicial de óleo. Após essa etapa, foram injetados 0.4 PV de solução ASP seguido por 0.4 PV de solução polimérica e posteriormente água salina até que a produção de óleo fosse aproximadamente igual à zero. O volume de óleo produzido pela recuperação avançada foi de aproximadamente 41% do volume de óleo inicial. A eficiência de recuperação de óleo acumulada pela recuperação secundária e avançada atingiu 92% do volume inicial de óleo.

A pressão média de injeção durante a recuperação secundária foi de aproximadamente 327 psi, enquanto durante a recuperação avançada essa média subiu para 373 psi. Durante a injeção da solução ASP e da polimérica a pressão chegou a atingir o pico de 470 psi, retornando à média de pressão após a injeção de 1 PV de água salina como ilustra a Figura 27.

A utilização de solução ASP em métodos EOR reduz as forças capilares, melhora a eficiência de deslocamento do óleo, aumentando a área de contato e controlando a razão de mobilidade (WYATT et al., 2002).

A solução alcalina quando em contato com o óleo forma um surfactante, ou sabão, que interage sinergicamente com o surfactante injetado fazendo com que a tensão interfacial caia drasticamente. O álcali atua nos locais com menor permeabilidade dentro do reservatório, por sua vez, aumenta a mobilidade do óleo residual (OLAJIRE, 2014).

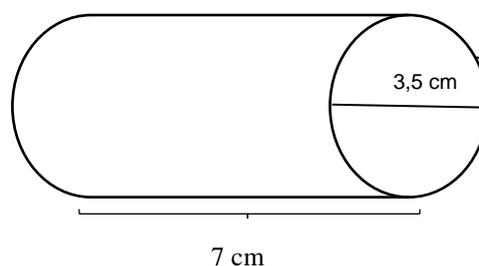
Figura 27. Fator de recuperação da solução ASP e pressão de injeção versus volume poroso injetado



Fonte: Autoria própria.

A Figura 28 mostra fotos retiradas do testemunho depois dos testes de fluxo. A face de injeção, Figura 28 A, apresentou uma fina camada de resíduo polimérico, o que pode indicar que houve retenção de polímero na estrutura rochosa. Apesar da face de produção, Figura 28 B, também ter apresentado camada de resíduo polimérico, o volume visualizado foi menor. A face longitudinal, Figura 28 C, evidenciou que o efeito de varredura foi mais intenso entre 0 e 2 cm e 5.5 e 6.7 cm do comprimento.

Figura 28. Medidas do plug de arenito utilizado no sistema HOLDER.



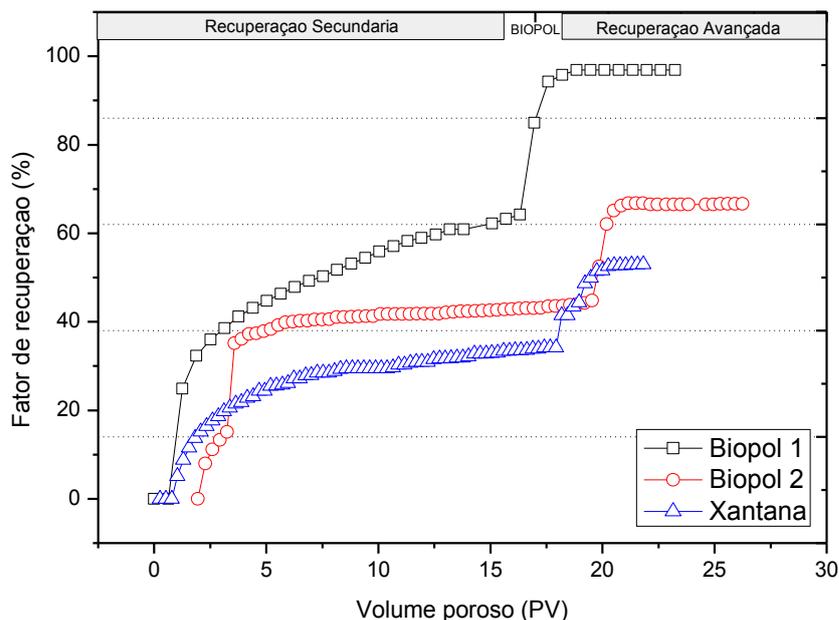
Os resultados dos testes de injeção referentes as corridas 2, 3 e 6 (parâmetros descritos na Tabela 5), foram comparadas nas Figuras 29 e 30. O BIOPOL1 (corrida 2) apresentou uma recuperação total maior do que os demais fluidos poliméricos, em torno de 97%, e este também foi o fluido que apresentou maior incremento após a recuperação secundária (32,6%), demonstrando ser interessante como fluido EOR, quando comparado com o BIOPOL2 (corrida 3), que apresentou incremento de 22,5%. O resultado do teste de injeção utilizando a xantana comercial (corrida 6), como fluido EOR, é compatível com trabalhos de JANG et al., 2015; BUCHGRABER et al., 2011; VEERABHADRAPPA et al., 2013.

A blenda que formou o BIOPOL 2 foi efetiva para promover um aumento significativo do óleo residual. Quando a combinação entre alguns polímeros é positiva, resulta no aumento da viscosidade ou na gelificação. O sinergismo entre polímeros é de grande interesse comercial, pois além de possibilitar novas funcionalidades, pode reduzir a quantidade de polímeros usados, reduzindo assim os custos (KATZBAUER, 1998).

Bajestani et al., 2017 testou uma blenda de poliamida e EPS extraído de *Bacillus sonorensis*, foi testado como microfluídico em meio poroso e obteve um aumento de 36% da recuperação de óleo residual.

Embora os perfis de recuperação sejam distintos em todos os testes realizados, é notório que em todos os casos a injeção do polímero conseguiu suplementar a recuperação do óleo quando a recuperação com água já não era mais efetiva (Figura 29).

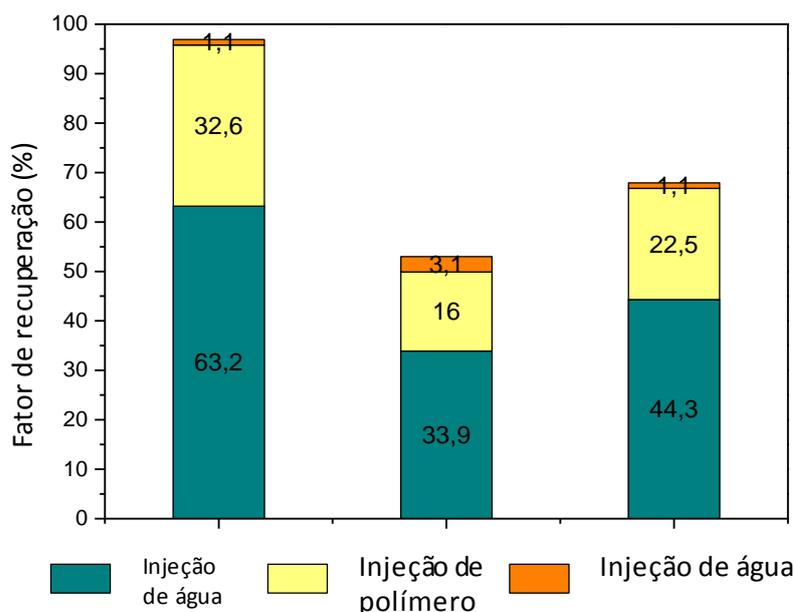
Figura 29. Comparação de óleo recuperado através da injeção de polímeros



Embora a xantana comercial seja amplamente utilizada como fluido polimérico EOR (JANG et al., 2015), verificou-se que a recuperação utilizando-a o BIOPOL 1apresentou maior eficiência na recuperação avançada de petróleo, devido as propriedades intermediárias dos polímeros misturados (Figura 30).

