

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

Lidiane Karla Xisto Pinheiro¹; Emirlyayne Ralynne Carmo²; Saionara Luna³; Cristina Quintella³

¹Instituto Federal Baiano, IFbaino, Santa Inês, BA, Brasil. (lidianexist@yahoo.com.br)

²Politécnica, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil.

³Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil.

Rec.: 10/05/2015. Ace.: 18/03/2016

RESUMO

Atualmente a tecnologia de recuperação avançada de óleo utilizando microrganismos (*Microbial Enhanced Oil Recovery* - MEOR) tem despertado interesse no meio acadêmico e na indústria de petróleo. Os métodos utilizados no intuito de aumentar a produção de óleo conhecidos como *Enhanced Oil Recovery* (EOR) e *Microbial Enhanced Oil Recovery* (MEOR) visam modificar as características do óleo e obter um aumento no fator de recuperação. Neste trabalho, foram processadas 1226 patentes referentes à utilização de polímeros/biopolímeros, surfactantes e álcali na Recuperação Avançada de Petróleo, com o intuito de fazer um levantamento das patentes que utilizam esses métodos e analisar o desenvolvimento das novas técnicas.

Palavras chave: Levantamento Tecnológico. Prospecção. Recuperação de Petróleo. MEOR.

ABSTRACT

Currently the advanced recovery technology of oil using microorganisms (*Microbial Enhanced Oil Recovery* - MEOR) has attracted attention in academic circles and in the oil industry. The methods used in order to increase the production of oil known as *Enhanced Oil Recovery* (EOR) and *Microbial Enhanced Oil Recovery* (MEOR) aim to modify the oil characteristics and get an increase in the recovery factor. On this work, 1226 patents were processed regarding the use of polymers / biopolymers, surfactants and alkali in Enhanced Oil Recovery, in order to make a survey of patents that use these, methods and analyze the development of new techniques.

Keywords: Technological Survey. Prospecting. Oil Recovery. MEOR.

INTRODUÇÃO

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% OOIP. A recuperação microbiológica avançada de petróleo (MEOR) tem um bom 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 permitem a recuperação do óleo residual devido à diversidade metabólica das bactérias, através da produção biopolímeros, biosurfactantes, 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).

Injeções biosurfactantes/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. Eventualmente, o óleo residual final é determinado pela tensão interfacial entre solução de óleo e surfactante.

Os surfactantes e as substâncias alcalinas 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, reservatório de óleo pesado que tenha alto teor de ácidos, deve utilizar álcali como co-agente tensoativo, sendo mais viável economicamente (SEDAGHAT; HATAMPOUR; RAZMI, 2013).

Este trabalho tem o objetivo 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).

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				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
X	X									X		X		17
X	X			X						X		X		17
X	X	X	X											7.413
X	X	X		X										363
X	X	X								X				67
X	X			X	X						X			78
X	X			X						X				575
X	X									X		X		375
AND	AND				AND		OR			AND		OR		2.309

Fonte: Autoria própria, 2015.

Quadro 1 - Lista de código e 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.
C09K8/584	(...) Caracterização pelo uso de tensoativos específicos.

Quadro 1 - Lista de código e descrição	
Código	Descrição
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: A autoria própria, 2015.

