



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**LANDSON SOARES MARQUES**

**RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO A SOLUÇÃO BIO-  
ASP COMO FLUIDO DE INJEÇÃO**

Salvador-BA  
2024

**LANDSON SOARES MARQUES**

**RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO A SOLUÇÃO BIO-  
ASP COMO FLUIDO DE INJEÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos  
Coorientadora: Profa. Dra. Ana Katerine de Carvalho  
Lima Lobato  
Coorientadora: Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de  
Oliveira

Salvador-BA  
2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete  
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

---

M357 Marques, Landson Soares.

Recuperação avançada de petróleo utilizando a solução BIO-ASP  
como fluido de injeção/ Landson Soares Marques. – Salvador, 2024.

148 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato.

Coorientadora: Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. EOR. 2. MEOR. 3. ASP. 4. Biossurfactante. 5. Biopolímero. I.  
Santos, Luiz Carlos Lobato dos. II. Lobato, Ana Katerine de Carvalho  
Lima. III. Oliveira, Olívia Maria Cordeiro. IV. Universidade Federal da  
Bahia. V. Título.

CDD: 665.5

---




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “**RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO A SOLUÇÃO BIO-ASP COMO FLUIDO DE INJEÇÃO**” como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.


Salvador, 15 de março de 2024.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS**  
Data: 18/03/2024 11:52:25-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>


**Prof. Dr. LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS, UFBA**

Presidente (Orientador)

Documento assinado digitalmente  
 **ANA KATERINE DE CARVALHO LIMA LOBATO**  
Data: 18/03/2024 17:37:48-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

**Profa. Dra. ANA KATERINE DE CARVALHO LIMA LOBATO, UNIFACS**

Examinadora Interna (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente  
 **OLIVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA**  
Data: 21/03/2024 11:11:18-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

**Profa. Dra. OLIVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA, UFBA**

Examinadora Externa ao Programa (Coorientadora)

**Prof. Dr. JOSE MARIO FERREIRA JUNIOR, UIOWA**

Examinador Externo à Instituição



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ACTO DE LIMA CUNHA  
Data: 21/03/2024 11:46:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. ACTO DE LIMA CUNHA, UFS**  
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA  
Data: 20/03/2024 15:22:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA, UFBA**  
Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** GEORGE SIMONELLI  
Data: 18/03/2024 17:55:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. GEORGE SIMONELLI, UFBA**  
Examinador Interno

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado, pela força de vontade, empenho e dedicação que Ele me proporcionou e por ter me abençoado com uma família maravilhosa. Agradeço aos meus pais Laércio (*in memoriam*) e Rutineide por todo amor, carinho, dedicação, por toda confiança que depositaram em mim. A minha irmã Laneide, que de certa forma me estimulou a crescer como ser humano.

Ao professor Luiz Carlos Lobato dos Santos, pela grande oportunidade que me deu ao me inserir no seu grupo de pesquisa, sempre me orientando e incentivando a crescer como pesquisador.

As minhas coorientadoras Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato e Olívia Maria Cordeiro de Oliveira.

A todos os amigos e colegas do PGBIO, pelo carinho, companheirismo e incentivo que me deram, especialmente à Josy.

Agradeço aos professores do PPEQ, pelos ensinamentos, especialmente a professora Ana Cristina Morais da Silva e ao professor George Simonelli.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus sempre amigos: Saionara Luna, Antônio Corbacho, Jéssica Moreira, Jéssica Mesquita, Gabriela Cerqueira, Patrícia, Pamela Rodrigues, Cristina Quintella, Vanessa Virgínia, Tiago, Matheus e Maiara, obrigado por tornar o meu dia a dia mais feliz.

Agradeço ao meu marido Rafael Cavaillier, por compreender todos os meus momentos e dificuldades. Seu valioso e incansável apoio foi fundamental para que eu continuasse nessa luta.

Muito obrigado a todos vocês!

MARQUES, L. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando a solução Bio-ASP como fluido de injeção**. 2024. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA, 2024.

## RESUMO

O processo álcali-surfactante-polímero (ASP) envolve a injeção de uma solução aquosa contendo substâncias alcalinas, surfactantes e polímeros em um reservatório de petróleo para aprimorar a recuperação do óleo. Embora combine características de métodos miscíveis e injeção de polímeros, projetos ASP são frequentemente dispendiosos devido à complexidade dos compostos químicos utilizados. Alternativas como o MEOR (Melhoria Microbiana da Recuperação de Petróleo) apresentam características físicas e químicas semelhantes, permitindo aumentos comparáveis nas frações recuperadas. Este estudo se concentra em avaliar a eficiência de uma solução composta por álcali (carbonato de sódio), biossurfactante (surfactina) e biopolímero (goma xantana) (Bio-ASP) como fluido de recuperação avançada de petróleo. Antes da fase experimental, a prospecção tecnológica mapeou o uso de fluidos contendo surfactantes, polímeros, biossurfactantes, biopolímeros e soluções ASP em processos de EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Os experimentos utilizaram um suporte de núcleo com amostras de rocha da formação Botucatu, simulando reservatórios com permeabilidade média de 348 mD e temperatura de 60 °C. O petróleo bruto foi obtido do campo de Carmópolis, com 25,72 °API. Água de produção sintética foi injetada para saturar amostras de rocha e recuperar óleo na etapa secundária. Os testes avaliaram a influência das concentrações dos compostos, da tensão interfacial e da viscosidade na recuperação de óleo. Os fatores de recuperação de óleo na etapa secundária variaram entre 30-36% do OOIP (*Original oil in place*), dentro da faixa relatada na literatura. A composição ótima do fluido Bio-ASP alcançou uma fração recuperada de óleo de 63,15% na etapa avançada. De acordo com a prospecção tecnológica, a combinação de álcali com biossurfactante e biopolímero se caracteriza como um fluido inovador para processos de EOR. Portanto, este estudo é essencial para investigar a eficácia de cada composto na recuperação avançada de petróleo, tornando-o atrativo para possíveis aplicações em escala real.

**Palavras-Chave:** EOR, MEOR, ASP, biossurfactante, biopolímero.

MARQUES, L. S. **Enhanced oil recovery using Bio-ASP solution as injection fluid**. 2024. 148f. Thesis (Doctor in Chemical engineering) - School Polytechnic. Federal University of Bahia - UFBA, Salvador, BA, 2024.

### **ABSTRACT**

The alkali-surfactant-polymer process (ASP) involves injecting an aqueous solution containing alkaline substances, surfactants, and polymers into an oil reservoir to enhance oil recovery. While combining features of miscible methods and polymer injection, ASP projects are often costly due to the complexity of the chemical compounds used. Alternatives like MEOR (Microbial Enhanced Oil Recovery) present similar physical and chemical characteristics, allowing for comparable increases in recovered fractions. This study focuses on assessing the efficiency of a solution composed of alkali (sodium carbonate), biosurfactant (surfactin), and biopolymer (xanthan gum) (Bio-ASP) as an advanced oil recovery fluid. Before the experimental phase, technological prospecting mapped the use of fluids containing surfactants, polymers, biosurfactants, biopolymers, and ASP solutions in EOR (Enhanced Oil Recovery) processes. Experiments used a core holder with rock samples from the Botucatu formation, simulating reservoirs with an average permeability of 348 mD and a temperature of 60 °C. The crude oil was obtained from the Carmópolis field, with a 25.72 °API. Synthetic production water was injected to saturate rock samples and recover oil in the secondary stage. Tests evaluated the influence of compound concentrations, interfacial tension, and viscosity on oil recovery. Secondary-stage oil recovery factors ranged between 30-36% of OOIP (Original oil in place), within the reported literature range. The optimal composition of the Bio-ASP fluid achieved a recovered oil fraction of 63.15% in the advanced stage. According to technological prospecting, the combination of alkali with biosurfactant and biopolymer emerges as an innovative fluid for EOR processes. Thus, this study is essential for investigating the effectiveness of each compound in advanced oil recovery, making it attractive for potential real-scale applications.

**Keywords:** EOR, MEOR, ASP, biosurfactant, biopolymer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Países que mais consumiram petróleo em 2022 (Fonte: Adaptado de TIAN, et al., 2022) X Maiores produtores de petróleo em 2023. ....	24
Figura 2 – Rocha saturada com três fluidos imiscíveis. ....	25
Figura 3 – Fluxo linear em um meio poroso horizontal. ....	27
Figura 4 – Tensões existentes entre a água, o óleo e a rocha reservatório. ....	28
Figura 5 – Representação esquemática da distribuição da saturação de óleo e água em um poro de uma rocha molhável à água e molhável ao óleo. ....	29
Figura 6 – Métodos de recuperação de petróleo. ....	30
Figura 7 – Classificação dos métodos de recuperação avançada de petróleo. ....	32
Figura 8 – Representação esquemática de um surfactante. ....	35
Figura 9 – Filme molecular ordenado nas interfaces. ....	36
Figura 10 – Processo de formação da micela. ....	37
Figura 11 – Estrutura química da surfactina. ....	42
Figura 12 – Estrutura molecular da goma xantana. ....	46
Figura 13 – Mapa de localização do campo de Carmópolis. ....	55
Figura 14 – Preparo do pré-inóculo e do inóculo. (A) Caldo utilizado na preparação do pré inóculo; (B) Caldo resultante da etapa inóculo. ....	60
Figura 15 - Plug utilizado nos testes de injeção ....	62
Figura 16 – Vista da seção transversal de um plug antes do teste de injeção (esquerda) e após o processo de saturação com óleo (direita). ....	63
Figura 17 – Utilização do sistema soxhlet em série, para a limpeza dos plugs utilizados nos testes de injeção. ....	65
Figura 18 – Representação esquemática do sistema de injeção. ....	66
Figura 19 – Vista lateral do core holder utilizado nos testes de injeção. ....	66
Figura 20 – Imagens da estufa termostaticada. (A) porta lateral de madeira e vidro duplo fechada; (B) porta lateral de madeira e vidro duplo aberta. ....	67
Figura 21 – Silos utilizados para armazenar os fluidos de injeção. ....	68
Figura 22 – Bomba de HPLC utilizada nos testes de injeção. ....	68
Figura 23 – Componentes utilizados no processo de confinamento do plug no interior do core holder. ....	69
Figura 24 – Frascos de vidro onde as amostras coletadas são armazenadas. ....	70
Figura 25 – Evolução anual do número de patentes (1970-2023). ....	79

Figura 26 – Evolução anual acumulada no depósito de patentes (1970-2023). .....	80
Figura 27 – Evolução do depósito de patentes por países (1970-2023). .....	82
Figura 28 – Algumas empresas detentoras de patentes relacionadas ao assunto (1970-2023). .....	83
Figura 29 – Relação entre o número de patentes depositadas e os aditivos utilizados em fluidos de injeção para processos EOR (1970-2023). .....	85
Figura 30 – Tipos de Biossurfactantes utilizados como aditivos em fluidos para processos EOR. ....	86
Figura 31 – Tipos de Biopolímeros utilizados como aditivos em fluidos para processos EOR (1970-2023). .....	87
Figura 32 – Concentração micelar crítica do surfactante utilizado na composição da solução ASP. ....	89
Figura 33 – Concentração micelar crítica do surfactante utilizado na composição da solução Bio-ASP. ....	92
Figura 34 – Curvas de recuperação dos testes de injeção ASP1, ASP2, ASP3, ASP4. ....	100
Figura 35 – Curvas de recuperação dos testes de injeção ASP5, ASP6, ASP7 e ASP8. ....	101
Figura 36 – Curvas de recuperação dos testes de injeção ASP9, ASP10 e ASP11. ....	104
Figura 37 – Diferença entre um plug limpo e seco (A), um plug saturado com óleo (B) e o plug 4, após a recuperação não convencional utilizando o fluido de injeção Bio-ASP8 (C). ....	108
Figura 38 – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP1, Bio-ASP2 e Bio-ASP3. ....	110
Figura 39 – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP4, Bio-ASP5 e Bio-ASP6. ....	111
Figura 40 – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP7 e Bio-ASP8. ....	112
Figura 41 – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP9, Bio-ASP10 e Bio-ASP11. ....	113
Figura 42 – Diagrama de Pareto. ....	117
Figura 43 – Relação linear entre os resultados experimentais e o modelo matemático. ....	119
Figura 44 – Superfície de resposta da fração recuperada de petróleo em função da concentração de biossurfactante e da concentração de álcali. ....	120
Figura 45 – Superfície de resposta da fração recuperada de petróleo em função da concentração de biopolímero e da concentração de álcali. ....	121
Figura 46 – Superfície de resposta da fração recuperada de petróleo em função da concentração de biopolímero e da concentração de biossurfactante. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Critérios de aplicabilidade do método químico (EOR). .....	33
Tabela 2 – Surfactantes utilizados em experimentos de EOR.....	36
Tabela 3 – Polímeros mais utilizados em experimentos de EOR.....	39
Tabela 4 – Principais classes de biossurfactantes e microrganismos relacionados.....	42
Tabela 5 – Principais aplicações e funções dos biossurfactantes na indústria. ....	44
Tabela 6 – Dados de alguns trabalhos que utilizaram biossurfactantes em processos EOR. ....	49
Tabela 7 – Dados de alguns trabalhos que utilizaram biopolímeros em processos EOR.....	51
Tabela 8 – Dados de alguns trabalhos que utilizaram a solução ASP em processos EOR. ....	53
Tabela 9 – Matriz do planejamento experimental para os testes de injeção utilizando a solução ASP, com os seus respectivos níveis.....	73
Tabela 10 – Matriz do planejamento experimental para os testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP, com os seus respectivos níveis.....	74
Tabela 11 – Subclassificações do código IPC E21B43.....	77
Tabela 12 – Estratégia de busca e resultados obtidos.....	77
Tabela 13 – Universidades e Institutos de P&D que mais depositaram patentes acerca do assunto estudado (1970-2023). .....	84
Tabela 14 – Caracterização do petróleo utilizado nos testes de injeção.....	88
Tabela 15 – Caracterização da água de produção sintética. ....	88
Tabela 16 – Resultado das análises de massa específica, tensão interfacial (ASP/Óleo), pH e viscosidade aparente dos fluidos ASP utilizados nos testes de injeção.....	90
Tabela 17 – Resultado das análises de massa específica, tensão interfacial (Bio-ASP/Óleo), pH e viscosidade aparente dos fluidos Bio-ASP utilizados nos testes de injeção.....	93
Tabela 18 – Propriedades petrofísicas dos plugs utilizados nos testes de injeção. ....	94
Tabela 19 – Resultado da análise de tensão interfacial entre os sistemas água/óleo, rocha/óleo, rocha/água.....	95
Tabela 20 – Elementos químicos presentes nas amostras de arenito utilizadas nos testes de injeção, obtidos através da espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. ....	96
Tabela 21 – Resultado dos cálculos realizados para avaliar a eficiência dos fluidos injetados nos testes de injeção utilizando a solução ASP com diferentes concentrações de álcali, surfactante e polímero. ....	98

Tabela 22 – Resultado dos testes de injeção utilizando a solução ASP com concentrações variadas de álcali, surfactante e polímero.....	99
Tabela 23 – Variação da TIF promovida pelos sistemas (fluidos Bio-ASP + óleo) em relação aos sistemas (fluidos ASP + óleo). ....	105
Tabela 24 – Variação da viscosidade aparente entre os fluidos ASP e Bio-ASP.....	106
Tabela 25 – Resultado dos cálculos realizados para avaliar a eficiência dos fluidos injetados nos testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP com diferentes concentrações de álcali, biossurfactante e biopolímero.....	107
Tabela 26 – Resultado dos testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP com concentrações variadas de álcali, biossurfactante e biopolímero. ....	107
Tabela 27 – Variação das frações recuperadas na etapa avançada (FRA) e do fator de recuperação (FR) entre os fluidos Bio-ASP e ASP. ....	114
Tabela 28 – Resultados para a variável de resposta: fração recuperada (%). ....	115
Tabela 29 – Efeitos das variáveis independentes na fração recuperada de petróleo. ....	116
Tabela 30 – Análise de variância (ANOVA) para a influência dos fatores na fração recuperada avançada de petróleo. ....	118

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

		Unidade
$\mu$	Viscosidade do fluido deslocado	(cP)
A	Área transversal	(cm <sup>2</sup> )
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	-
API	<i>American Petroleum Institute</i>	-
ASP	Álcali/Surfactante/Polímero	-
ASTM	<i>American Society test and method</i>	-
BHL	Balanco hidrofílico/lipofílico	-
BSW	<i>Basic Sediments and Water</i>	(%)
C	Constante relacionada à geometria do poro	-
Cienam	Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente	-
CMC	Concentração micela crítica	(mg/L)
$d_p$	Diâmetro médio do poro	( $\mu$ m)
$E_{DRA}$	Eficiência de deslocamento do óleo na etapa EOR	(%)
$E_D$	Eficiência de deslocamento	(%)
EOR	<i>Enhanced oil recovery</i>	-
EP	Erro puro	-
EPO	<i>European Patent Office</i>	-
$E_R$	Eficiência de recuperação	(%)
EUA	Estados Unidos da América	-

$E_{VV}$	Eficiência de varrido volumétrico	(%)
FA	Falta de ajuste	-
$F_R$	Fator de recuperação	(%)
$F_{RW}$	Fração recuperada de óleo na etapa convencional	(%)
$F_{RA}$	Fração recuperada de óleo na etapa avançada	(%)
GX	Goma Xantana	-
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	-
IOR	<i>Improved Oil Recovery</i>	-
k	Permeabilidade	(mD)
$k_f$	Permeabilidade efetiva ao fluido	(mD)
$k_{ro}$	Permeabilidade relativa ao óleo	(mD)
$k_{rw}$	Permeabilidade da rocha relativa à água	(mD)
$k_{rf}$	Permeabilidade relativa do fluido	(mD)
$K_{absoluta}$	Permeabilidade absoluta	(mD)
L	Comprimento	(cm)
LSS	<i>Lauryl Sodium Sulphate</i> (Lauril Sulfato de Sódio)	-
MEOR	<i>Microbial enhanced oil recovery</i>	-
MFD	<i>Microbial Flow Diversion</i>	-
OOIP	Óleo original do reservatório ( <i>Original oil in place</i> )	-
pH	Potencial Hidrogeniônico	-
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento	-

$q$	Vazão do fluido	(mL/s)
$\rho$	Massa específica	(kg/m <sup>3</sup> )
$r_p$	Raio médio do poro	( $\mu$ m)
$S_f$	Saturação de fluido	(%)
$S_o$	Saturação de óleo	(%)
$S_{oi}$	Saturação inicial de óleo	(%)
$S_{or}$	Saturação de óleo residual	(%)
$S_{ORA}$	Saturação de óleo após a recuperação avançada de petróleo	(%)
$S_{wi}$	Saturação de água conata	(%)
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulphate</i> (Dodecil Sulfato de Sódio)	-
TIF	Tensão Interfacial	(mN/m)
$TIF_{ASP/O}$	Tensão Interfacial entre o fluido ASP e o óleo	(mN/m)
$TIF_{Bio-ASP/O}$	Tensão Interfacial entre o fluido Bio-ASP e o óleo	(mN/m)
$v$	Velocidade de percolação do fluido injetado	(cm/s)
$V_f$	Volume de fluido	(mL)
$V_p$	Volume poroso	(mL)
$V_{pi}$	Volume poroso injetado	(mL)
$V_s$	Volume de materiais sólidos	(mL)
$V_t$	Volume total	(mL)
$V_{wi}$	Volume de água retido no <i>plug</i> após a saturação com água	(mL)
$V_{OR}$	volume de petróleo inicialmente retido no <i>plug</i>	(mL)

$V_{ORA}$	volume de petróleo recuperado na etapa avançada	(mL)
$V_{ORIP}$	Volume de óleo residual após a etapa de recuperação secundária	(mL)
$\Delta p$	Variação de pressão	(atm)
$\Delta TIF$	Variação de tensão interfacial	(mN/m)
$\Delta \rho$	Variação da massa específica (massa específica do fluido injetado menos a massa específica do óleo)	(kg/m <sup>3</sup> )
$\theta$	Ângulo de contato entre o fluido injetado e o óleo	(°)
$\theta_{ow}$	Ângulo de contato entre o óleo e a água	(°)
$\lambda_f$	Mobilidade do fluido	(mD/cP)
$\phi$	Porosidade	(%)
$\gamma$	Taxa de deformação	(s <sup>-1</sup> )
$\tau$	Tensão de cisalhamento	(Pa)
$\sigma$	Tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo	(mN/m)
$\sigma_A$	Tensão de adesão	(mN/m)
$\sigma_{ow}$	Tensão entre o óleo e a água	(mN/m)
$\sigma_{so}$	Tensão entre a rocha e o óleo	(mN/m)
$\sigma_{sw}$	Tensão entre a rocha e a água	(mN/m)



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	20
2.	OBJETIVOS .....	22
2.1.	OBJETIVO GERAL .....	22
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
3.	REFERENCIAL TEÓRICO .....	23
3.1.	CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO DO CONSUMO DE PETRÓLEO.....	23
3.2.	PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS QUE GOVERNAM A INTERAÇÃO ROCHA/FLUIDO .....	24
3.2.1.	Saturação.....	25
3.2.2.	Porosidade.....	25
3.2.3.	Permeabilidade .....	26
3.2.4.	Mobilidade.....	27
3.2.5.	Molhabilidade .....	28
3.3.	MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO .....	30
3.3.1.	Métodos especiais de recuperação de petróleo (EOR) .....	31
3.4.	INJEÇÃO DE SOLUÇÃO ASP .....	33
3.4.1.	Álcali.....	34
3.4.2.	Surfactantes.....	35
3.4.3.	Polímeros .....	39
3.4.4.	Sinergia do processo ASP.....	39
3.5.	OUTROS MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO .....	40
3.5.1.	MEOR.....	40
4.	ESTADO DA ARTE.....	48
4.1.	UTILIZAÇÃO DE BIOSURFACTANTES EM PROCESSOS EOR.....	48
4.2.	UTILIZAÇÃO DE BIOPOLÍMERO EM PROCESSOS EOR .....	50
4.3.	UTILIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ASP EM PROCESSOS EOR .....	52
5.	METODOLOGIA .....	54
5.1	MAPEAMENTO TECNOLÓGICO .....	54
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO .....	55
5.2.1	Ponto de fluidez.....	55
5.2.2	Massa específica do petróleo .....	56
5.2.3	Viscosidade do petróleo.....	56
5.2.4	BSW (basic sediments and water) .....	56

5.2.5 GRAU API .....	56
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO SINTÉTICA .....	56
5.3.1 Determinação das concentrações iônicas da água de produção sintética .....	57
5.3.2 Massa específica da água de produção sintética.....	57
5.4 PRODUÇÃO DA SOLUÇÃO ASP .....	57
5.4.1 Caracterização da solução ASP .....	57
5.4.1.2 <i>Análise Viscosimétrica</i> .....	58
5.4.1.3 <i>Medida do pH</i> .....	58
5.4.1.4 <i>Massa específica</i> .....	58
5.4.1.5 <i>Análise de tensão interfacial entre o fluido ASP e o óleo utilizado nos testes de injeção (TIF<sub>ASPO</sub>)</i> .....	59
5.5 BIOPROCESSO PARA OBTENÇÃO DE BIOSSURFACTANTE .....	59
5.5.1 Preparo do pré-inóculo e do inóculo.....	59
5.5.2 Produção do biossurfactante .....	60
5.6 PRODUÇÃO DO BIOPOLÍMERO .....	61
5.7 PRODUÇÃO DA SOLUÇÃO BIO-ASP .....	61
5.7.1 Caracterização da solução BIO-ASP .....	61
5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA ( <i>PLUGS</i> ) .....	61
5.8.1 Saturação do corpo de prova .....	62
5.8.2 Determinação da porosidade .....	63
5.8.3 Determinação da permeabilidade absoluta.....	63
5.8.5 Caracterização química dos <i>plugs</i> utilizados nos testes de injeção .....	64
5.9 LIMPEZA DOS CORPOS DE PROVA .....	64
5.10 SISTEMA EXPERIMENTAL .....	65
5.10.1 Core holder .....	66
5.10.2 Estufa termostaticada.....	67
5.10.3 Silo.....	67
5.10.4 Bomba de HPLC.....	68
5.10.5 Manômetros .....	68
5.10.6 Válvulas, conexões e tubos.....	69
5.11 TESTES DE INJEÇÃO .....	69
5.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	72
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
6.1 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO .....	76

6.1.1 EVOLUÇÃO NO DEPÓSITO ANUAL DE PATENTES.....	78
6.1.2 Depósito de patentes por países.....	81
6.1.3 Depósito de patentes por empresas, universidades e institutos de P&D .....	83
6.1.4 Relação entre o número de patentes depositadas e o fluido de injeção.....	84
6.1.5 Patentes depositadas que utilizaram biossurfactantes em processos EOR.....	86
6.1.6 Patentes depositadas que utilizaram biopolímeros em processos EOR.....	87
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO UTILIZADO NOS TESTES DE INJEÇÃO.....	88
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE INJEÇÃO.....	88
6.3.2 Caracterização das soluções ASP utilizadas nos testes de injeção.....	89
6.3.2.1 <i>Determinação da concentração micelar crítica do surfactante Lauril Sulfato de Sódio (LSS)</i> .....	89
6.3.3 Caracterização das soluções Bio-ASP utilizadas nos testes de injeção.....	91
6.3.3.2 <i>Propriedades físico-químicas dos fluidos Bio-ASP utilizados nos testes de injeção</i> ...	92
6.4 CARACTERIZAÇÃO PETROFÍSICA DAS AMOSTRAS DE ARENITO UTILIZADAS PARA SIMULAR UM RESERVATÓRIO DE ÓLEO.....	94
6.4.1 Molhabilidade das amostras de rocha.....	95
6.4.2 Resultado da análise química dos <i>plugs</i> utilizados nos testes de injeção.....	96
6.5 TESTES DE INJEÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO ASP COMO FLUIDO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO .....	97
6.6 TESTES DE INJEÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO Bio-ASP COMO FLUIDO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO .....	105
6.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES DE INJEÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO Bio-ASP.....	115
7. CONCLUSÕES .....	123
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128

## 1. INTRODUÇÃO

As técnicas utilizadas para recuperar o óleo retido no reservatório (OOIP), compreendem uma série de atividades multidisciplinares, envolvendo vários ramos das ciências e da engenharia, cujo desafio principal é aumentar a produção e a vida útil de campos produtores de petróleo (DAUYLTAYEVA, *et al.*, 2023). Os principais métodos utilizados consistem basicamente na injeção de água ou gás, chamados de métodos convencionais de recuperação secundária ou simplesmente recuperação secundária de petróleo. A injeção de água possui vantagens quando comparado com a injeção de gás, pois a obtenção da mesma é relativamente mais econômica, além de apresentar uma fração recuperada elevada (CHENG, *et al.*, 2022). No entanto, em muitos casos, apenas a aplicação desses métodos não é suficiente para se recuperar o óleo residual, sendo necessária então a implementação dos métodos de recuperação secundária não convencional, também conhecidos na literatura pela sigla EOR (*Enhanced oil recovery*), recuperação terciária, recuperação especial, ou ainda, recuperação avançada de petróleo (ISAAC, *et al.*, 2022).

Um ponto de partida técnico/econômico, quando se discute a aplicação dos métodos EOR é a verificação da eficiência e aplicabilidade da recuperação secundária convencional, já que esta explica o porquê da necessidade e da ocasião ideal daquela aplicação (VISHNYAKOV, *et al.*, 2020). Os métodos especiais de recuperação podem ser divididos basicamente em quatro categorias, são elas: térmica, química, miscível e outros. Cada um desses métodos possui vantagens e desvantagens, além de necessitar de um estudo preliminar para avaliar a sua aplicabilidade em um reservatório específico (BAHALOO, MEHRIZADEH & NAJAFI-MARGHMALEKI, 2023). Dos métodos mencionados, o químico, combina os dois principais mecanismos que influenciam diretamente no aumento do fator de recuperação, que compreendem a redução de tensão interfacial e o aumento da viscosidade do fluido deslocante (BASHIR, HADDAD & RAFATI, 2022). O método químico compreende a injeção de polímeros, surfactantes, solução alcalina e solução ASP.

O processo ASP (Álcali-Surfactante-Polímero), consiste na injeção de uma solução aquosa contendo uma substância alcalina, um surfactante e um polímero. A técnica combina algumas das características dos métodos miscíveis, devido às presenças de substâncias alcalinas e de surfactantes na sua composição, com as características da injeção de polímeros (NOVRIANSYAH, *et al.*, 2020). As substâncias alcalinas e os surfactantes visam diminuir a tensão interfacial entre os fluidos deslocante e deslocado, reduzindo a saturação residual do óleo, aumentando com isso, a eficiência de deslocamento. O polímero, por sua vez, reduz a

razão de mobilidade entre os fluidos, aumentando a eficiência de varrido (JAIN, *et al.*, 2022). Nos últimos 30 anos, a maioria dos testes utilizando a solução ASP foram realizados nos campos de DAQING, SHENGLI e KARAMAY, pertencentes a China (GUO, *et al.*, 2019). No final da década de 90, vários projetos de campo utilizando esta solução foram realizados nos Estados Unidos (SOEDER, 2018).

Deve-se considerar que a exemplo dos métodos miscíveis e dos demais métodos químicos, o custo de um projeto de injeção ASP é geralmente alto e por isso, requer um estudo técnico/econômico mais detalhado a respeito do reservatório candidato à aplicação da técnica (JAVADI, *et al.*, 2021). As substâncias químicas e as suas quantidades utilizadas no processo, encarecem a técnica, o que a limita do ponto de vista econômico. O custo químico está em um intervalo de dez a vinte dólares por barril de petróleo recuperado, sendo que o preço médio do petróleo Brent está na faixa de US\$ 51,99 por barril (AL-MURAYRI *et al.*, 2018).

Outras técnicas do método EOR, como o biológico, também chamado de MEOR (*Microbial enhanced oil recovery*), vêm se destacando por apresentar características físico-químicas próximas a dos métodos químicos, permitindo o aumento no fator de recuperação a níveis bem próximos (DAI, *et al.*, 2023). Os testes realizados em campo utilizando o biossurfactante ramnolipídio, por exemplo, apresentaram uma recuperação de mais de 40% do óleo residual. Tal recuperação está associada à sua estabilidade frente a uma ampla faixa de temperatura, pH e salinidade (CHAFALE & KAPLEY, 2022).

Outro bioproduto que vêm sendo bastante utilizado na recuperação avançada de petróleo é a goma xantana. Essa goma hidrossolúvel pode ser produzida por uma grande variedade de microrganismos e possui propriedades físicas e químicas bastante homogêneas. Estudos mostram que esse biopolímero consegue recuperar cerca de 70% do óleo após a recuperação secundária (FU, *et al.*, 2021). As vantagens e desvantagens da utilização de biossurfactantes e biopolímeros em processos de EOR são bastante conhecidas pela literatura, no entanto, a utilização em conjunto desses dois associados a um álcali, ainda é inexistente, como mostra o mapeamento tecnológico apresentado no capítulo Resultados e Discussão.

Levando em consideração a sinergia promovida pelo fluido ASP, o fluido Bio-ASP composto por bioprodutos, tem como objetivo, promover um efeito semelhante no interior do reservatório, obtendo resultados semelhantes ou melhores de frações recuperadas de óleo.

O presente trabalho estudou a eficiência de uma solução composta por álcali, biossurfactante e biopolímero (Bio-ASP), como fluido de recuperação avançada de petróleo, em escala de bancada.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar em escala de bancada, a eficiência de uma solução composta por álcali, biossurfactante e biopolímero (Bio-ASP), na recuperação avançada de petróleo (EOR).

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Realizar um mapeamento de patentes, referente à utilização da solução ASP, de biossurfactantes e biopolímeros como fluidos de recuperação avançada de petróleo.
- ❖ Realizar testes de fluxo em amostras de arenito, através de um *core holder*.
- ❖ Estudar a influência da variação da concentração de álcali, biossurfactante e de biopolímero, na fração recuperada de óleo;
- ❖ Determinar as relações entre a tensão interfacial (TIF) e a viscosidade de cada solução Bio-ASP com a fração de óleo recuperada na etapa avançada ( $F_{RA}$ );
- ❖ Avaliar o efeito da concentração das substâncias que compõe a solução Bio-ASP, na recuperação avançada de petróleo, por meio de um planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$  com três repetições no ponto central.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

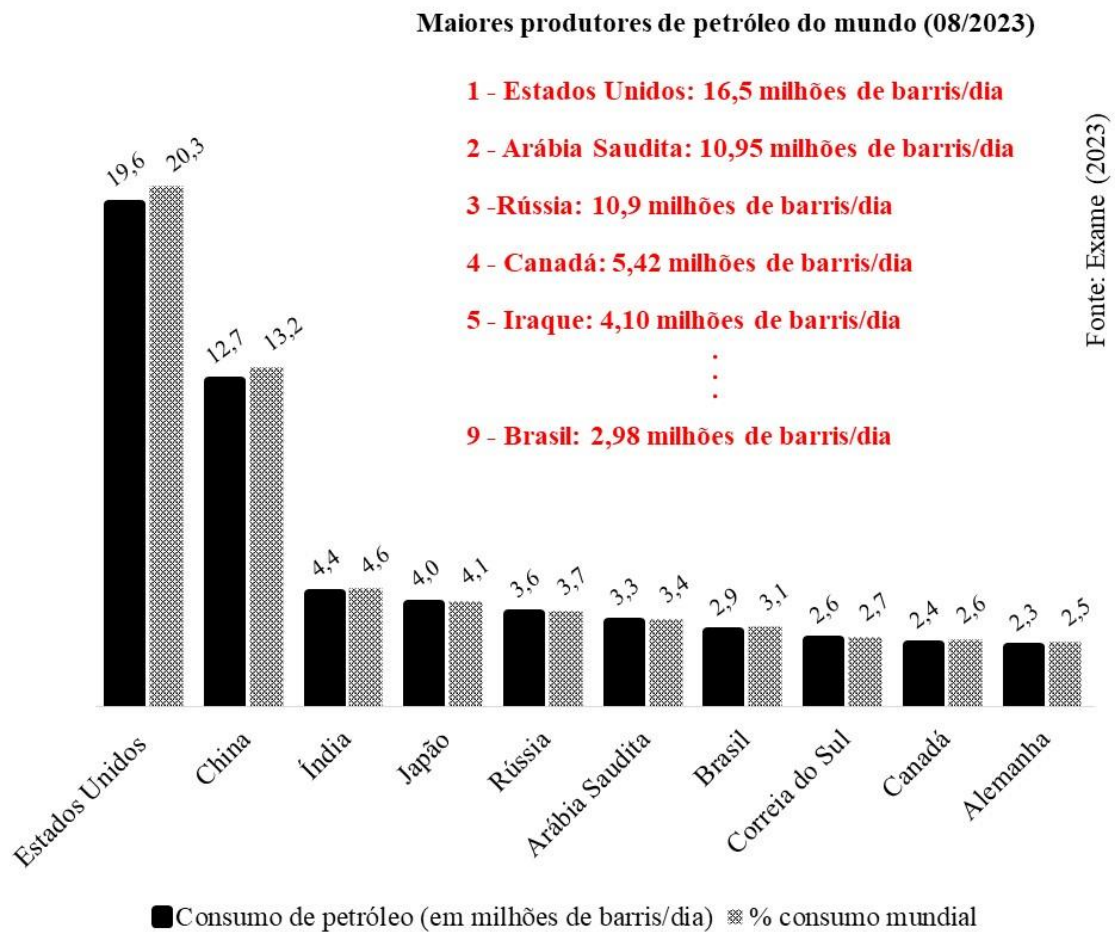
Neste capítulo será apresentada uma breve visão do cenário mundial e brasileiro do consumo de petróleo. Logo em seguida, serão apresentadas as propriedades dos fluidos e da rocha reservatório, mais relevantes para o presente trabalho, uma breve discussão acerca dos métodos convencionais de recuperação secundária e dos métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR), com ênfase no processo de injeção da solução ASP. Além disso, fará parte desse capítulo uma síntese das principais características da técnica MEOR (*Microbial enhanced oil recovery*), com ênfase na produção e aplicação dos biossurfactantes e biopolímeros na indústria do petróleo.