Na busca de um polímero que agregado à goma xantana produzisse uma solução de alta viscosidade, mesmo em temperaturas e salinidades relativamente elevadas, observou-se que o HPG (hidroxipropilgumar) e a HPAM revelam-se como boas alternativas (TEIXEIRA et al., 2005). No entanto, o produto de degradação de HPAM - monómero Acrilamida é tóxico e tem alto impacto ambiental, o que não é encontrado em blendas poliméricas de origem microbiana, como a apresentada nesse trabalho e que conseguiu uma efetiva recuperação de óleo.

Figura 30. Recuperação de óleo através da injeção de polímeros



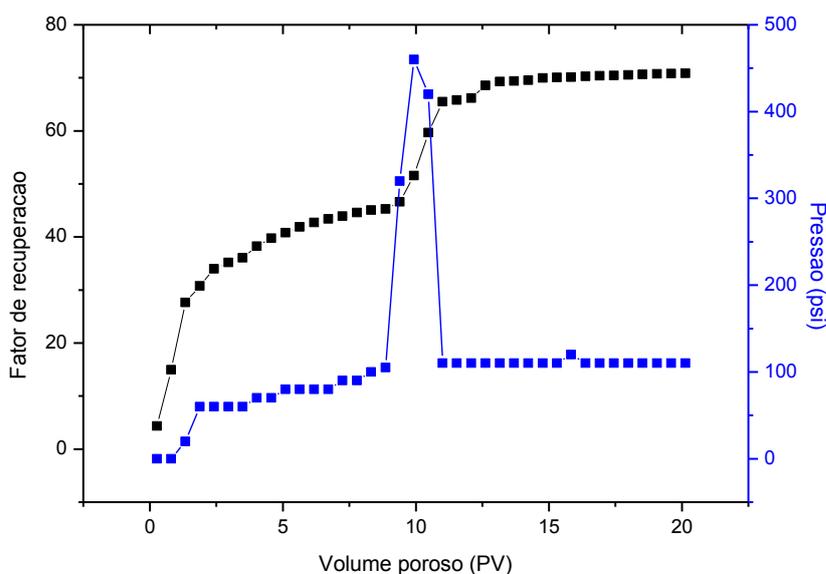
Na injeção do BIOPOL3 (corrida 4), a recuperação com o uso da solução salina (Recuperação Convencional) apresentou FR = 49% e a Recuperação Avançada obteve um FR = 26% (Figura 31). Desta forma, o volume total recuperado com o BIOPOL3 foi de 71%. A pressão média de injeção durante a recuperação secundária foi de aproximadamente 135 psi, enquanto que durante a recuperação avançada essa média subiu para 175 psi. Durante a injeção da solução ASP e da polimérica a pressão chegou a atingir o pico de 450 psi. Esse biopolímero apresentou uma excelente recuperação avançada em comparação com os outros biopolímeros estudados nesse trabalho, uma vez que o mesmo foi extraído com materiais

oriundos da cadeia do biodiesel e de uso de insumos da indústria petrolífera. Além disso, não sofreu nenhum processo de purificação que viesse a onerar sua produção. Com isso, esse fluido representa uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo de forma e coeficiente, já que seu processo de produção utiliza água produzida e a glicerina bruta como fonte de carbono, minimizando os impactos ambientais quando comparados à outros polímeros e surfactantes não naturais que possuem baixa biodegradabilidade e alta toxicidade.

Os percentuais adicionais de óleo recuperado pelo BIOPOL 3 estão de acordo com ABIDIN et al. (2012), os quais mostram que estes valores com a injeção de polímeros, atingem cerca de 20%. No entanto, Teixeira et al. (2005) afirmam que a correta aplicação da injeção de polímeros pode aumentar as atuais reservas do Recôncavo Baiano em até 50%.

Segundo Sen (2008), a adição de biopolímeros e biosurfactantes a água de injeção em EOR, afirmam melhorar a recuperação de 10 a 40% em campos maduros. No trabalho de Amani et al., (2013), o valor de recuperação de petróleo bruto após a injeção de água salina foi 53,9%, ao passo que usando ramnolípídeo teve uma recuperado avançada de 23% do petróleo residual. Resultados semelhantes foram encontrados por Taugbol et al. (1995), onde afirmaram que a utilização da goma xantana e um surfactante sintético pode extrair mais de 50% do óleo residual.

Figura 31. Teste de injeção em meio poroso utilizando o BIOPOL 3 (EPS extraído do consórcio de *Xanthomonas aminigenus* e *Pseudomonas aeruginosa*)

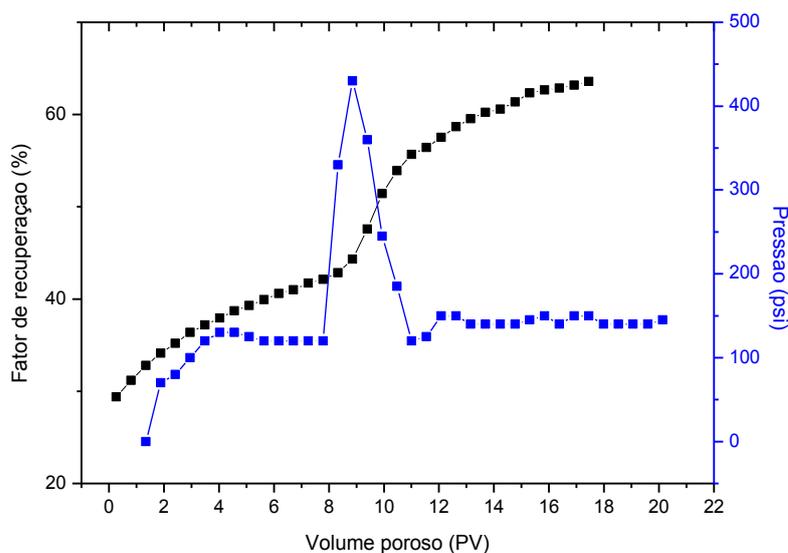


Quando o polímero usado foi o BIOPOL 4 (corrida 5), a Recuperação secundária apresentou FR = 41,72%, valor próximo ao do outro polímero e na Recuperação Avançada obteve FR = 22% (Figura 32).

A utilização de biopolímeros extraído de diferentes cepas de *Enterobacter sp.* demonstra ser eficiente como fluido EOR em diferentes trabalhos da área (ALVES et al., 2010; IYER et al., 2006; SUN et al., 2011; SUN et. al, 2013).

Sun et al. (2011) verificaram que a utilização do EPS extraído de *Enterobacter cloacae* aplicado em campos maduros aumentou significativamente a permeabilidade do óleo residual. No trabalho apresentado por Sarafzadeh et. al., 2013, foi alcançado em testes de injeção polimérica em meio poroso *in situ* e *ex situ*, um fator de recuperação de 10,3% e 18,0% OOIP, respectivamente, mostrando a viabilidade da utilização do fluido neste tipo de processo.