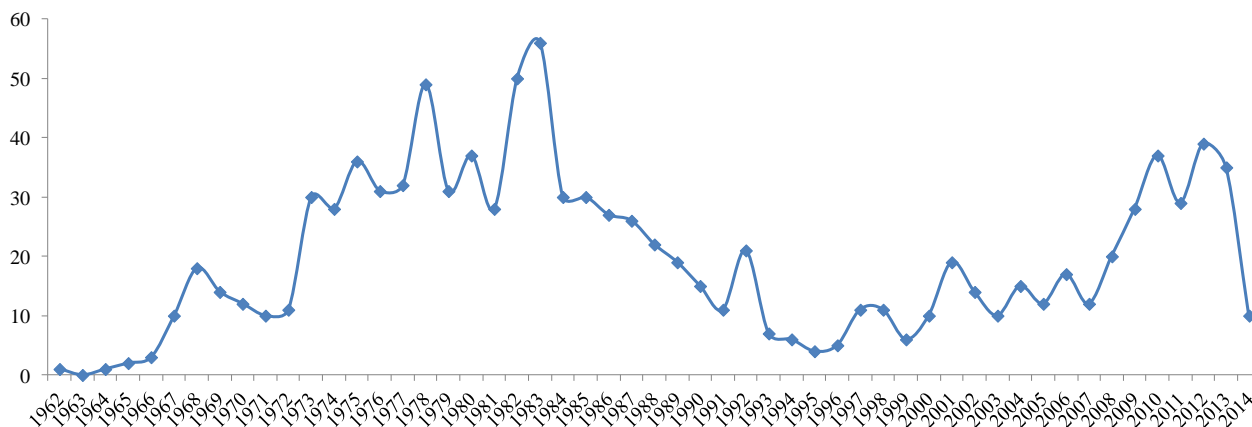
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise da evolução das patentes, mostrada na Figura 1, observam-se duas ondas tecnológicas referentes as 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 requerido data de 1966, pela empresa Marathon oil Company, referente à técnica da utilização de soluções micelares nos processos de recuperação de óleo.

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 a 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 a redução do aumento do preço do petróleo na época (MUSSE; QUINTELLA, 2009).

Figura 1 - Evolução anual do número de patentes depositadas



Fonte: Autoria própria, 2015.

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 1.

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 a 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 Petrobrás. Com o desenvolvimento de novas tecnologias para a exploração do pré-sal, ocorreu o aumento do número de patentes.

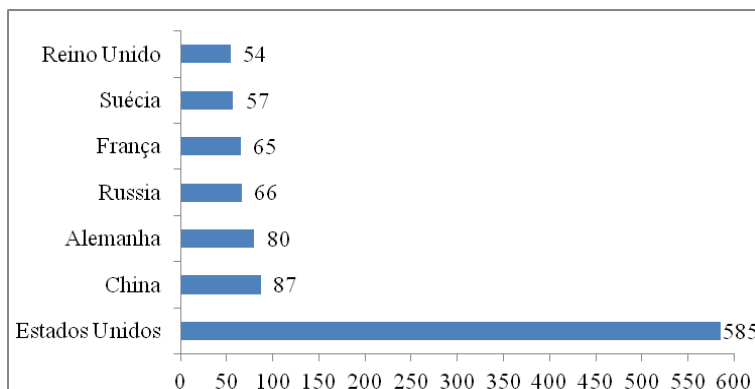
Os países que se destacaram com o maior número de patentes depositadas foram os Estados Unidos, seguido pela China (Figura 2). Embora estes dois países não sejam os maiores produtores de petróleo, são países com maior desenvolvimento tecnológico, o que justifica o maior número de patentes depositadas 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 2).

Dentre 585 patentes depositadas pelos Estados Unidos, vale destacar algumas. 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 corrobora com os trabalhos de Marque et al., 2014; Carvalho; Carvalho, 2012 e Musse; Quintella, 2009.

Figura 2 - Países depositantes



Fonte: Autoria própria, 2015.

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 2).

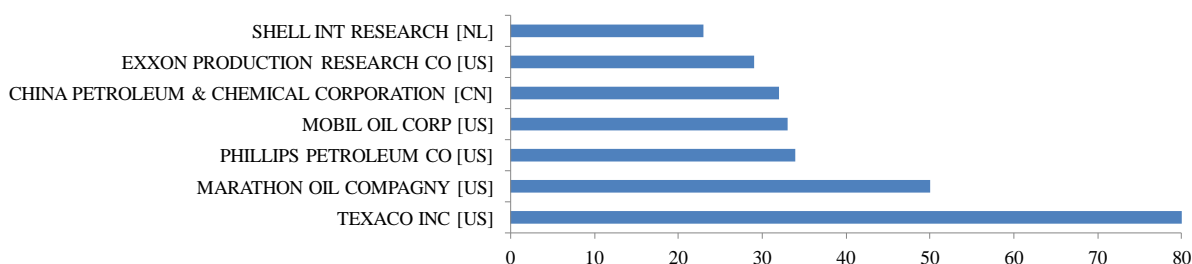
Dentre 585 patentes depositadas pelos Estados Unidos, vale destacar algumas. A patente com número de aplicação US 3966618 trata da utilização de caldos fermentados contendo goma xantana, no qual passaram por um processo de purificação com enzimas proteases e obtiveram uma maior percentual de recuperação 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.