#### 3.1. CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO DO CONSUMO DE PETRÓLEO

Em 2022, o consumo mundial de petróleo totalizou 97,3 milhões de barris por dia, apresentando um consumo de 2,9 milhões de barris/dia a mais em comparação com 2021. O petróleo foi responsável por 36% do consumo primário de energia do mundo no ano de 2022 e as projeções indicam que em 2050 ainda responderá por 34%, demonstrando sua participação como principal fonte de energia primária na economia contemporânea (HOLECHEK, *et al.*, 2022). Com exceção da região Ásia Pacífico (26%) onde a principal fonte de energia primária é o carvão, no Oriente Médio o consumo de petróleo chegou a 47%, quase a metade da energia total consumida em 2022 (TIAN, *et al.*, 2022).

O consumo global por petróleo foi em média de 100,8 milhões de barris/dia durante os primeiros quatro meses de 2023, acima do mesmo período de 2019, quando a média foi de 99,9 milhões, baseado em dados mensais da agência internacional de energia (ALAM, *et al.*, 2023).

Em 2022, no Brasil, as produções médias de petróleo e de gás natural foram recordes. A de petróleo foi de 3,021 milhões de barris/dia, valor 2,47% acima do recorde que foi observado no ano de 2020, quando atingiu 2,948 milhões de barris/dia. Já a produção de gás natural em 2022 atingiu média anual 138 milhões de m<sup>3</sup>/dia, superando em 2,98% a marca de 134 milhões de m<sup>3</sup>/dia, observada no ano de 2021 (ANP, 2023). A Figura 1, apresenta os países mais consumidores de petróleo no ano de 2022 e maiores produtores de petróleo no ano de 2023.



**Figura 1** - Países que mais consumiram petróleo em 2022 (Fonte: Adaptado de TIAN, et al., 2022) X  
Maiores produtores de petróleo em 2023.

Tendo em vista o alto consumo de petróleo no cenário econômico nacional e mundial, desenvolver métodos eficazes, baratos e sustentáveis para aproveitar o potencial dos reservatórios já existentes e prolongando o seu ciclo de vida é de extrema importância.

As técnicas que envolvem a exploração de uma jazida de petróleo, exigem o conhecimento das propriedades dos fluidos e da rocha reservatório. Isso permite o entendimento sobre a sua dinâmica, assim como, facilita a seleção de técnicas avançadas de recuperação do óleo residual.

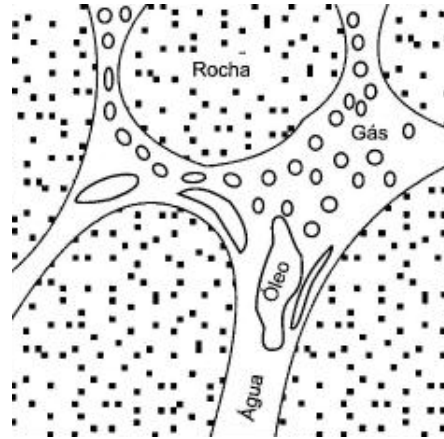
### 3.2. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS QUE GOVERNAM A INTERAÇÃO ROCHA/FLUIDO

As propriedades dos fluidos e da rocha reservatório mais relevantes na interação rocha/fluido são: saturação, porosidade, permeabilidade, mobilidade e molhabilidade.



### 3.2.1. Saturação

A saturação de fluidos indica como os poros da rocha reservatório estão preenchidos. Estes poros podem ser preenchidos por dois ou três fluidos imiscíveis diferentes (óleo, água e gás), como mostra a Figura 2.



**Figura 2** – Rocha saturada com três fluidos imiscíveis.  
Fonte: Adaptado de ROSA, CARVALHO & XAVIER, 2011.

Segundo THOMSON, 2020, o conhecimento do volume poroso não é o suficiente para estabelecer as quantidades de fluido existente nas formações. Relevante é o conhecimento do volume de cada fluido presente no meio poroso, visto que são as quantidades que irão definir o valor econômico da jazida (KUMAR, GUASTO & ARDEKANI, 2022). A saturação de um determinado fluido em um meio poroso é a fração ou a porcentagem do volume de poros ocupada pelo fluido, como mostra a Equação 1.

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

$S_f$  = Saturação do fluido

$V_f$  = Volume do fluido

$V_p$  = Volume poroso

### 3.2.2. Porosidade

A porosidade da rocha fornece uma informação relativa à quantidade de espaço disponível para a acumulação de fluidos. Porosidade absoluta, expressa em fração ou em porcentagem, é a razão entre o volume de todos os poros interconectados ou não, e o volume total da rocha, como mostra a Equação 2.

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$\phi$  = Porosidade absoluta;

$V_p$  = Volume de poros;

$V_t$  = Volume total da rocha =  $V_p + V_s$ ;

$V_s$  = Volume de materiais sólidos (grãos, matriz, cimento).

### 3.2.3. Permeabilidade

A permeabilidade é à medida que indica a facilidade da passagem de fluidos pelo meio poroso da rocha. Para facilitar essa passagem, é necessário que os poros estejam interconectados, pois mesmo que uma rocha contenha uma quantidade apreciável de poros e dentro desses poros existam hidrocarbonetos em uma quantidade razoável, não há a garantia de que eles possam ser extraídos (YANG, *et al.*, 2019). A permeabilidade pode ser classificada como: absoluta, efetiva e relativa.

#### 3.2.3.1. Permeabilidade absoluta

Quando existe um único fluido saturando a rocha, a permeabilidade é classificada como absoluta. A permeabilidade absoluta pode ser determinada através da Equação 3 (ROSA, CARVALHO & XAVIER, 2011).

$$k = \frac{q\mu L}{A\Delta p} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

$k$  = permeabilidade absoluta da rocha (mD);

$q$  = vazão do fluido (cm<sup>3</sup>/s);

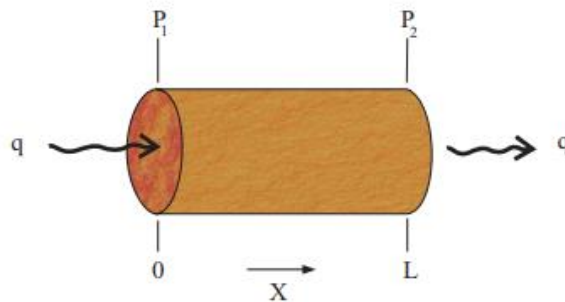
$\mu$  = viscosidade do fluido (cP);

$L$  = comprimento do meio poroso (cm);

$A$  = área transversal aberta ao fluxo ( $\text{cm}^2$ );

$\Delta p$  = variação de pressão (atm).

A Figura 3 mostra a representação do Fluxo linear em um meio poroso horizontal e as variáveis que estão relacionadas diretamente com a permeabilidade absoluta.



**Figura 3** – Fluxo linear em um meio poroso horizontal.

Fonte: NUÑEZ, 2011

Quando se estuda mais de um fluido em um sistema poroso, é necessário definir os conceitos de permeabilidade efetiva e relativa.

### 3.2.4. Mobilidade

Mobilidade é a razão entre a permeabilidade efetiva do fluido e a sua viscosidade. Em linhas gerais quanto maior for a permeabilidade efetiva e menor for a viscosidade, maior será a mobilidade do fluido no interior da rocha reservatório (FAGER, *et al.*, 2022). A mobilidade do fluido ( $\lambda_f$ ) pode ser calculada através da Equação 4.

$$\lambda_f = \frac{k_f}{\mu} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

$\lambda_f$  = mobilidade do fluido (mD/cP);

$k_f$  = permeabilidade efetiva ao fluido (mD);

$\mu$  = viscosidade do fluido (cP);

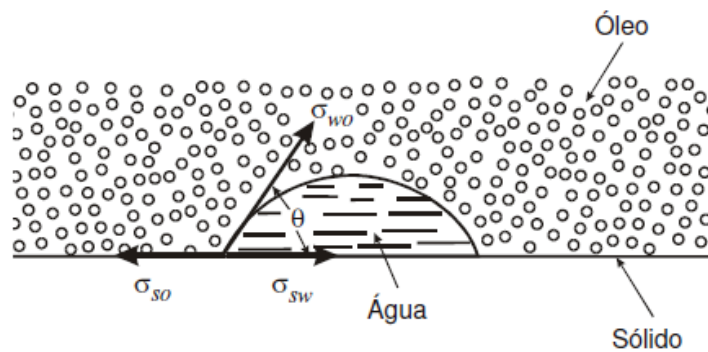
Outro fator que controla o processo EOR é a razão de mobilidade, determinada através da razão entre a mobilidade do fluido deslocante e a mobilidade do fluido deslocado. Quanto

maior for à mobilidade do fluido deslocado e menor for à mobilidade do fluido injetado, maior será a eficiência de recuperação. Uma razão de mobilidade menor que um, indica uma condição favorável para o processo de recuperação, pois indica que o fluido injetado se desloca mais facilmente que o fluido deslocado. Uma razão de mobilidade desfavorável pode provocar a formação de caminhos preferenciais, resultando em uma produção pré-matura do fluido injetado (SAW, et al., 2023).

### 3.2.5. Molhabilidade

A molhabilidade é uma das principais características da formação, pois determina a localização e saturação de água irreduzível, a distribuição dos fluidos nas jazidas, a localização do óleo residual e o mecanismo de deslocamento (HAMZA, HUSSEIN & MAHMOUD, 2023).

Quando duas fases fluidas são colocadas em contato com a superfície sólida uma das fases é mais atraída pelo sólido do que a outra. Essa fase, que é mais atraída, é definida como fase molhante (formando um filme), e a outra como não molhante (formando uma gota) (KRUSZELNICKI, KOWALCZUK & POLOWCZYK, 2023). A molhabilidade é explicada, quantitativamente, pelo balanço de tensões existente entre as duas fases imiscíveis, exatamente na linha de contato entre os dois fluidos (água e óleo) e a superfície sólida, como mostra a Figura 4.



**Figura 4** – Tensões existentes entre a água, o óleo e a rocha reservatório.  
Fonte: ROSA, CARVALHO & XAVIER, 2011.

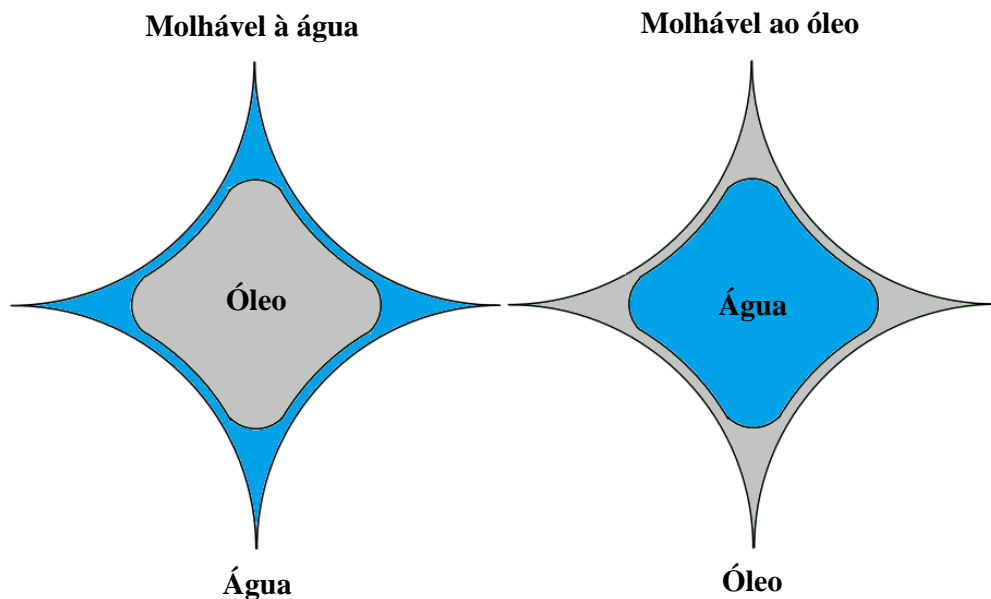
No equilíbrio, a soma das forças que atuam ao longo da linha de contato é zero, resultando na equação de Young, como mostra a Equação 5.

$$\sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{ow} \cos\theta_{ow} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

$\sigma_{so}$  = tensão interfacial entre o sólido e a fase oleosa (mN/m);  
 $\sigma_{sw}$  = tensão interfacial entre o sólido e a fase aquosa (mN/m);  
 $\sigma_{ow}$  = tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa (mN/m);  
 $\theta_{ow}$  = ângulo de contato, que varia entre 0° e 180°.

Se a tensão interfacial entre o sólido e a fase aquosa for menor que a tensão interfacial entre o sólido e a fase oleosa, a superfície sólida é molhada preferencialmente pela água. Já se ocorrer o inverso, a superfície sólida é molhada preferencialmente pelo óleo, como mostra a representação esquemática da Figura 5. A molhabilidade pode também ser definida pelo ângulo de contato, se o mesmo for menor que 90°, indica que o líquido molhante é o fluido mais denso e se ocorrer o inverso, indica que o líquido molhante é o fluido menos denso. Em geral, a formação molhável a água favorece a produção de óleo muito acima da de água (REZAEI, *et al.*, 2018).



**Figura 5** – Representação esquemática da distribuição da saturação de óleo e água em um poro de uma rocha molhável à água e molhável ao óleo.

Fonte: Adaptado de FAERSTEIN, 2010.

A tensão de adesão também pode ser utilizada para determinar qual fluido molha preferencialmente a rocha. De acordo com Rosa, Carvalho & Xavier (2011), essa propriedade, que pode ser calculada através da Equação 6, é responsável pela ascensão ou depressão dos fluidos em capilares e a sua medida varia de acordo com a natureza do fluido e da superfície.

(Equação 6)

$$\sigma_A = \sigma_{so} - \sigma_{sw}$$

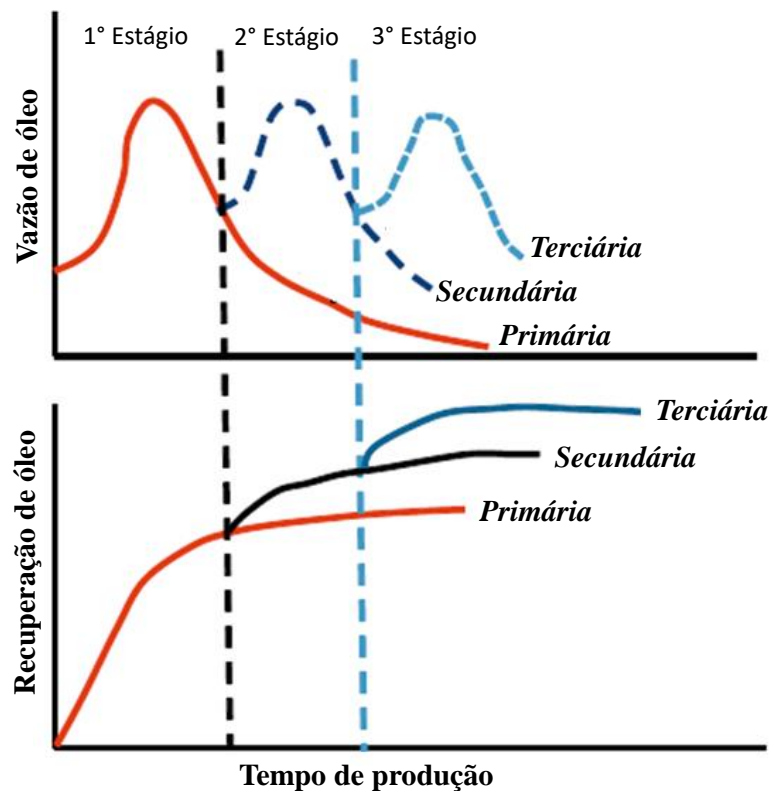
Em que:

$\sigma_A$  = tensão de adesão (mN/m).

Observando a Equação 7, pode-se dizer que quando a tensão de adesão for maior que zero, o fluido mais denso molha preferencialmente a rocha, pois o ângulo de contato será inferior a  $90^\circ$ . Quando a tensão de adesão for menor que zero ( $\theta_{ow} > 90^\circ$ ), o fluido menos denso molha preferencialmente a rocha e quando essa propriedade for nula a formação apresenta molhabilidade mista.

### 3.3. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

O tempo de vida de um reservatório de petróleo pode ser dividido, apenas por questões didáticas em três estágios, como mostra a Figura 6. No primeiro estágio apenas a energia da formação é utilizada, o qual é chamado pela literatura de recuperação primária (*primary oil recovery*). Na maioria dos casos, esse estágio inicial é um processo relativamente ineficiente e resulta em uma baixa recuperação de óleo (MOKHEIMER, *et al.*, 2019).



**Figura 6** – Métodos de recuperação de petróleo.  
 Fonte: Adaptado de AHMED, 2012.

No segundo estágio, também conhecido por recuperação convencional, técnicas de recuperação são utilizadas para manter parcialmente a energia de formação, a níveis economicamente viáveis a exploração. A principal característica dessa fase da produção é que apenas fluidos do reservatório (água e/ou gás) são injetados dentro do reservatório e assim as condições naturais não são modificadas (MALOZYOMOV, *et al.*, 2023). A injeção de água é a técnica mais utilizada, no entanto, antes de optar pela implantação do método de recuperação secundária, deve ser comprovado que a energia primária é insuficiente para a produção, evitando risco de sub investimento de capital (ISLAM, *et al.*, 2017).

Para aumentar ainda a recuperação do óleo *in place*, parte-se para o terceiro estágio, chamado de recuperação especial. Esse estágio se caracteriza pela injeção de fluidos aditivados com substâncias que naturalmente nunca estiveram em contato com o reservatório, e que são capazes de modificar as condições do mecanismo de deslocamento (MALOZYOMOV, *et al.*, 2023).

### **3.3.1. Métodos especiais de recuperação de petróleo (EOR)**

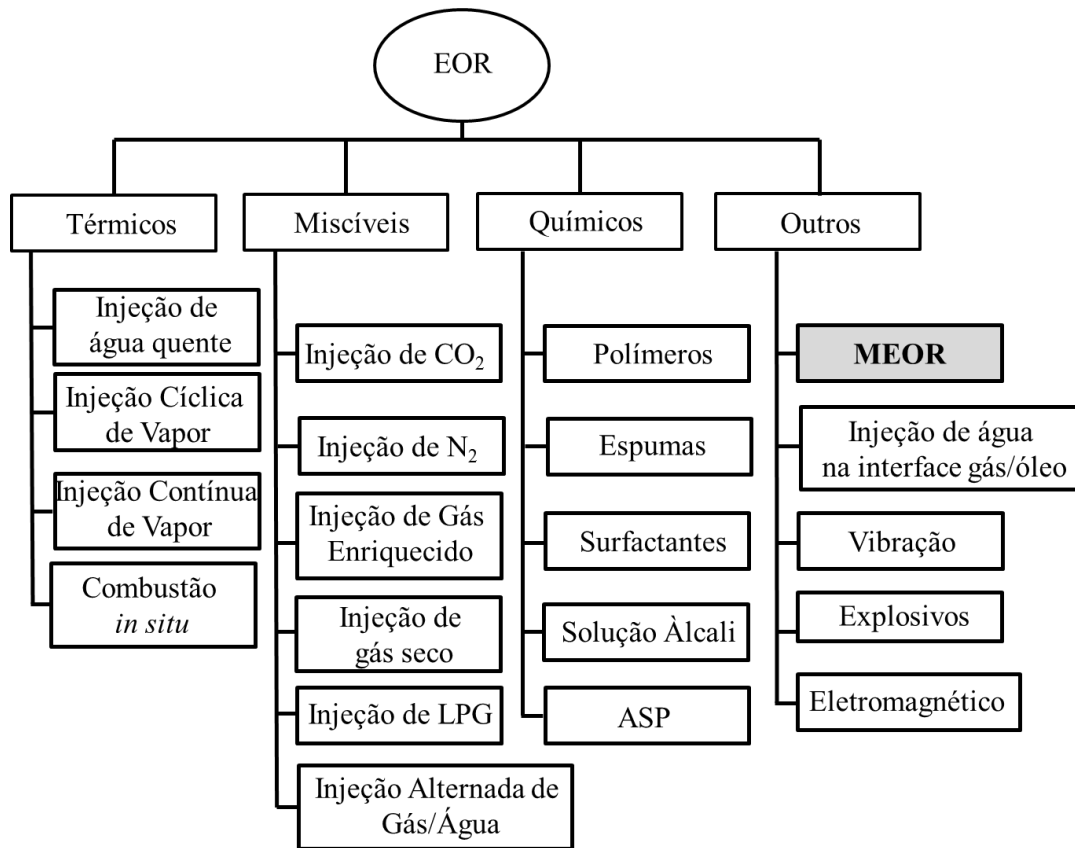
Os métodos não convencionais de recuperação são os mais indicados para reservatórios que apresentam óleos com alta viscosidade e baixa eficiência de varrido. Neste cenário, a aplicação dos métodos convencionais de recuperação secundária não é eficiente (CHEN, *et al.*, 2023).

Os campos que são selecionados para produzirem por meio de métodos especiais de recuperação são estudados arduamente por uma série de profissionais que gerenciam a produção do reservatório. Basicamente para o reconhecimento de campos candidatos, é necessário: a familiaridade completa com cada campo de uma determinada área e a compreensão dos métodos especiais de recuperação (XU, *et al.*, 2020).

É importante salientar que ainda que todo o óleo entrasse em contato com a solução injetada durante o processo de recuperação, o óleo não seria completamente recuperado. Isso ocorre em virtude da alta tensão interfacial (TIF) entre a água e o óleo, que faz com que gotas de óleos sejam aprisionadas pelas forças capilares. Além de sofrer ação da TIF e das forças capilares, a eficiência de deslocamento também varia em função do tempo, viscosidade dos fluidos, permeabilidade relativa e molhabilidade (WANG, *et al.*, 2020).

Os métodos não convencionais de recuperação, como mostra a Figura 7, podem ser classificados em quatro categorias: métodos térmicos, métodos miscíveis, métodos químicos, e

outros, classificadas de acordo com a natureza geral dos processos e as propriedades do deslocante.



**Figura 7** – Classificação dos métodos de recuperação avançada de petróleo.  
Fonte: Adaptado de OLAJIRE, 2014.

### 3.3.1.1. 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 (GOUDARZI, DELSHAD & SEPEHRNOORI, 2016). Também estão agrupados como métodos químicos, alguns processos em que se subentende haver certa interação química entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório. Os critérios de aplicabilidade destes métodos são apresentados na Tabela 1.

Esses métodos no geral são aplicados para óleos com viscosidade moderada, não sendo indicado para óleos efetivamente pesados com pouca ou nenhuma mobilidade. No entanto, quando o óleo do reservatório tem viscosidade elevada, pode-se adicionar polímeros à água de injeção (CHEN, JIANG & GUO, 2016), fazendo com que o fluido se difunda menos no meio poroso, aumentando a fração recuperada de óleo.



**Tabela 1** – Critérios de aplicabilidade do método químico (EOR).

Método	Propriedades do óleo		Características do reservatório			
	$\rho$	(kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$	$\phi$	S <sub>OR</sub>	k <sub>absoluta</sub>
		(cP)	(%)	(%)	(mD)	
Tratamento ácido	> 900	109-59	< 30	> 30	> 20	Arenito e Carbonato
Solução Alcalina	850-950	< 200	< 40	SC*	> 20	Arenito
Injeção de Solvente	> 950	< 5	< 40	> 30	> 30	Arenito
Polímero	> 900	< 150	< 40	> 10	> 10-40	Arenito
Surfactante	> 900	< 50	< 35	> 30	> 20	Arenito
Solução Micelar	> 900	< 30	< 30	> 30	> 30	Arenito

\*SC = Sem critério

Fonte: Adaptado de Abramova, *et al.*, 2014.

Segundo Rosa, Carvalho & Xavier (2011), os métodos químicos compreendem a injeção de polímero, a injeção de surfactante, a injeção de solução micelar e a injeção de solução ASP.

### 3.4. INJEÇÃO DE SOLUÇÃO ASP

O processo ASP baseia-se na injeção de uma solução aquosa contendo uma substância alcalina, um surfactante e um polímero. As substâncias alcalinas e surfactantes visam reduzir a tensão interfacial entre os fluidos deslocante e deslocado, aumentando com isso a eficiência de deslocamento e reduzindo a saturação residual de óleo após a injeção (KHLAIFAT, DAKHLALLAH & SUFYAN, 2022). Ao mesmo tempo, porém, este processo provoca um aumento da permeabilidade efetiva à água, o que resulta em uma razão de mobilidade mais desfavorável, sendo necessário, dessa forma, a injeção de polímero (GE, *et al.*, 2017). A presença do polímero contribui para reduzir a razão de mobilidade entre os fluidos deslocante e deslocado e aumentar a eficiência de varrido (SERIGHT & WANG, 2023).

Assim como os outros métodos, a injeção de solução ASP depende de alguns requisitos básicos para a sua devida aplicação. Segundo Rosa, Carvalho & Xavier (2011), os reservatórios candidatos à aplicação dessa solução, devem apresentar as seguintes características:

- Saturação de óleo residual maior que 20%;
- API maior que 20;
- Viscosidade do óleo menor que 100 cP;
- Salinidade da água da formação menor que 55.000 mg/L;

- e) Temperatura do reservatório menor que 70°C;
- f) Permeabilidade média maior que 100 mD;
- g) Porosidade média maior que 20%;
- h) Litologia do tipo arenito;
- i) Ausência de capa de gás e de aquífero natural;
- j) BSW no início do projeto menor que 95%.

É necessário entender individualmente a ação de cada uma das substâncias que fazem parte da solução ASP, para melhor entendimento do processo. A seguir será apresentada uma análise mais específica acerca do álcali, do surfactante e do polímero.

#### **3.4.1. Álcali**

A solução contendo o álcali reage com os ácidos orgânicos presentes no óleo produzindo surfactante *in situ*, o que promove a redução da tensão interfacial do fluido com o óleo à valores extremamente baixos (BASHIR, HADDAD & RAFATI, 2022). A literatura relata 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 acima das que relatam os estudos de eficiência feitos em laboratório (KHLAIFAT, DAKHLALLAH & SUFYAN, 2022). Ainda é importante destacar que, apesar da redução significativa da tensão interfacial, a injeção da solução álcali por si só não aumenta a recuperação de óleo, tendo em vista que a salinidade ótima para a reação deve ser baixa e que a viscosidade da microemulsão e/ou emulsão formada deve ser elevada (GBADAMOSI, *et al.*, 2022a).

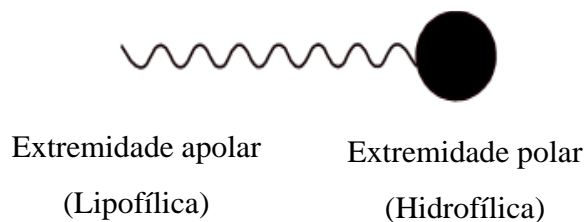
A redução da TIF para a solução aquosa com álcali e óleo é função do tipo de óleo, da salinidade da água, da concentração de álcali, do tipo do álcali e da dureza da água. A presença de cálcio e magnésio tem um efeito adverso na redução da TIF, assim como a elevação da temperatura (ZHANG, *et al.*, 2020). Com a redução da tensão interfacial, uma emulsão é formada, facilitando o arraste do óleo. Essa emulsão é posteriormente trapeada nas gargantas dos poros, o que provoca uma redução do fluxo nas zonas de alta permeabilidade, resultando numa melhora da eficiência de varrido, já que o processo de canalização da água é diminuído.

A introdução de um álcali em um reservatório pode causar a mudança de molhabilidade, tanto de molhável a óleo para molhável a água quanto o contrário. A mudança na molhabilidade e consequente reorganização dos fluidos dentro dos poros afetam a permeabilidade relativa da

fase óleo (GIRALDO, *et al.*, 2021). Quando esta molhabilidade reversa acontece em conjunto com a redução da TIF, a saturação de óleo residual pode diminuir significativamente (OSEI-BONSU, KHORSANDI & PIRI, 2020).

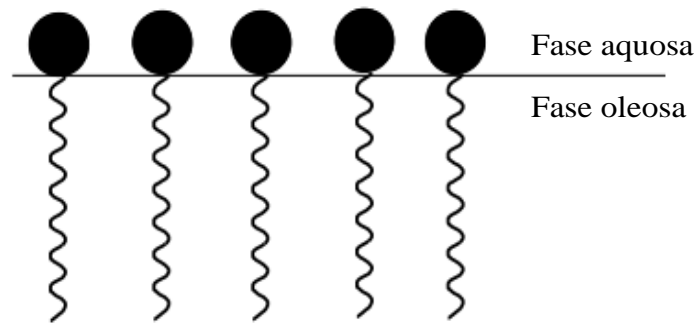
### 3.4.2. Surfactantes

Surfactantes são substâncias químicas que se adsorvem ou se concentram em uma superfície ou interfaces, quando presentes em baixa concentração em um sistema (OULKHIR, *et al.*, 2023). São caracterizados por terem uma molécula ambifílica, uma extremidade dessa molécula é atraída pela água (extremidade hidrofílica) e a outra é atraída pelo óleo (oleofílica), como mostra a Figura 8. É essa natureza atrativa dupla dos surfactantes que os capacita a solubilizar o óleo e a água (DEMIKHOVA, *et al.*, 2016). Essas substâncias alteram propriedades interfaciais significativamente, em particular, agem na redução da tensão interfacial (KHANDOOZI, SHARIFI & RIAZI, 2022).



**Figura 8** – Representação esquemática de um surfactante.  
Fonte: Adaptado de ROSSI, *et al.*, 2006.

O mecanismo químico responsável pela redução da TIF envolve a formação de um filme adsorvido, entre o óleo e água a partir da interação química entre o surfactante e o óleo (DEKKER, *et al.*, 2023), como mostra a Figura 9. A formação desse filme favorece a formação de bancos de óleo dentro do reservatório, o que também melhora a recuperação de óleo (DE OLIVEIRA, *et al.*, 2023).



**Figura 9** – Filme molecular ordenado nas interfaces.  
Fonte: Adaptado de ROSSI, *et al.*, 2006.

Um número empírico que tem sido utilizado para caracterizar surfactantes é o balanço hidrofílico/lipofílico (BHL). Este número indica relativamente à sua tendência de solubilização na água ou no óleo, além de refletir a sua capacidade de formar emulsões de água em óleo ou de óleo em água (RAFFA, 2016). Baixos números de BHL são associados a surfactantes que são mais solúveis no óleo e formam emulsões de água em óleo (MA, *et al.*, 2022).

Os recentes avanços a respeito da utilização de surfactantes nos processos de EOR são bem descritos por Khandoozi, Sharifi & Riazi (2022). Alguns dos surfactantes mais utilizados em experimentos de recuperação avançada de petróleo são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Surfactantes utilizados em experimentos de EOR.

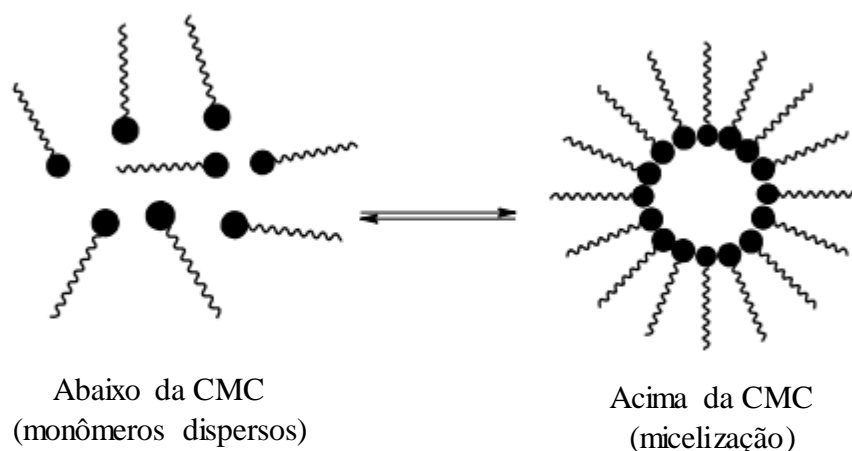
Surfactante	Referências
Metilcarboxilatos etoxilados	HAMA, <i>et al.</i> , 2023
Propoxyethoxy gliceril sulfonato	WANG, <i>et al.</i> , 2023
Tensoativos etoxilados carboximetilados (CME)	CHONG, <i>et al.</i> , 2021
Polióxido de etileno	SCHNEIDER, <i>et al.</i> , 2020
Polietilenoglicol, sulfatos de alquilo propoxilados/etoxilados	NILLES & MYRDEK, 2023
Misturas de sulfonatos e álcoois não iônicos	MASSARWEH, <i>et al.</i> , 2020
Combinação de lignossulfonatos e aminas	MD AKHIR, <i>et al.</i> , 2021
Dodecil sulfato de sódio aniônico	ZHANG, <i>et al.</i> , 2021
Sulfonato petroquímico	ATTA, <i>et al.</i> , 2021
$\alpha$ -Olefina sulfonato	ZHAO, <i>et al.</i> , 2021
Cocoamidopropil betaine	ALOOGHAREH, <i>et al.</i> , 2022
Óleo vegetal	FARHADIAN, <i>et al.</i> , 2021
Ácido linoléico	AKONJUN, <i>et al.</i> , 2023
Ácido naftênico	ZHAO, <i>et al.</i> , 2023

Surfactante	Referências
Dodecil benzeno sulfonato	ZHOU, <i>et al.</i> , 2022
Ácido láurico	ZHANG, <i>et al.</i> , 2023
Naftil sulfonato	LUAN, <i>et al.</i> , 2022
Brometo de dodecil trimetil amônio	MASSARWEH, <i>et al.</i> , 2023
Nonilfenol etoxilados	DA SILVA, <i>et al.</i> , 2022
Tensioativos iônicos e não iônicos híbridos	KHANDOOZI, <i>et al.</i> , 2022

Pode-se observar que uma variedade de surfactantes já foram utilizados em processos EOR, tal fato deve-se as suas propriedades, que lhes conferem características interessantes para a injeção em reservatórios de petróleo. Uma breve descrição de algumas destas propriedades, será apresentada a seguir.