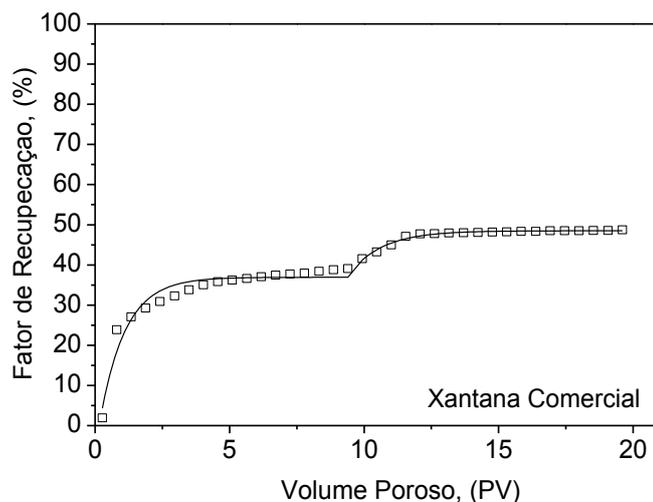
Figura 32. Teste de injeção em meio poroso utilizando o BIOPOL 4 (EPS extraído do consórcio *Enterobacter amnigenus* e *Pseudomonas aeruginosa*)



Quando o polímero usado foi a xantana® (corrida 6), a Recuperação secundária apresentou FR = 39%. No entanto, a Recuperação Avançada obteve FR = 10% (Figura 33).

Rangel et al. (2012) investigaram como diferentes concentrações de goma xantana (250- 1500 ppm) em água influenciam a eficiência da Recuperação Avançada de petróleo. Os autores fizeram a injeção de água seguida da injeção do biopolímero com uma recuperação avançada entre 8 e 20%, dependendo da concentração.

Figura 33. Teste de injeção em meio poroso utilizando o polímero xantana (Sigma®)

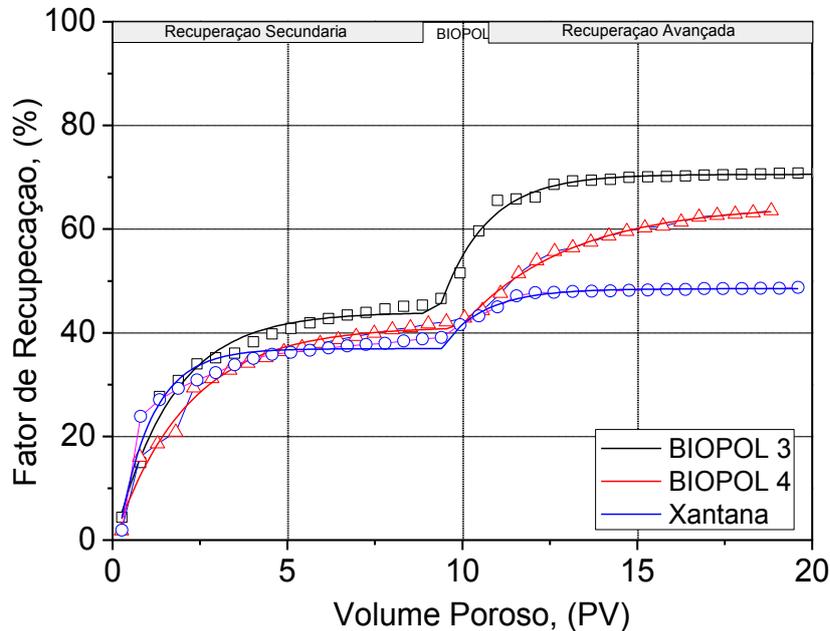


Na comparação entre os fatores de recuperação das soluções poliméricas (Figura 34), verifica-se que os biopolímeros (BIOPOL 3 e 4) foram mais efetivos na recuperação do óleo que a xantana comercial. Esses fluidos tiveram recuperação avançada acima de 20% o que leva a reafirmar o potencial desses fluidos poliméricos no processo de utilização na extração de óleo residual, podendo ser utilizados *in situ* para alimentar por mais tempo os poços produtores.

O resultado dos testes de injeção em testemunho, utilizando os biopolímeros (BIOPOL 3 e BIOPOL 4) foi superior que os relatados por Amani et al. (2013) e Abidin et al. (2012). Já Teixeira e Rocha (2005), afirmam que a correta aplicação da injeção de polímeros pode aumentar as atuais reservas do Recôncavo Baiano em até 50%.

A partir da comparação entre todos os fluidos utilizados na célula fechada (HOLDER), verifica-se que a solução ASP e a blenda polimérica obtiveram melhores desempenhos de recuperação do óleo residual. No entanto, como trata-se reagentes com alto grau de pureza, isso eleva o custo de sua utilização em campo. Os resultados obtidos com os biopolímeros (BIOPOL2, BIOPOL 3 e BIOPOL 4) são considerados promissores, uma vez que os mesmos não passaram por processo de purificação e mesmo assim, tiveram resultados de recuperação avançada superiores quando comparados com a xantana comercial.

Figura 34. Comparação entre os testes de injeção em meio poroso utilizando os fluidos BIOPOL3, BIOPOL 4 e xantana®



A Tabela 8 mostra que todos os fluidos de injeção EOR utilizados no sistema de injeção core flood foram efetivos na recuperação do óleo residual. Quando as mesmas foram comparadas, a solução ASP apresentou o melhor resultado com recuperação avançada de 41% do volume de óleo inicial. A eficiência da recuperação de óleo acumulada atingiu 92% do volume inicial de óleo. No entanto, as soluções poliméricas utilizadas nesse trabalho apresentaram resultados significativos com percentuais de 22 a 32% de recuperação avançada, uma vez que a goma xantana® obteve uma menor recuperação avançada de 16%.

Tabela 8. Comparação dos resultados dos fatores de recuperação entre os fluidos injetados em célula Holder

Rec.	ASP	BIOPOL 1	BIOPOL 2	Xantana®	BIOPOL 3	BIOPOL 4
Rec. secundária	52%	63,2%	44,3%	33,9%	49%	41,7%
Rec. avançada	41%	32,6%	22,5%	16%	26%	22%
Rec. Total	93%	95,8%	66,8%	50%	75%	63%