Na Figura 3 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.

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

Figura 3 - Número de patentes por entidade depositante



Fonte: Autoria própria, 2015.

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. A produção anual da empresa em 2014 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 Corporation é uma empresa de exploração e produção de petróleo e gás natural. Suas atividades de exploração principais estão no Estados Unidos, Noruega, Guiné Equatorial, Angola e Canadá. A produção anual da empresa em 2014 foi de 3 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 na 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 4 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 Petrobras 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 métodos amplamente utilizados para aumento da produção de óleo no mundo (Figura 4). O sucesso destes métodos deve-se à capacidade de interação química dos componentes dentro do reservatório de petróleo.

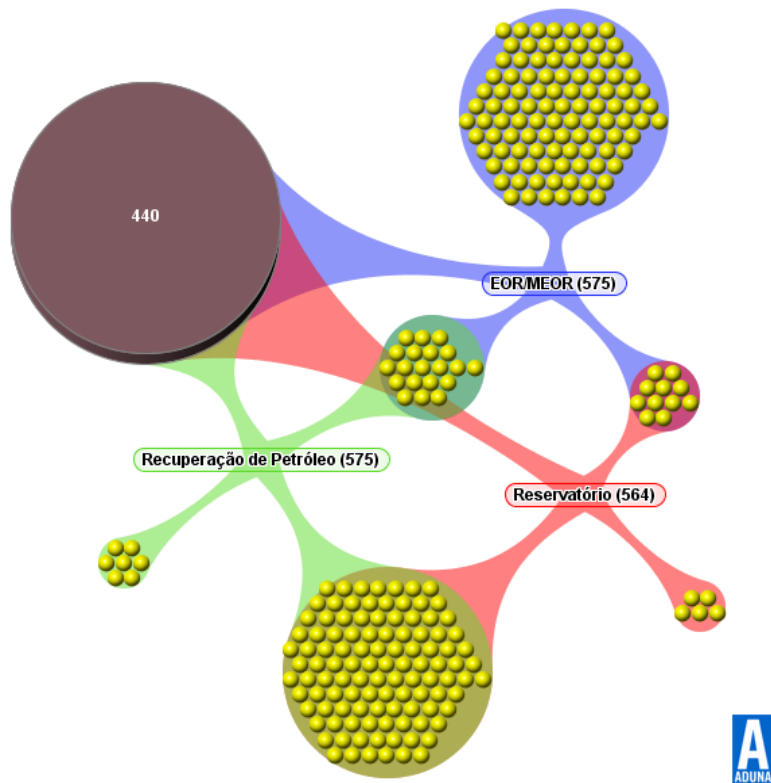
Com relação aos códigos (Figura 5), os que tiveram um maior número de patentes são C09K8/584 (Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos, emprego de produtos químicos ou atividade bacteriana) e E21B43/22 (Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, 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; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Esses métodos são muito promissores, principalmente o que mistura produtos químicos, como a injeção de ASP.