#### 3.4.2.1. Micelização

As principais características dos surfactantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares. As micelas são agregados moleculares que possuem as duas regiões estruturais, uma hidrofílica e outra hidrofóbica, e que, quando presentes em solução aquosa a partir de certa concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), se associam de modo dinâmico e espontâneo, formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais (PERUMAL, ATCHUDAN & LEE, 2022), como mostra a Figura 10.



**Figura 10** – Processo de formação da micela.

Fonte: Adaptado de ROSSI, *et al.*, 2006.

Quando um surfactante é dissolvido em água, ele inicialmente migrará para as interfaces água/ar ou água/sólido, que são as regiões de melhor estabilidade para o surfactante. Como a força de atração das moléculas de água na superfície água/ar é reduzida, reduz-se a tensão superficial da água (BINKS, 2022).

Enquanto houver espaço nessa superfície, o aumento da concentração do surfactante proporciona um maior preenchimento e conseqüente redução da tensão superficial. No entanto, quando as superfícies são totalmente ocupadas, um aumento da concentração do surfactante não se reflete mais na redução da tensão superficial (DRUETTA, *et al.*, 2017). Neste momento, atinge-se a CMC (concentração micelar crítica) do surfactante e as suas moléculas passam a se localizar distribuídas no interior da solução estando à disposição para o início da organização de micelas (SAHA, DE & DAS, 2023).

#### 3.4.2.2. *Mecanismo de redução de TIF*

Quando um surfactante é adicionado a um sistema com dois líquidos imiscíveis, como água e óleo, as moléculas do surfactante adsorvem na interface e interagem com as moléculas da água e do óleo (HONG, *et al.*, 2023). As moléculas do surfactante se orientam de modo tal que sua parte hidrofílica é direcionada para a água e a parte hidrofóbica se direciona para o óleo. A acumulação do surfactante na zona interfacial rompe a estrutura do fluido nesta região, e isto se reflete na rápida diminuição da TIF com o aumento da concentração do surfactante, até que a CMC é atingida (MUSHTAQ, AL-SHALABI & ALAMERI, 2023). A TIF entre uma solução aquosa com surfactante e a fase óleo é função da salinidade, temperatura, concentração do surfactante, tipo e pureza do surfactante e natureza da fase oleosa (ROSTAMI, *et al.*, 2017).

Em geral, um incremento da salinidade da fase aquosa diminui a solubilidade do surfactante iônico. O surfactante é afastado da salmoura quando sua concentração de eletrólito aumenta (TEKLU, *et al.*, 2017). Em salinidades relativamente baixas, a solução se divide em uma microemulsão aquosa e um excesso de óleo. Em altas salinidades, o sistema se separa em uma microemulsão oleosa e um excesso, mais denso, da fase aquosa (salmoura). Em uma salinidade intermediária se forma uma região trifásica: a solução se separa em microemulsão, fase água e fase óleo. Existe particular interesse nesta situação, já que nela são usualmente encontradas tensões interfaciais ultrabaixas para água e óleo (NGOUANGNA, *et al.*, 2022).

Um aumento na temperatura causa diminuição da solubilização de água e óleo pela microemulsão à salinidade ótima, aumentando a TIF e deslocando a salinidade ótima de um dado sistema para um valor mais alto (TORRIJOS, *et al.*, 2017).

### 3.4.3. Polímeros

O uso de polímero em processos EOR promove a redução da mobilidade da água injetada frente ao óleo e conseqüentemente aumenta a eficiência de varrido horizontal. A injeção de polímeros em reservatórios de óleo é bem-sucedida em (WANG, *et al.*, 2023; RELLEGADLA, PRAJAPAT & AGRAWAL, 2017; JANIGA, *et al.*, 2017; SERIGHT & WANG, 2023; LIANG, *et al.*, 2019):

- a) formações homogêneas ou com baixo grau de heterogeneidade;
- b) injeções com razão de mobilidade entre 5 e 40;
- c) permeabilidade absoluta na região menos permeável maior que 20 mD;
- d) reservatórios com temperaturas máximas de 95°C;
- e) formações com baixo teor de argila e de sal.

Os polímeros mais utilizados em processos EOR pertencem ao grupo da poliacrilamida (LI, *et al.*, 2023; GBADAMOSI, *et al.*, 2019; YI, *et al.*, 2022), como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3** – Polímeros mais utilizados em experimentos de EOR.

Polímero	Referências
Poliacrilamida	NASCIMENTO, <i>et al.</i> , 2023
Poliacrilamida parcialmente hidrolisada	AL-KINDI, <i>et al.</i> , 2022
Poliacrilamida a partir da argila de bentonita	KOH, <i>et al.</i> , 2022
Policloreto de dimetil dialilamônio	YANG, <i>et al.</i> , 2023

Em síntese, o polímero aumenta a viscosidade da fase deslocante e reduz a permeabilidade efetiva da água, resultando na redução da taxa de mobilidade da água injetada (SONG, *et al.*, 2022). A injeção de polímero é um método EOR de baixo custo (quando comparado aos demais fluidos), já amplamente aplicado, e ainda muito promissor (AL-SHARGABI, *et al.*, 2022).

### 3.4.4. Sinergia do processo ASP

Os benefícios do processo ASP não estão ligados somente às propriedades do álcali, do surfactante e do polímero considerados isoladamente. Quando injetados em conjunto, estes componentes apresentam efeitos sinérgicos (CHOWDHURY, *et al.*, 2022).

A injeção do álcali aumenta o pH e reduz a adsorção do surfactante e do polímero, tornando sua injeção mais eficiente e reduzindo o volume necessário a ser injetado. O álcali

remove a alta concentração de íons divalentes e evita à associação destes íons com o surfactante e o polímero (LIU, *et al.*, 2021). O álcali reage com o óleo cru gerando surfactante *in situ*, que possui baixa salinidade, enquanto o surfactante injetado possui uma salinidade ótima relativamente alta. A mistura do surfactante injetado com o gerado possui uma maior faixa de salinidade para a qual a TIF é baixa (LYU, *et al.*, 2022).

O surfactante produz emulsão estável, e o polímero presente no sistema pode ajudar a melhorar a estabilidade da emulsão devido à sua alta viscosidade, favorecendo o aumento na eficiência de varrido (LABEN, *et al.*, 2022).

O polímero atua como descrito na seção 3.4.3, aumentando a viscosidade da água o que favorece a mobilidade do óleo. A solução álcali, ainda, aumenta a eficiência do polímero reduzindo a adsorção dele com a rocha (SAHA, TIWARI & UPPALURI, 2021).

No entanto a solução ASP também apresenta algumas desvantagens. Segundo Alshargabi, *et al.* (2022), as principais são: consumo excessivo de álcali e precipitação de surfactante devido à presença de cátions divalentes na água de produção; necessidade de correção da salinidade da água de injeção; a utilização de um álcali forte pode diminuir a ação do polímero; o álcali reage com as argilas presentes na formação, provocando um inchaço e consequente redução da permeabilidade; corrosão também é um problema associado ao processo; a formação de emulsões duras podem trazer dificuldades para o processamento do fluido.

### 3.5. OUTROS MÉTODOS ESPECIAIS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Existem outros processos de recuperação de petróleo que têm sido estudados e que não se enquadram nas categorias mencionadas anteriormente, como é o caso da recuperação utilizando ondas eletromagnéticas e da recuperação microbiológica, também conhecida pela sigla MEOR (*Microbial enhanced oil recovery*).

#### 3.5.1. MEOR

A biodegradação de hidrocarbonetos por populações naturais de microorganismos representa um dos mecanismos mais promissores de recuperação especial (CHICCA, BECARELLI & DI GREGORIO, 2022). Isso se deve ao fato de que, esses microorganismos são capazes de emulsionar hidrocarbonetos em solução, alterando as propriedades químicas e



físicas do mesmo, além de selecionar zonas de alta permeabilidade para melhorar a eficiência de varrido (HAMED ABOELKHAIR, 2022).

A literatura relata inúmeras vantagens a respeito da aplicação dessa tecnologia para a recuperação avançada de petróleo (ZHANG, GAO & XUE, 2020; HADDAD, *et al.*, 2023; DAI, *et al.*, 2023), algumas delas são:

- a) facilidade de aplicação da técnica;
- b) o custo para aplicação é relativamente baixo e não dependente do preço do petróleo;
- c) a atividade microbiana pode ser controlada *ex situ* ou *in situ*;
- d) podem ser aplicados em uma variedade de reservatórios, que possuem óleos com propriedades físicas e químicas diferentes;
- e) podem ser aplicados em reservatórios de baixa permeabilidade;
- f) podem ser utilizados para restringir o fluxo em zonas específicas do reservatório (*Microbial Flow Diversion – MFD*);
- g) diminui o fluxo da água dentro dos reservatórios, reduzindo o excesso de água produzida.

Outras aplicações da técnica MEOR são relatadas pela literatura: o controle da biocorrosão; o crescimento biocompetitivo de populações microbianas; a identificação de biossensores específicos; a gaseificação de hidrocarbonetos; a modificação biológica de óleos pesados; a desestabilização de hidratos de gás e o desenvolvimento de biomarcadores (PRAJAPAT, *et al.*, 2021; RELLEGADLA, JAIN & AGRAWAL, 2020).

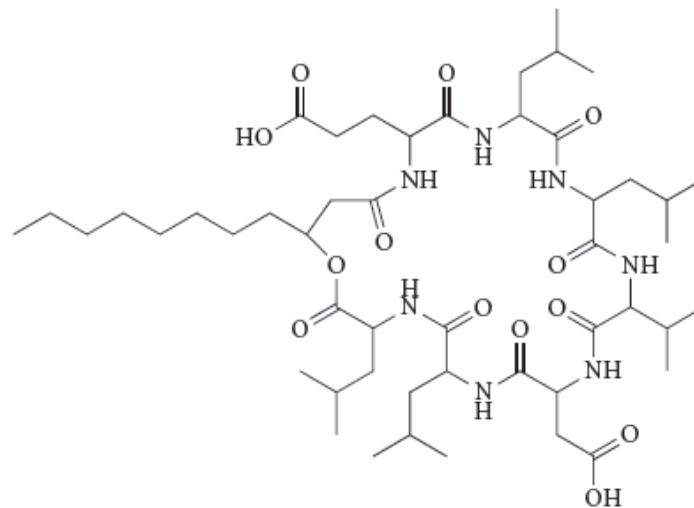
Desde 1946 muitas pesquisas relacionadas à técnica MEOR têm sido desenvolvidas, entretanto, poucas foram efetivamente colocadas em prática. Isso acontece, pois, a maioria das vantagens associadas a essa técnica advém de experimentos de laboratório e de algumas poucas experiências de aplicações reais (ZIWEI, *et al.*, 2021). No entanto, essa é ainda uma das técnicas de EOR, mais promissoras, devido à diversidade metabólica de microorganismos, através de, bioácidos, biomassa, biosolventes, gases e da produção de biosurfactantes e biopolímeros (PANDEY, *et al.*, 2023).

### 3.5.1.1. Biosurfactantes

São compostos que consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos e leveduras e exibem propriedades surfactantes, isto é, diminuem a tensão superficial e possuem alta capacidade emulsificante (MADANKAR & MESHRAM, 2022).

Os biosurfactantes são constituídos por diversos grupos químicos diferentes como, por exemplo, a surfactina, cuja estrutura química é mostrada na Figura 11. Esse biosurfactante é

produzido por várias cepas de *Bacillus subtilis*, e é conhecido por ter excepcional atividade superficial, reduzindo a TIF da água à 20 °C de 72 para 27 mN/m, além de reduzir a tensão interfacial do sistema água/hexadecano de 43 para valores menores que 1 mN/m (DE OLIVEIRA SCHMIDT, *et al.*, 2021).



**Figura 11** – Estrutura química da surfactina.

Fonte: Adaptado de KEARNS, 2010.

Os biossurfactantes possuem uma estrutura comum: uma porção lipofílica usualmente composta por cadeia hidrocarbônica de um ou mais ácidos graxos, que podem ser saturados, insaturados, hidroxilados ou ramificados, ligados à uma porção hidrofílica, que pode ser um éster, um grupo hidróxi, fosfato, carboxilato ou carboidrato (DHANARAJAN, *et al.*, 2017). A maioria dos biossurfactantes são neutros, ou aniônicos variando desde pequenos ácidos graxos até grandes polímeros, como mostra a Tabela 4.

**Tabela 4** – Principais classes de biossurfactantes e microrganismos relacionados.

Tipo de Biossurfactante	Microorganismo
<b>Glicolipídios</b>	
Ramnolipídios	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Soforolipídios	<i>Torulopsis bombicola</i> ; <i>Torulopsis apicola</i>
Trehalolipídios	<i>Rhodococcus erythropolis</i> ; <i>Mycobacterium sp.</i>
<b>Lipopeptídios e lipoproteínas</b>	
Peptídio-lipídio	<i>Bacillus licheniformis</i>
Viscosina	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Serrawetina	<i>Serratia marcescens</i>

Tipo de Biossurfactante	Microorganismo
Surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>
Gramicidina	<i>Bacillus brevis</i>
Polimixina	<i>Bacillus polymyxa</i>
<b>Ácidos graxos, lipídios neutros e fosfolipídios</b>	
Ácidos graxos	<i>Corynebacterium lepus</i>
Lipídios neutros	<i>Nocardia erythropolis</i>
Fosfolipídios	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>
<b>Surfactantes poliméricos</b>	
Emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Biodispersan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Liposan	<i>Candida lipolytica</i>
Carboidrato lipídio proteína	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Manana lipídio proteína	<i>Candida tropicalis</i>
<b>Surfactantes particulados</b>	
Vesículas	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Células	Várias bactérias

Fonte: Adaptado de NITSCHKE, *et al.*, 2002.

#### 3.5.1.1.1 Propriedades e vantagens dos biossurfactantes

As principais propriedades e vantagens que tornam a utilização dos biossurfactantes viáveis para um processo de recuperação avançada de petróleo (HOSSEININOOSHERI, *et al.*, 2016; SHARMA, SUNDAR & SRIVASTAVA, 2023; SAJNA, *et al.*, 2015), por exemplo, são:

a) atividade superficial e interfacial: alguns biossurfactantes são mais eficientes e mais efetivos do que os surfactantes convencionais (detergentes aniônicos sulfatados) pois produzem menor tensão superficial em menores concentrações de biossurfactante.

b) tolerância à temperatura, pH e força iônica: alguns biossurfactantes apresentam elevada estabilidade térmica e de pH podendo ser utilizados em ambientes com condições mais drásticas. O lipopeptídeo de *B. licheniformis* JF-2, por exemplo, é estável a temperaturas em torno de 75 °C por até 140 horas e pH entre 5 e 12. Alguns biossurfactantes suportam concentrações de 10% de NaCl, enquanto uma concentração salina de 2 a 3% é suficiente para inativar surfactantes convencionais;

c) biodegradabilidade: diferentes dos surfactantes químicos os biossurfactantes são facilmente degradáveis na água e no solo, o que os torna adequados para aplicações como biorremediação e tratamento de resíduos;

d) baixa toxicidade: sua baixa toxicidade permite o uso em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos;

- e) síntese: biossurfactantes também apresentam a vantagem de poderem ser sintetizados a partir de substratos renováveis e possuírem grande diversidade química, possibilitando aplicações específicas para cada caso particular.
- f) Não dependem do preço do petróleo: os biossurfactantes não são derivados do petróleo, fator importante à medida que os preços do petróleo oscilam bastante.
- g) A possibilidade de modificação da estrutura química e das propriedades físicas dos biossurfactantes através de manipulações genéticas, biológicas ou químicas permite o desenvolvimento de produtos para necessidades específicas.

Os biossurfactantes podem ser utilizados em várias aplicações industriais, como mostra a Tabela 5. Entretanto, ainda não são amplamente utilizados devido aos altos custos de produção, associados a métodos ineficientes de recuperação do produto e ao uso de substratos caros (YANG, *et al.*, 2020).

**Tabela 5** – Principais aplicações e funções dos biossurfactantes na indústria.

Funções	Campo de aplicação
Emulsionantes e dispersantes	Cosméticos, tintas, biorremediação, óleos, alimentos.
Solubilizantes	Produtos farmacêuticos e de higiene.
Agentes molhantes/penetrantes	Produtos farmacêuticos, têxteis e tintas.
Detergentes	Produtos de limpeza, agricultura.
Agentes espumantes	Produtos de higiene, cosméticos e flotação de minérios.
Agentes espessantes	Tintas e alimentos.
Seqüestrantes de metais	Mineração.
Formadores de vesículas	Cosméticos e sistemas de liberação de drogas.
Crescimento microbiano	Tratamento de resíduos oleosos.
Desmulsificantes	Tratamento de resíduos, recuperação de petróleo.
Redutores de viscosidade	Transporte em tubulações, oleodutos.
Dispersantes	Misturas carvão-água, calcário-água.
Fungicida	Controle biológico de fitopatógenos.
Agente de recuperação	Recuperação terciária de petróleo (MEOR).

Fonte: Adaptado de NITSCHKE, *et al.*, 2002.

A utilização de biossurfactantes em MEOR envolve várias estratégias, como a injeção de microrganismos produtores de biossurfactantes no reservatório e subsequente propagação *in situ*; ou a injeção de nutrientes no reservatório, estimulando o crescimento de microrganismos selvagens produtores de surfactantes, ou ainda, a produção de biossurfactantes em reatores e posterior injeção no reservatório (SHAKERI, *et al.*, 2020). A última estratégia é mais cara

devido à necessidade de capital para produção, purificação e introdução do biossurfactante. As outras requerem que o reservatório contenha bactérias capazes de produzir quantidades suficientes de biossurfactantes (HOSSEININOOSHERI, *et al.*, 2016). Para serem úteis na MEOR *in situ* os microrganismos devem ser aptos a crescer em condições extremas, como alta temperatura, pressão, salinidade e baixa concentração de oxigênio (DU, *et al.*, 2022).

O problema econômico da produção de biossurfactantes pode ser significativamente reduzido através do uso de fontes alternativas de nutrientes, facilmente disponíveis e de baixo custo. Uma possível alternativa seria o uso de subprodutos agrícolas ou de processamento industrial (MGBECHIDINMA, *et al.*, 2022). Com o aumento dos esforços no desenvolvimento de novas tecnologias de aplicação, no melhoramento das linhagens e dos processos de produção, e devido à sua versatilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade, os biossurfactantes poderão se tornar compostos de uso comum nas indústrias em um futuro próximo (MANGA, *et al.*, 2021).

Além dos biossurfactantes, os biopolímeros também apresentam inúmeras propriedades que os tornam viáveis para aplicação em vários setores da indústria, como: alimentos, cosméticos, recuperação avançada de petróleo, dentre outros.

### 3.5.1.2. *Biopolímeros*

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas (MAZUKI, *et al.*, 2022). A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa (HILOIDHARI, *et al.*, 2020).

Entre os biopolímeros mais utilizados pela indústria apresentam-se como os de maior importância os seguintes: polilactato, polihidroxialcanoato, polímeros de amido e goma xantana (VINAYAK, SHARMA & SINGH, 2022).

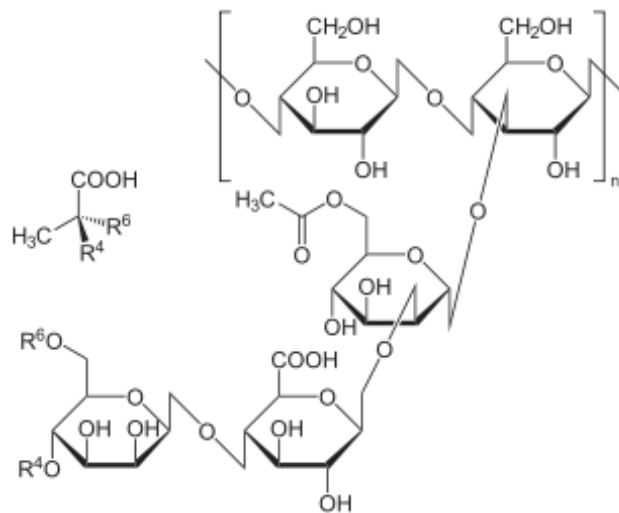
O polilactato é um poliéster produzidos por síntese química a partir de ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, com uso potencial na confecção de embalagens, itens de descarte rápido e fibras para vestimentas e forrações (ABHILASH & THOMAS, 2017).

O polihidroxialcanoato constitui uma ampla família de poliésteres produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de

óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma. Dependendo da composição monomérica, pode ser utilizado na produção de embalagens, itens de descarte rápido e filmes flexíveis (CHEN, JIANG & GUO, 2016).

Os polímeros de amido são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca. Pode ser utilizado na produção de embalagens e itens de descarte rápido e, em blendas com polímeros sintéticos, na confecção de filmes flexíveis (GAMAGE, *et al.*, 2022; DIYANA, *et al.*, 2021).

A goma xantana, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 12, é um exopolissacarídeo produzido por microrganismos a partir de carboidratos extraídos de milho ou cana-de-açúcar, com ampla utilização na área de alimentos e uso potencial na área de cosméticos e na exploração de petróleo (REVIN, *et al.*, 2023).



**Figura 12** – Estrutura molecular da goma xantana.  
Fonte: Adaptado de PRADELLA, 2006.

É o biopolímero mais utilizado em processos de recuperação de petróleo, pois apresentam características que auxiliam a eficiência da técnica, como: solubilidade completa em água à diferentes temperaturas, produz altas viscosidades (permanecendo inalterada em um range de temperatura de 0 a 100 °C) a baixas concentrações e apresenta excelente estabilidade ao calor (MATOVANNI, *et al.*, 2023).

As propriedades reológicas da goma xantana são tecnologicamente adequadas para a aplicação em processos EOR. Na indústria do petróleo, a goma xantana é utilizada em fluidos de perfuração de poços, faturamento hidráulico e limpeza de dutos. Pelo fato, desse biopolímero ser compatível com ambientes salinos e resistentes à degradação térmica, também é útil como

aditivo em fluidos de recuperação avançada de petróleo (NAVAIE, ESMAEILNEZHAD & CHOI, 2022).

Uma grande vantagem do uso dos biopolímeros é a sua degradação no ambiente, resultado da ação de microorganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (YAASHIKAA, KUMAR & KARISHMA, 2022). Ou seja, a biodegradação é um processo de decomposição de materiais pela atividade biológica, transformando o material em moléculas menores e causando um menor impacto ambiental (MAHDAVI, *et al.*, 2016). Por isso, os biopolímeros ganham cada vez mais espaço devido a propriedades que, ao mesmo tempo, aumentam a vida útil e tornam mais fácil o descarte desses materiais.

### 3.5.1.3. *Propriedades e vantagens dos biopolímeros*

As principais propriedades e vantagens que tornam a utilização dos biopolímeros viáveis para um processo de recuperação avançada de petróleo, por exemplo, (MAHAJAN, *et al.*, 2021) são:

- a) menor impacto ambiental;
- b) ampla faixa de propriedades reológicas;
- c) baixo custo de produção, quando comparados com os polímeros;
- d) capacidade de formar soluções de alta viscosidade com baixas taxas de cisalhamento.

Porém, mesmo apresentando essas vantagens em comparação com os polímeros tradicionais, a biodegradação natural anaeróbica de vários biopolímeros pode promover a produção de gás metano ( $\text{CH}_4$ ), que, para o efeito estufa, é um gás mais intenso que o  $\text{CO}_2$  e, além disso, é reabsorvido pelos processos naturais de modo mais lento (ZAHED, *et al.*, 2021).

#### 4. ESTADO DA ARTE

O estudo a respeito da utilização de microorganismos em processos de recuperação avançada iniciou em 1926, no entanto os primeiros testes em escala laboratorial foram realizados em 1940 (BIANCHI, *et al.*, 2021). A primeira patente relacionada ao assunto foi depositada em 1946, por Zobell. Em 1954, o primeiro teste em campo foi realizado no campo petrolífero de *Union County*, Arkansas, EUA. Desde então, uma quantidade considerada de trabalhos vem sendo publicados, a respeito do tema.

Os testes de injeção em escala de bancada, utilizando fluidos de injeção enriquecidos com biomateriais, geralmente são realizados em colunas preenchidas com areia (*sandpack*) ou em *core holder*. A utilização do sistema *core holder* é o mais utilizado entre os trabalhos reportados pela literatura, devido à proximidade maior com as características de um reservatório real. Nesse sistema, pode-se utilizar amostras de rocha afloradas, ou retiradas de reservatórios candidatos à produção. Nesse último caso, as mesmas devem ser limpas em um sistema *Soxhlet* utilizando solventes adequados. Além disso, o mesmo permite medir a porosidade e as permeabilidades absoluta e relativa, durante o processo de saturação do meio poroso com água salina, que pode ser coletada no campo ou sintética (produzida em laboratório).

A seguir serão apresentados alguns trabalhos relacionados à utilização de biossurfactantes e biopolímeros em processos MEOR. Além disso, serão apresentados alguns trabalhos relacionados à utilização da solução ASP em processos EOR. Alguns inclusive, relatam a eficiência desses produtos em testes realizados em escala real.

##### 4.1. UTILIZAÇÃO DE BIOSSURFACTANTES EM PROCESSOS EOR

Alguns trabalhos relacionados a esse tema, informam que os biossurfactantes, podem recuperar cerca de 5 a 88% de óleo, como mostra a Tabela 6. A maioria dos trabalhos ressaltam as principais vantagens da aplicação desse bioproduto em processos EOR, tais como: produção utilizando resíduos agroindustriais mais barata, processo aeróbio, elevada chance de sucesso, pois podem ser testados antes em escala laboratorial, não há necessidade de qualquer modificação antes da injeção *in situ*. No entanto, embora promissor, existem alguns desafios associados a utilização de biossurfactantes em processos EOR, como: despesas de capital inicial com biorreatores em escala industrial, disponibilidade de biossurfactante barato e em grande quantidade e adsorção em formações rochosas.



**Tabela 6** – Dados de alguns trabalhos que utilizaram biossurfactantes em processos EOR.

Autor(es), Ano	Microorganismo	Biossurfactante	Concentração (mg/L)	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)	°API	Temperatura (C°)	Vazão (mL/min)	Recuperação (%)	ΔTIF (mN/m)
LIU, <i>et al.</i> , 2023	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Raminolípídeo	127,0	36,24	20,5	21,9	60	1,0	50,45	36,74
YIN, <i>et al.</i> , 2023	<i>Bacillus subtilis</i> MJ01	Surfactina	2.000	-	-	20,3	75	0,7	88	0,07
WAGHMODE, <i>et al.</i> , 2023	<i>Fusarium sp.</i> BS-8	Raminolípídeo	10.000	-	-	29,7	35	36	46	40
ABDI, <i>et al.</i> , 2022	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> 702	Surfactina	109,5	363	-	28,2	39	0,5	7	-
WANG, <i>et al.</i> , 2022	<i>Bacillus megaterium</i>	Surfactina	2.500	-	-	-	80	0,042	25	42,25
VARJANI & UPASANI, 2021	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> NCIM 5514	Raminolípídeo	1.530	85	18,5	35,4	70	0,12	8,8	29,71
HALOI, <i>et al.</i> , 2020	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> HATH	Raminolípídeo	12.000	100	33,5	34	80	0,0033	5	24
ZHOU, <i>et al.</i> , 2018	<i>Bacillus stearothermophilus</i> SUCPM14	Surfactina	-	14,5	13	-	37	0,05	53,6	15,7

## 4.2. UTILIZAÇÃO DE BIOPOLÍMERO EM PROCESSOS EOR

A justificativa trazida pela literatura para substituir a utilização de polímeros em processos EOR por biopolímeros, residem na necessidade de atender aos requisitos técnicos e ambientais que envolvem a aplicação da técnica. Os biopolímeros, além de apresentarem superior estabilidade química, apresentam características ecológicas que se enquadram na legislação ambiental. Antes de apresentar os resultados dos testes de injeção em escala laboratorial, a maior parte dos trabalhos, discutem os benefícios de se utilizar os biopolímeros em processos EOR, tais como: tolerância superior a sais e a temperatura, o que o torna excelente na capacidade de espessamento e estabilidade em reservatórios de petróleo, em condições adversas.

Segundo a literatura, mais de dez biopolímeros foram investigados para uso em processos EOR, nos níveis acadêmico e industrial para uso de EOR (PU, *et al.*, 2018). Desses, a goma xantana é o biopolímero mais amplamente estudado. Ghoumrassi-Barr & Aliouche, 2016, avaliaram o potencial da goma xantana em um campo petrolífero específico. Os resultados mostraram que a viscosidade da água de produção contendo a goma xantana aumentou cerca de 400% após 720 h de armazenamento e quase 60% da viscosidade inicial permaneceu inalterada, durante o processo de injeção no reservatório à 68 °C. No entanto, os autores também citam alguns problemas operacionais advindos dessa aplicação, como: risco potencial de obstrução causado por detritos celulares e sensibilidade bacteriana. Apesar da GX apresentar características que favorecem o sucesso do processo EOR, outros trabalhos relacionados a esse assunto, relatam que as poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAMs), são mais promissoras em reservatórios de alta temperatura e salinidade. Recentemente, autores como Wei, *et al.*, 2017, passaram a estudar a eficiência de nanofluidos à base de nano celulose em processos EOR.

Além disso, a literatura reporta a necessidade de determinar algumas propriedades ditas como essenciais para avaliar a sua eficiência dos biopolímeros em processos de recuperação avançada, como: concentração, solubilidade, capacidade de espessamento, resistência ao sal, reologia, viscoelasticidade, injetividade, adsorção, entre outros. Além desses, como mostra a Tabela 7, existem outros fatores responsáveis para o sucesso de um projeto EOR, são eles: permeabilidade absoluta da rocha, porosidade, °API do óleo, temperatura do reservatório e vazão de injeção.

**Tabela 7** – Dados de alguns trabalhos que utilizaram biopolímeros em processos EOR.

Autor(es), Ano	Microorganismo	Biopolímero	Concentração (mg/L)	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)	°API	Temperatura (C°)	Vazão (mL/min)	Recuperação (%)
ABBAS, <i>et al.</i> , em 2023	<i>Schizophyllan</i>	Polissacarídeo	5.600	444	20,74	38,2	120	0,2	10
ABBASPOUR, <i>et al.</i> , 2023	<i>Schizophyllan</i>	Polissacarídeo	1.000	2000	24	24,7	55	-	75
AL-ARAIMI, <i>et al.</i> , 2022	<i>Aureobasidium Pullulans</i>	Polissacarídeo	2.000	-	33,5		60	0,4	9,4
SHOAIB, <i>et al.</i> , 2020	<i>Schizophyllan</i>	Polissacarídeo	3.000	600	23	-	54	-	90
GAO, <i>et al.</i> , 2020	<i>Enterobacter cloacae</i>	Exopolissacarídeo	8.830	-	-	-	50	1,0	88,3
DARYASAFAR, <i>et al.</i> , 2016	<i>Bacillus sonorensis</i>	Polissacarídeo	5.000	-	38	-	37	2,66	59
Xu & Lu, 2011	<i>Enterobacter sakazakii</i>	Exopolissacarídeo	6.500	932	39,3	-	45	0,5	25

### 4.3. UTILIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ASP EM PROCESSOS EOR

Enquanto outros métodos de recuperação avançada de petróleo apresentam desvantagens, quanto a perda excessiva de surfactante e polímero por adsorção, a solução ASP promove a redução de tais problemas, através da combinação sinérgica com o álcali.

Vários trabalhos a respeito da utilização da solução ASP em processos EOR foram publicados nas últimas duas décadas. Para uma aplicação em escala real, a literatura recomenda a necessidade de desenvolver surfactantes mais econômicos em sistemas alcalinos fracos e com polímeros tolerantes a temperatura e ao pH. Além disso, a constituição química dos fluidos deve ser considerada ambientalmente aceitável em campos onshore e offshore.

Atualmente o campo Daqing representa um dos maiores projetos de recuperação avançada utilizando a solução ASP. As injeções de solução ASP foram estudadas e testadas em Daqing por mais de 20 anos. Wang, *et al.* (2013), relataram as experiências da aplicação do método ASP no campo petrolífero de Daqing Xingbei, localizado na China. Segundo os autores, a injeção da solução ASP gerou diversos problemas operacionais, como: deposição de agregados de óleo, ceras, asfaltenos, polímeros degradados, microorganismos, argilas, areia e água adsorvida nas linhas de tubulação; geração de um volume elevado de espuma, dificultando a separação óleo e água. Um outro problema relatado, consiste no tratamento da água produzida, tanto para descarte, quanto para a reinjeção em reservatórios. Essa água contém um alto teor de sólidos oleosos e produtos químicos adsorvidos as gotículas de óleo. Algumas medidas para solucionar esses problemas foram sugeridas pelos autores, como: tratamento da água produzida, lavagem das linhas de tubulação, adição de agentes que evitem a deposição de agregados, uso de produtos antiespumantes e uso de microfloculação suspensa no processo de filtração.

A literatura reporta a necessidade de determinar algumas propriedades ditas como essenciais para avaliar a sua eficiência da solução ASP em processos de recuperação avançada, como: concentração do álcali, surfactante e polímero, reologia, viscoelasticidade, injetividade, adsorção do surfactante e do polímero, entre outros. Além desses, como mostra a Tabela 8, existem outros fatores responsáveis para o sucesso de um projeto EOR, são eles: permeabilidade absoluta da rocha, porosidade,  $\text{API}$  do óleo, temperatura do reservatório e vazão de injeção.