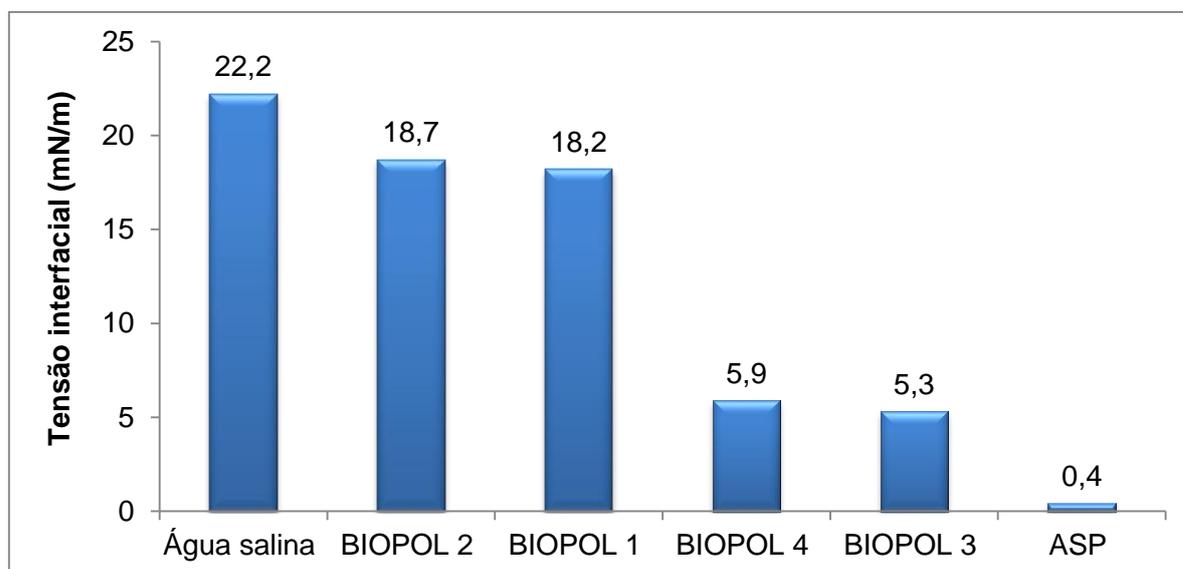
5.6 ANÁLISES DE TENSÃO INTERFACIAL

A figura 35 mostra a tensão interfacial medida pelo tensiômetro, da Kruss GmbH, para o sistema óleo – água salina foi igual a 22,2 mN/m com desvio padrão de 0,06 mN/m. Já para o sistema BIOPOL 1(blenda)/óleo a tensão registrada foi de 18,2 mN/m com um desvio padrão igual a 0,09 mN/m. Já no BIOPOL 2 (*Xanthomonas axonopodis* pv. *manihotis* 1182) com o óleo teve tensão interfacial de 18,7 mN/m com um desvio padrão igual a 0,14. O BIOPOL 3 (*Xanthomonas axonopodis* pv. *manihotis* 1182 + *Pseudomonas aeruginosa*) como o óleo apresentou uma tensão interfacial de 5,3 mN/m e desvio de 0.09 mN/m. O BIOPOL 4 (*Enterobacter amnigenus* + *Pseudomonas aeruginosa*) como o óleo apresentou a tensão de 5,9 mN/m e desvio de 0.09 mN/m.

As IFT dos BIOPOL 3 e BIOPOL 4 foram mais significativas na redução da tensão interfacial polímero/óleo, isso deve-se a sua produção em consórcio, que utilizou uma linhagem bacteriana que é produtora de biosurfactante (*Pseudomonas aeruginosa*). Resultado similar foi obtido com uma linhagem de *Pseudomonas* sp. que reduziu a tensão interfacial de petróleo de 17.16 mN/m para 1.88 mN/m (SANTOS et al., 2015).

A partir dos resultados obtidos foi verificada uma redução da tensão interfacial das soluções estudadas quando comparadas ao sistema água/óleo. Assim, os biopolímeros reduziram a tensão interfacial óleo/água salina, o que provavelmente, permitiu os mesmos auxiliarem na varredura do óleo retido na rocha reservatório e, por conseguinte aumentar a produção do óleo pelo métodos de EOR (ABDIN et al., 2012).

Figura 35. Análises de tensão interfacial dos fluidos injetados no sistema Holder



CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

A solução ASP - BIO apresentou-se como um fluido EOR mais eficiente (FR= 35%), quando comparada com ASP comercial (FR= 29%).

A solução ASP injetada no meio poroso (Holder) apresentou o maior fator de recuperação (FR=42%), quando comparado aos biopolímeros testados.

As soluções poliméricas e ASP tiveram comportamento pseudoplástico a 60°C, havendo uma redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação.

A blenda polimérica teve um fator de recuperação de 32,6%, mas devido a utilização da xantana comercial que possui alta grau de pureza, torna-se um fluido mais dispendioso para utilização em EOR.

O pico de pressão durante a injeção das soluções ASP (470 psi) e poliméricas (450 psi), evidenciou a maior resistência de movimentação dos fluidos dentro do meio poroso.

Foi possível observar a redução da tensão interfacial entre os fluidos BIOPOL 3/óleo que apresentou 5,3 mN/m e o BIOPOL 4/óleo 5,9 mN/m quando comparado com a solução salina sintética/óleo que obteve resultado de 22,2 mN/m.

A partir dos resultados obtidos na análise de tensão interfacial a solução ASP obteve 0,4 mN/m mostrando melhor resultado de EOR.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Através desse trabalho foi possível verificar que ainda existem lacunas na área de recuperação de petróleo e em vista disso é importante a produção de uma norma técnica para submeter à ABNT sobre a metodologia de injeção de biopolímeros em sistema célula fechada.

Verificou-se que os biopolímeros extraídos nesse trabalho tem um potencial de recuperação avançada animador, mas é de fundamental importância um estudo sobre sua viabilidade econômica para utilização em campos maduros, como por exemplo no Recôncavo Baiano e conseqüentemente sua futura transferência de tecnologia.

REFERÊNCIAS

- ABADLI, F. **Simulation Study of Enhanced oil Recovery by ASP (Alkaline/Surfactant/Polymer) Flooding for Norne Field C-segment**. Norwegian University of Science and Technology, 2012.
- ABIDIN, A. Z. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. **Procedia Chemistry** 4, 11 – 16, 2012.
- ALGHARAIB, M.; ALAJMI, A.; GHARBI, R. Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 115, p.17–23, 2014.
- AL-HASHIM, H.; OBIORA, V.; AL-YOUSEF, H. F.; FERNANDEZ, F.; NOFAL, W. Alkaline surfactante polymer formulation for carbonate reservoir. **Petroleum Science and Technology**, v. 23, p. 723-746, 2005.
- ALICE. Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior, 2010. <http://aliceweb.mdic.gov.br/> acessado em maio de 2014.
- ALMEIDA, P. F.; MOREIRA, R. S.; ALMEIDA, R. C. C.; GUIMARÃES, A. K.; CARVALHO, A. S.; QUINTELLA, C.; ESPERIDIÃ, M. C. A.; TAFT, C. A. Selection and application of microorganisms to improve oil recovery. **Engineering in Life Sciences**, v. 4, p. 319-325, 2004.
- AL-MJENI, R. **Has the time come for EOR**. Oilfield Review: winter 2010-2011. Houston: Schlumberger, p. 16-35, 2011.
- AL-MJENI, R.; A, S.; C, P. Has the Time Come for EOR? **Oilfield Review**, v. 22, n. 4, p. 16-35, 2010.
- AL-SULAIMANI, H.; JOSHI, S.; AL-WAHAIB, Y.; AL-BAHRY, S.; ELSHAFIE, A.; AL-BEMANI, A. Microbial biotechnology for enhancing oil recovery: current developments and future prospects. **Biotechnology, Bioinformatics and Bioengineering**, v. 1, p. 147–158, 2011.
- ALVAREZ, V. M.; JURELEVICIUS, D.; MARQUES, J. M.; SOUZA, P. M.; ARAÚJO, L. V.; BARROS, T. G.; SOUZA, R. O. M. A.; FREIRE, D. M. G.; SELDIN, L. *Bacillus amyloliquefaciens* TSBSO 3.8, a biosurfactant-producing strain with biotechnological potential for microbial enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 136, p. 14–21, 2015.
- ALVES, V. D.; FREITAS, F.; TORRES, C. A. V.; CRUZ, M.; MARQUES, R.; GRANDFELS, C.; GONÇALVES, M.P.; OLIVEIRA, R.; REIS, M.A.M. Rheological and morphological characterization of the culture broth during exopolysaccharide production by *Enterobacter* sp. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 758–764, 2010.
- AMANI, H.; MÜLLER, M.M.; SYLDATK, C.; HAUSMANN, R. Production of Microbial Rhamnolipid by *Pseudomonas aeruginosa* MM1011 for Ex Situ Enhanced Oil Recovery. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 170, p. 1080–1093, 2013.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**, 2016.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. **BOLETIM DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL - DEZEMBRO**, Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 2013.