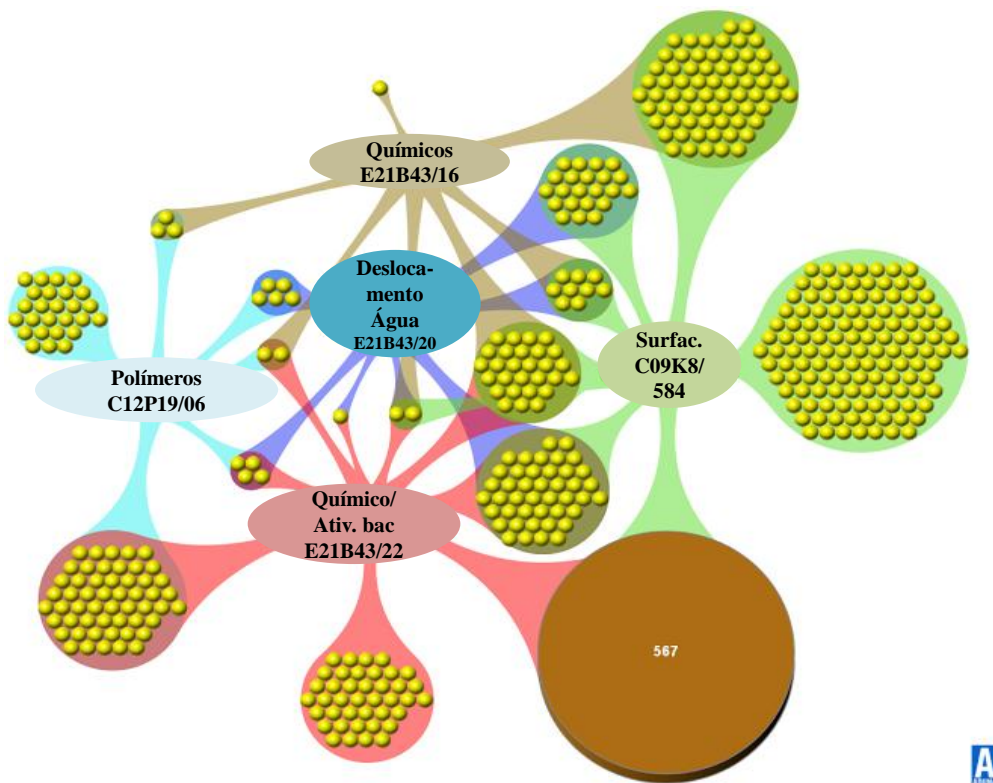
A sinergia dos componentes da ASP auxilia na recuperação do petróleo. Assim, a injeção de um álcali quando adicionado à água tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substâncias tensoativas. Esses tensoativos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

Figura 4 - Correlação de palavras chave



Fonte: Autoria própria, 2015.

Figura 5 - Correlação entre os subgrupos da Classificação Internacional de Patentes



Fonte: Autoria própria, 2015.

CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção verificou-se que o uso de técnicas para recuperação avançada de petróleo apesar de serem bem exploradas, observa-se 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 requerido data de 1966, pela empresa Marathon oil Company, referente à técnica da utilização de soluções micelares nos processos de recuperação de óleo. A empresa Texaco que detém o maior número de patentes, destaca-se com a utilização de tensoativos no incremento para as recuperações de petróleo. Ambas são as empresas estadunidenses, e 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.

REFERÊNCIAS

- 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.
- 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.
- CARVALHO, A. A. E. S.; CARVALHO, G. C. Recuperação avançada de petróleo empregando microrganismos. **Cadernos de Prospecção**, v. 5, n. 4, p. 214-220, 2012.
- CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo utilizando tensoativo**. 2006. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2006.
- HALIM, A. Y.; NIELSEN, S. M.; LANTZ, A. E.; SUICMEZ, V. S.; LINDELOFF, N.; SHAPIRO, A. Investigation of spore forming bacterial flooding for enhanced oil recovery in a North Sea chalk Reservoir. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 133, p. 444-454, 2015.
- 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.
- MARQUES, L. S.; QUINTELLA, C.; NETO, G. J. M.; CAVALCANTI, D. F. ; SANTOS, L. T. S. Polímeros como métodos para recuperação avançada de petróleo. **Cadernos de Prospecção**, v. 6, n. 4, p. 534-542, 2013.
- MUSSE, A. P. S.; QUINTELLA, C. M. Recuperação Avançada de Petróleo. **Cadernos de Prospecção**, v. 2, n. 1, p. 12-22, 2009.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Editora Interciência, 2006.

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.

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, 241–247, 2013.

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.