**Tabela 8** – Dados de alguns trabalhos que utilizaram a solução ASP em processos EOR.

Autor(es), Ano	Concentração (mg/L)	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)	°API	Temperatura (C°)	Vazão (mL/min)	Recuperação (%)
SHARMA, <i>et al.</i> , 2023	(70) Álcali	207	19,1	-	59	2,0	84,5
	(35) Surfactante						
	(25) Polímero						
PASHAPOURYE GANEH, <i>et al.</i> , 2022	(3.600) Álcali	80,1	18,85	-	38	2,0	95,6
	(7.500) Surfactante						
	(4.500) Polímero						
WANG, <i>et al.</i> , 2022	(37,5) Álcali	453	19,5	-	55	2,0	87,5
	(5.000) Surfactante						
	(2.500) Polímero						
AL-GHAILANI, <i>et al.</i> , 2021	(1.000) Álcali	1325	13,4	-	50	0,8	42,5
	(3.000) Surfactante						
	(3.300) Polímero						
ZHONG, <i>et al.</i> , 2020	(5.000) Álcali	1144	37,3	-	-	-	23,7
	(10.000) Surfactante						
	(1.500) Polímero						

## 5. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta os materiais e métodos que foram utilizados na parte experimental do presente trabalho. Primeiramente, foi realizado um mapeamento tecnológico acerca da utilização de biossurfactantes e biopolímeros em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR), com o objetivo de identificar inovações. Em seguida são apresentados os materiais e métodos para a realização dos seguintes experimentos; produção da solução ASP, do biossurfactante, do biopolímero e da solução Bio-ASP; caracterização do petróleo, da solução ASP, do biossurfactante, do biopolímero e da solução Bio-ASP e testes de injeção.

Por fim, com o objetivo de identificar a relação entre as concentrações de álcali, de surfactante, de polímero, de biossurfactante e de biopolímero com a fração recuperada de óleo obtido, foi realizado um planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$  com três repetições no ponto central.

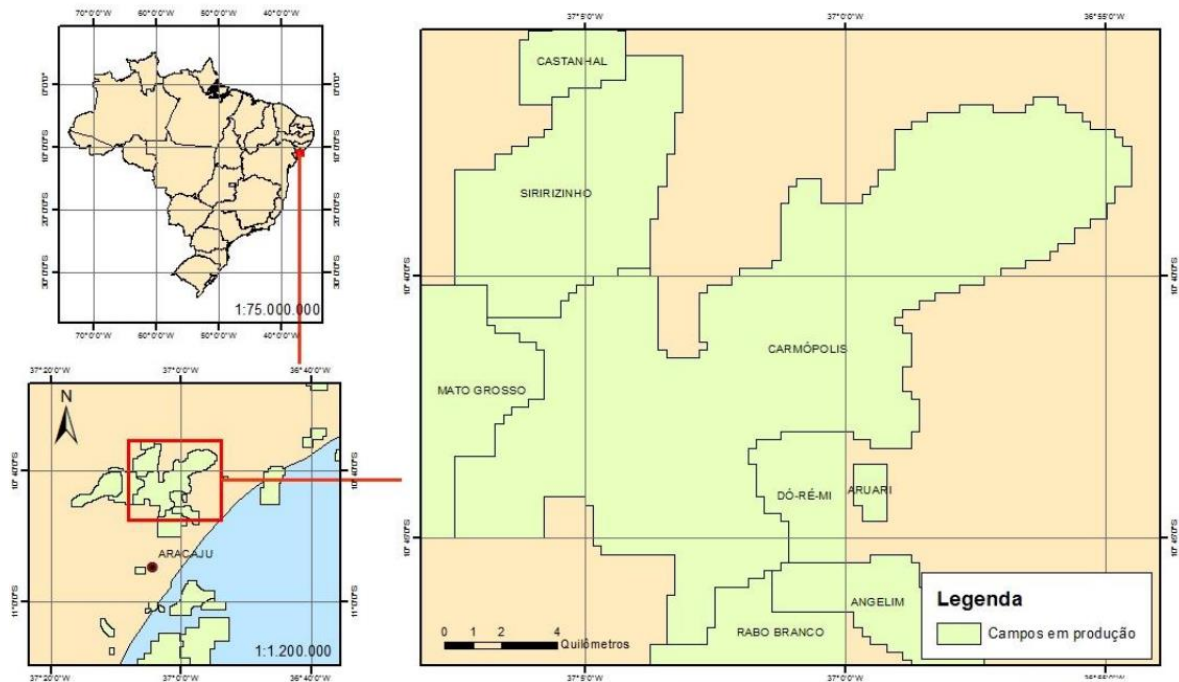
### 5.1 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO

Saber quais os países que mais possuem patentes depositadas sobre utilização de biossurfactantes e biopolímeros como aditivos para fluidos de recuperação avançada, bem como os anos que mais foram depositadas essas patentes e as empresas que mais se destacam no desenvolvimento de técnicas relacionadas a essa técnica, é de grande interesse, não só para a indústria, mas também para a pesquisa, que busca cada vez mais desenvolver tecnologias para aperfeiçoar essa técnica.

Para adquirir informações a respeito do tema, foram realizadas consultas a bases de patentes *European Patent Office* (EPO) que é uma base mundial de acesso livre usualmente escolhida para varredura de tecnologias. A estratégia de busca de patentes deve ser tal que permita abranger todas as patentes focadas no assunto sem acrescentar de outras que possam interferir nos resultados. Para isso foi feito um escopo combinando palavras-chave (*recovery\**, *enhanced\**, *oil\**, *asp\**, *alkali\**, *surfactant\**, *biosurfactant\**, *polymer\** e *biopolymer\**) e o código (E21B43/16 - Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos). Após a coleta dos dados, os mesmos foram importados para o programa *Vantage Point*<sup>®</sup>, onde foram tratados os dados, retirando repetições e efetuando limpeza.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo utilizado nesse trabalho foi cedido pela empresa Petrobrás e é proveniente do campo de Carmópolis, estação de Bonsucesso, como mostra a Figura 13.



**Figura 13** – Mapa de localização do campo de Carmópolis.

Fonte: ANP, 2016.

As caracterizações que foram realizadas no petróleo utilizado nos testes de injeção, são: ponto de fluidez, massa específica do petróleo, viscosidade, BSW e grau API.

### 5.2.1 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez do petróleo foi determinado através do equipamento *Automatic Cloud & Pour Point Tester*, modelo HCP 852 seguindo a norma ASTM D97. A amostra é pré-aquecida e em seguida resfriada gradativamente e sua fluidez verificada a cada queda de 3 °C. A análise é finalizada quando não é registrado mais movimentação do fluido em uma dessas verificações. O ponto de fluidez será a temperatura em que o teste foi finalizado somado 3 °C, ou seja, a última temperatura em que foi observada a movimentação do fluido.

### 5.2.2 Massa específica do petróleo

A massa específica do petróleo foi medida através de um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA-5000, seguindo a norma ASTM D-5002. A análise foi feita a 20 °C (temperatura ambiente) e a 60 °C (temperatura média do reservatório simulado).

### 5.2.3 Viscosidade do petróleo

A viscosidade do petróleo foi obtida através de um reômetro Physica, modelo MCR 501, da marca Anton Paar, seguindo a norma ASTM D-445. Seu sistema é adaptado a um banho termostaticado e um computador, trabalhando com pequenas quantidades de amostra (~20 mL). As amostras foram colocadas em um sensor do tipo cilindro concêntrico (PP50) e submetidas a um torque suficiente para manter a rotação do cilindro, que fica imerso na amostra. A análise foi realizada a 60 °C (temperatura média do reservatório simulado).

### 5.2.4 BSW (basic sediments and water)

O BSW do petróleo foi medido através de centrifugação seguindo a metodologia descrita na Norma NBR-14647.

### 5.2.5 GRAU API

O grau API foi calculado através da densidade relativa medida nas condições padrão (20 °C e 1 atm), utilizando a Equação 7:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_o} - 131,5 \quad (\text{Equação 7})$$

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO SINTÉTICA

A água de produção sintética utilizada para diluir os componentes da solução ASP, para recuperar o petróleo na etapa convencional e no processo de lavagem após a recuperação avançada, contém 40.000 mg/L de NaCl, pois é um dos sais predominantes na água presente no reservatório e 13.000 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



### **5.3.1 Determinação das concentrações iônicas da água de produção sintética**

As concentrações iônicas da água de produção sintética foram estimadas por um espectrômetro de fluorescência de raios-x por energia dispersiva da Shimadzu, modelo EDX-900C, utilizando ar como atmosfera e colimador de 10 mm.

### **5.3.2 Massa específica da água de produção sintética**

A massa específica da água de produção sintética foi medida através de um densímetro, seguindo a norma ASTM D-5002. A análise foi feita a 60 °C (temperatura média do reservatório simulado).

### **5.3.3 Viscosidade da água de produção sintética**

A viscosidade da água de produção sintética foi obtida através de um reômetro Physica, modelo MCR 501, da marca Anton Paar, seguindo a norma ASTM D-445. A análise foi feita a 60 °C (temperatura média do reservatório simulado).

## **5.4 PRODUÇÃO DA SOLUÇÃO ASP**

A solução ASP foi utilizada nos testes de injeção para ser comparada com os resultados da solução Bio-ASP. Os agentes químicos utilizados para o preparo da solução ASP, são as versões comercialmente disponíveis de álcali, surfactante e polímero. O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) foi obtido da Lumatom, o surfactante lauril sulfato de sódio/LSS da Synth e o polímero goma xantana da Makeni Chemicals. Os compostos foram escolhidos devido a relevância dos mesmos nos processos de recuperação avançada de petróleo (SAGALA, *et al.*, 2023; IHEKORONYE, MOHAMMED & ONUORAH, 2022; FU, *et al.*, 2021; COOLMAN, *et al.*, 2020; GBADAMOSI, *et al.*, 2022b).

### **5.4.1 Caracterização da solução ASP**

As caracterizações das soluções ASP que foram utilizadas nos testes de injeção, consistiram na determinação da sua viscosidade, através da análise viscosimétrica, na medida do pH, na determinação da massa específica e na medida de tensão interfacial.

#### *5.4.1.1 Concentração micelar crítica (CMC) do surfactante*

A concentração micelar crítica foi obtida a partir da determinação da tensão superficial (líquido/ar) de soluções sucessivamente diluídas que variaram de 5 a 45% V/V do surfactante Lauril Sulfato de Sódio (LSS), em água Mili-Q. A CMC foi obtida através de um gráfico de tensão superficial versus a concentração do surfactante. Todos os pontos foram obtidos na temperatura de 20 °C. O valor da CMC é indicado pelo ponto de inflexão da curva obtida, seguindo a metodologia proposta por (RIZZATTI, ZANETTE & MELLO, 2009).

#### *5.4.1.2 Análise Viscosimétrica*

Para assegurar que a solução esteja completamente homogênea, 20 mL da mesma foi agitada a 1500 rpm, utilizando o agitador mecânico eletrônico Q235 da Quimis, por 5 horas. Em seguida a solução foi transferida para 10 tubos falcon de 15 mL e centrifugada por 15 min à 2200 rpm com o intuito de retirar as bolhas que foram incorporadas pela agitação. A viscosidade das soluções ASP, foram determinadas utilizando o reômetro Physica, modelo MCR 501, da marca Anton Paar, com geometria cônica concêntrica, seguindo a norma ASTM D-445 a 60 °C.

#### *5.4.1.3 Medida do pH*

A determinação do pH foi realizada através do pHmetro da marca TECNOPON, modelo mPA-210, devidamente calibrado. A análise foi feita a 60 °C.

#### *5.4.1.4 Massa específica*

A massa específica da solução ASP, foi medida através de um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA-5000, seguindo a norma ASTM D-5002. A análise foi feita a 60 °C.

#### 5.4.1.5 Análise de tensão interfacial entre o fluido ASP e o óleo utilizado nos testes de injeção ( $TIF_{ASPO}$ )

A medida da tensão interfacial (TIF) foi realizada em um tensiômetro da marca DataPhysics®, modelo Oca 15 plus, na temperatura de 60 °C, por meio de um acessório termostaticado acoplado a um banho térmico.

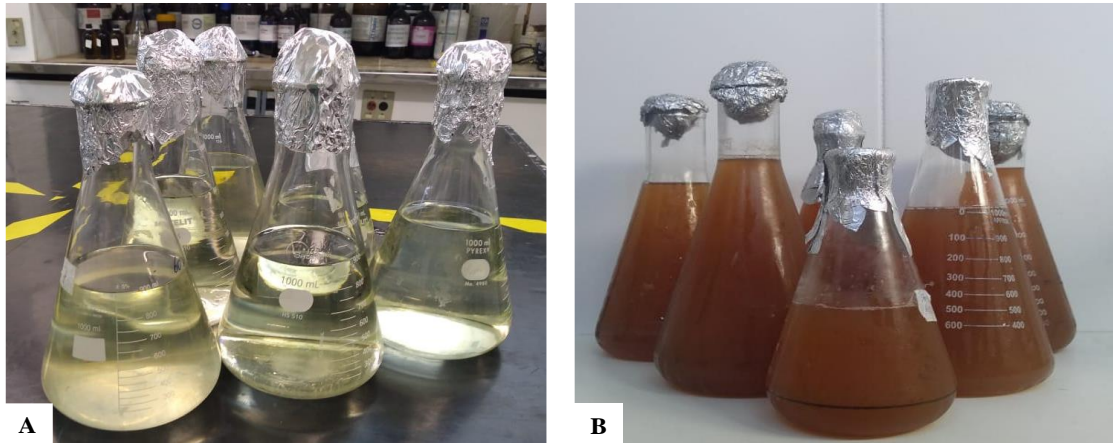
Para determinar a tensão interfacial fluido ASP/rocha ( $TIF_{ASPO}$ ), foi formada uma gota invertida de óleo dentro de uma cubeta de quartzo contendo o fluido analisado. Para cada fluido foram analisadas 5 gotas de volume constante de aproximadamente 10,0  $\mu\text{L}$ , sendo considerada para a medida final a média destas análises. O desvio padrão de cada medida é dado automaticamente pelo próprio equipamento, após a tomada de medida.

### 5.5 BIOPROCESSO PARA OBTENÇÃO DE BIOSSURFACTANTE

O biossurfactante utilizado neste trabalho foi produzido no Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada (LAPESCA), localizado no instituto de farmácia da Universidade Federal da Bahia a partir do microrganismo *Bacillus Subtilis* (UFPEDA86), utilizando a glicose-D anidra P.A da marca Synth, como fonte de carbono no processo fermentativo. O processo produtivo adaptado da metodologia proposta por Soares, *et al.* (2018) foi dividido em: preparo do pré-inóculo e do inóculo; produção de biossurfactante e obtenção do extrato bruto de surfactina.

#### 5.5.1 Preparo do pré-inóculo e do inóculo

Os caldos utilizados como pré inóculo e inóculo apresentaram a mesma composição: 20,0  $\text{g.L}^{-1}$  de glicose-D anidra P.A; 3,0  $\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 7,0  $\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 0,2  $\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 1,0  $\text{g.L}^{-1}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 1,0  $\text{g.L}^{-1}$  de extrato de levedura. Após a mistura dos componentes do meio, como mostra a Figura 14, corrigiu-se o pH deste para 6,8 utilizando NaOH 1M ou HCl 1M e em seguida realizou-se a esterilização por calor úmido em autoclave a 121°C e 1 atm durante 15 minutos.



**Figura 14** – Preparo do pré-inóculo e do inóculo. (A) Caldo utilizado na preparação do pré inóculo; (B) Caldo resultante da etapa inóculo.

O pré-inóculo foi preparado através da transferência de três alçadas da cultura do tubo inclinado para um frasco Erlenmeyer de 125 mL contendo 30 mL de meio e depois levado a uma incubadora com agitação orbital a 37°C e 200 rpm durante 6 horas. Para o inóculo, utilizou-se um Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de meio de cultura. Nesta etapa, retirou-se do pré-inóculo uma alíquota correspondente a 10% (v/v) do inóculo (5 mL) e transferiu-se para o Erlenmeyer que também foi incubado sob agitação orbital a 37 °C e 200 rpm por cerca de 16 horas, como mostra a Figura 16B.

### 5.5.2 Produção do biossurfactante

Em uma capela de fluxo laminar, inoculou-se os erlenmeyers já esterilizados, contendo os meios para fermentação, retirando-se do inóculo obtido no item 5.5.1 uma alíquota correspondente a 10% (v/v) do meio de cultivo, ou seja, 5 mL para cada frasco. Após a inoculação, realizou-se a produção de biossurfactante por cultivo submerso em incubadora orbital (shaker) a 37°C e 200 rpm durante 96 h. As amostras coletadas foram centrifugadas a 4.000 rpm e 20°C por 10 minutos, através de uma centrífuga da marca Inbrás, modelo CS 32/15 3.5, a fim de separar o corpo de fundo (biomassa) do sobrenadante (caldo fermentado isento de células) que contém o biossurfactante.

### 5.5.3 Obtenção do extrato bruto de surfactina

Inicialmente, acidificou-se os sobrenadantes utilizando HCl 3M até este atingir pH 2,0. Os sobrenadantes acidificados foram mantidos a 4 °C por 24 h visando promover a precipitação

do biossurfactante. Os precipitados (corpo de fundo) foram então separados do sobrenadante por centrifugação a 4.000 rpm, 20°C por 10 minutos em uma proveta previamente pesada e identificada e colocada para secar a 55°C por 24 h em estufa para remoção do ácido. O biossurfactante extraído não foi purificado e o produto obtido foi, a surfactina bruta que fará parte da formulação da solução Bio-ASP.

## 5.6 PRODUÇÃO DO BIOPOLÍMERO

O biopolímero utilizado para compor a solução Bio-ASP, foi a goma xantana (GX), fornecida pelo Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada (LAPESCA), localizado no instituto de farmácia da Universidade Federal da Bahia. A GX, foi produzida a partir da cepa de *Xanthomonas mangiferaeindicae* 2103, utilizando a glicerina bruta derivada de biodiesel, como fonte de carbono. A metodologia referente a produção do biopolímero, pode ser encontrada no trabalho publicado pelos autores: Assis, *et al.* (2014).

## 5.7 PRODUÇÃO DA SOLUÇÃO BIO-ASP

Os agentes químicos que foram utilizados para o preparo da solução Bio-ASP, são: álcali, biossurfactante (surfactina), biopolímero (goma xantana), e o sal (NaCl), utilizado para o preparo água de produção sintética. O carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) foi obtido da Lumatom, o biossurfactante, produzido conforme o item 5.5 e o biopolímero, produzido conforme o item 5.6.

### 5.7.1 Caracterização da solução BIO-ASP

As caracterizações que foram realizadas na solução Bio-ASP, estão descritas nos itens 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3, 5.4.1.4, 5.4.1.5.

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (PLUGS)

Os corpos de prova utilizados nos testes de injeção são provenientes da formação Botucatu. Esta formação está localizada na cidade de Ribeirão Claro, estado do Paraná/Brasil, e está presente ao longo de uma vasta área na América do Sul. É de origem eólica e foi depositado sob condições desérticas sobre uma área de 1,5 milhão de km<sup>2</sup>. Consiste numa

superposição das paleodunas com estratificação típica de leito cruzado. Em alguns lugares, essa formação tem mais de 100 m de espessura (RIBEIRO, *et al.*, 2008). Segundo Gomes (1997), o índice de heterogeneidade das amostras da formação Botucatu é compatível com os arenitos de Berea que são considerados altamente homogêneos. Os *plugs* utilizados nos testes de injeção, possuem um diâmetro médio de 3,8 cm e 7,5 cm de comprimento, como mostra a Figura 15.



**Figura 15** - *Plug* utilizado nos testes de injeção

### 5.8.1 Saturação do corpo de prova

Após o *plug* ser colocado no interior do *core holder* e devidamente confinado, a saturação do mesmo deve ser iniciada. A água de produção sintética contendo 40.000 mg/L de NaCl, e 13.000 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se encontra no interior do silo, é injetada através de uma bomba de HPLC. A bomba desloca o êmbolo do silo através da injeção de água destilada na sua parte inferior.

A vazão de injeção de água é constante e igual a 1 mL/min, para garantir a saturação de todo o meio poroso. A vazão de entrada é controlada através da bomba e a vazão de saída foi obtida com o auxílio de uma proveta e de um cronômetro. O processo de saturação do testemunho, ocorre na temperatura de 60 °C e é finalizado quando a vazão da saída se igualar com a vazão de entrada.

Para a saturação do *plug* com petróleo a vazão de injeção é igual a 1 mL/min com temperatura igual a 60 °C. A pressão de injeção é obtida através de um manômetro acoplado à saída do silo de óleo. A saturação do *plug* com óleo, representada na Figura 16, é finalizada quando a vazão de água na saída do *plug* acabar e iniciar a saída de petróleo.



**Figura 16** – Vista da seção transversal de um *plug* antes do teste de injeção (esquerda) e após o processo de saturação com óleo (direita).

### 5.8.2 Determinação da porosidade

A porosidade do testemunho foi calculada durante a injeção da água de produção sintética a partir do balanço volumétrico de fluidos. Com a diferença entre o volume de água de produção sintética que entrou e saiu tem-se o volume que ficou retido no testemunho. A saturação completa é observada quando não há mais variação entre a vazão de entrada e a de saída do *plug*. O volume que ficou retido no *plug* é considerado como o volume poroso ( $V_p$ ) desse testemunho, calcula-se então a porosidade através da Equação 2, apresentada no terceiro capítulo desse trabalho.

### 5.8.3 Determinação da permeabilidade absoluta

A permeabilidade absoluta do testemunho também foi determinada durante a injeção da água de produção sintética na rocha. Após estabilizar a pressão de injeção no testemunho, foi medida a vazão de saída da água do *core holder* com o auxílio de uma proveta e de um cronômetro. De posse da vazão, dimensões do *plug*, pressão e viscosidade do fluido, calcula-se a permeabilidade pela Equação 3, apresentada no terceiro capítulo desse trabalho.

### 5.8.4 Determinação da molhabilidade da rocha

O estudo da molhabilidade das amostras de rocha utilizadas nos experimentos foi realizado em um tensiômetro da marca DataPhysics<sup>®</sup>, modelo Oca 15 plus, através do método da gota pendente, na temperatura de 60 °C, por meio de um acessório termostatizado acoplado a um banho térmico.

Para a determinação da tensão interfacial dos sistemas: rocha/água e rocha/óleo, foram utilizadas pastilhas de rocha da formação Botucatu, com diâmetro médio de 3,8 cm e 0,5 cm de espessura. A pastilha é colocada na posição horizontal e ajustada a câmara do tensiômetro, em seguida é dispensada uma gota do fluido testado sobre a superfície da pastilha.

### 5.8.5 Caracterização química dos *plugs* utilizados nos testes de injeção

Com o objetivo de identificar e estimar quantitativamente as proporções dos elementos químicos predominantes nos *plugs* da formação Botucatu, foi realizada a análise de espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF), no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (Cienam) da UFBA. A análise foi realizada através de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, marca Shimadzu, modelo EDX-900. A espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas (TEIXEIRA *et al.*, 2012).

Para as análises foi utilizado aproximadamente 2 g do pó retirado a partir da trituração de uma pastilha de rocha da formação Botucatu, com diâmetro de 3,8 cm e 0,5 cm de espessura. Após a trituração, o pó é acondicionado sob um filme de Mylar de 6  $\mu\text{m}$  de espessura, esticado no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura.

## 5.9 LIMPEZA DOS CORPOS DE PROVA

O procedimento para a limpeza dos *plugs* utilizados nos testes de injeção foi realizado no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), localizado no instituto de geociências da Universidade Federal da Bahia. O procedimento foi adaptado de API (1998) e o passo a passo utilizado para a execução do mesmo é descrito a seguir:

- a) Inserir o *plug* no cartucho do extrator *soxhlet* disponível no laboratório de extração de óleos;
- b) Introduzir 170 mL de diclorometano no balão de fundo redondo de 250 mL;
- c) Acoplar o extrator *soxhlet* ao balão de fundo redondo, a manta aquecedora e ao condensador;
- d) Após montagem do sistema *soxhlet*, representado na Figura 17, acionar o *chiller* de recirculação/refrigeração (Configurar a temperatura para  $5 \pm 5$  °C);



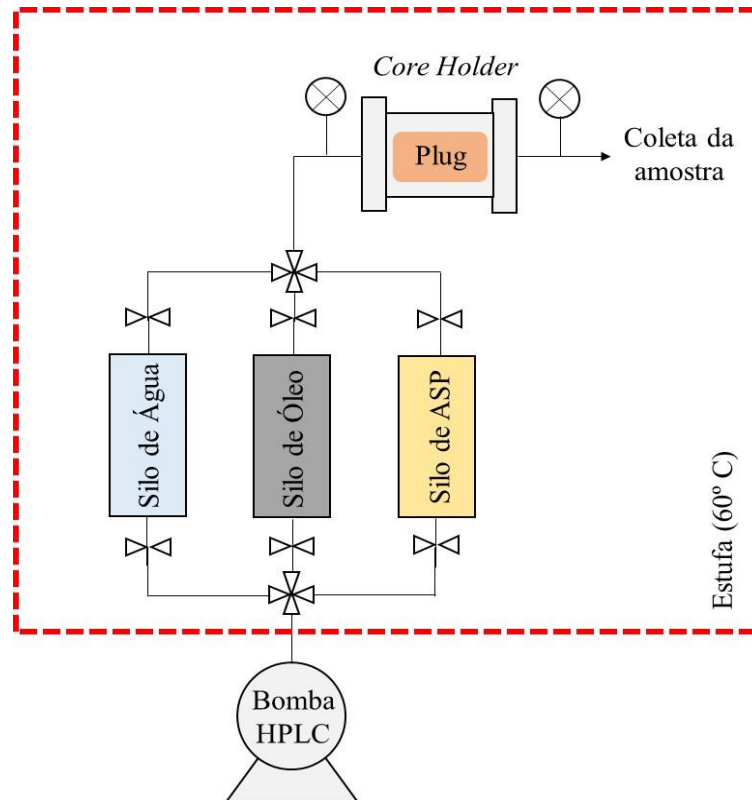
- e) Ligar a manta de aquecimento, controlar os ciclos do reservatório do soxhlet (ciclos de enchimento e esvaziamento), 4 a 6 ciclos por hora (recomendável);
- f) Extrair por um período de 96 horas (ou mais horas caso a amostra não esteja ainda transparente);
- g) Após 96 horas, desligar o sistema e aguardar o mesmo esfriar;
- h) Desacoplar o balão de fundo redondo do extrator *soxhlet* e retirar do cartucho o *plug* limpo;
- i) Coloca o *plug* limpo em estufa por 24 horas à 105 °C;
- j) Pesa-se o *plug* seco e compara a sua massa com a do *plug* antes de ser utilizado nos testes de injeção.



**Figura 17** – Utilização do sistema *soxhlet* em série, para a limpeza dos *plugs* utilizados nos testes de injeção.

## 5.10 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema utilizado nos testes de injeção para simular a recuperação avançada de petróleo em escala de bancada está esquematizado na Figura 18, e é composto por: uma estufa termostaticada; um *core holder*; três silos feitos de alumínio; uma bomba de HPLC; dois manômetros; tubos, válvulas e conexões (utilizados para transportar e direcionar os fluidos injetados no *core holder*).



**Figura 18** – Representação esquemática do sistema de injeção.

### 5.10.1 Core holder

O *core holder*, como mostra a Figura 19, é um compartimento cilíndrico confeccionado em aço inox, que fica localizado dentro da estufa e que é utilizado para simular as condições de um reservatório.



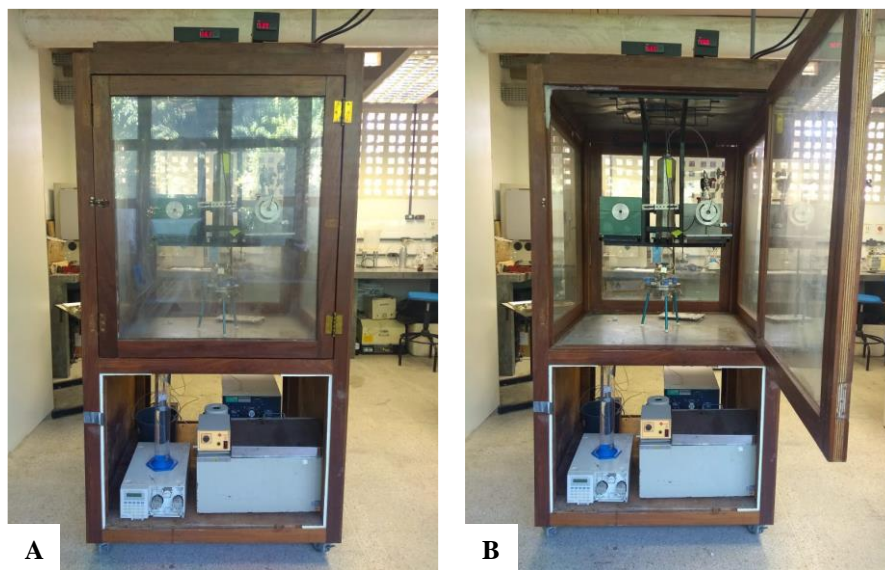
**Figura 19** – Vista lateral do core holder utilizado nos testes de injeção.

O *core holder* suporta pressões de até 10.000 psi e temperaturas de até 200 °C. Esse equipamento é utilizado propriamente para estudos de deslocamento em meios porosos e é caracterizado por possuir três pressões atuantes para realização dos testes de recuperação

avançada de petróleo: a pressão de injeção, a pressão de confinamento ou radial e a pressão axial, ambas controladas pela bomba de HPLC.

### 5.10.2 Estufa termostatzada

A estufa, como mostra a Figura 20, é de madeira, forrada por placas de alumínio, portas de madeira e vidro duplo. Possui uma chapa aquecedora, um circulador de ar e um termostato regulado para funcionar a uma temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 20** – Imagens da estufa termostatzada. (A) porta lateral de madeira e vidro duplo fechada; (B) porta lateral de madeira e vidro duplo aberta.

### 5.10.3 Silo

Os silos, como mostra a Figura 21, são feitos de alumínio (corpo principal) e fibra de vidro (êmbolo). É utilizado para armazenar os fluidos que foram injetados durante os testes de simulação. Esses silos são acoplados às conexões que saem da bomba em sua porção inferior e as conexões que vão para o *core holder* pela parte lateral.



**Figura 21** – Silos utilizados para armazenar os fluidos de injeção.

#### 5.10.4 Bomba de HPLC

A bomba de HPLC é utilizada no processo de confinamento dos *plugs*, como mostra a Figura 22, e opera junto ao silo na injeção dos fluidos.



**Figura 22** – Bomba de HPLC utilizada nos testes de injeção.

#### 5.10.5 Manômetros

São utilizados dois manômetros no sistema, um antes da entrada do fluido no interior do core holder (pressão a montante) e o outro logo após a saída do fluido do core holder (pressão a jusante). Além disso, são utilizados para indicar a pressão de confinamento dos *plugs* no interior do *core holder*. A pressão de confinamento é mantida a uma pressão máxima de 1000 psi, para evitar a fratura do corpo de prova.

### 5.10.6 Válvulas, conexões e tubos

As válvulas, conexões e tubos completam o sistema transportando e direcionando os fluidos.

### 5.11 TESTES DE INJEÇÃO

Para a correta execução da simulação física da aplicação do método de recuperação avançada em escala de bancada, são realizados cinco passos, que compreendem desde o preparo dos silos até a coleta das amostras. Todos os passos são descritos a seguir:

**Primeiro passo:** Inicialmente os três silos são preenchidos com a água de produção sintética, o petróleo e o fluido de recuperação avançada, em seguida eles são conectados ao sistema apresentado na seção 5.8;

**Segundo passo:** Consiste no processo de confinamento do *plug* no interior do *core holder*. Para isso, uma borracha de viton, como mostra a Figura 23, é lubrificada com um silicone apropriado e devidamente encaixada no *holder*. Em seguida o *plug* é colocado no interior da borracha e ajustado pelos êmbolos de entrada e saída do *holder*. Após o fechamento do *holder* inicia-se o confinamento do *plug*, que consiste na injeção de água destilada na lateral do holder, para que a borracha de viton vede as laterais do *plug* e evite caminhos preferenciais durante a injeção dos fluidos;



**Figura 23** – Componentes utilizados no processo de confinamento do *plug* no interior do *core holder*.

**Terceiro passo:** Quando a pressão de confinamento chegar em 1.000 psi, o sistema e os silos, são mantidos a uma temperatura constante de 60 °C por 30 minutos e só então inicia-se a injeção os fluidos;

**Quarto passo:** Os fluidos de recuperação são injetados numa vazão constante de 1mL/min na seguinte ordem:

1ª Injeção: Água de produção sintética (processo de saturação do *plug*);

2ª Injeção: Petróleo (a quantidade injetada equivale a três vezes o volume poroso do *plug*).

3ª Injeção: Água de produção sintética (simula a recuperação convencional e é injetada até a fração oleosa não ser mais produzida);

4ª Injeção: Fluido de recuperação avançada (ASP e Bio-ASP, a quantidade injetada equivale a três vezes o volume poroso do *plug*);

5ª Injeção: Água de produção sintética (lavagem com água de produção sintética, sendo que a fração oleosa coletada nessa etapa é contabilizada junto com a etapa avançada).

A técnica de lavagem do meio poroso pós injeção de fluidos poliméricos, ASP, entre outros (conhecida na literatura por *chase water* ou *drive water*), vem sendo aplicada por diversos pesquisadores. Essa técnica surge como uma alternativa econômica, pois a injeção contínua da maioria dos fluidos de recuperação avançada é um processo de alto custo para um projeto EOR. Além de não requerer altos investimentos, a utilização de bancos alternados de fluidos de natureza química diversa com a água de produção sintética, essa técnica proporciona um aumento na eficiência de recuperação de óleo, uma vez que se proporciona uma melhora no varrido de óleo (KESARWANI, SHARMA & MANDAL, 2021; ZHAO, 2021). A aplicação dessa técnica, não pode ser entendida como recuperação convencional, uma vez que o reservatório já está impregnado com fluidos que não são naturais dele, como o surfactante e o polímero, por exemplo.

**Quinto passo:** As amostras são coletadas a cada 10 minutos em frascos de vidro, como mostra a Figura 24, previamente pesados, sendo estes tampados imediatamente após coleta.