ARMSTRONG, R. T; WILDENSCHILD, D. Investigating the pore-scale mechanisms of microbial enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 94-95, 155–164, 2012.

ARMSTRONG, R.T.; WILDENSCHILD, D. Investigating the pore-scale mechanisms of microbial enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 94-95, p. 155–164, 2012.

ARORA, P.; RANADE, D. R.; DHAKEPHALKAR, P. K. Development of a microbial process for the recovery of petroleum oil from depleted reservoirs at 91 a 96°C. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 274–278, 2014.

ASGHARI, K.; NAKUTNY, P. Experimental results of polymer flooding of heavy oil reservoirs. In: Proceedings of the Paper 2008-189 presented at the Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, 17–19 June, 2008.

ASHOOORI, E.; MARCHESIN, D.; ROSSEN, W. R. Stability Analysis of uniform equilibrium foam states for EOR Processes, v. 92, n. 3, p. 573-595, 2012.

BAJESTANI, M. I.; MOUSAV, S. M.; JAFAR, A.; SHOJAOSADATI, S. A. Biosynthesis and physicochemical characterization of a bacterial polysaccharide/polyamide blend, applied for microfluidics study in porous media. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, 100-110, 2017.

BECKER, A.; KATZEN, F.; PÜHLER, A.; IELPI, L. **Xanthan gum biosynthesis and application**: a biochemical/genetic perspective. **Appl. Microbiol Biotechnol**, v. 50, p.145-152. 1998.

BIRIA, D.; MAGHSOUDI, E.; ROOSTAAZAD, R. Application of biosurfactants to wettability alteration and IFT reduction in enhanced oil recovery from oil-wet carbonates. **Petroleum Science Technology**, v. 31, n. 12, p. 1259–1267, 2013.

BORGES, C. D.; VENDRUSCULO, C. T.; MARTINS, A. L.; LOMBA, R. F. T. Comportamento reológico de xantana produzida por *Xanthomonas arboricola pv pruni* para aplicação em fluido de perfuração de poços de petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 160-165, 2009b.

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2009a.

BOZA, Y. E. A. G. **Encapsulamento *Beijerinckia* sp utilizando spray-drier**. Departamento de Ciência de Alimentos (FEA), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, São Paulo, 2002.

BP Statistical Review of World Energy 2016. <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf> acessado em janeiro de 2017.

BRAUNS, B., GUBITOSO, E. B. S., MARINHO, L. C. D., GRANDA, R. M. **Viabilidade técnica e econômica na exploração de petróleo em campos maduros. Uma porta para a indústria nacional.** III Congresso Nacional de excelência em gestão (III CNEG) – Niterói, Rio de Janeiro, p. 1984-9354, 2010.

BROWN, L. R. Microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Current Opinion in Microbiology**, v. 13, p. 316–320, 2010.

BRUNCHI, C. E.; MORARIU, S.; BERCEA, M. Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 122, p. 512–519, 2014.

BUCHGRABER, M.; CLEMENS, T.; CASTANIER, L. M.; KOVSCEK, A. R. A microvisual study of the displacement of viscous oil by polymer solutions. **Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 269-280, 2011.

CARRERO, E.; QUEIPO, N. V.; PINTOS, S.; ZERPA, L. E. Global sensitivity analysis of Alkali-Surfatant-Polymer enhanced oil recovery processes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, p. 40-42, 2007.

CARVALHO, A. A. DO E. S.; CARVALHO, G. C. Recuperação avançada de petróleo empregando micro-organismos. **Cadernos de Prospecção**, v. 5, n. 4, p. 214-220, 2012.

CESCUTTI, P; KALLIOINEN, A.; IMPALLOMENI, G.; TOFFANIN, R.; POLLESELLO, P.; LEISOLA, M.; EERIKAINEN, T. Structure of the exopolysaccharide produced by *Enterobacter amnigenus*. **Carbohydrate Research**, v. 340. p. 439–447, 2005.

CHEN, F.; JIANG, M.; BAI, X.; ZHENG, W. Evaluation the performance of sodium metaborate as a novel álcali in álcali/surfactante/polymer flooding. **Fuel**, v. 140, p. 407-420, 2013.

CHEN, X.; WANG, M.; YANG, F.; TANG, W.; LI, X. Isolation and characterization of xanthan-degrading *Enterobacter* sp. nov. LB37 for reducing the viscosity of xanthan in petroleum industry. **World J Microbiol Biotechnol**, v. 30, p. 1549–1557, 2014.

COPLIN, D. L.; COOK, D. Molecular genetics of extracellular polysaccharide biosynthesis in vascular phytopathogenic bacteria. **Molecular Plant-Microbe Interactions**, v. 3, p. 271-279, 1990.

CORRÊA, A. C. F. **Previsão de comportamento de reservatórios sob influxo natural ou injeção de água, Boletim técnico da Produção de Petróleo – Rio de Janeiro, (1-1), 51-66p. 2006.**

CORREIA, D. Z.; FRANÇA, F. P.; MOTHÉ, C. G. **Estudo reológico de polímeros e blendas para recuperação terciária de petróleo.** Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

COSTA, J. D. **Aplicação das equações de balanço de materiais e estudo das condições atuais do reservatório do campo riacho sesmaria.** 2011. 58p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas - Habilitação Petróleo) - Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2011.

CUI, Z.; WU, L.; SUN, M.; JIANG, J.; WANG, F. Synthesis of Dodecyl Lauroyl Benzene Sulfonate and its Application in Enhanced Oil Recovery. **Tenside Surfactantes Detergentes**. v. 48, n. 5, p. 408-414, 2011.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo utilizando tensoativo**. 2006. 190f. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, 2006.

DAOSHAN, L.; SHOULIANG, L.; YI, L.; DEMIN, W. The effect of biosurfactant on the interfacial tension and adsorption loss of surfactante in ASP flooding. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 244, p. 53-60, 2004.

DE VUYST, L.; DEGEEST, B. Heteropolysaccharides from lactic acid bacteria. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 23, n. 2, p.153-177, 1999.

DELSHAD, M.; HAN, C.; VEEDU, F.K.; POPE, G.A.A simplified model for simulation of alkaline-surfactante-polymer floods. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. Houston, TX, v. 108, p. 1-9, 2013.

DESTEFANO, S. A. L. Isolamento e análise do clone pMV08 envolvido com a biossíntese do exopolissacarídeo de *Xanthomonas campestris*. Tese de doutorado em Genética e Evolução. Universidade Estadual de Campinas, 1994.

DOUARCHE, F.; ROUSSEAU, D.; BAZIN, B.; TABARY, R.; MOREAU, P.; MORVAN, M. Modeling Chemical EOR Processes: Some illustrations from lab o reservoir scale. **Oil & Gas Science and Technology- Rev. IFP Energies Nouvelles**, v. 67, 2012.

DRUZIAN, J. I.; PAGLIARINI, A. P. Xanthan gum production by fermentation from residue of apple juice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 26-31, 2007.

FERREIRA, D. F. (ORG). **Produção de petróleo e gás em campos marginais: Um nascente mercado no Brasil**. 2009, 1-509p.

FERRER, M. T. **Simulação em escala de bancada da avançada de óleo em um reservatório hipotética: Álcali – Surfactante – Polímero (ASP)**. Trabalho de conclusão de curso. (Graduação em Engenharia Química de Minas). Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2015.

FLAATEN, A. K.; NGUYEN, Q. P.; ZHANG, J.; MOHAMMADI, H.; POPE, G. A. Alkaline/Surfactante/Polymer Chemical Flooding without the need for soft water. **SPE Journal**, v. 15, n. 1, p. 184-196, 2010.

FORESTI, A. P. **Produção e qualidade reológica da xantana sintetizada por diferentes cepas de *Xanthomonas campestris* em meios modificados**. Dissertação - Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2003.

FREITAS, F.; ALVES, V. D.; GOUVEIA, A. R.; PINHEIRO, C.; TORRES, C. A. V.; GRANDFILS, C.; REIS, M. A. M. Controlled production of exopolysaccharides from *Enterobacter A47* as a function of carbon source with demonstration of their film and emulsifying abilities. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 172, p. 641-657, 2014.

FREITAS, F.; ALVES, V. D.; TORRES, C. A. V., CRUZ, M., SOUSA, I., MELO, M. J., RAMOS, A. M., REIS, M. A. M. Fucose-containing exopolysaccharide produced by the newly isolated *Enterobacter* strain A47 DSM 23139. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, 159-165, 2011.

GAO, S.; LI, H. Laboratory Investigation of combination of Alkali Surfactant Polymer Technology for daqing EOR. **SPE Reservoir Engineering**, v. 10, n. 3, p. 194-197, 1995.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V.E., CASAS, J.A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, n. 18, p. 549-579, 2000.

GARRITY, G. M.; BRENNER D. J.; KRIEG, N. R.; STALEY, J. T. **Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology**. v. 2: The Proteobacteria, Part B: The Gammaproteobacteria. 2005.

GREGERSEN, C. S.; KAZEMPOUR, M.; ALVARADO, V. ASP design for the Minnelusa formation under low-salinity conditions: Impacts of anhydrite on ASP performance. **Fuel**, v. 105, p. 368-382, 2013.

GUO, J.; LIU, Q.; LI, M.; WU, Z.; CHRISTY, A. A. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions. **Colloids and Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 273, p. 213-218, 2006.

HALIM, A.Y.; PEDERSEN, D. S.; NIELSEN, S.M.; LANTZ, A. E. Profiling of Indigenous Microbial Community Dynamics and Metabolic Activity During Enrichment in Molasses-Supplemented Crude Oil-Brine Mixtures for Improved Understanding of Microbial Enhanced Oil Recovery. **Appl Biochem Biotechnol**, 176:1012–1028, 2015.

HARDING, N. E.; CLEARY, J. M.; IELPI, L. Genetics and biochemistry of xanthan gum production by *Xanthomonas campestris*. In: Hui, Y.H.; Khachatourians, G.G. (Ed.). **Food biotechnology microorganisms**, VCH, p. 495-514, 1994.

HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A.; RANEY, O. G.; RANEY, O. G.; POINDEXTER, M. K.; HOU, J.; LIU, Z.; ZHANG, S.; YUE, X.; YANG, J. The role of viscoelasticity of álcali/surfactante/polymer solutions in enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 47, p. 219-235, 2005.

HOU, J. R.; LIU, Z. C.; DONG, M. Z.; YUE, X. A.; YANG, J. Z. Effect of viscosity of alkaline/surfactante/polymer (ASP) solution on enhanced oil recovery in heterogeneous reservoirs. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 45, n. 11, p. 27-33, 2006.

IYER, A.; MODY, K.; JHA, B. Emulsifying properties of a marine bacterial exopolysaccharide. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 220–222, 2006.

JANG, H. Y.; ZHANG, K.; CHON, B. H.; CHOI, H. J. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p.741–745, 2015.

JING, W.; JIJIANG, G.; GUICAI, Z.; BAODONG, D.; LI, Z.; LUCHAO, J. Low gas-liquid ratio foam flooding for conventional heavy oil. **Petroleum Science**, v. 8, n. 3, p. 335-344, 2011.

JIXIANG, G.; MINGYUAN, L.; MEIQIN, L. Effect of alkali on daqing crude oil/water interfacial properties. **Petroleum Science**, v. 4, n. 1, p. 66-69, 2007.

KAHAN, M. Y.; SAMANTA, A.; OJHA, K.; MANDAL, A. Design of Alkaline/Surfactant/Polymer (ASP) Slug and its use in Enhanced Oil Recovery. **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n. 17, p. 1926-1942, 2009.

KALOGIANNIS, S.; IAKOVIDOU, G.; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M.; KYRIAKIDIS, D.A.; SKARACIS, G.N. Optimization of xanthan gum production by *Xanthomonas campestris* grown in molasses. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 249-256, 2003.

KALWAR, S. A.; ELRAIES, K. A.A Rheological Study of Polymer Using Precipitation Inhibitor, Alkali, and Surfactant for High Salinity. **Carbonate Reservoirs**, v. 32, n. 19, p. 2329-2336, 2014.

KARIMI, M.; MAHMOODI, M.; NIAZI, A.; AL-WAHAIBI, Y.; AYATOLLAHI, S.; Investigating wettability alteration during MEOR process, a micro/macro scale analysis. **Colloids Surf. B: Biointerfaces**, v. 95, p. 129–136, 2012.

KATZBAUER, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, n. 59, p. 81-84, 1998.

KELCO, N. S. **Natural biogum for scientific water control** – xantan gum, 6^a ed. 1999.

KHAJEPOUR, H.; M. M.; B; D.; A. S. Investigation of wettability alteration through relative permeability measurement during MEOR process: A micromodel study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 120, 2014.

KHAN, M. Y.; SAMANTA, K.; OJKA, K.; MANDAL, A. Design of Alkaline/Surfactant/Polymer (ASP) Slug and its use in Enhanced Oil Recovery. **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n. 17, p. 1926-1942, 2009.

KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: Challenges & opportunities. World Petroleum Council: Official Publication, 2010.

KUMAR, R.; MOHANTY, K. K. ASP Flooding of Viscous Oils.SPE Anual Technical Conference and Exhibition. Florence, Italy: **Society of Petroleum Engineering**. 2010.

LI, G.; MU, J.H.; LI, Y.; XIAO, H.D.; GU, Q. What is the criterion for selecting alkaline/surfactante/plymer flooding formulation: phase behavior or interfacial tension. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 305-314, 2000.

LI, G.; XIAO, H. D.; LI, Y.; MU, J. H.; WANG, S. L. A study of lyotropic liquid crystal flooding system and its reserch at enhanced oil recovery. **Chemical Journal of Chinese Universities** – Chinese, v. 22, n. 1, p. 108-111, 2001.

LI, J. J.; JIANG, H.Q.; HOU, J.R.; WANG, S. L. The effects of oil displacement efficiency and conformance efficiency on viscosity of ASP flooding in a heterogeneous reservoir. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 7, p. 830-839, 2014.

LI, M.; LIN, M.; WU, Z.; CHRISTY, A. A. The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion. **Fuel**, v. 84, p. 183-187, 2005.