**Figura 24** – Frascos de vidro onde as amostras coletadas são armazenadas.

Após o teste de injeção, os frascos de vidro são pesados sem as tampas e em seguida a fração aquosa é pipetada e descartada, assim por diferença de massa a fração oleosa recuperada de cada etapa é determinada. Os cálculos que deverão ser realizados para avaliar a eficiência dos fluidos injetados, são:

a) Determinação da saturação de água irreduzível ( $S_{wi}$ ): A saturação de água irreduzível ( $S_{wi}$ ), deverá ser calculada através da Equação 8.

$$S_{wi} = \frac{V_{wi}}{V_p} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

$V_{wi}$  = volume de água retido no *plug* após a saturação com água menos o volume de água que saiu do *plug* durante a saturação com petróleo (mL);

$V_p$  = volume poroso (mL).

b) Determinação da saturação inicial de óleo ( $S_{oi}$ ): A soma da saturação inicial de óleo  $S_{oi}$  com a  $S_{wi}$  deve ser igual a 1. Logo é possível calcular a saturação inicial de óleo, através da Equação 9.

$$S_{oi} = 1 - S_{wi} \quad (\text{Equação 9})$$

c) Determinação da saturação de óleo residual ( $S_{OR}$ ): É necessário também calcular a saturação de óleo residual, dado que foi utilizada para o cálculo da eficiência de deslocamento. A  $S_{OR}$  pode ser determinada através da Equação 10.

$$S_{OR} = \frac{V_{ORIP}}{V_p} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

$V_{ORIP}$  = volume de óleo retido no *plug*, após a injeção da água de produção sintética (mL).

d) Cálculo da saturação residual de óleo após a recuperação avançada de petróleo ( $S_{ORA}$ ): A determinação da saturação de óleo residual após a recuperação avançada de petróleo pode ser calculada através da Equação 11.

$$S_{ORA} = \frac{V_{ORRA}}{V_p} \quad (\text{Equação 11})$$



Em que:

$V_{ORRA}$  = volume de óleo retido no *plug*, após a recuperação avançada de petróleo (mL).

- e) Determinação da eficiência de deslocamento do óleo na etapa de recuperação avançada ( $E_{DRA}$ ): A eficiência de deslocamento do óleo na etapa de recuperação avançada ( $E_{DRA}$ ) pode ser obtida através da Equação 12.

$$E_{DRA} = S_{OR} - S_{ORA} \quad (\text{Equação 12})$$

- f) Cálculo do fator de recuperação ( $F_R$ ): O fator de recuperação, foi obtido através do quociente entre a produção acumulada em cada coleta e o volume de óleo inicialmente retido no *plug*, como mostra a Equação 13.

$$F_R = \frac{V_{ORA}}{V_{OR}} \quad (\text{Equação 13})$$

Em que:

$F_R$  = fator de recuperação (%);

$V_{ORA}$  = volume total de petróleo recuperado até a coleta (produção acumulada) (mL);

$V_{OR}$  = volume de petróleo inicialmente retido no *plug* (mL).

- g) Cálculo da fração recuperada na etapa avançada ( $F_{RA}$ ): A fração recuperada na etapa avançada é a subtração do fator de recuperação com a fração recuperada na etapa convencional ( $F_{RW}$ ), como mostra a Equação 14.

$$F_{RA} = F_R - F_{RW} \quad (\text{Equação 14})$$

## 5.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As concentrações de álcali, surfactante e polímero na solução ASP, estão diretamente relacionadas com a fração recuperada de óleo obtido. Dessa forma, para avaliar a eficiência da solução Bio-ASP e compará-la com a solução ASP, as concentrações dos aditivos deverão ser variadas, na mesma proporção para ambas as soluções. A concentração de NaCl, utilizada para produzir a água produzida sintética foi mantida constante, no entanto as concentrações do álcali,



surfactante, polímero, biossurfactante e biopolímero irão variar, com o objetivo de analisar o comportamento de cada um dos compostos.

As concentrações máximas e mínimas de álcali e de polímero foram selecionadas de acordo com os trabalhos reportados pela literatura, apresentados no estado da arte, capítulo 4. A concentração do surfactante foi selecionada com base na sua CMC, que será apresentada na seção 6.3.2.1. Foram selecionadas três concentrações: a concentração mínima (3.000 mg/L) corresponde a um ponto abaixo da CMC, a concentração intermediária (6.500 mg/L) corresponde a um ponto próximo da CMC e a concentração máxima (10.000 mg/L) corresponde a um ponto acima da CMC. Através dessas variações nas concentrações do surfactante, foi possível avaliar a efetiva formação de micelas e a redução de possíveis perdas por adsorção durante o processo. Para efeito comparativo, as mesmas concentrações foram utilizadas para produzir os fluidos Bio-ASP.

Para o planejamento fatorial aplicado neste trabalho, com relação às análises estatísticas a serem efetuadas, foram definidas as variáveis independentes: concentração de álcali, concentração de surfactante, concentração de polímero, concentração de biossurfactante e concentração de biopolímero, objetivando o efeito das mesmas no processo de recuperação avançada de petróleo com o mínimo de experimentos para determinar a fração recuperada de petróleo, que é a variável de resposta.

Inicialmente, elaborou-se uma matriz de planejamento experimental do tipo fatorial completo ( $2^3$  com três repetições no ponto central), com combinações para as três variáveis já mencionadas e com 3 repetições do ponto central, como mostra a Tabela 9.

**Tabela 9** – Matriz do planejamento experimental para os testes de injeção utilizando a solução ASP, com os seus respectivos níveis.

Teste	Fluido	Solução ASP		
		Concentração de Álcali (mg/L)	Concentração de Surfactante (mg/L)	Concentração de Polímero (mg/L)
1	ASP1	1.200 (-1)	3.000 (-1)	1.000 (-1)
2	ASP2	1.200 (-1)	10.000 (+1)	1.000 (-1)
3	ASP3	1.200 (-1)	3.000 (-1)	5.000 (+1)
4	ASP4	1.200 (-1)	10.000 (+1)	5.000 (+1)
5	ASP5	4.500 (+1)	3.000 (-1)	1.000 (-1)

Teste	Fluido	Solução ASP		
		Concentração de Álcali (mg/L)	Concentração de Surfactante (mg/L)	Concentração de Polímero (mg/L)
6	ASP6	4.500 (+1)	10.000 (+1)	1.000 (-1)
7	ASP7	4.500 (+1)	3.000 (-1)	5.000 (+1)
8	ASP8	4.500 (+1)	10.000 (+1)	5.000 (+1)
9	ASP9	2.850 (0)	6.500 (0)	3.000 (0)
10	ASP10	2.850 (0)	6.500 (0)	3.000 (0)
11	ASP11	2.850 (0)	6.500 (0)	3.000 (0)

Para efeito comparativo, o mesmo planejamento feito para os testes de injeção utilizando a solução ASP, foi replicado para os testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP, como mostra a Tabela 10.

**Tabela 10** – Matriz do planejamento experimental para os testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP, com os seus respectivos níveis.

Teste	Fluido	Solução Bio-ASP		
		Concentração de Álcali (mg/L)	Concentração de Biossurfactante (mg/L)	Concentração de Biopolímero (mg/L)
12	Bio-ASP1	1.200 (-1)	3.000 (-1)	1.000 (-1)
13	Bio-ASP2	1.200 (-1)	10.000 (+1)	1.000 (-1)
14	Bio-ASP3	1.200 (-1)	3.000 (-1)	5.000 (+1)
15	Bio-ASP4	1.200 (-1)	10.000 (+1)	5.000 (+1)
16	Bio-ASP5	4.500 (+1)	3.000 (-1)	1.000 (-1)
17	Bio-ASP6	4.500 (+1)	10.000 (+1)	1.000 (-1)
18	Bio-ASP7	4.500 (+1)	3.000 (-1)	5.000 (+1)
19	Bio-ASP8	4.500 (+1)	10.000 (+1)	5.000 (+1)
20	Bio-ASP9	2.850 (0)	6.500 (0)	3.000 (0)
21	Bio-ASP10	2.850 (0)	6.500 (0)	3.000 (0)

Teste	Fluido	Solução Bio-ASP		
		Concentração de Álcali (mg/L)	Concentração de Biossurfactante (mg/L)	Concentração de Biopolímero (mg/L)
22	Bio-ASP11	2.850 (0)	6.500 (0)	3.000 (0)

Os valores experimentais obtidos da recuperação avançada de petróleo utilizando as soluções ASP e Bio-ASP foram analisados estatisticamente no *software Statistica 7.0*, versão 2.4, através de regressão múltipla. Com esta análise estatística foi possível verificar os fatores que afetam as respostas de forma linear e suas interações.

A regressão múltipla foi realizada utilizando as variáveis independentes codificadas para substituir de forma padronizada os valores reais dos fatores, com o intuito de que as análises estatísticas não sejam impactadas negativamente pela faixa diversificada que os fatores pudessem possuir. Foi realizada uma Análise de Variância (ANOVA), para verificar se o modelo matemático obtido na regressão múltipla é estatisticamente significativo. O nível de confiança adotado para as análises estatísticas foi de 95%.

A regressão é feita com os resultados dos testes de injeção realizados no laboratório, nela é possível encontrar um modelo matemático, expressa através de uma equação que demonstra como as variáveis influenciam no processo e como elas interagem entre si. Essa equação de primeira ordem com interações é utilizada para plotar uma superfície de resposta. A Equação 15, mostra uma equação de primeira ordem com interações padronizada para um planejamento de três variáveis independentes.

$$\gamma = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_{12} X_1 X_2 + \alpha_{13} X_1 X_3 + \alpha_{23} X_2 X_3 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde,  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são as variáveis do planejamento, o  $\alpha_0$  é coeficiente referente ao ponto de interseção,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são os coeficientes referentes aos efeitos lineares, e  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$  e  $\alpha_{23}$  são coeficientes referentes aos efeitos de interação dupla das variáveis.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados do mapeamento tecnológico acerca da utilização de fluidos de injeção que contém: surfactantes, polímeros, biossurfactantes, biopolímeros e a solução ASP, em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR); os resultados do planejamento experimental para os testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP; o resultado da caracterização do petróleo e das soluções ASP e Bio-ASP, utilizadaS nos testes de injeção e os resultados dos testes de injeção utilizando a solução ASP e Bio-ASP.

### 6.1 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO

Os dados referentes aos documentos prospectados neste trabalho foram obtidos através dos endereços eletrônicos dos institutos de propriedade intelectual. Nestas bases de dados, a busca por patentes específicas é realizada mediante a utilização de palavras chave e/ou códigos específicos. As primeiras informações cedidas pela plataforma são: nome dos inventores, classificações da patente, número do depósito da patente, data de depósito e país onde o documento foi depositado.

Após a escolha da base de dados, o segundo passo é selecionar e delimitar os critérios de busca, com o objetivo de realizar um mapeamento tecnológico acerca da utilização de fluidos que contém: surfactantes, polímeros, biossurfactantes, biopolímeros e a solução ASP, em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR). Nessa pesquisa, apenas o campo tecnológico da Classificação Internacional de Patentes (IPC) foi utilizado, com o objetivo de evitar problemas associados à elevada desagregação das classificações, o que levaria a captura de patentes relacionadas à aplicação dos fluidos já mencionados em outros processos que não sejam o EOR.

Para exemplificar, algumas das subclassificações do principal código IPC relacionado aos métodos ou aparelhos utilizados para recuperação de fluidos (E21B43) foram compilados e apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Subclassificações do código IPC E21B43.

Código	Descrição do Campo
E21B43	Métodos ou aparelhos para obter óleo, gás, água, matérias solúveis ou fundíveis ou de lama minerais de poços.
E21B43/16	Métodos intensificados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos.
E21B43/24	Utilizando calor, por ex., injeção de vapor.
E21B43/22	Emprego de produtos químicos ou de atividade bacteriana.
E21B43/20	Deslocamento pela água.
E21B43/30	Distribuição específica de poços e otimização do escapamento de poços.

Como pode ser visto na Tabela 11, as várias subclassificações relacionadas ao código IPC E21B43 poderiam levar a uma seleção de documentos que não pertencem ao escopo do presente trabalho, caso fosse utilizado no mapeamento. Das subclassificações apresentadas, a IPC E21B43/22, se enquadra no objetivo do trabalho, no entanto a sua utilização levaria a seleção de patentes que utilizam outros produtos químicos que não fazem parte do foco do trabalho. O código IPC E21B43/16, associado as palavras chaves: *recovery\**, *enhanced\**, *oil\**, *asp\**, *alkali\**, *surfactant\**, *biosurfactant\**, *polymer\** e *biopolymer\**, se apresentou como o conjunto mais apropriado para a identificação dos documentos específicos. A Tabela 12 apresenta a estratégia de busca e os resultados obtidos, a partir da associação do código IPC selecionado com as palavras chaves mencionadas.

A pesquisa poderia ser feita através da identificação das palavras chaves e código no título ou no *abstract*. A escolha pelo *abstract* se mostrou como a mais adequada para essa pesquisa, uma vez que o título das patentes, geralmente apresentam informações restritas.

**Tabela 12** – Estratégia de busca e resultados obtidos.

<i>recovery*</i>	<i>enhanced*</i>	<i>oil*</i>	<i>asp*</i>	<i>alkali*</i>	<i>surfactant*</i>	<i>biosurfactant*</i>	<i>polymer*</i>	<i>biopolymer*</i>	E21B43/16	Patentes mapeadas
x	x	x							x	1018
x	x	x	x						x	19
x	x	x		x					x	23
x	x	x			x				x	162
x	x	x				x			x	10
x	x	x					x		x	91

<i>recovery*</i>	<i>enhanced*</i>	<i>oil*</i>	<i>asp*</i>	<i>alkali*</i>	<i>surfactant*</i>	<i>biosurfactant*</i>	<i>polymer*</i>	<i>biopolymer*</i>	E21B43/16	Patentes mapeadas
x	x	x						x	x	2
x	x	x		x	x		x		x	2
x	x	x		x		x		x	x	0
Total										1330

Como pode ser visto na Tabela 13, a estratégia de busca montada, restringiu a análise para 1330 patentes. A combinação das palavras chaves *recovery\**, *enhanced\**, *oil\**, *alkali\**, *biosurfactant\** e *biopolymer\** com o código IPC E21B43/16, foi feita com o objetivo de identificar alguma patente já depositada com a mesma proposta do presente trabalho.

A principal limitação do banco de dados utilizado consiste na repetição de documentos, o que pode trazer uma análise equivocada. Para evitar esse problema, os documentos baixados foram importados para o programa Vantage Point<sup>®</sup>, onde foram tratados os dados, retirando repetições e efetuando limpeza.

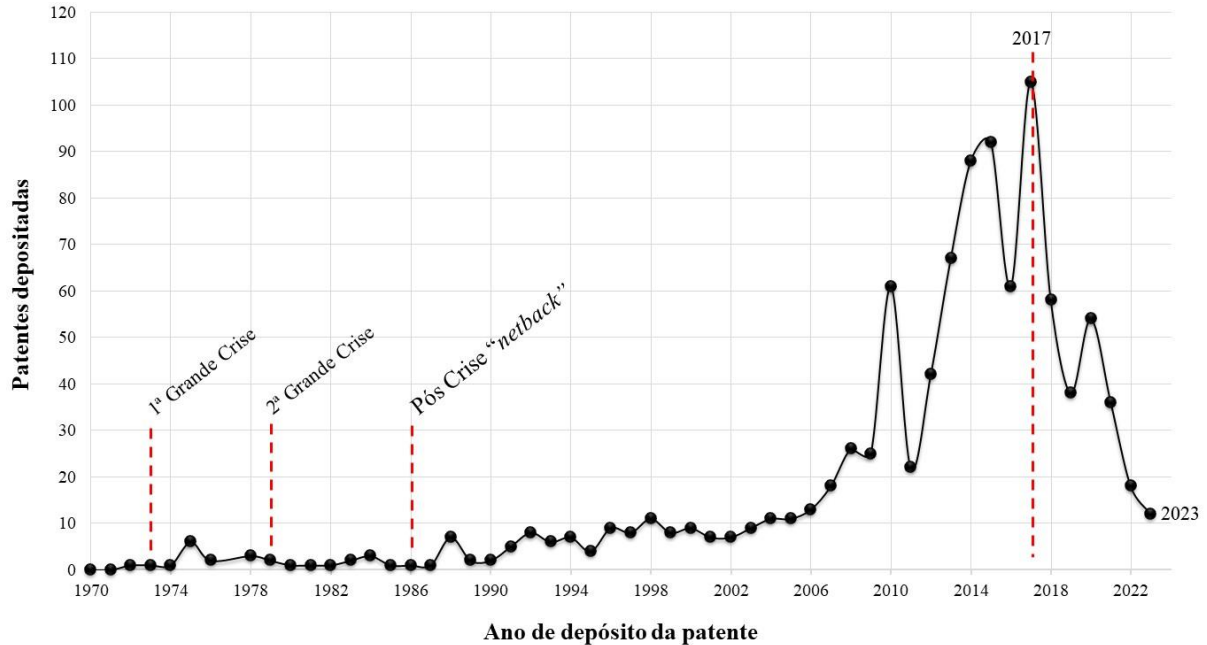
Após esse processo, o número de patentes restantes limitou-se a 994 documentos. No entanto, diante da quantidade de dados, a metodologia adotada para a busca dos documentos não elimina a possibilidade de algum equívoco.

Para a análise estatística, os documentos foram analisados em campos agregados, de forma que na análise global a identificação dos principais inventores, empresas, o número anual de patentes depositadas, os países que mais depositam patentes acerca da utilização de surfactantes, polímeros, biosurfactantes, biopolímeros e solução ASP em processos EOR, e demais avaliações sejam identificadas. Foram analisadas patentes depositadas no período de 1970 a 2023 pelas empresas privadas e instituições de pesquisa.

### 6.1.1 EVOLUÇÃO NO DEPÓSITO ANUAL DE PATENTES

A evolução no depósito anual de patentes relacionadas à recuperação avançada de petróleo utilizando surfactantes, polímeros, biosurfactantes, biopolímeros e solução ASP, como fluidos de injeção, como mostra a Figura 25, são um dos inúmeros fatores, que permitem avaliar o cenário de desenvolvimento das pesquisas dessa tecnologia no mundo, e obviamente está relacionado não só a aspectos técnicos, mas a fatores políticos e econômicos. Essa

tendência já foi observada por outros autores em trabalhos similares (FARZANEH & SOHRABI, 2013; NAZAR, SHAH & KHOSA, 2011; QUINTELLA, MATA & LIMA, 2019).



**Figura 25** – Evolução anual do número de patentes (1970-2023).

Na década de 70 a quantidade de patentes depositadas acerca do tema estudado era baixa e aproximadamente constante, contabilizando cerca de 1,8 documentos por ano. Neste período as grandes indústrias petrolíferas, concentravam todos os esforços nas bacias do Oriente Médio, onde o óleo produzido apresentava um grau API elevado (LIU, *et al.*, 2019). Com uma elevada produção e baixo custo de produção, não havia interesse em desenvolver tecnologia para recuperar o óleo de campos marginais.

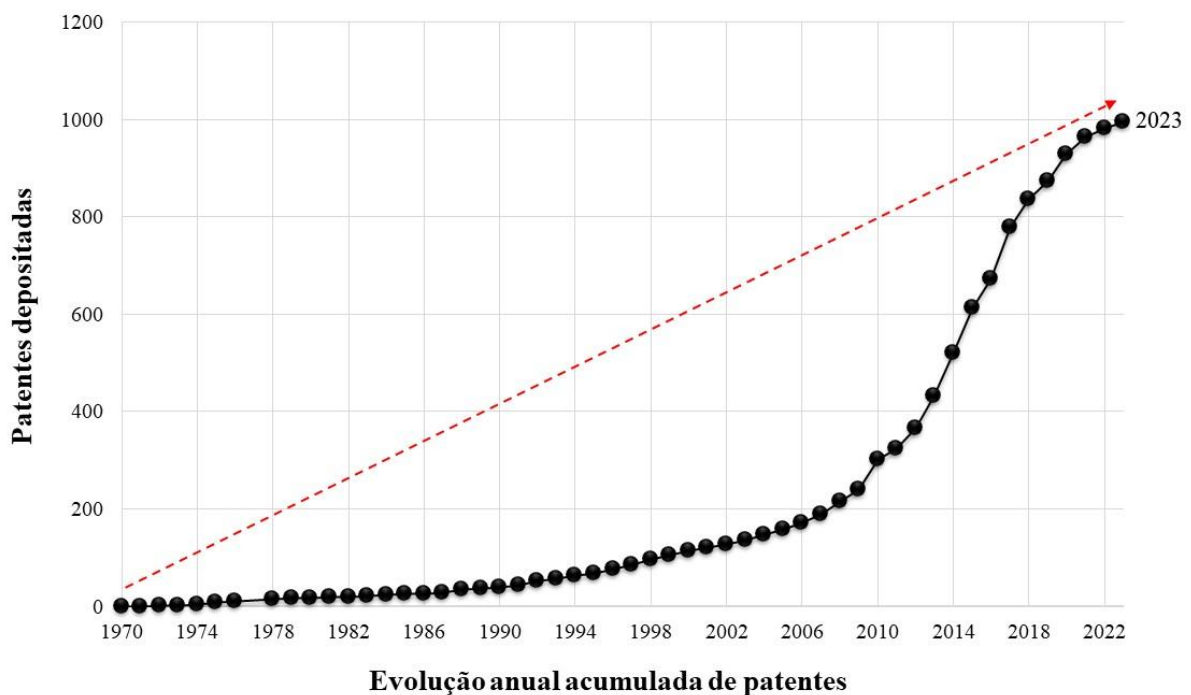
Em 1975, o indicador anual de patentes começou a crescer, lentamente. A justificativa para esse aumento está associada, provavelmente, às duas grandes crises do petróleo. Na primeira grande crise que ocorreu em outubro de 1973, levou os países exportadores do Oriente Médio a aumentarem o preço do barril do petróleo de 2,48 para 3,29 dólares. Em dezembro desse mesmo ano ocorreu um novo aumento elevando o preço do barril para 11,65 dólares (ABDEL-LATIF & EL-GAMAL, 2020). A segunda crise foi provocada essencialmente por motivos políticos. A revolução islâmica foi responsável por retirar do mercado 6 milhões de barris de petróleo iraniano, o que impulsionou o aumento do petróleo árabe leve de 14,02 dólares em 1978 para 31,61 dólares em 1979 no auge da crise (KILIAN, 2014; TORRES FILHO, 2004).

O lucro da indústria petrolífera mundial que até então se concentrou no processamento do óleo barato do Oriente Médio em refinarias dos países desenvolvidos, e sua distribuição para os países importadores de derivados, que pagavam preços elevados por esses produtos, tiveram sua margem de lucro comprometida tanto pelos sucessivos aumentos do petróleo árabe leve, como pela estatização das empresas de petróleo atuantes nos países da OPEP (FINK, 2015).

Nesse contexto, as grandes corporações passaram a investir em tecnologia para a extração/produção de petróleo em regiões promissoras, bem como o aumento da produção de petróleos mais pesados e de menor valor comparados ao petróleo árabe. Portanto, verifica-se que nos anos de maior turbulência no mercado internacional, com consequente aumento do preço do barril de petróleo, foi o momento dos maiores saltos no número de patentes depositadas anualmente.

Os esforços nesse segmento colaboram para a tese de que as altas de preço do petróleo é um dos fatores que incentivaram o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos projetos de recuperação e de que muitas inovações representam à resposta a necessidade do mercado, resultando em novos projetos e produtos (MUSSE & QUINTELLA, 2014).

No final da década de 70 o indicador de patentes anuais, volta a cair. No entanto, observa-se uma evolução anual acumulada quase que exponencial no depósito de patentes, como mostra a Figura 26.



**Figura 26** – Evolução anual acumulada no depósito de patentes (1970-2023).



Em 1986, a Arábia Saudita passou a adotar os contratos “*netback*” para estipular o preço do barril de petróleo, ou seja, o valor do petróleo era determinado pela diferença entre o preço dos derivados no mercado e o custo de refino (BARROS & PINTO, 2010). Com isso, a produção de petróleo desse país aumentou significativamente, forçando a queda do preço do óleo árabe leve no mercado. Essa fase ficou conhecida como pós-crise, e observa-se na Figura 27, que a partir desse ano houve uma diminuição do número de patentes depositadas. A pós-crise comprometeu os campos de petróleo cujo custo de desenvolvimento era mais elevado e de maior risco, como os campos do mar do Norte (WANG & XU, 2022; MUSSE & QUINTELLA, 2014).

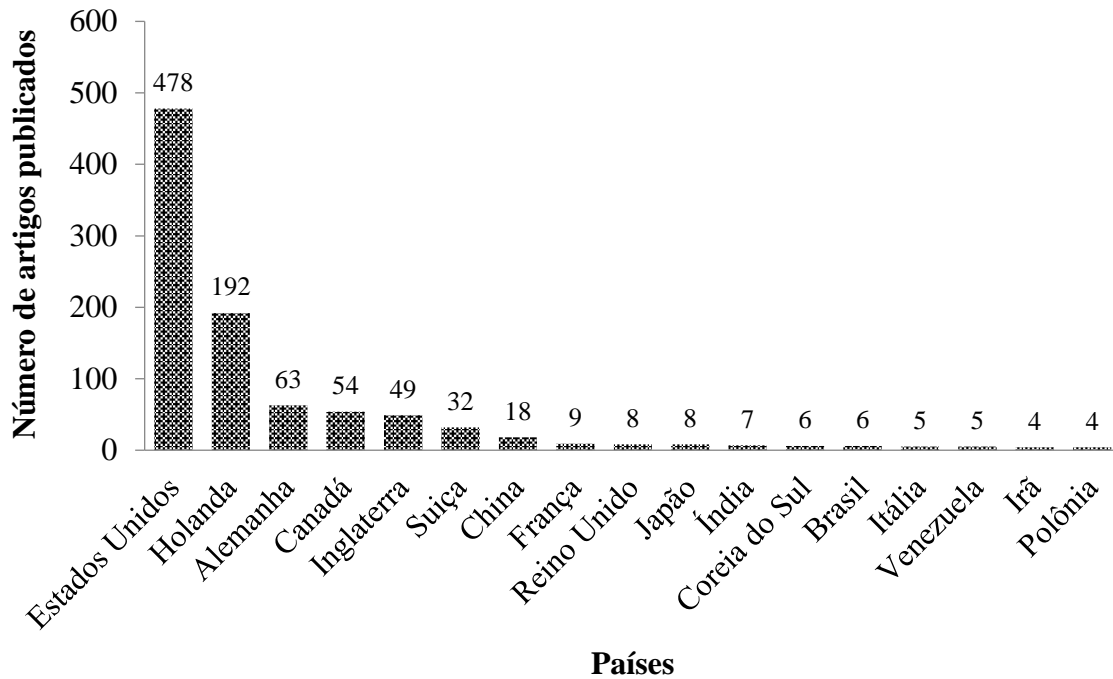
No final da década de 80 ocorreu uma queda do número de documentos depositados, o que pode ser um reflexo das crises do petróleo, que foram responsáveis por uma mudança drástica no padrão estratégico da indústria do petróleo, e marcam uma reorientação em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias nesse setor (GALAMBOS, HIKINO, & ZAMAGNI, 2007). Além disso, a disputa entre as “sete irmãs” ou “*majors*” pelas reservas de petróleo representativas mundialmente, inclusive em regiões onde o custo de produção era mais elevado, promoveram o direcionamento dos investimentos para exploração “*offshore*”, desenvolvimento de campos produtores pelos países importadores de petróleo visando diminuir a vulnerabilidade nesse segmento, busca de outras fontes de energia, principalmente gás natural e o desenvolvimento de fontes de energias renováveis (SAFDEL, *et al.*, 2017; SMITH, 2022).

### 6.1.2 Depósito de patentes por países

Foram identificados os principais países envolvidos no processo de desenvolvimento dos métodos de recuperação de petróleo e realizada a comparação entre eles. A Figura 27 apresenta o número de patentes com direitos apropriados, dos sete principais países depositantes dessa tecnologia.

É nítida a vantagem tecnológica dos Estados Unidos ao que se refere à utilização de surfactantes, polímeros, biosurfactantes, biopolímeros e solução ASP, comparada aos demais países detentores de patentes nesse segmento. Em percentuais, a participação dos Estados Unidos equivale a 75% das patentes depositadas. Essa superioridade apresentada é decorrente da própria origem e evolução da indústria petrolífera. Vale ressaltar que as grandes indústrias de exploração e produção eram originalmente americanas, e essas corporações dominaram o mercado de combustíveis e demais derivados por mais de meio século, portanto, estando à

frente da corrida tecnológica em várias linhas da cadeia do petróleo (CHRISTOPHERS, 2022; URRY, 2013).



**Figura 27** – Evolução do depósito de patentes por países (1970-2023).

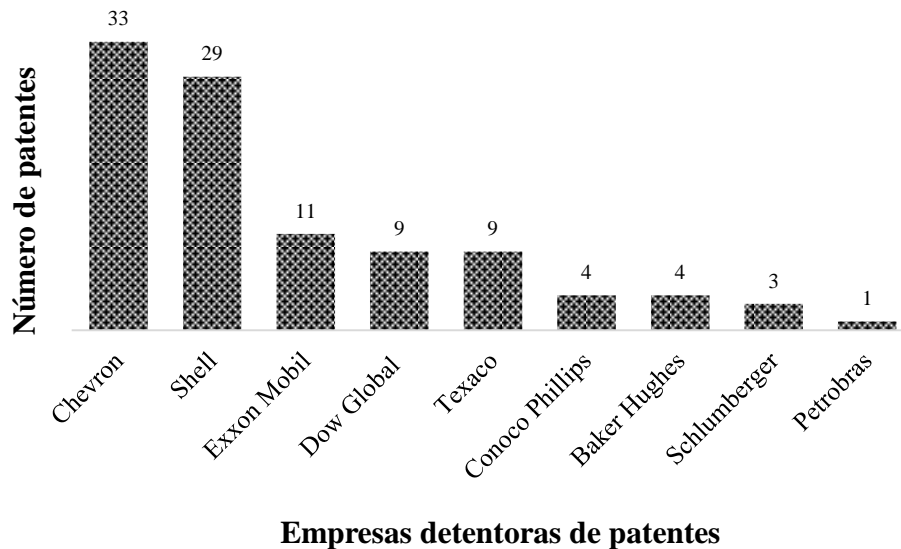
Os EUA foram os mais afetados com as crises do petróleo, visto que o óleo do Oriente Médio já não estava disponível a baixos custos de produção, dessa forma foram obrigadas a investir em novos campos em regiões onde a exploração era mais cara, como Alasca, e na produção de óleos pesados (AJMI, HAMMOUDEH & MOKNI, 2021).

Das 478 patentes depositadas pelos Estados Unidos, vale destacar algumas. A patente com número de aplicação US 3966618 (1974), trata da utilização de caldos fermentados contendo goma xantana, no qual passaram por um processo de purificação com enzimas proteases e obtiveram um maior percentual de recuperação de óleo em relação às soluções não tratadas. As patentes US4416990 (1981) e US4431734 (1982) referem-se a tratamentos enzimáticos da goma xantana, melhorando assim sua filtragem e posterior injeção do biopolímero nos testes de MEOR. A patente US2015368545 (2015) descreve um método para a recuperação de petróleo utilizando um fluido composto por água e uma goma xantana rica em piruvato.

### 6.1.3 Depósito de patentes por empresas, universidades e institutos de P&D

Pode-se observar, na Figura 28, que das nove empresas detentoras da tecnologia estudada, oito não são brasileiras, sendo a Chevron a que mais destaca. Outro fato importante é que oito das nove empresas privadas listadas são norte americanas.

A Petrobras registrou a patente mostrada na Figura 30, em 1992. O baixo interesse da empresa no desenvolvimento de fluidos aditivados com surfactantes, polímeros, biosurfactantes, biopolímeros e solução ASP, estão associados provavelmente a dois motivos. O primeiro trata-se da própria trajetória de desenvolvimento da indústria petrolífera brasileira, recente comparada à história da indústria do petróleo.



**Figura 28** – Algumas empresas detentoras de patentes relacionadas ao assunto (1970-2023).

No período das crises do petróleo (1973-1986), embora o Brasil importasse óleo cru e derivados para suprir a demanda do mercado interno, produzia basicamente petróleo do Recôncavo Baiano, um óleo altamente parafínico (elevado °API) cujo reservatório não havia, se quer, atingido o estágio de maturidade (MUSSE & QUINTELLA, 2014). E o segundo aspecto possivelmente está atrelado aos esforços governamentais brasileiros nas décadas de 70 e 80 terem sido direcionados a redução da importação de petróleo e derivados, através de programas como o Proálcool, e ao aumento da produção de petróleo pela estatal, investindo basicamente na exploração e produção *offshore* (descoberta da Bacia de Campos), o que foi determinante para os desenvolvimentos tecnológicos da Petrobras na fase de exploração e produção de petróleo em águas profundas (COSTA, *et al.*, 2015; NEVILLE, 2021).

Foram oito as instituições de P&D encontradas como detentoras de patentes nesse segmento. Entre as universidades e Institutos de pesquisa, destacam-se a Universidade do Texas e o Instituto Francês do Petróleo, como pode ser observado na Tabela 13.

**Tabela 13** – Universidades e Institutos de P&D que mais depositaram patentes acerca do assunto estudado (1970-2023).

Instituição	Nº Patentes
Universidade do Texas (EUA)	8
Instituto Francês do Petróleo (França)	6
Universidade de Dhahran (Arábia Saudita)	2
Departamento de Energia dos Estados Unidos (EUA)	5
Instituto de Pesquisa II T (EUA)	1
Instituto Coreano de Geociências e Recursos Minerais (Coreia)	1
Instituto de Tecnologia de Massachusetts (EUA)	1
Universidade do Sul da Califórnia (EUA)	1
Universidade de Luisiana (EUA)	1

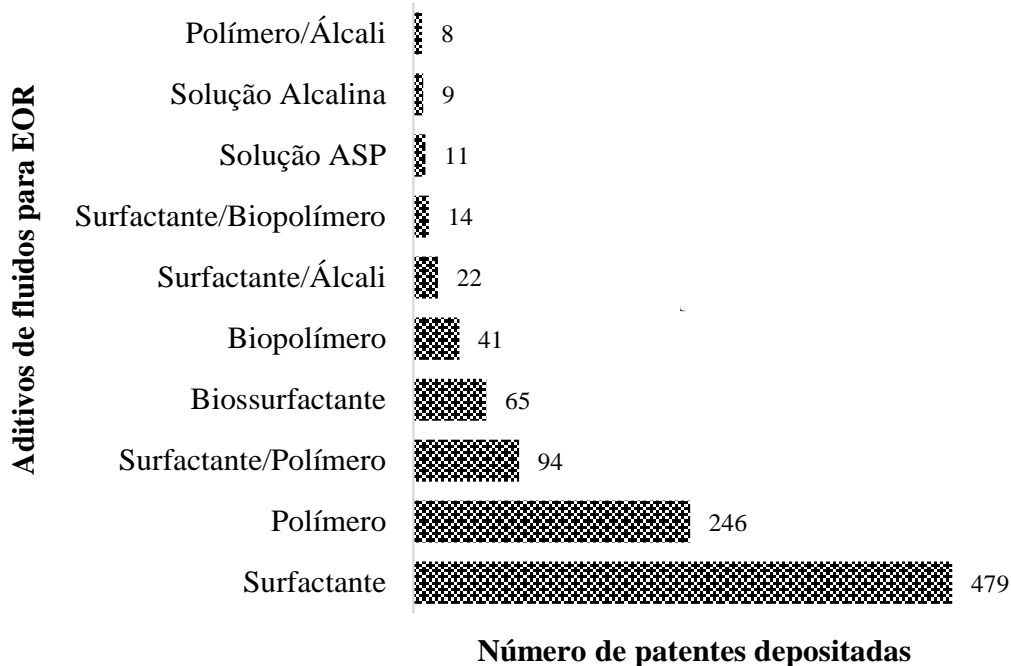
#### 6.1.4 Relação entre o número de patentes depositadas e o fluido de injeção

Existem inúmeras vantagens relacionadas à utilização de microorganismos em processos EOR. No entanto, podemos perceber na Figura 29 que o método químico (surfactante, polímero e solução ASP), apresenta uma maior quantidade de tecnologia desenvolvida, quando comparada a técnica MEOR.