LI, R.; FEKE, L. D. Rheological and kinetic study of ultrasonic degradation of xanthan gum in aqueous solution: Effects of pyruvate groups. **Food Chemistry**, v. 172, p. 808–813, 2015.

LIMA, B. V. **Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo.** 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, 2010.

LU, S.; LI, R. F.; MILLER, C. A. HIRASAKI GJ. Alkaline/surfactant/polymer processes: wide range of conditions for good recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 15, n. 2, p. 282-93, 2010.

LUVIELMO, M. M.; SCAMPARINI, A. R. P. Goma Xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos tecnológicos**, v. 5, n. 1, p. 50-67, 2009.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.

MARQUES, L. S.; CARVALHO, R. R.; SOUZA, M. A.; SANTOS, L. T. S.; GUIMARÃES, A. K.; QUINTELLA, C. Mapeamento patentário de recuperação avançada de petróleo (EOR) Com aditivos poliméricos/biopoliméricos e surfactantes. **Cadernos de Prospecção**, v. 7, n. 2, p. 198-207, 2014.

MATTE, A. C. **Métodos especiais de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de dióxido de carbono gasoso e seus processos derivados.** 2011. 74f. Trabalho de conclusão de curso. Graduação em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

MENEZES, J. D. S.; DRUZIAN, J. I.; PADILHA, F. F.; SOUZA, R. R. Produção biotecnológica de goma xantana em alguns resíduos Agroindustriais, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1761-1776, set-dez, 2012.

MHEDBI-HAJRI N.; JACQUES M. A.; KOEBNIK R. Adhesion mechanisms of plantpathogenic Xanthomonadaceae. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 715, p. 71-89. 2011.

MORAIS, J. M. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore.** Brasília: IPEA: Petrobras, 2013.

MOREIRA, A. N.; DEL PINO, F. A. B.; VENDRUSCOLO, C. T. Estudo da produção de biopolímeros via enzimática através da inativação e lise celular e com células viáveis de *Beijerinckia* sp. 7070. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 300-305, 2003.

MOSBACHER, R. A.; BAILEY, R. E.; NICHOLS, M. W.; HODEL, D. P. **Enhanced oil Recovery.** National Petroleum Council. Washigton, D. C. p. 10-11. 1984.

MUSSE, A. P. S.; QUINTELLA, C. M. Recuperação Avançada de Petróleo. **Cadernos de Prospecção**, v. 2, n. 1, p. 12-22, 2009.

NAVEIRA, L. P. **Simulação de reservatórios de petróleo utilizando o método de elementos finitos para recuperação de campos maduros e marginais.** 2007. 114f. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

NGUYEN, D.; SADEGHI, N.; HOUSTON, C. Chemical Interations and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2742-2750, 2012.

OLAJIRE, A. A. Review of ASP EOR (Alkaline – Surfactante – Polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and Challenges. **Energy**, v. 77, p. 963-982, 2014.

PETROBRAS, Relatório de análises da amostra de óleo da estação de Bom, Carmópolis – SE, 2011.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório técnico n. 84396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. São Paulo. 2006.

PRASAD, D.; PANDEY, A.; KUMAR, M.S.; KODURU, N. Pilot to Full-Field Polymer Application in One of the Largest Onshore Fields in India,. **SPE-169146**, 2015.

PRATES, J. P. **Campos Marginais e Produtores Independentes de Petróleo e Gás: aspectos técnicos, econômicos, regulatórios, políticos e comparativos**. In: Fórum Continuado de Energia, 2004, Rio de Janeiro: EXPETRO, 2004.

QUINTELLA, C. M., BORGES, S. M. S., ALMEIDA, P. M. M., TAMASINE, A. R. **Influência do teor parafínico na recuperação de petróleo por injeção de glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel de mamona**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2007.

QUINTELLA, C. M.; LIMA, A. M. V.; MUSSE, A. P. A.; BORGES, S. M. S., ALMEIDA, P. M. M.; TORRES, E. A. **Patente tipo PI nacional em fase de exame – PI 0506358-2 recuperação secundária ou produção de petróleo, com uso de glicerina bruta ou glicerol co-produto da produção de biodiesel, em injeção e extração ou lavagem**. 2005

QUINTELLA, C. M.; MARQUES, L. S.; RIBEIRO, V. C. **Redução Viscosimétrica do Petróleo Morto pela Glicerina Bruta, co-produto do biodiesel**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2008.

QUINTELLA, C. M.; PEPE, I. M.; ESPERIDIAO, M. C.; ALMEIDA, P. F. **APARATO TIPO CÉLULA MICRO-RESERVATÓRIO PARA MEIOS POROSOS**. G01N 15/08 (2011.01). BR n. PI0904488, 24/08/2009. Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, Nº 2103, 26 de abril de 2011.

QUINTELLA, C. M.; RIBEIRO, V. C.; RODRIGUES, P. D.; CARVALHO, C. T.; ARAGÃO, L. S.; GONÇALVES, O.; CERQUEIRA, G. S.; COSTA NETO, P. R. **Utilização de glicerina bruta (GB) e de solução de alcalino-surfactante-polímero (ASP) em recuperação avançada de petróleo (EOR)**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2009.

RABIEI, A.; SHARIFINIK, M.; NIAZI, A.; HASHEMI, A.; AYATOLLAHI, S. Core flooding tests to investigate the effects of IFT reduction and wettability alteration on oil recovery during MEOR process in na Iranian oil reservoir. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 97, p. 5979–5991, 2013.

RAMOS, B. F. M. **Produção de goma xantana em água produzida da indústria de petróleo.** 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia. UFBA, Salvador, BA, 2011.

RANGEL, I. R.; THOMPSON, R. L.; PEREIRA, R. G.; ABREU, F. L. B. Experimental Investigation of the Enhanced Oil Recovery Process Using a Polymeric Solution. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineer**, v. 36, n. 3 p. 285-293, 2012.

REIS, M. A. M.; OLIVEIRA, R.; FREITAS, F.; ALVES, V. D. Fucose-containing bacterial biopolymer, WO 2011/073874 A2, 2011.

RODRIGUES, P. D. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) por Métodos Químicos e Dependência do Tipo de Glicerina Bruta.** Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA, 2011.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2006. 808p.

ROSALAM, S.; ENGLAND, R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 2, p. 197-207, 2006.

RUDRAPPA, T.; BIEDRZYCKI, M.L.; BAIS, H.P. Causes and consequences of plant-associated biofilms. **FEMS Microbiol Ecol**, v. 64, p. 153–166, 2008.

SANTOS, F. K. D. **Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo.** 2009. 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, 2009.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; NETO, E. L. B. **Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo.** 4º DPETRO, Campinas, São Paulo, p.1-9, 2007.

SANTOS, S. C. **Produção de biopolímero por *Enterobacter* sp. em condições associadas à utilização de resíduos gerados pela indústria petroquímica.** 2014. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2014.

SARAFZADEH, P.; HEZAVE, A. Z.; MOHAMMADI, S.; NIAZI, A.; AYATOLLAHI, S. Modification of rock/fluid and fluid/fluid interfaces during MEOR processes, using two biosurfactant producing strains of *Bacillus stearo thermophilus* SUCPM#14 and *Enterobacter cloacae*: A mechanistic study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 117, p. 457–465, 2014.