Esse fato está provavelmente relacionado a dois fatores em especial, o primeiro está ligado ao tempo de desenvolvimento dessa tecnologia, que é relativamente recente, quando comparado com as demais técnicas pertencentes ao método químico e o segundo fator, deve-se a baixa aplicação da técnica em escala real, o que reduz a confiabilidade na eficiência da técnica (BROWN, 2010).

Segundo Donaldson, Chil & Yen, 1989, o primeiro trabalho envolvendo a utilização de microorganismos para recuperação de petróleo foi publicado em 1926, por Beckman. No entanto, só foi a partir da década de 1940, com o trabalho de Zobell (ZOBELL, 1946), que o processo começou a ganhar notoriedade. Deve-se lembrar que a microbiologia, só havia sido conhecida como ciência a 100 anos atrás. A primeira patente depositada por Zobell em 1953, adicionou oxigênio livre produzido pela ação da espécie *Clostridium* e um carboidrato como

fonte de carbono (ZOBELL, 1953). Em 1953, Updegraff & Wren patentaram um método MEOR envolvendo a injeção de uma espécie de *Desulfovibrio* e melaço como fonte de carbono, no reservatório (UPDEGRAFF & WREN, 1953). Deve-se destacar que nenhuma das primeiras patentes depositadas sobre o assunto, foram testadas em campo.



**Figura 29** – Relação entre o número de patentes depositadas e os aditivos utilizados em fluidos de injeção para processos EOR (1970-2023).

Observa-se, na Figura 29, que quatorze patentes utilizaram a combinação de um surfactante com um biopolímero. Isso reflete uma perspectiva futura para o desenvolvimento de tecnologias que visam associar substâncias já utilizadas no método EOR, com bioprodutos oriundos de atividade microbiana.

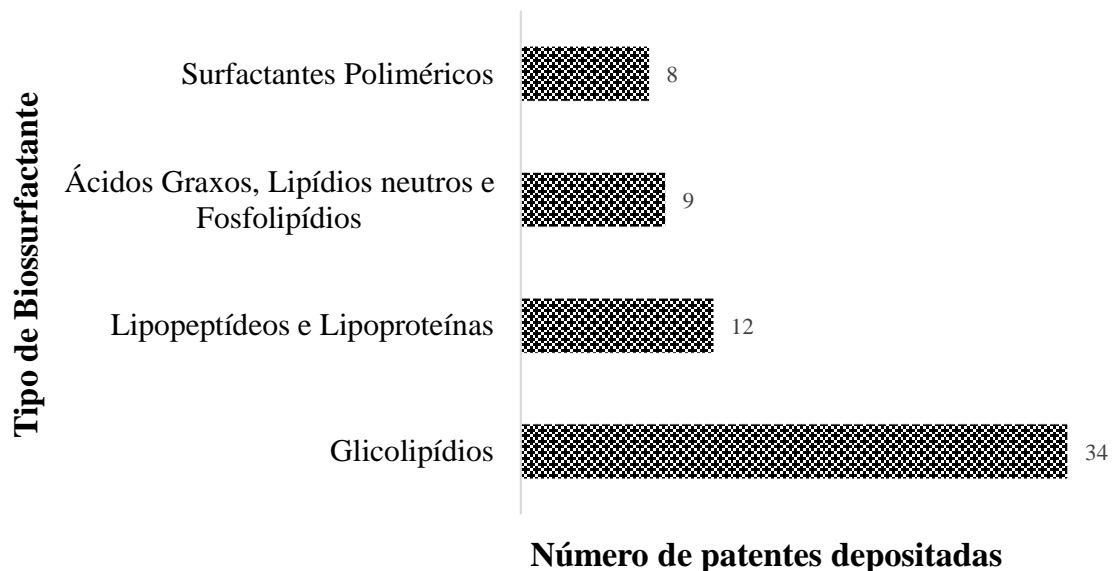
Embora a solução ASP seja conhecida pela sua excelente eficiência de varrido, fruto do sinergismo entre substâncias que visam modificar a interface óleo/rocha, apenas onze patentes foram identificadas, sendo que seis dessas patentes são norte americanas. Tal fato, provavelmente está associado ao elevado custo dos produtos químicos utilizado e os volumes utilizados.

As patentes que utilizam o surfactante em conjunto com o álcali visam basicamente, reduzir a quantidade de surfactante utilizado na formulação do fluido, uma vez que o álcali reage com os ácidos orgânicos presentes no óleo produzindo surfactante *in situ*, o que promove a redução da tensão interfacial do fluido com o óleo à valores extremamente baixos

(TOMIWAISAAC, *et al.*, 2022). Além disso, essa associação se mostrou eficaz na recuperação de óleos mais pesados, pois nesse caso a quantidade de surfactante utilizada para promover um fator de recuperação viável economicamente seria elevada (HAYAVI, KAZEMZADEH & RIAZI, 2022; MASSARWEH & ABUSHAIKHA, 2020).

### 6.1.5 Patentes depositadas que utilizaram biossurfactantes em processos EOR

Analisando apenas as patentes que utilizaram biossurfactante em processos EOR, observa-se na Figura 30, que aproximadamente 54% delas estão associadas à utilização do biossurfactante do tipo Glicolipídio, produzido a partir da estimulação de microorganismos como: *Pseudomonas aeruginosa*, *Torulopsis bombicola*, *Torulopsis apícola*, *Rhodococcus erythropolis* e *Mycobacterium sp.*



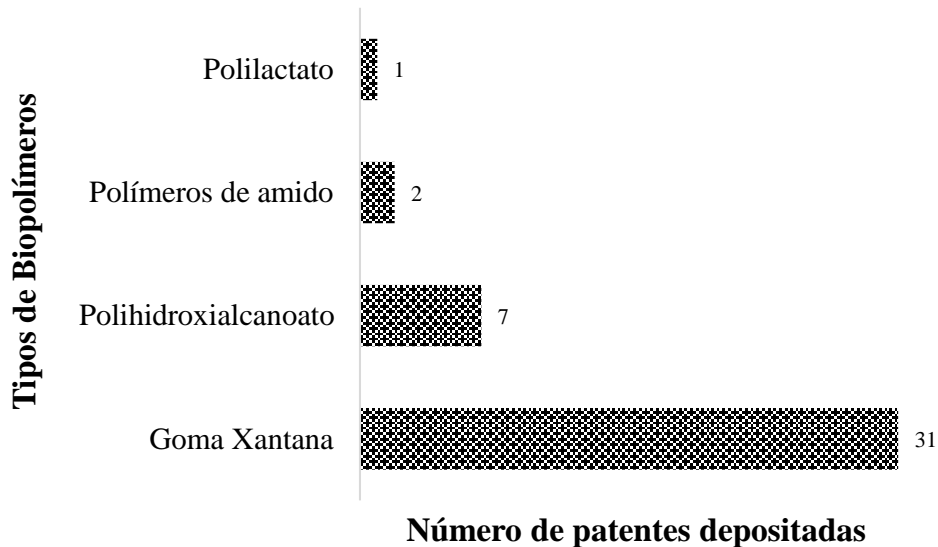
**Figura 30** – Tipos de Biossurfactantes utilizados como aditivos em fluidos para processos EOR.

Esse número expressivo, apresentado pela Figura 30, está associado, provavelmente, a facilidade com que esse tipo de biossurfactante tem de permitir a entrada de hidrocarbonetos de baixa polaridade em células microbianas, gerando uma emulsão capaz de reduzir bastante à tensão interfacial do meio.

Segundo Gbadamosi, *et al.*, 2022a, alguns fatores como: salinidade, cátions divalentes, oxigênio e temperatura podem afetar a estabilidade de soluções contendo biossurfactantes e/ou biopolímeros. Por isso, alguns estudos avaliam a viscosidade dessas soluções em ambientes salinos em diversas temperaturas visto que, em diferentes reservatórios estas condições variam.

### 6.1.6 Patentes depositadas que utilizaram biopolímeros em processos EOR

Com relação aos tipos de biopolímeros mapeados nesse trabalho, observa-se que a goma xantana aparece em aproximadamente 76% dos documentos analisados, como mostra a Figura 31.



**Figura 31** – Tipos de Biopolímeros utilizados como aditivos em fluidos para processos EOR (1970-2023).

Esse resultado já era esperado, uma vez que esse biopolímero apresenta características favoráveis à sua aplicação em processos de recuperação avançada, são elas: comportamento altamente pseudoplástico, resistência à degradação, ter alta viscosidade e estabilidade em ambientes com condições alcalinas, elevadas salinidades e temperaturas (XIONG, *et al.*, 2022; EL-HOSHOUDY, 2022; XIA, *et al.*, 2020). No Brasil, a goma xantana (GX) utilizada é importada. No entanto, o país tem um grande potencial para sua fabricação, pois apresenta grande disponibilidade de matéria-prima básica para sua produção. Os substratos alternativos têm se mostrado uma excelente opção para o aumento do rendimento na produção, favorecendo o crescimento tecnológico da GX e melhorando os resultados no que se refere à eficiência econômica (CRUGEIRA, *et al.*, 2022; ASSIS, *et al.*, 2014; DE SOUZA, *et al.*, 2022; SAMPAIO, *et al.*, 2020; DINIZ, DRUZIAN & AUDIBERT, 2012).

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO UTILIZADO NOS TESTES DE INJEÇÃO

Os resultados das caracterizações realizadas no petróleo utilizado nos testes de injeção utilizado as soluções ASP e Bio-ASP, estão representados na Tabela 14.

**Tabela 14** – Caracterização do petróleo utilizado nos testes de injeção.

Caracterização	Resultado	Norma
Ponto de fluidez (°C)	20	ASTM D97
Massa específica @ 20 °C (g/mL)	0,900 ± 0,005	ASTM D-5002
Massa específica @ 60 °C (g/mL)	0,890 ± 0,005	ASTM D-5002
Viscosidade @ 60 °C (cP)	42,43 ± 0,03	ASTM D-445
BSW (%)	50	NBR-14647
Grau API	25,72	ASTM D-5002

De acordo com os resultados da caracterização do petróleo, pode-se observar que as suas características são compatíveis com as de um reservatório de óleo, candidato à aplicação do método de recuperação avançada utilizando a solução ASP, como fluido de injeção. Outros requisitos básicos para a sua devida aplicação, são citados no item 3.4.

## 6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE INJEÇÃO

A seguir são apresentadas as caracterizações físico químicas dos fluidos utilizados nos testes de injeção.

### 6.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

As concentrações iônicas, a massa específica e a viscosidade da água de produção sintética utilizada na recuperação convencional são apresentadas na Tabela 15.

**Tabela 15** – Caracterização da água de produção sintética.

Caracterização	Resultado			Norma
	Cátion (mg/L)	Cânions (mg/L)		
Salinidade total (mg/L)	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
53.000	863.736	126.836	99.426	
Massa específica @ 60 °C (g/mL)	1,029 ± 0,005			ASTM D-5002
Viscosidade @ 60 °C (cP)	0,6 ± 0,036			ASTM D-445

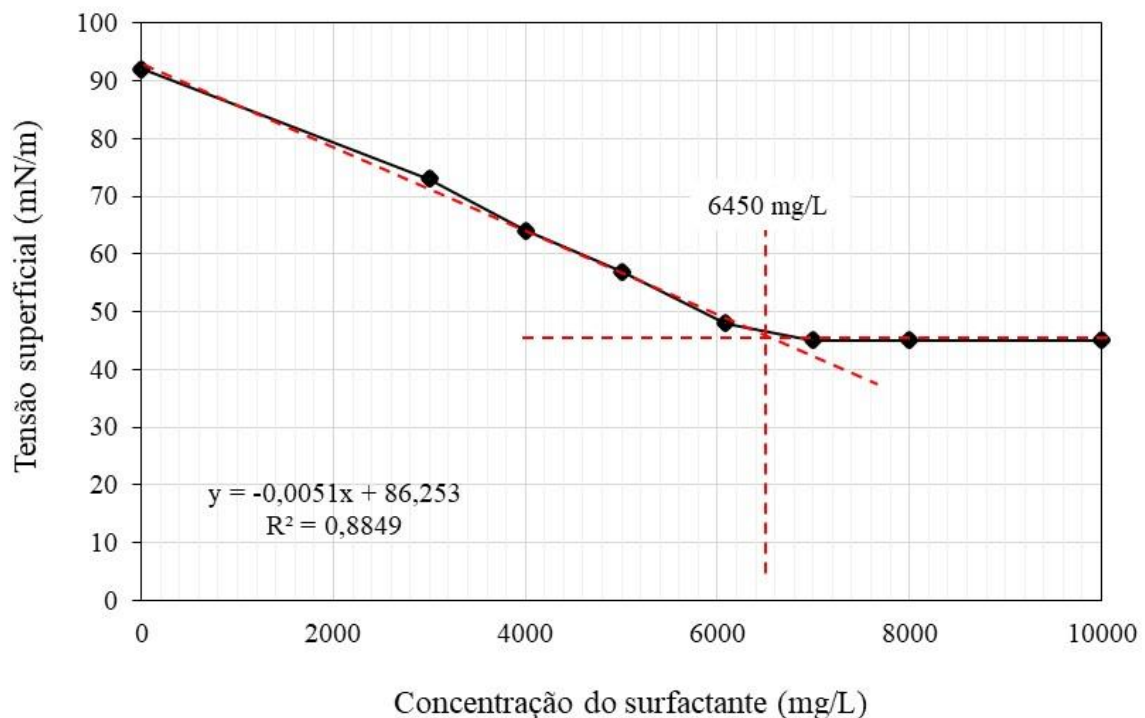


### 6.3.2 Caracterização das soluções ASP utilizadas nos testes de injeção

De acordo com o planejamento experimental, foram realizados onze testes de injeção utilizando a solução ASP composta por concentrações variadas de álcali, surfactante e polímero, sendo que três desses são as repetições do ponto central. Antes de caracterizar as soluções ASP, foi determinada a CMC do surfactante utilizado.

#### 6.3.2.1 Determinação da concentração micelar crítica do surfactante Lauril Sulfato de Sódio (LSS)

Através da curva analítica mostrada na Figura 32 é possível observar que a tensão superficial sofre uma mudança de comportamento (ponto de inflexão) na concentração de 6450 mg/L do surfactante em água. Sendo assim, esta foi determinada como sua concentração micelar crítica.



**Figura 32** – Concentração micelar crítica do surfactante utilizado na composição da solução ASP.

Este resultado indica que é possível a aplicação deste surfactante em diluições a partir de 6085 mg/L, obtendo uma máxima redução de tensão superficial. De acordo com Rizzatti, Zanette & Mello (2009), concentrações acima da CMC pouco modificam a força de coesão das moléculas da superfície, não se observando efeitos significativos sobre a tensão superficial da

solução. Para surfactantes aniônicos, como o LSS, a quantidade de surfactante adsorvida pela rocha se estabiliza em um valor máximo na CMC em fase aquosa, indicando que para concentrações acima da CMC, existe um aumento da disponibilidade de surfactante livre na solução (MUHEREI, JUNIN & MERDHAH, 2009).

Segundo Sanabria (2013), o surfactante Lauril sulfato de sódio (LSS), se mostrou bastante eficiente na redução da TIF em ambientes de média e alta salinidade, quando comparados com outros surfactantes como o Dodecil Sulfato de Amônio (ADS), Lauriléter Sulfato de Sódio (SLES), Monolaurato de sorbitano (SPAN-20) e o Polisorbato-20 (TWEEN-20).

### 6.3.2.2 Propriedades físico químicas dos fluidos ASP utilizados nos testes de injeção

As variações das propriedades físico químicas dos fluidos ASP utilizados nos testes de injeção, estão diretamente relacionadas com as concentrações dos componentes de cada fluido. A viscosidade do fluido e a sua tensão interfacial influenciam diretamente na mobilidade do mesmo no interior da rocha e conseqüentemente na fração recuperada de óleo. A Tabela 16 resume os resultados das caracterizações físico-químicas realizadas.

**Tabela 16** – Resultado das análises de massa específica, tensão interfacial (ASP/Óleo), pH e viscosidade aparente dos fluidos ASP utilizados nos testes de injeção.

Teste	Solução	Massa específica @ 60 °C (g/mL)	pH	Tensão interfacial (ASP/Óleo) @ 60 °C (mN/m)	Viscosidade Aparente @ 60 °C (cP)
1	ASP1	1,090 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,4 ± 0,3	0,770
2	ASP2	1,100 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,0 ± 0,4	1,490
3	ASP3	1,120 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,4 ± 0,1	2,410
4	ASP4	1,030 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,04 ± 0,38	8,700
5	ASP5	1,090 ± 0,005	12,00 ± 0,03	1,39 ± 0,03	0,780
6	ASP6	1,100 ± 0,005	12,00 ± 0,03	1,0 ± 0,4	1,500
7	ASP7	1,120 ± 0,005	12,00 ± 0,03	1,3 ± 0,1	2,420
8	ASP8	1,030 ± 0,005	12,00 ± 0,03	0,98 ± 0,44	8,720
9	ASP9	1,080 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,2 ± 0,2	4,880
10	ASP10	1,080 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,2 ± 0,2	4,880
11	ASP11	1,080 ± 0,005	11,00 ± 0,03	1,2 ± 0,2	4,880

Observa-se que os maiores valores de tensão interfacial estão associados aos fluidos cuja concentração de surfactante é baixa; e os fluidos que apresentam as menores tensões interfaciais, estão associadas as concentrações altas de surfactante. A variação da concentração do álcali não apresentou uma mudança significativa nas propriedades físico químicas do fluido.

Os fluidos ASP3, ASP4, ASP7 e ASP8, que possuem uma concentração de polímero máxima, apresentam uma viscosidade aparente elevada. Tal comportamento pode ser atribuído às interações intermoleculares, promovendo um acréscimo efetivo nas dimensões da macromolécula e no peso molecular desses fluidos (GARCIA-OCHOA, 2016).

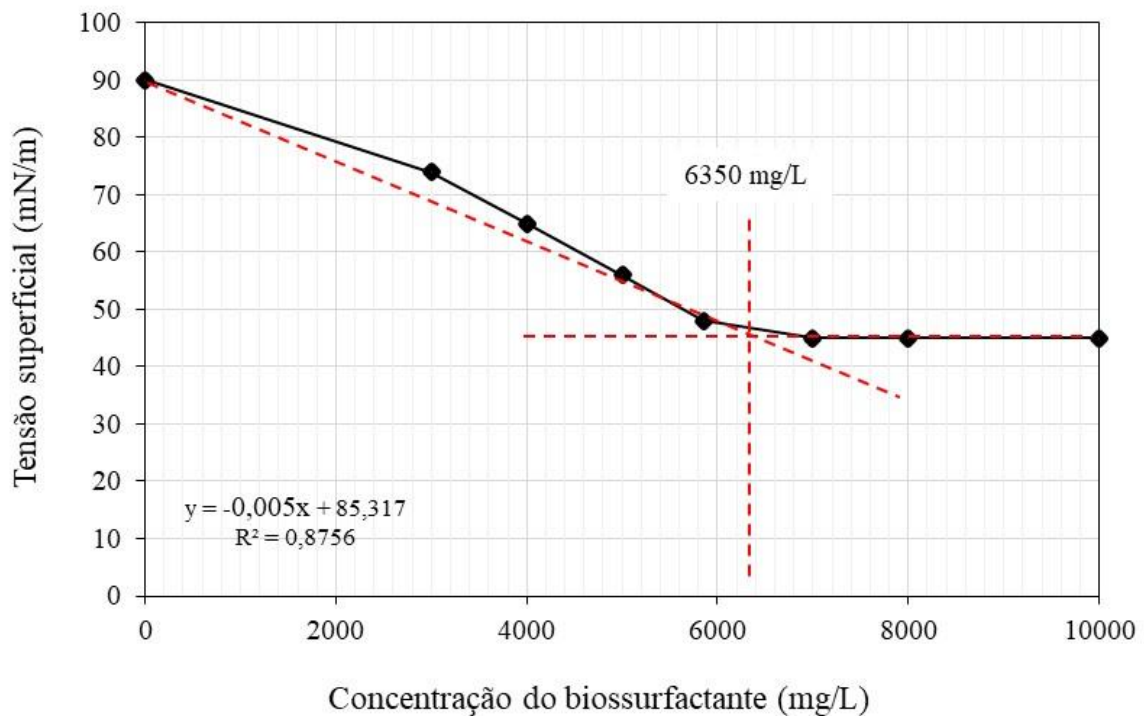
Segundo Zhang & Qin (2011), a viscoelasticidade da solução ASP desempenha um papel importante na recuperação avançada de petróleo. O álcali por exemplo, neutraliza partes dos elétrons negativos das cadeias moleculares do polímero, provocando um enrolamento dessas cadeias, alterando as suas propriedades reológicas (LIU, *et al.*, 2007). Isso indica que a eficiência de varredura promovida pela solução ASP não será satisfatória, quando a concentração de álcali for elevada, mesmo na camada com alta permeabilidade. Youyi, *et al.* (2012), também afirmam que o álcali em elevadas concentrações, tem um efeito negativo na viscosidade do sistema ASP e que para atender à mobilidade necessária a concentração de polímero deve ser aumentada, o que aumenta o custo para o projeto de injeção.

### **6.3.3 Caracterização das soluções Bio-ASP utilizadas nos testes de injeção**

De acordo com o planejamento experimental, foram realizados onze testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP composta por concentrações variadas de álcali, biosurfactante e biopolímero, sendo que três desses são as repetições do ponto central. Antes de caracterizar as soluções Bio-ASP, foi determinada a CMC do biosurfactante utilizado.

#### *6.3.3.1 Determinação da concentração micelar crítica do biosurfactante (Surfactina)*

Através da curva analítica mostrada na Figura 33 é possível observar que a tensão superficial sofre uma mudança de comportamento (ponto de inflexão) na concentração de 6350 mg/L do biosurfactante em água. Sendo assim, esta foi determinada como sua concentração micelar crítica.



**Figura 33** – Concentração micelar crítica do surfactante utilizado na composição da solução Bio-ASP.

Segundo Câmara, *et al.* (2013), a eficiência de um biossurfactante pode ser determinada através da sua concentração micelar crítica (CMC), que representa a medida da concentração de biossurfactante necessária para produzir uma redução significativa na tensão superficial da água. De acordo com o autor, o conhecimento da CMC do biossurfactante é importante para se evitar o desperdício do mesmo, pois acima desta concentração não são observados efeitos adicionais na atividade tensoativa. Porém, a depender da natureza química do biossurfactante, concentrações acima da sua CMC, podem aumentar ou diminuir a adsorção do composto na rocha reservatório (CHAROENTANAWORAKUN, *et al.*, 2023).

A surfactina quando comparada a outros biossurfactantes e com alguns surfactantes sintéticos, como o lauril sulfato de sódio (LSS) e o brometo de trimetil amônio (BTA), possui maior capacidade de reduzir a tensão superficial e interfacial e apresenta menores valores de concentração micelar crítica (CMC) (LIU, *et al.*, 2015). Do ponto de vista químico, esse biossurfactante, apresenta propriedades como detergência, emulsificação, capacidade espumante e solubilização (LONG, *et al.*, 2017).

### 6.3.3.2 Propriedades físico-químicas dos fluidos Bio-ASP utilizados nos testes de injeção

As variações das propriedades físico-químicas dos fluidos Bio-ASP utilizados nos testes de injeção, estão diretamente relacionadas com as concentrações dos componentes de cada fluido. A viscosidade do fluido e a sua tensão interfacial influenciam diretamente na mobilidade do mesmo no interior da rocha e conseqüentemente na fração recuperada de óleo. A Tabela 17 resume os resultados das caracterizações físico-químicas realizadas.

**Tabela 17** – Resultado das análises de massa específica, tensão interfacial (Bio-ASP/Óleo), pH e viscosidade aparente dos fluidos Bio-ASP utilizados nos testes de injeção.

Teste	Solução	Massa específica @ 60 °C (g/mL)	pH	Tensão interfacial (Bio-ASP/Óleo) @ 60 °C (mN/m)	Viscosidade Aparente @ 60 °C (cP)
12	Bio-ASP1	1,089 ± 0,003	8,70 ± 0,03	1,23 ± 0,02	0,810
13	Bio-ASP2	1,183 ± 0,003	8,70 ± 0,03	0,85 ± 0,05	1,630
14	Bio-ASP3	1,132 ± 0,003	8,70 ± 0,03	1,14 ± 0,02	3,120
15	Bio-ASP4	1,201 ± 0,003	8,70 ± 0,03	0,88 ± 0,01	12,900
16	Bio-ASP5	1,089 ± 0,003	8,90 ± 0,03	1,13 ± 0,02	0,940
17	Bio-ASP6	1,183 ± 0,003	8,90 ± 0,03	0,81 ± 0,03	1,960
18	Bio-ASP7	1,132 ± 0,003	8,90 ± 0,03	1,20 ± 0,09	3,220
19	Bio-ASP8	1,201 ± 0,003	8,90 ± 0,03	0,89 ± 0,12	13,100
20	Bio-ASP9	1,142 ± 0,003	8,70 ± 0,03	1,1 ± 0,1	5,730
21	Bio-ASP10	1,142 ± 0,003	8,70 ± 0,03	1,1 ± 0,1	5,730
22	Bio-ASP11	1,142 ± 0,003	8,70 ± 0,03	1,1 ± 0,1	5,730

Comparando os valores apresentados nas Tabelas 16 e 17, observa-se que as propriedades físico-químicas mais relevantes para o processo de recuperação avançada de petróleo se diferem bastante. De acordo com KAZEMPOUR, *et al.*, 2016, a viscosidade do fluido e a sua tensão interfacial influenciam diretamente na mobilidade dos fluidos no interior da rocha e conseqüentemente na fração recuperada de óleo. Os valores de viscosidade aparente dos fluidos Bio-ASP são superiores aos valores de viscosidade dos fluidos ASP, enquanto que os valores de tensão interfacial dos fluidos Bio-ASP são inferiores aos valores de TIF dos fluidos ASP. Tensões interfaciais baixas é um dos objetivos almejados na recuperação de petróleo quando se utilizam soluções compostas por tensoativos.

Assim como nos fluidos ASP, os maiores valores de tensão interfacial dos fluidos Bio-ASP estão associados as concentrações baixas de biossurfactante na solução, já os fluidos que apresentam as menores tensões interfaciais, estão associadas as concentrações altas de biossurfactante.

Como também foi observado nos fluidos ASP, a variação da concentração do álcali não apresentou uma mudança significativa nas propriedades físico químicas dos fluidos Bio-ASP. Embora não tenham sido observadas alterações significativas nas propriedades, sabe-se que o álcali tende a diminuir a adsorção do biossurfactante e do biopolímero na rocha, promovendo a formação de um tensoativo *in situ*, o que propicia um aumento na eficiência de deslocamento (LIU, et al., 2021).

Observa-se que nos fluidos Bio-ASP3, Bio-ASP4, Bio-ASP7 e Bio-ASP8, onde a concentração de biopolímero é máxima, a viscosidade aparente é superior aos demais fluidos. Isso indica que a salinidade da água de produção sintética não contribuiu para a degradação química da goma xantana comercial utilizada na formulação dos fluidos ASP. Segundo Xu, *et al.* (2013) e Alquraishi & Alsewailem (2012) a goma xantana, ao contrário de outros polímeros como as poliacrilamidas, apresenta um comportamento estável na presença de meios com elevada salinidade.

#### 6.4 CARACTERIZAÇÃO PETROFÍSICA DAS AMOSTRAS DE ARENITO UTILIZADAS PARA SIMULAR UM RESERVATÓRIO DE ÓLEO

Um dos fatores que influenciam diretamente na simulação física do método de recuperação avançada de petróleo, são as propriedades petrofísicas dos *plugs* utilizados em cada teste de injeção. Foram utilizados cinco *plugs* com propriedades bem próximas, com o objetivo de facilitar a comparação entre os testes e atribuir a fração recuperada de cada ensaio ao fluido de recuperação utilizado. O volume poroso, a porosidade e a permeabilidade foram determinadas seguindo os procedimentos descrito nas seções 5.8.1, 5.8.2 e 5.8.3. Na Tabela 18 estão apresentadas algumas características importantes dos *plugs* utilizados nos testes de injeção.

**Tabela 18** – Propriedades petrofísicas dos *plugs* utilizados nos testes de injeção.

Teste de Injeção	<i>Plug</i>	Massa seca (g)	Volume Poroso (mL)	Porosidade (%)	Permeabilidade (mD)
1 e 5 12 e 16	1	135,33	21,05	24,75	383,00
2 e 6 13 e 17	2	129,99	19,65	23,10	371,50
3 e 7	3	128,35	19,60	23,04	305,50

Teste de Injeção	Plug	Massa seca (g)	Volume Poroso (mL)	Porosidade (%)	Permeabilidade (mD)
14 e 18					
4 e 8	4	118,87	20,58	24,19	321,60
15 e 19					
9,10 e 11	5	140,91	20,32	23,89	358,60
20, 21 e 22					

Após a realização dos testes de injeção 1, 2, 3, 4 e 9, os *plugs* foram lavados, seguindo o procedimento descrito na seção 5.9 e reutilizados nos demais testes. Com o objetivo de identificar apenas a influência da concentração dos compostos das soluções ASP e Bio-ASP na fração recuperada do petróleo, buscou-se utilizar os mesmos *plugs* nos testes de injeção. Já o *plug* 5 foi reutilizado cinco vezes, com o objetivo de manter as mesmas condições nos testes de injeção, para as três repetições no ponto central, conforme indica o planejamento experimental.

A faixa de permeabilidade em que se encontra os *plugs* utilizados nos testes de injeção é considerada baixa, segundo Lizcano Niño (2018). Essa baixa permeabilidade pode ocasionar uma redução na eficiência da solução ASP em recuperar o óleo retido no meio poroso, principalmente por causa da retenção do polímero (SHENG, 2010; FERREIRA & MORENI, 2017).

#### 6.4.1 Molhabilidade das amostras de rocha

A molhabilidade é um dos parâmetros fundamentais para a caracterização petrofísica das amostras de rocha, pois ela afeta diretamente a permeabilidade relativa da fase aquosa, a distribuição de óleo residual no reservatório. Com o objetivo de estimar esse parâmetro, foram determinados: o ângulo de contato e a tensão de adesão, as tensões entre a água e o óleo, as tensões entre a rocha e o óleo e as tensões entre a rocha e a água, como mostra a Tabela 29, de acordo com o procedimento experimental descrito nas seções 5.4.1.5 e 5.8.4.

**Tabela 19** – Resultado da análise de tensão interfacial entre os sistemas água/óleo, rocha/óleo, rocha/água.

Resultado da análise	TIF (mN/m)
Água/Óleo	27,54 ± 0,32
Rocha/Óleo	69,43 ± 0,12
Rocha/Água	53,9 ± 0,3

Como todas as amostras de rocha utilizadas nos testes de injeção, são da mesma formação e apresentam propriedades petrofísicas muito semelhantes, foi selecionado apenas um *plug* para a execução da análise. Através dos resultados apresentados na Tabela 20, o ângulo de contato e a tensão de adesão foram calculados utilizando as Equações 6 e 7, apresentadas na seção 3.2.5.

A interação existente entre a superfície sólida e as fases fluidas, revela que a água molha preferencialmente a formação, pois o ângulo de contato calculado apresentou um valor aproximado de  $56^\circ$  e uma tensão de adesão de 15,52 mN/m. Dessa forma, pode-se prever que durante a recuperação convencional utilizando a água de produção sintética, os poros menores da rocha serão embebidos por água e o óleo ficará localizado nos poros maiores, desconectado de uma massa contínua de óleo. Jadhunandan & Morrow (1995), observaram que quando a rocha é molhável preferencialmente a água, a recuperação de petróleo, através da injeção de água é independente do volume injetado de água.

#### 6.4.2 Resultado da análise química dos *plugs* utilizados nos testes de injeção

A análise de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) das amostras de arenito da formação Botucatu está apresentada na Tabela 20.

**Tabela 20** – Elementos químicos presentes nas amostras de arenito utilizadas nos testes de injeção, obtidos através da espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

Elemento Químico	Porcentagem mássica (%)
Si	84,321
Al	10,984
S	2,489
K	1,310
Fe	0,916

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 21, pode-se perceber que o arenito da formação Botucatu, apresenta em sua composição, os elementos químicos silício e alumínio em maior quantidade. De acordo com Curbelo (2006) e Lange (1999), essas características são peculiares de rochas de caráter catiônico. Logo, existe uma afinidade química entre os *plugs*



utilizados nos testes de injeção com o surfactante comercial utilizado Lauril sulfato de sódio (LSS), de caráter aniônico.

Além disso, observa-se a presença dos óxidos metálicos, o que irá facilitar o processo de adsorção do surfactante presente no fluido de injeção com a rocha, o que conseqüentemente poderá trazer uma redução na fração recuperada de óleo, caso não exista um outro composto que impeça ou diminua esse processo (BARBOSA, 2016; NEVES, 2017). Segundo Buckley, Liu & Monsterleet (1998), a superfície da sílica, que é o elemento químico de maior percentagem química, tem carga negativa para pH acima de 2, sendo assim, íons de carga positiva são adsorvidos.

## 6.5 TESTES DE INJEÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO ASP COMO FLUIDO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Foram realizados onze testes de injeção utilizando as soluções ASP com diferentes concentrações de álcali, surfactante e polímero, seguindo o procedimento descrito na seção 5.11.

A saturação inicial de óleo, foi determinada através da Equação 17, na seção 5.11. Durante o processo de saturação do *plug* com o óleo, a água e posteriormente o óleo são coletados em uma proveta, para facilitar a leitura dos volumes coletados. Para garantir a completa saturação com óleo, é injetado o equivalente a três volume porosos (3VP) de óleo na vazão de 1 mL/min. Experimentalmente a saturação inicial de água foi determinada através da razão entre o volume de água que restou no *plug* (volume poroso menos o volume inicial de óleo retido no *plug*) com o volume poroso, como apresenta a Equação 16, na seção 5.11.

Também foi necessário determinar a saturação de óleo residual ( $S_{OR}$ ), após a recuperação convencional, dividindo o volume de óleo residual após a injeção da água de produção sintética pelo volume poroso do *plug*, como apresenta a Equação 18, na seção 5.11.

Experimentalmente, a saturação residual de óleo após a recuperação avançada de petróleo ( $S_{ORA}$ ), foi determinada através da razão entre o volume de óleo residual após a recuperação avançada de petróleo (soma de todos os volumes de óleo que foram coletados em cada potinho de vidro) e o volume poroso do *plug*, como apresenta a Equação 19, na seção 5.11.

A eficiência de deslocamento do óleo na etapa de recuperação avançada ( $E_{DRA}$ ), foi determinada subtraindo da saturação de óleo residual ( $S_{OR}$ ) a saturação residual de óleo após a recuperação avançada de petróleo ( $S_{ORA}$ ), como apresenta a Equação 20, na seção 5.11. Os

resultados dos cálculos realizados para avaliar a eficiência dos fluidos injetados nos testes de injeção, são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21** – Resultado dos cálculos realizados para avaliar a eficiência dos fluidos injetados nos testes de injeção utilizando a solução ASP com diferentes concentrações de álcali, surfactante e polímero.

Teste	Fluido	$S_{oi}$ (%)	$S_{wi}$ (%)	$S_{OR}$ (%)	$S_{ORA}$ (%)	$E_{DRA}$ (%)
1	ASP1	91,21	8,79	54,46	21,68	32,78
2	ASP2	99,75	0,25	57,13	0,66	56,47
3	ASP3	68,37	31,63	36,46	6,84	29,62
4	ASP4	98,96	1,04	61,35	2,13	59,22
5	ASP5	90,26	9,74	55,62	21,05	34,57
6	ASP6	96,69	3,31	61,62	4,73	56,89
7	ASP7	68,37	31,63	39,88	9,13	30,75
8	ASP8	98,96	1,04	61,35	0,13	61,22
9	ASP9	95,96	4,04	57,41	8,71	48,70
10	ASP10	95,96	4,04	54,09	3,11	50,98
11	ASP11	95,96	4,04	55,60	7,89	47,71

Quanto maior a eficiência de deslocamento do óleo durante o processo de recuperação avançada, maiores serão as frações recuperadas, como mostra a Tabela 22. Isso indica que a maioria dos fluidos ASP testados não formaram caminhos preferências, ultrapassando o banco de óleo. Os fluidos ASP2, ASP4, ASP6 e ASP 8, apresentaram as maiores eficiências de deslocamento. Todos esses fluidos citados, apresentam na sua composição a máxima concentração de surfactante, responsável pela diminuição substancial da tensão interfacial do óleo com a rocha. Os fluidos ASP 4 e ASP8, também possuem na sua constituição a máxima concentração de polímero, o que faz com que eles apresentem as maiores eficiências de deslocamento dos 11 fluidos testados. A diferença de 2% entre as eficiências dos fluidos ASP4 e ASP8, pode ser atribuída ao aumento de (3300 mg/L) na concentração do álcali, responsável por produzir tensoativos *in situ* e diminuir o processo de adsorção.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados das frações recuperadas de óleo na etapa convencional ( $F_{RW}$ ), na etapa não convencional ( $F_{RA}$ ) e a fração recuperada total ( $F_R$ ) de cada um dos testes de injeção.

**Tabela 22** – Resultado dos testes de injeção utilizando a solução ASP com concentrações variadas de álcali, surfactante e polímero.

Teste	Fluido	F <sub>RW</sub> (%)	F <sub>RA</sub> (%)	F <sub>R</sub> (%)
1	ASP1	32,48 ± 1,73	35,94 ± 1,67	68,42 ± 3,06
2	ASP2	35,07 ± 1,73	57,30 ± 1,67	92,38 ± 3,06
3	ASP3	35,48 ± 1,73	43,33 ± 1,67	78,81 ± 3,06
4	ASP4	30,11 ± 1,73	61,71 ± 1,67	91,82 ± 3,06
5	ASP5	30,48 ± 1,73	38,30 ± 1,67	68,78 ± 3,06
6	ASP6	30,13 ± 1,73	58,83 ± 1,67	88,96 ± 3,06
7	ASP7	30,47 ± 1,73	44,98 ± 1,67	75,46 ± 3,06
8	ASP8	30,37 ± 1,73	62,07 ± 1,67	92,45 ± 3,06
9	ASP9	32,48 ± 1,73	50,75 ± 1,67	83,23 ± 3,06
10	ASP10	35,94 ± 1,73	52,97 ± 1,67	88,91 ± 3,06
11	ASP11	34,37 ± 1,73	49,71 ± 1,67	84,08 ± 3,06

Observa-se que em todos os testes de injeção as frações recuperadas de óleo na etapa convencional, utilizando a água de produção sintética, foram muito próximas e com valores dentro de um intervalo reportado pela literatura (KUMAR, *et al.*, 2011; ROSA, CARVALHO & XAVIER, 2011), o que evidencia a consistência dos resultados. Em todos os testes realizados, foram recuperados em média 32,49% do volume inicial de óleo na etapa secundária e as saturações de óleo (S<sub>OR</sub>) após essa etapa sofrem uma relevante redução.

De acordo com as curvas de recuperação mostradas nas Figura 34 e 35, foi injetado uma quantidade variada de água de produção sintética na etapa convencional, até que a produção de óleo fosse aproximadamente zero. Na recuperação avançada, foram injetados três volumes porosos de solução ASP e na última etapa o meio poroso foi lavado com água de produção, com o objetivo de promover um aumento da fração recuperada de óleo. Dessa forma, menos fluido ASP foi utilizado, trazendo uma economia para o projeto, como foi mencionado na seção 5.11.

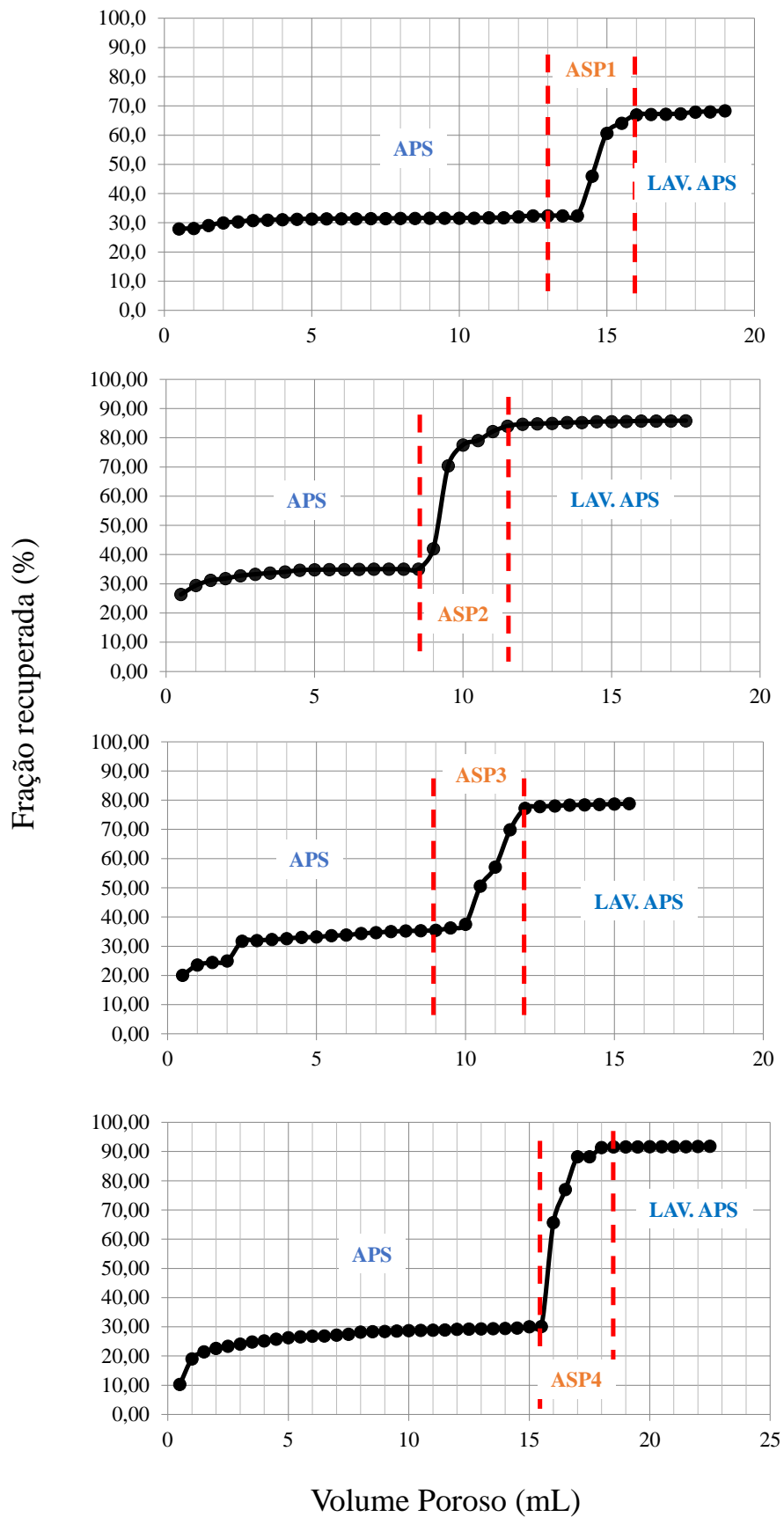


Figura 34 – Curvas de recuperação dos testes de injeção ASP1, ASP2, ASP3, ASP4.

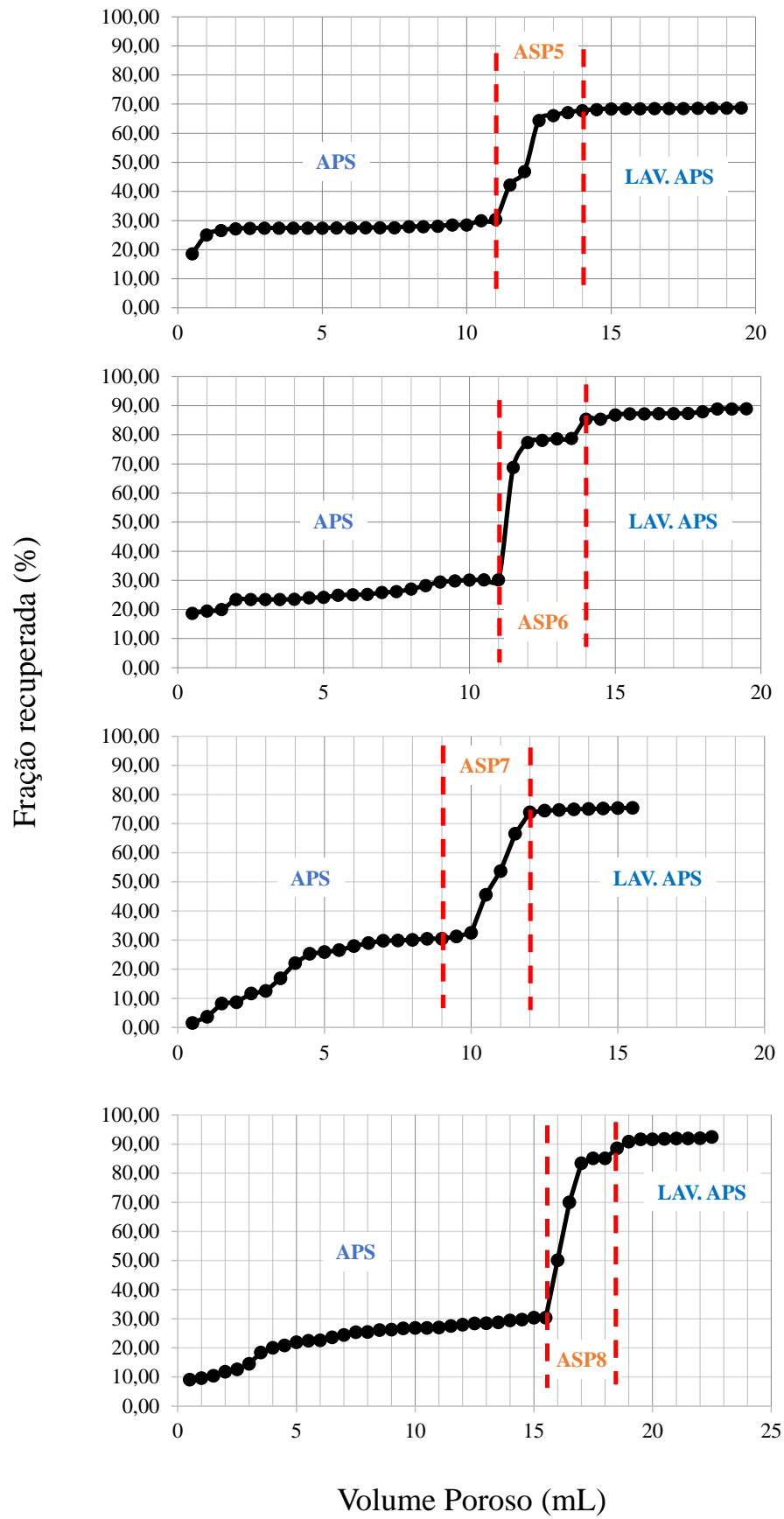


Figura 35 – Curvas de recuperação dos tetes de injeção ASP5, ASP6, ASP7 e ASP8.

Os testes de injeção que utilizaram os fluidos de injeção ASP1 e ASP5, apresentaram os menores desempenhos na etapa de recuperação não convencional, quando comparados com os outros fluidos testados. Tal fato está associado diretamente as baixas concentrações de surfactante e de polímero, já que a variação da concentração de álcali não trouxe um aumento significativo na fração recuperada. Segundo CHEN, *et al.*, 2014, o álcali reage como os ácidos orgânicos presentes no óleo produzindo surfactante *in situ*, agindo conjuntamente com o surfactante injetado, promovendo a redução da tensão interfacial água-óleo à valores consideravelmente baixos. Porém, o álcali por si só não aumenta a recuperação de óleo, tendo em vista que algumas condições são importantes para a sua ação, como: salinidade do meio baixa e viscosidade alta do fluido injetado.

No entanto, nota-se que aumentando a concentração de álcali para 4.500 mg/L, a fração recuperada utilizando o fluido ASP5, aumentou em 2,36%. Esse aumento deve-se ao fato de que esse composto provavelmente diminui a adsorção do surfactante no meio poroso, promovendo um maior contato do mesmo com o óleo, favorecendo a formação de um banco contínuo de injeção, também conhecido na literatura como efeito pistão.

Nos testes de injeção onde foram utilizados os fluidos ASP2 e ASP6, observa-se que o aumento da concentração do álcali, variou a fração recuperada na etapa especial positivamente em 1,53%. Esse aumento pode ser considerado baixo, no entanto esse ganho em escala real pode ser atrativo para um projeto que vise a implementação de uma técnica de melhoramento. Nesses dois testes especificamente, a concentração de surfactante foi essencial para se obter frações de recuperação bem próximas aos dos testes que utilizaram concentrações máximas de polímero (testes de injeção 4 e 8), o que reforça os resultados da análise estatística.

Os testes de injeção 3 e 7, apresentaram uma eficiência superior aos testes 1 e 5, onde a concentração de surfactante foi a mesma. Tal comportamento está associado ao aumento da concentração do polímero. Nesse caso, a concentração de polímero utilizada, promoveu a redução da mobilidade da água injetada frente ao óleo, culminando em um aumento da fração recuperada na etapa especial. Aumentando a viscosidade do fluido de injeção, como pode ser vista na seção 6.3.2.2, o polímero conseqüentemente reduz a permeabilidade efetiva da água, resultando na redução de mobilidade do fluido injetado. No entanto, segundo Sedaghat (2016), a recuperação de petróleo utilizando uma solução polimérica isolada, não é um método eficaz para mobilizar o óleo residual, sendo utilizado principalmente como controle de conformidade técnica.

Observando o resultado do teste de injeção utilizando a solução ASP7, verifica-se um aumento na recuperação de óleo, em relação ao teste 3. Isso, pode estar associado a diminuição

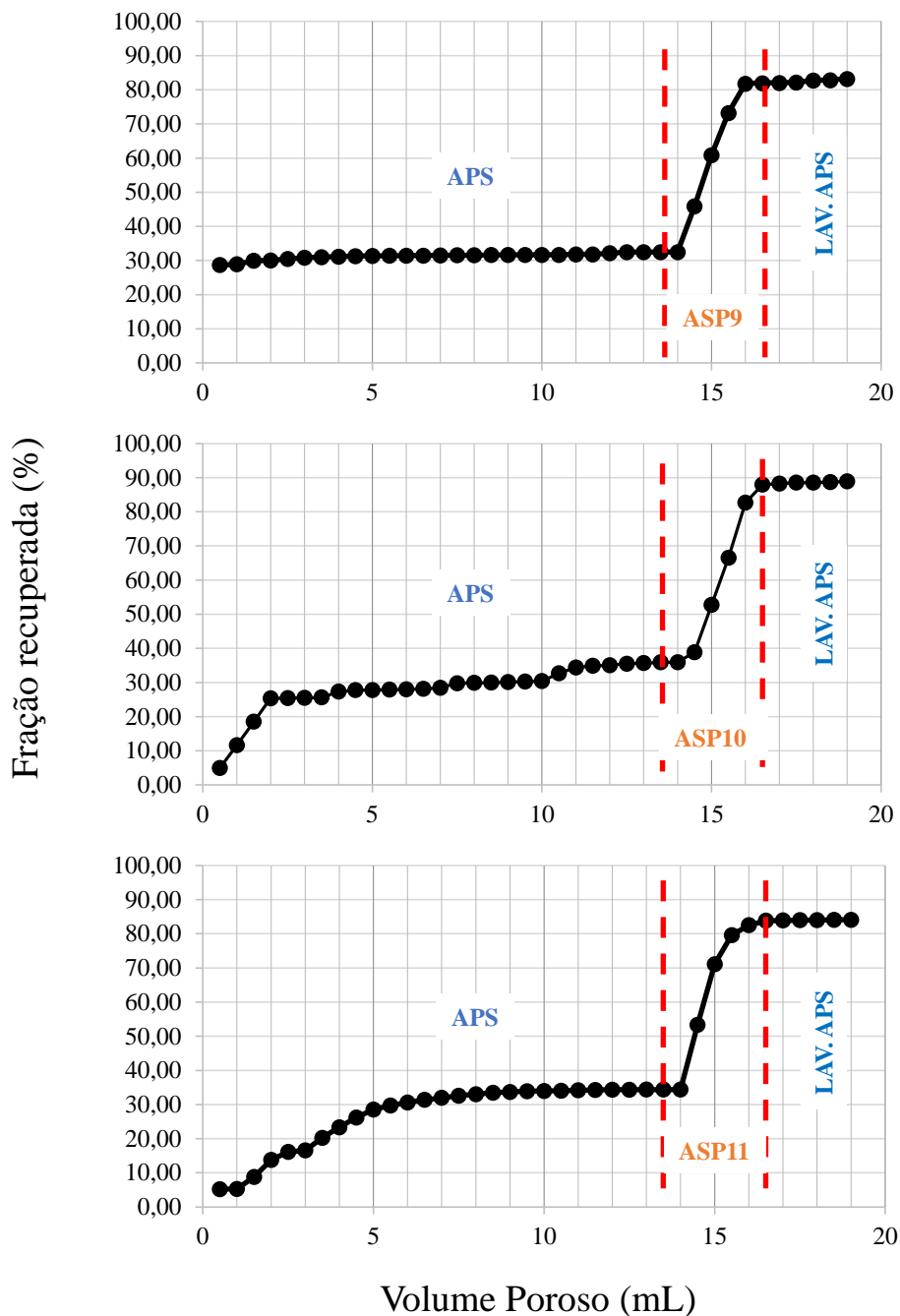
do tempo de retenção do polímero no meio poroso, promovido pelo aumento da concentração do álcali.

Os fluidos ASP4 e ASP8 obtiveram uma maior fração de recuperação na etapa não convencional, em comparação com os outros fluidos testados. Esses fluidos possuem em sua composição as maiores concentrações de surfactante e de polímero, em relação aos demais. Logo, através do comportamento sinérgico promovido por essa associação, esses fluidos injetados se comportaram semelhante a um pistão, não ultrapassando o banco de óleo que estava saturando o meio poroso, recuperando o máximo de óleo. Sendo assim, a força motora que promove o escoamento do fluido injetado no meio faz com que as interfaces microscópicas escolham as constituições mais acessíveis para se chegar no final do *plug*.

Após a recuperação convencional, foram injetados três volumes porosos de solução ASP com composição variada e posteriormente água de produção sintética até que a produção de óleo fosse aproximadamente igual a zero. Observou-se variados volumes de óleo produzido na etapa não convencional e tal fato está associado diretamente a variação das concentrações dos componentes da solução ASP. Nos testes de injeção ASP2 e ASP6, onde a concentração de surfactante foi de 10.000 mg/L (máxima) e a concentração de polímero foi de 1.000 mg/L (mínima), observou-se um incremento médio na produção de óleo de aproximadamente 1,53%, devido ao aumento da concentração de álcali. Já nos testes onde a concentração de surfactante foi a mínima e a concentração de polímero foi a máxima (ASP3 e ASP7), observa-se uma redução de aproximadamente 1,65% na produção de óleo, mesmo com o aumento da concentração de álcali. Dessa forma, verifica-se que a concentração de surfactante foi preponderante para atingir valores máximos de frações recuperadas.

Nos testes de injeção onde foram utilizados fluidos cuja as concentrações de surfactante e polímero foram as máximas, observa-se um incremento médio de aproximadamente 62%, mostrando que a ação sinérgica desses dois compostos é eficiente na recuperação avançada. A eficiência de recuperação de óleo acumulada pela recuperação convencional e especial atingiu um máximo de aproximadamente 93% do volume inicial de óleo, o que corroborou com os resultados laboratoriais e de simulação já publicados em artigos, que relataram recuperações entre 90% e 100% (FLAATEN, *et al.*, 2010; HOU, *et al.*, 2006; LU, *et al.*, 2014; DA CUNHA, *et al.*, 2018).

A Figura 36, apresenta os resultados dos testes de injeção realizados com as mesmas concentrações de álcali, surfactante e polímero, como foi sugerido através do planejamento experimental.



**Figura 36** – Curvas de recuperação dos testes de injeção ASP9, ASP10 e ASP11.

As repetições no ponto central foram realizadas com o objetivo de estimar o erro experimental. Os pontos centrais do delineamento experimental obtiveram fatores de recuperação bem próximos aos testes que utilizaram as concentrações máximas de álcali, surfactante e polímero. Dessa forma, pode-se afirmar que as frações recuperadas de óleo mais elevadas, são obtidas através dos fluidos cuja as concentrações estão entre o ponto central e os seus máximos.



Os resultados obtidos nos testes de injeção utilizando a solução ASP, foram similares aos resultados encontrados por Samanta, et al. (2012), onde as faixas de concentrações dos componentes do sistema ASP foram variadas, com o objetivo de determinar a melhor eficiência de recuperação de petróleo. Nesse trabalho, os autores utilizaram um sistema composto por areia na faixa granulométrica de 60 à 100 mesh, para simular fisicamente um reservatório hipotético de óleo. Foram variadas as concentrações do polímero, poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPAM), do surfactante aniônico (SDS) e do álcali (NaOH) e observaram também as alterações nas propriedades de tensão superficial e viscosidade das várias soluções testadas. Após os testes de fluxo, observaram que a melhor recuperação ocorreu com o aumento das concentrações dos três componentes, chegando a um fator de recuperação avançada de 33%.

#### 6.6 TESTES DE INJEÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO Bio-ASP COMO FLUIDO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

A variação de tensão interfacial dos sistemas (fluidos ASP + óleo) e (fluidos Bio-ASP + óleo), mostra um cenário positivo para técnica proposta pelo trabalho. Com base nos valores apresentados nas Tabelas 16 e 17, a Tabela 23, apresenta essas variações negativas, representando a diminuição da TIF promovida pelos fluidos Bio-ASP com o óleo em relação aos fluidos ASP com o óleo. Isso elucida uma maior eficiência dos fluidos Bio-ASP em relação aos fluidos ASP na recuperação avançada de petróleo.

**Tabela 23** – Variação da TIF promovida pelos sistemas (fluidos Bio-ASP + óleo) em relação aos sistemas (fluidos ASP + óleo).

Fluidos Bio-ASP	Fluidos ASP	$\Delta$ TIF (mN/m)
Bio-ASP1	ASP1	-0,19
Bio-ASP2	ASP2	-0,17
Bio-ASP3	ASP3	-0,22
Bio-ASP4	ASP4	-0,16
Bio-ASP5	ASP5	-0,26
Bio-ASP6	ASP6	-0,19
Bio-ASP7	ASP7	-0,12
Bio-ASP8	ASP8	-0,09
Bio-ASP9	ASP9	-0,1
Bio-ASP10	ASP10	-0,1
Bio-ASP11	ASP11	-0,1

Tanto nas concentrações máximas quanto nas mínimas de álcali e biossurfactante, observa-se uma relevante redução de TIF, refletindo claramente um forte efeito sinérgico entre o biossurfactante e o tensoativo gerado *in-situ* pelo carbonato de sódio.

Outra propriedade físico-química que influencia diretamente nos resultados da eficiência do deslocamento de óleo é a viscosidade. Analisando a variação das viscosidades dos fluidos ASP e Bio-ASP, é possível observar uma alteração crescente dos valores de viscosidade, como mostra a Tabela 24.

**Tabela 24** – Variação da viscosidade aparente entre os fluidos ASP e Bio-ASP.

Fluidos Bio-ASP	Fluidos ASP	$\Delta$ (Viscosidade aparente) (cP)
Bio-ASP1	ASP1	0,04
Bio-ASP2	ASP2	0,14
Bio-ASP3	ASP3	0,71
Bio-ASP4	ASP4	4,2
Bio-ASP5	ASP5	0,16
Bio-ASP6	ASP6	0,46
Bio-ASP7	ASP7	0,8
Bio-ASP8	ASP8	4,38
Bio-ASP9	ASP9	0,85
Bio-ASP10	ASP10	0,85
Bio-ASP11	ASP11	0,85

A variação positiva dessa propriedade, revela uma maior eficiência dos fluidos Bio-ASP em relação aos fluidos ASP, visto que a utilização de fluidos de injeção mais viscosos evita o problema do deslocamento preferencial, aumento na eficiência de óleo recuperado. Nos fluidos onde as concentrações de biossurfactante e de biopolímero foram máximas (Bio-ASP4 e Bio-ASP8), observou-se uma maior variação de viscosidade aparente com as soluções ASP4 e ASP8. Isso indica que provavelmente o biopolímero é estável e não foi afetado por quaisquer interações com o álcali e o biossurfactante.

Observando a Tabela 25, nota-se uma dependência direta da eficiência de deslocamento do óleo na etapa de recuperação avançada com a concentração do biossurfactante. Nos testes de injeção 12, 14, 16 e 18, cuja as formulações apresentam a menor concentração de biossurfactante, nota-se que os valores de eficiência de deslocamento do óleo são baixos, quando comparados com os outros ensaios. Assim como foi observado nos testes de injeção

utilizando a solução ASP, nos testes de injeção 15 e 17, onde as concentrações de biossurfactante utilizada foi a máxima, observa-se baixas saturações residuais de óleo após a recuperação não convencional, chegando a um valor próximo a zero no teste 17. Nesses testes a baixa  $S_{ORA}$  é inversamente proporcional ao aumento da fração recuperada na etapa avançada.

**Tabela 25** – Resultado dos cálculos realizados para avaliar a eficiência dos fluidos injetados nos testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP com diferentes concentrações de álcali, biossurfactante e biopolímero.

Teste	Fluido	Soi (%)	Swi (%)	$S_{OR}$ (%)	$S_{ORA}$ (%)	$E_{DRA}$ (%)
12	Bio-ASP1	90,77	9,23	53,11	19,91	33,2
13	Bio-ASP2	99,49	0,51	60,05	8,35	51,7
14	Bio-ASP3	69,79	30,21	40,24	9,59	30,65
15	Bio-ASP4	97,61	2,39	60,46	0,67	59,79
16	Bio-ASP5	93,00	7,00	56,03	18,74	37,29
17	Bio-ASP6	98,34	1,66	59,67	0,12	59,55
18	Bio-ASP7	69,07	30,93	38,55	7,26	31,29
19	Bio-ASP8	98,15	1,85	59,77	2,21	57,56
20	Bio-ASP9	96,44	3,56	57,21	5,83	51,38
21	Bio-ASP10	96,44	3,56	57,79	6,74	51,05
22	Bio-ASP11	96,44	3,56	54,76	1,08	53,68

Assim, como foi observado nos testes utilizando as soluções ASP, nos testes 12 ao 22, as frações recuperadas de óleo na etapa convencional, foram em média 32,41% do volume inicial de óleo nesta etapa, como mostra a Tabela 26.

**Tabela 26** – Resultado dos testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP com concentrações variadas de álcali, biossurfactante e biopolímero.

Teste	Fluido	$F_{RW}$ (%)	$F_{RA}$ (%)	$F_R$ (%)
12	Bio-ASP1	33,96 ± 1,67	36,18 ± 1,49	70,14 ± 3,16
13	Bio-ASP2	31,97 ± 1,67	51,97 ± 1,49	83,94 ± 3,16
14	Bio-ASP3	31,14 ± 1,67	43,92 ± 1,49	75,07 ± 3,16
15	Bio-ASP4	30,56 ± 1,67	61,98 ± 1,49	92,53 ± 3,16
16	Bio-ASP5	31,86 ± 1,67	40,10 ± 1,49	71,96 ± 3,16
17	Bio-ASP6	31,43 ± 1,67	60,80 ± 1,49	92,23 ± 3,16
18	Bio-ASP7	32,99 ± 1,67	45,30 ± 1,49	78,29 ± 3,16
19	Bio-ASP8	31,68 ± 1,67	63,15 ± 1,49	94,83 ± 3,16

Teste	Fluido	F <sub>RW</sub> (%)	F <sub>RA</sub> (%)	F <sub>R</sub> (%)
20	Bio-ASP9	32,99 ± 1,67	53,28 ± 1,49	86,26 ± 3,16
21	Bio-ASP10	32,38 ± 1,67	52,93 ± 1,49	85,32 ± 3,16
22	Bio-ASP11	35,52 ± 1,67	55,68 ± 1,49	91,20 ± 3,16

Os fluidos Bio-AS4 e Bio-ASP8 obtiveram uma maior fração de recuperação na etapa não convencional, em comparação com os outros fluidos testados. Esses fluidos possuem em sua composição as maiores concentrações de biossurfactante e de biopolímero, em relação aos demais. Logo, através do comportamento sinérgico promovido por essa associação, esses fluidos injetados se comportaram semelhante a um pistão, não ultrapassando o banco de óleo que estava saturando o meio poroso, recuperando o máximo de óleo. Sendo assim, a força motora que promove o escoamento do fluido injetado no meio faz com que as interfaces microscópicas escolham as constituições mais acessíveis para se chegar no final do *plug*. A Figura 37 mostra a diferença entre um *plug* limpo e seco (A), um *plug* saturado com óleo (B) e o *plug* 4, após a recuperação não convencional utilizando o fluido de injeção Bio-ASP8 (C).



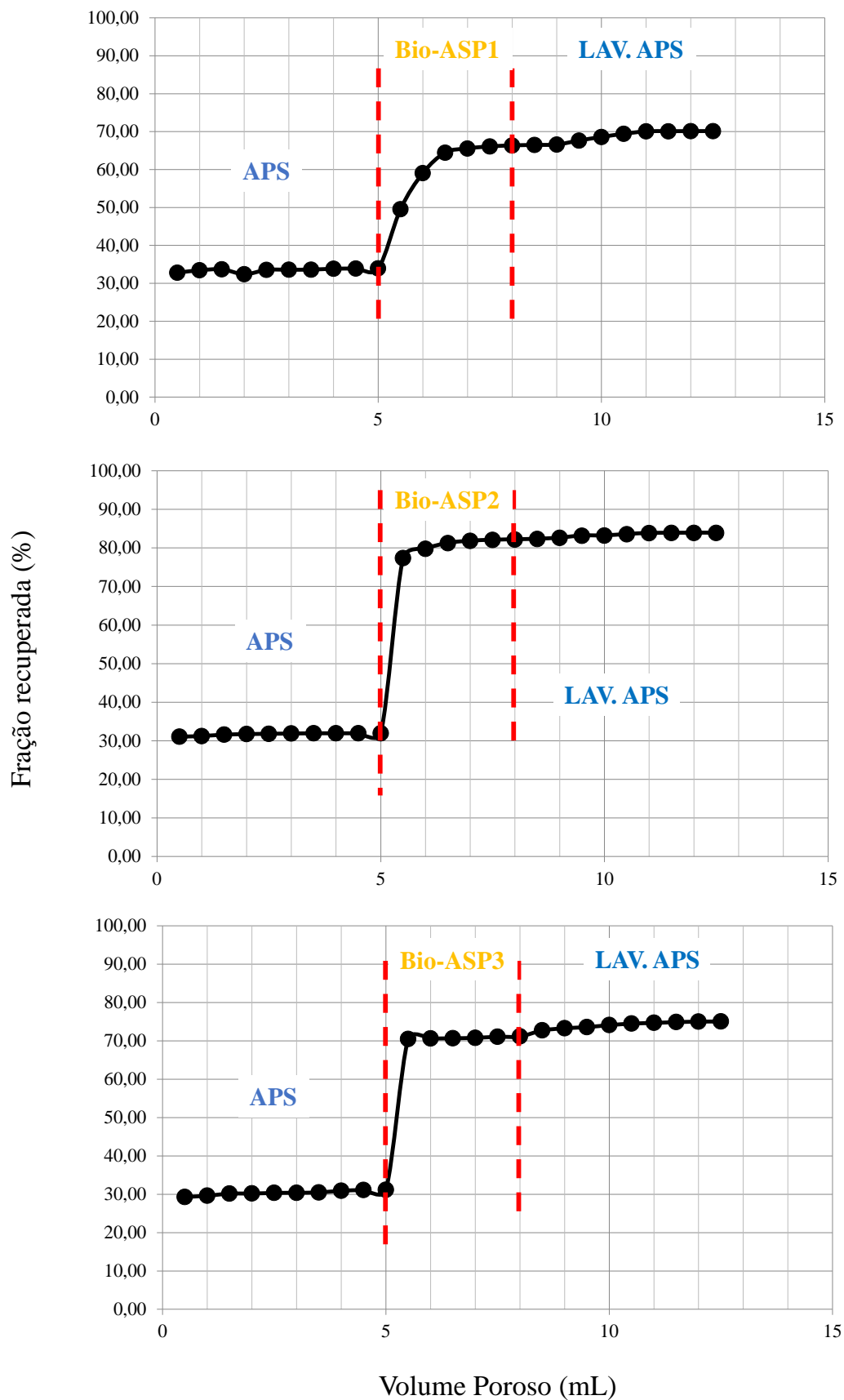
**Figura 37** – Diferença entre um *plug* limpo e seco (A), um *plug* saturado com óleo (B) e o *plug* 4, após a recuperação não convencional utilizando o fluido de injeção Bio-ASP8 (C).