SARAFZADEH, P.; HEZAVE, A. Z.; RAVANBAKHS, M.; NIAZI, A.; AYATOLLAHI, S. *Enterobacter cloacae* as biosurfactant producing bacterium: differentiating its effects on interfacial tension and wettability alteration Mechanisms for oil recovery during MEOR process. **Colloids Surf. B: Biointerfaces**, v. 105, p. 223–229, 2013.

SARKAR, S. Evaluation of Alkaline, Surfactant and Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery in the Norne E-segment Based on Applied Reservoir Simulation. Norwegian University of Science and Technology. Petroleum Engineering, 2012

SCHLUMBERGER INC. How Porosity is Measured. In: INC., S. **Oilfield Review: Autum**, 2012. [S. I.]: Schlumberger Inc., v. 24, p. 63-64, 2012.

SCHLUMBERGER. Carbonate reservoirs. Página corporative, Services & Productis, Technical Challenges. Disponível em: <http://www.slb.com/services/technical_challenges/carbonates.aspx>. Acesso em: 01 nov. 2014.

SEDAGHAT, M. H.; HATAMPOUR, A.; RAZMI, R. Investigating the role of polymer type and dead end pores' distribution on oil recovery efficiency during ASP flooding. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, p. 241–247, 2013.

SEGUNDO, A. R. S. S.; SILVA, W. C.; VALENTIM, A. C. M.; MEDEIROS, A. C. R.; GARCIA, R. B. **Caracterização de poliacrilamidas comerciais visando sua aplicação na recuperação avançada de petróleo**. 4º PDPETRO, Campinas, São Paulo, p.1-6, 2007.

SEN, R. Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 714-724, 2008.

SHAH, A. K.; ASHTAPUTRE, A. A. Evaluation oh rheological properties of the exopolysaccharide of *Sphingomonas paucimobilis* GS-1 for application in oil exploration. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 23, n. 4-5, p. 442-445, 1999.

SHARMA, H.; DUFOUR, S.; ARACHCHILAGE, G. W. P. P.; Weerasooriya, U.; Pope, G. A.; Mohanty, K. Alternative alkalils for ASP flooding in anhydrite containing oil reservoirs. **Fuel**. v. 140, p. 407-420, 2015.

SHENG, J. J. A Comprehensive Review Alkaline-Surfactante-Polymer (ASP) Flooding. **Asian-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 9, p. 471-489, 2014.

SOUZA, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T. Produção e caracterização dos biopolímeros sintetizados por *Xanthomonas campestris* pv pruni cepas 24 e 58. **Ciência e Engenharia**, v. 8, n. 2, p.115-123, 1999.

SOUZA, L. C. S. V. **Produção simultânea de biopolímeros e ramnolipídeos em água produzida e em resíduos agroindustriais para aplicação na recuperação de petróleo em campos maduros**. Trabalho de qualificação. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente). Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2015.

SPEIGHT, J. Heavy Oil Production Processes. **Gulf Professional Publishing**, 2013.

SUN, S.; LUO, Y.; CAO,S.; LI, W.; ZHANG, Z.; JIANG, L.; DONG, H.; YU, L.; WU, W. M. Construction and evaluation of an exopolysaccharide-producing engineered bacterial strain by protoplast fusion for microbial enhanced oil recovery. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 44–49, 2013.

SUN, S.; ZHONGZHI, Z.; YIJING, L.; WEIZHANG, Z.; MENG, X.; WENJING, Y.; LI, Y.; Pengcheng, F. Exopolysaccharide production by genelically engineered *Enterobacter cloacae*

strain for microbial enhanced oil recovery. **Bioresource Technology**, v.102, p. 6153-6158, 2011.

SUTHERLAND, I. W. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework. **Microbiology**, v. 147, p. 3-9, 2001.

SUTHERLAND, I. W. **Polysaccharases for microbial exopolysaccharides**. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n. 4, p. 319-328, 1999.

TAUGBOL, K.; LY, T. V.; AUSTAD, T. Chemical flooding of oil reservoirs Dissociative surfactant-polymer interaction with a positive effect on oil recovery. **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 103, p. 83-90, 1995.

TEIXEIRA, R. A.; ROCHA, P. S. M. V. **Reologia de soluções poliméricas com potencial uso em campos maduros da bacia do recôncavo baiano**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, Outubro, 2005.

TELEDYNE ISCO CORP. Enhanced Oil Recovery (EOR), 2012. Disponível em: <<http://www.isco.com/>>. Acesso em: 05 abr. 2013.

THOMAS, J. E. (ORG). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

TORRES, C. A. V., ANTUNES, S., RICARDO, A. R., GRANDFILS, C., ALVES, V. D., FREITAS, F., & REIS, M. A. M. Study of the interactive effect of temperature and pH on exopolysaccharide production by *Enterobacter A47* using multivariate statistical analysis. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 148-156, 2012.

TORRES, C. A. V.; MARQUES, R.; FERREIRA, A. R. V.; ANTUNES, S.; RANDFILS, C.; FREITAS, F.; REIS, M. A. M. Impact of glycerol and nitrogen concentration on *Enterobacter A47* growth and exopolysaccharide production. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 71 p. 81–86, 2014.

UNGARATO, R. F. S. **Influência da molhabilidade de rochas na recuperação avançada de petróleo – Um estudo por RMN**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Campina, SP, 2013.

VALE, T. Y. F. **Desenvolvimento de Tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo**. 2009. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, 2009.

VEERABHADRAPPA, S. K.; TRIVEDI, J. J.; KURU, E. Visual Confirmation of the elasticity dependence of unstable secondary polymer floods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6234–6241, 2013.

VERMANI, M. V.; KELKAR, S. M.; KAMAT, M Y. Production and optimization of certain growth parameters for an exopolysaccharide from *Azotobacter vinelandii* MTCC 2460 isolated from a plant rhizosphere. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, Osaka, v. 80, n. 6, p. 599- 602, 1995.

WANG, J.; DONG, M. Optimum effective viscosity of polymer solution for improving heavy oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 67, n. 3–4, p. 155–158, 2009.

WANG, W.; GU, Y. Experimental studies of the detection and reuse of produced chemicals in Alkaline/surfactant/polymer floods. **SPE Reservoir Evaluation and Engineering**, v. 8, n. 5, p. 362-371, 2005.

WEI, B. Flow Characteristics of Three Enhanced Oil Recovery Polymers in Porous Media. **Journal Applied Polymer Science**, 132, 41598. 2015.

WEIDONG, W.; JUNZHANG, L.; XUELI, G.; JING, W.; XIMING, L.; YAN, J.; FENGMIN, Z. MEOR Field Test at Block Luo 801 of Shengli Oil Field in China. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 673-679, 2014.

WIMPENNY, J.; MANZ, W.; SZEWZYK, U. Heterogeneity in biofilms. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 24, p. 661– 671, 2000.

ZHANG, K.; LU, X. G. Effect of cross linking agent on alkali/surfactant/polymer. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 193-197, 2008.

ZHANG, K.; QIN, J. S. The Effect of Alkali and Surfactant on Polymer Molecular Structure. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 183-191, 2011.

ZHANG, L. H.; XIAO, H.; ZHANG, H.; XU, L.; ZHANG, D. Optimal design of a novel oil-water separator for raw oil produced from ASP flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 59, p. 213-218, 2007.

ZHANG, Y.; HUANG, S.; DONG, M. Determining the most profitable ASP flood strategy for enhanced oil recovery. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 44, n. 2, p. 42-49, 2005.