Pode-se observar que o *plug* 4, após a recuperação não convencional utilizando o fluido de injeção Bio-ASP8 e a lavagem com água de produção sintética, apresenta uma coloração aproximadamente uniforme, com alguns pontos de retenção de óleo e/ou emulsão, evidenciando o efeito pistão promovido pelo efeito sinérgico dos compostos em suas concentrações máximas.

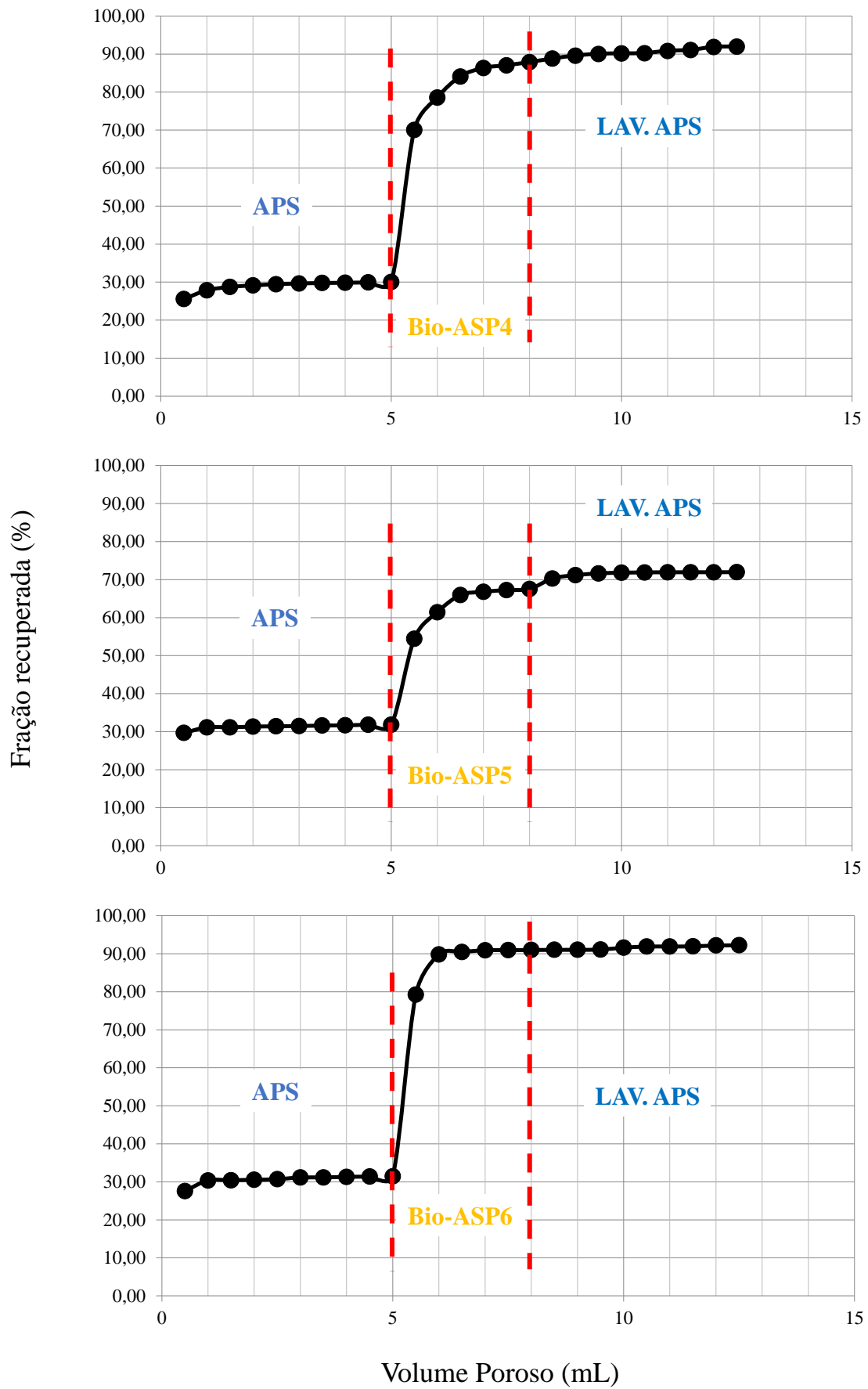
A presença de alguns componentes químicos presentes nas amostras de rocha utilizadas nos experimentos pode contribuir para a alta perda de adsorção do biossurfactante. Isso ocorre

principalmente quando o álcali é adsorvido primeiro durante o processo de injeção, promovendo uma baixa recuperação de óleo, trazendo uma desvantagem para o processo (AL-GHAILANI, *et al.*, 2021). Nos testes realizados utilizando a solução Bio-ASP, observa-se recuperações próximas a 100%, indicando que os problemas relacionados a adsorção, provavelmente foram amenizados, principalmente nos testes onde a concentração de biossurfactante foi superior à sua CMC. Segundo Yakimov, et al., (1997) a principal razão por trás das baixas recuperações de óleo utilizando biossurfactante está associada a utilização em quantidades insuficientes no fluido de injeção.

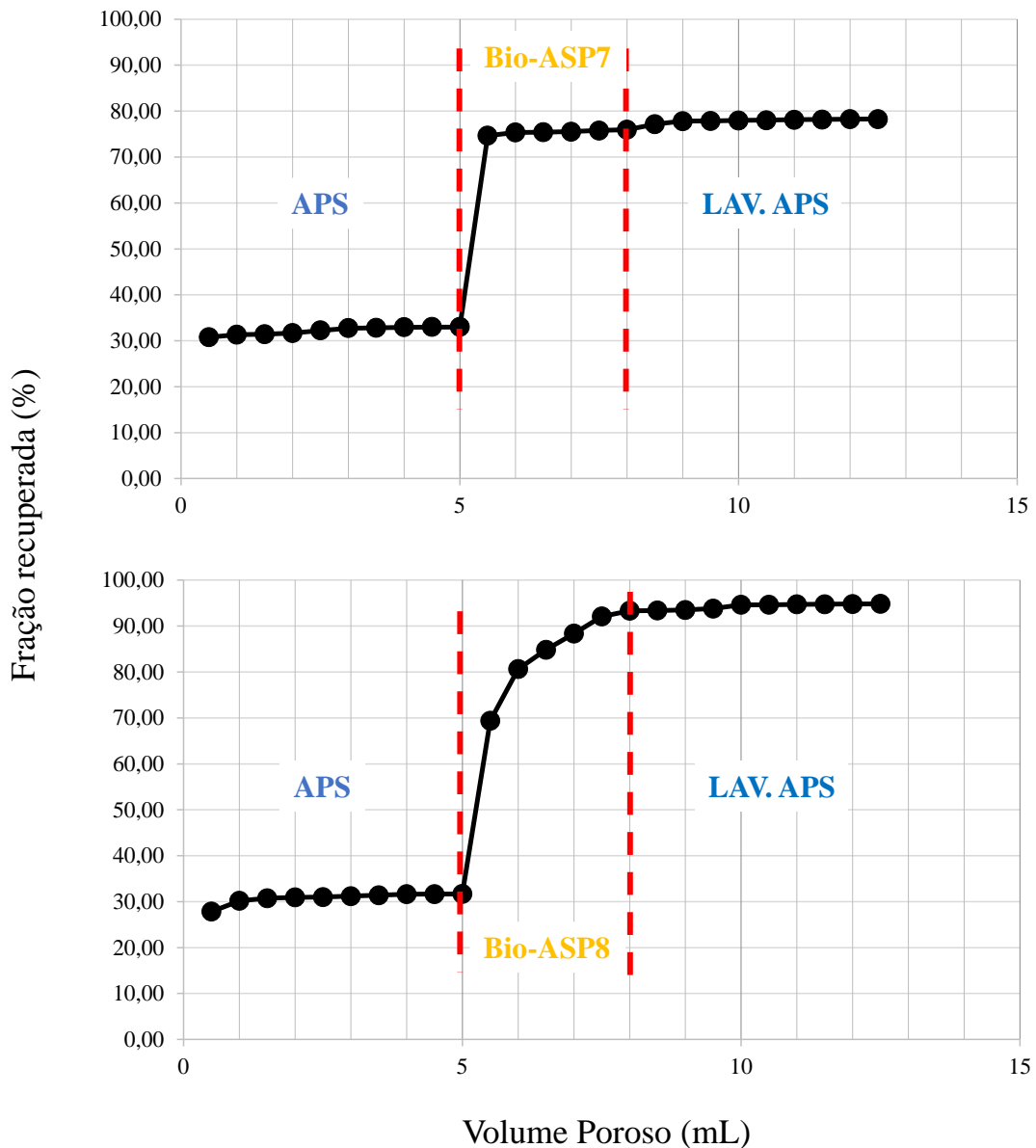
As Figuras 38, 39 e 40, apresentam as curvas de recuperação utilizando as soluções Bio-ASP com concentrações variadas de álcali, biossurfactante e biopolímero. É importante observar que em todos os testes de injeção o tempo de breakthrough (momento em que ocorre a produção de água, durante a etapa secundária), ocorreu durante a injeção do primeiro volume poroso de água de produção sintética, logo após a saturação do *plug* com óleo, ou seja, a produção de água ocorreu desde a primeira amostra coletada na etapa secundária.



**Figura 38** – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP1, Bio-ASP2 e Bio-ASP3.



**Figura 39** – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP4, Bio-ASP5 e Bio-ASP6.



**Figura 40** – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP7 e Bio-ASP8.

A Figura 41, apresenta os resultados dos testes de injeção realizados com as mesmas concentrações de álcali, biossurfactante e biopolímero, como foi sugerido através do planejamento experimental. Assim como foi realizado com os fluidos ASP, as três repetições no ponto central têm como objetivo, e validar o ajuste do modelo matemático, que será apresentado na próxima seção desse trabalho.

Os pontos centrais do delineamento experimental obtiveram fatores de recuperação bem próximo aos testes que utilizaram as concentrações máximas de álcali, biossurfactante e biopolímero. Assim, as melhores recuperações são obtidas para concentrações que estão entre o ponto central e o máximo valor codificado.



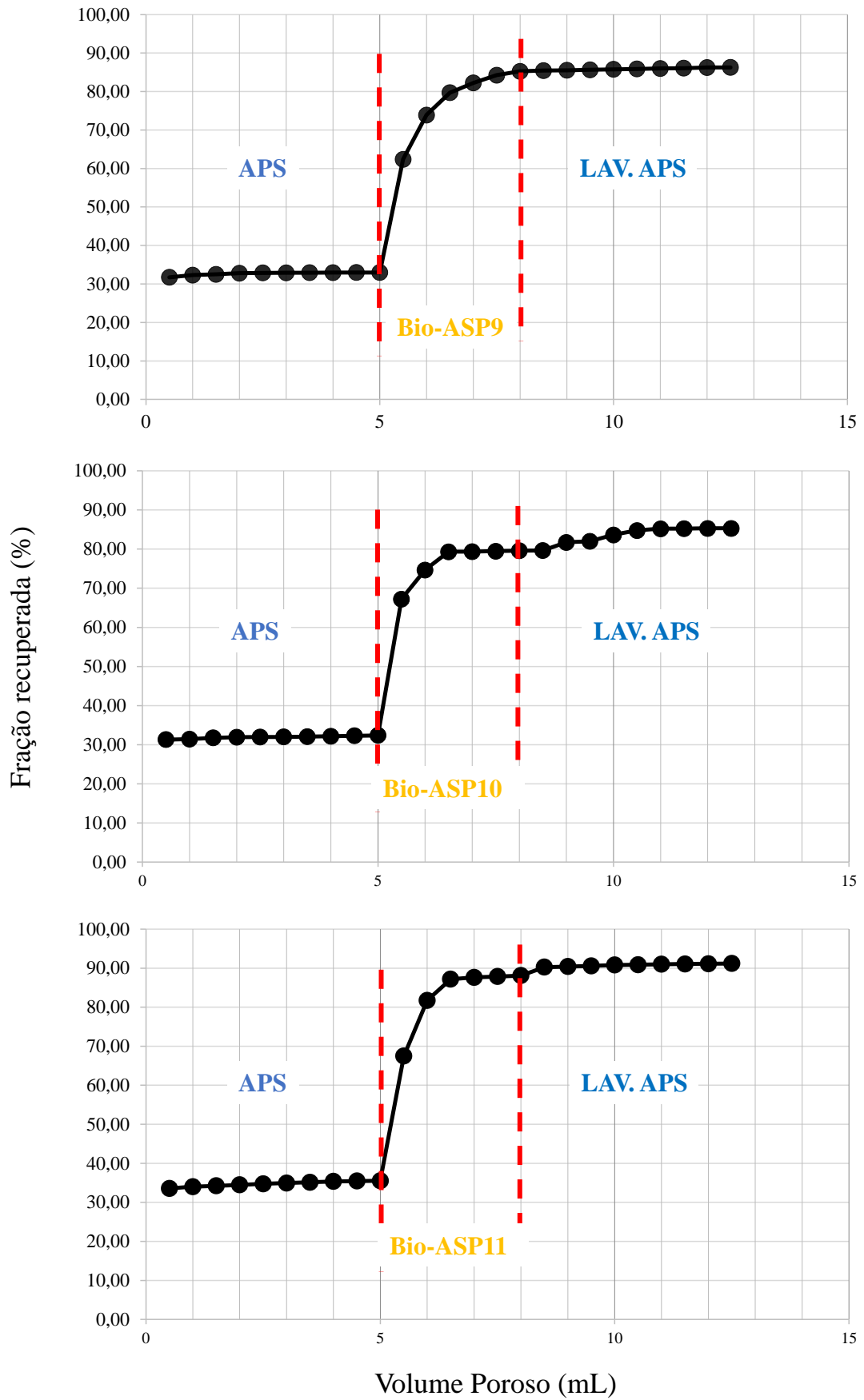


Figura 41 – Curvas de recuperação dos testes de injeção Bio-ASP9, Bio-ASP10 e Bio-ASP11.

A Tabela 27, apresenta a variação das frações recuperadas na etapa avançada e do fator de recuperação entre os fluidos Bio-ASP e ASP. A variação positiva revela que o fluido Bio-ASP obteve uma recuperação superior ao fluido ASP e uma variação negativa o inverso. Apenas o fluido Bio-ASP2 e Bio-ASP10, apresentaram uma variação negativa, que pode estar associada a erros experimentais ou no balanço de massa, realizado para determinar os volumes de óleo recuperados em cada etapa.

**Tabela 27** – Variação das frações recuperadas na etapa avançada (FRA) e do fator de recuperação (FR) entre os fluidos Bio-ASP e ASP.

Fluidos Bio-ASP	Fluidos ASP	$\Delta F_{RA}$ (%)	$\Delta F_R$ (%)
Bio-ASP1	ASP1	0,24	1,72
Bio-ASP2	ASP2	-5,33	-8,44
Bio-ASP3	ASP3	0,59	-3,74
Bio-ASP4	ASP4	0,27	0,72
Bio-ASP5	ASP5	1,80	3,18
Bio-ASP6	ASP6	1,96	3,27
Bio-ASP7	ASP7	0,32	2,84
Bio-ASP8	ASP8	1,07	2,38
Bio-ASP9	ASP9	2,53	3,03
Bio-ASP10	ASP10	-0,04	-3,60
Bio-ASP11	ASP11	5,96	7,11

Através da Tabela 27, os fluidos Bio-ASP, mostrou seu potencial para ser uma opção atraente em quase todas as combinações feitas nesse trabalho. Observando a variação de frações recuperadas na etapa avançada, percebe-se que os fluidos apresentaram em sua composição elevadas concentrações de álcali, baixas concentrações de polímero e biopolímero e concentrações de surfactante e biosurfactante variadas. Isso mostra que não foram apenas as concentrações responsáveis pelo resultado positivo dos experimentos, mas também a natureza dos compostos utilizados.

Vale ressaltar que os fluidos Bio-ASP, não representam um novo mecanismo no EOR, pois bioprodutos que já são utilizados separadamente em processos EOR, agora agem de forma sinérgica com outros produtos já conhecidos. Em outras palavras, esses fluidos que não dependem dos preços do petróleo e são biodegradáveis podem substituir produtos químicos sintéticos, como surfactantes e polímeros, obtendo frações recuperadas de óleo melhores ou tão boas quanto.

## 6.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES DE INJEÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO Bio-ASP

O resultado do planejamento experimental para os testes de injeção utilizando a solução ASP, foi publicado na revista Heliyon, no dia 31/10/2023, no artigo intitulado: *Optimization of enhanced oil recovery using ASP solution* (<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21797>).

Para a aplicação do planejamento experimental nos testes de injeção utilizando a solução Bio-ASP, inicialmente foram determinadas as faixas de concentração dos compostos, apresentadas na seção 5.12. A Tabela 28, mostra os pontos de mínimo e máximo para as concentrações de álcali, biossurfactante e biopolímero e a respectiva variável de resposta para cada formulação do fluido Bio-ASP.

**Tabela 28** – Resultados para a variável de resposta: fração recuperada (%).

Fluido de Injeção	Variáveis Independentes						Variável de Resposta
	Códigos			Valores Reais (mg/L)			Fração Recuperada
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	A	BS	BP	F <sub>RA</sub> (%)
Bio-ASP1	-1	-1	-1	1.200	3.000	1.000	36,2 ± 1,5
Bio-ASP2	-1	1	-1	1.200	10.000	1.000	52,0 ± 1,5
Bio-ASP3	-1	-1	1	1.200	3.000	5.000	43,9 ± 1,5
Bio-ASP4	-1	1	1	1.200	10.000	5.000	62,0 ± 1,5
Bio-ASP5	1	-1	-1	4.500	3.000	1.000	40,1 ± 1,5
Bio-ASP6	1	1	-1	4.500	10.000	1.000	61,0 ± 1,5
Bio-ASP7	1	-1	1	4.500	3.000	5.000	45,3 ± 1,5
Bio-ASP8	1	1	1	4.500	10.000	5.000	63,2 ± 1,5
Bio-ASP9	0	0	0	2.850	6.500	3.000	53,3 ± 1,5
Bio-ASP10	0	0	0	2.850	6.500	3.000	52,9 ± 1,5
Bio-ASP11	0	0	0	2.850	6.500	3.000	55,7 ± 1,5

A = Álcali; BS = Biossurfactante; BP = Biopolímero

Através das análises estatísticas foi possível avaliar os efeitos da variação da concentração dos compostos nos fluidos de injeção utilizados nos testes de recuperação avançada, conforme mostra a Tabela 29.

**Tabela 29** – Efeitos das variáveis independentes na fração recuperada de petróleo.

Fator	Efeito	p-valor	Limite de Confiança	
			-95%	+95%
Álcali	3,82500	0,004776	2,68324	4,96676
Biossurfactante	18,10000	0,000215	16,95824	19,24176
Biopolímero	6,32500	0,001756	5,18324	7,46676
Álcali x Biossurfactante	1,17500	0,047406	0,03324	2,31676
Álcali x Biopolímero	-2,55000	0,010656	-3,69176	-1,40824
Biossurfactante x Biopolímero	-0,14500	0,639587	-1,28676	0,99676

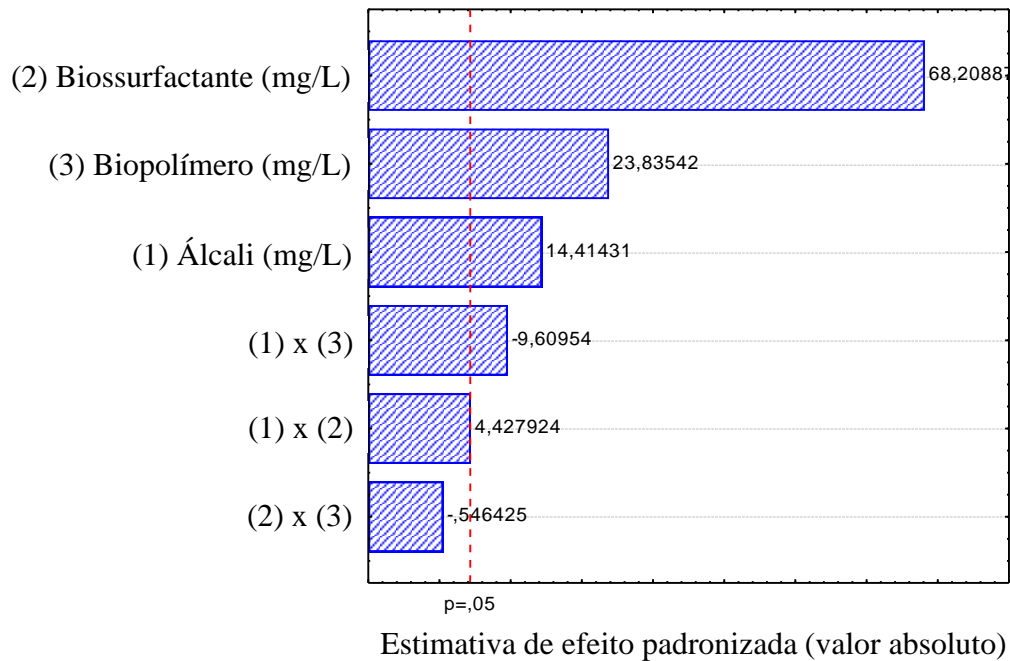
Na Tabela 30, observa-se que os maiores efeitos principais foram os das concentrações do biossurfactante (18,1%) e do biopolímero (6,325%). Ambos efeitos são estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ). A concentração de biossurfactante é preponderante para um aumento ou diminuição da fração recuperada.

Com base na fração recuperada total, um aumento na concentração do álcali do nível baixo para o alto (1.200 mg/L a 4.500 mg/L) aumenta a fração recuperada em apenas 1,82%. Já para a concentração de biossurfactante, o aumento do nível baixo para o alto (3.000 mg/L a 10.000 mg/L) promove uma elevação na fração recuperada de 18,1%.

Observando as interações de primeira ordem, a interação da concentração de álcali com a concentração de biossurfactante foi estatisticamente significativa ( $p\text{-valor} < 0,05$ ) e o efeito foi de 1,175. As interações álcali x biopolímero e biossurfactante x biopolímero, apesar de apresentarem um efeito negativo os seus p-valores são menores que 0,05, tornando-as estatisticamente significantes também.

De acordo com os efeitos, se a concentração de álcali e a concentração de biopolímero permanecerem em níveis baixos (1.200 mg/L e 1.000 mg/L, respectivamente) ou altos (4.500 mg/L e 5.000 mg/L, respectivamente), a fração recuperada diminuirá em 2,55%. Da mesma forma, se a concentração de biossurfactante e a concentração de biopolímero permanecerem em níveis baixos (3.000 mg/L e 1.000 mg/L, respectivamente) ou altos (10.000 mg/L e 5.000 mg/L, respectivamente) a fração recuperada diminuirá em 0,145%.

O p-valor da concentração do biossurfactante é menor que 0,05 e inferior aos p-valores do álcali e biopolímero, indicando que a concentração desse composto é a variável independente mais significativa em todos os ensaios. A influência da concentração dos compostos da solução Bio-ASP, na fração recuperada avançada de petróleo é apresentada por ordem hierárquica através do diagrama de Pareto, como mostra a Figura 42.



**Figura 42** – Diagrama de Pareto.

Como já discutido anteriormente, as concentrações de biossurfactante e de biopolímero são as variáveis independentes mais significativas estatisticamente. Já a concentração de álcali e as interações com os outros componentes que constituem o fluido Bio-ASP, não atingiram um p-valor tão baixo quanto os demais, o que indica a sua baixa influência sobre a variável de resposta. O álcali foi inserido na composição dos fluidos Bio-ASP para auxiliar na ação do biossurfactante, reduzindo a TIF de forma mais eficaz do que o biossurfactante sozinho.

A Equação 16 representa o modelo matemático com um  $R^2$  de aproximadamente 97,31%. O resultado do coeficiente de determinação do modelo indica que 97,31% da variação da fração recuperada é explicada pela variação da concentração de álcali, surfactante e polímero.

$$F_{RA} (\%) = 51,208 + 1,912AC + 9,050BSC + 3,163BPC + 0,588ACBSC \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

$F_{RA}$  = Fração recuperada na etapa avançada (%);

AC = Concentração de álcali codificada;

BSC = Concentração de biossurfactante codificada;

BPC = Concentração de biopolímero codificada;

ACBSC = Interação da concentração de álcali codificada com a concentração de biossurfactante codificada.

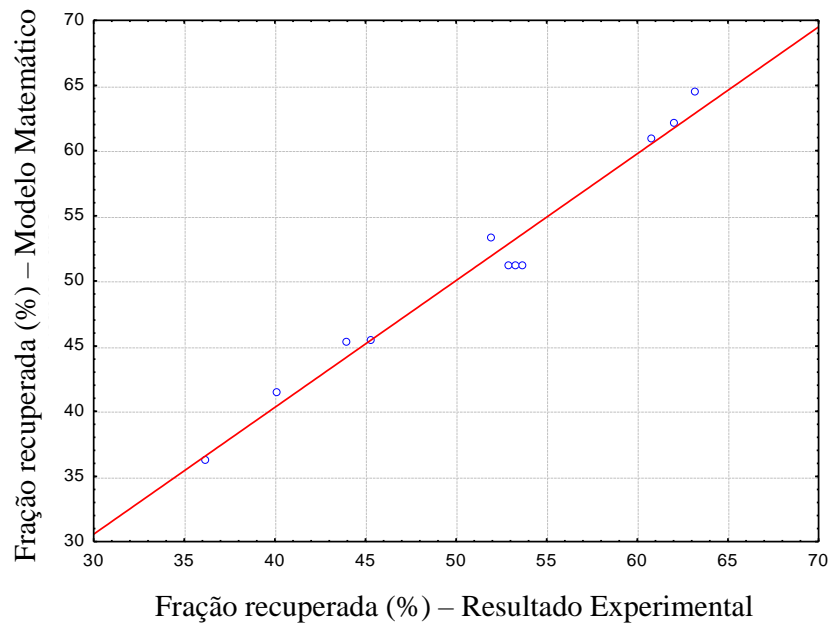
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 30, pode-se observar que o modelo encontrado é estatisticamente significativo, pois na análise de variância (ANOVA), o F calculado (24,138) foi superior o F tabelado (6,163). Além disso, o modelo não sofre de falta de ajuste, pois o p-valor da falta de ajuste (FA) é superior a 0,05.

**Tabela 30** – Análise de variância (ANOVA) para a influência dos fatores na fração recuperada avançada de petróleo.

Informações	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	p-valor
Modelo	780,301	6,000	130,050	24,138	0,004
Resíduos	21,551	4,000	5,388	-	-
FA	21,269	2,000	10,635	6,163	0,130
EP	0,282	2,000	0,141	-	-
Total	0,282	2,000	0,141	-	-

\*FA = Falta de Ajuste; \*EP = Erro puro

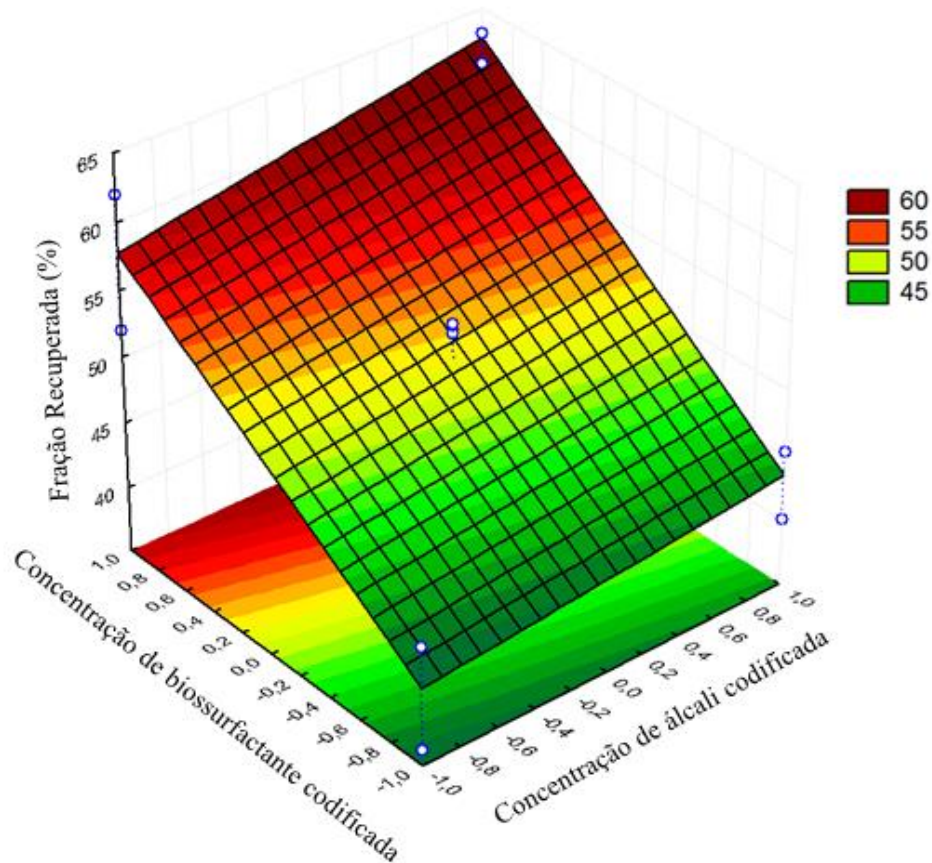
O modelo obtido por regressão tem um bom ajuste e é estatisticamente significativo. A Figura 43, mostra uma boa correspondência entre os resultados experimentais (fração recuperada) e o modelo matemático avaliado pela ANOVA.



**Figura 43** – Relação linear entre os resultados experimentais e o modelo matemático.

Analisando a superfície de resposta mostrada na Figura 44, pode-se afirmar que independente da concentração de álcali (do mínimo ao máximo valor codificado) dentro da faixa de 1.200 mg/L a 4.500 mg/L, são as concentrações de biossurfactante que irão aumentar ou diminuir a fração recuperada de petróleo. A região vermelha representa a superfície de maior resposta para a fração recuperada e a verde escuro a de menor resposta. A fração recuperada variou de 36,18%, quando utilizado o fluido Bio-ASP1 (baixas concentrações de biossurfactante e biopolímero) a 63,15%, quando utilizado o fluido Bio-ASP8 (elevadas concentrações de biossurfactante e biopolímero).

Para concentrações de biossurfactante na faixa de 6.500 mg/L a 10.0000 mg/L (do ponto central ao máximo valor codificado), são obtidas as maiores frações de recuperação. Já na faixa de 3.000 mg/L a 6.500 mg/L da concentração de biossurfactante, a fração recuperada não apresentou valores expressivos.



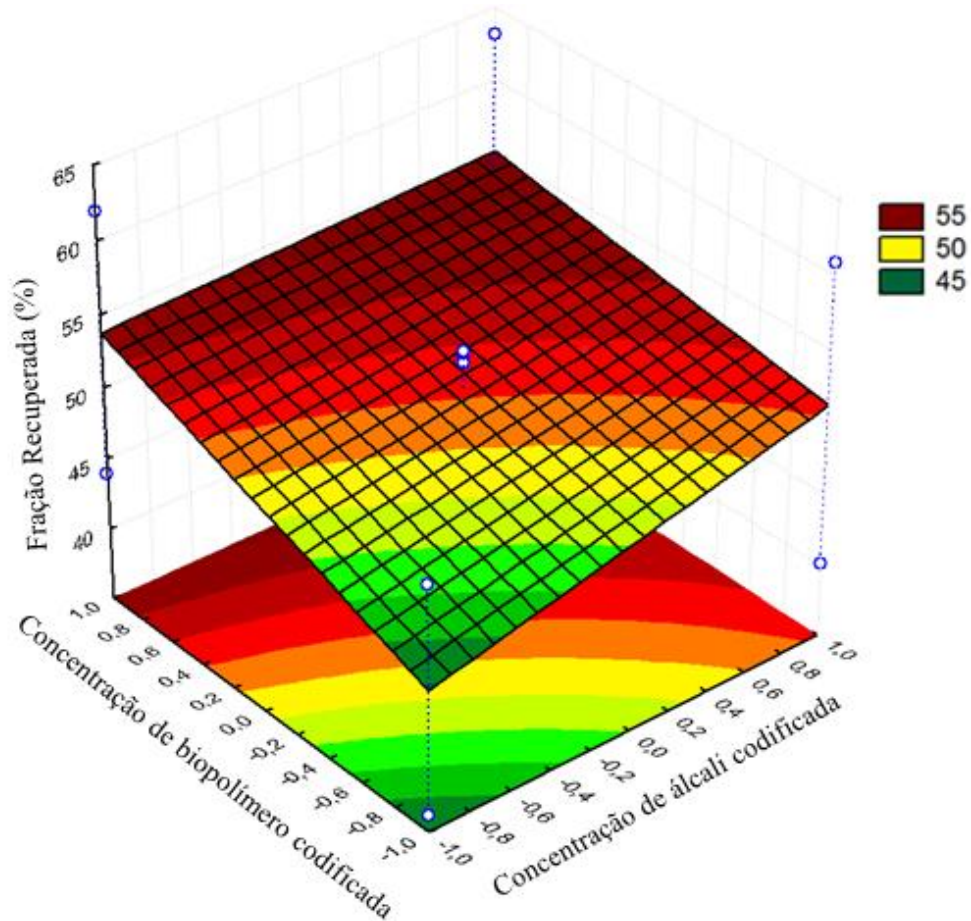
**Figura 44** – Superfície de resposta da fração recuperada de petróleo em função da concentração de biossurfactante e da concentração de álcali.

A natureza química do biossurfactante utilizado influencia diretamente na atuação das forças capilares e gravitacionais (SARI, *et al.*, 2019). Para um biossurfactante neutro, como é o caso da surfactina, utilizada na formulação das soluções Bio-ASP, a adição de um álcali não influencia significativamente na recuperação de petróleo.

A estrutura da surfactina é composta por uma porção hidrofílica (polar) e hidrofóbica (apolar), o que confere a esse biossurfactante a capacidade de alterar as propriedades interfaciais e superficiais de um líquido (LARINI, *et al.*, 2017). Isso faz com que o uso de surfactina em processos MEOR seja promissor, pois esse biossurfactante apresenta baixa toxicidade, maior biodegradabilidade e efetividade em temperaturas elevadas e ambientes de elevada salinidade (GEETHA, BANAT & JOSHI, 2018). Segundo Larini, *et al.* (2017), o custo de elevado da produção e recuperação da surfactina limita suas aplicações. Porém, estratégias de fermentação podem ser empregadas para a síntese de surfactina por microrganismos, auxiliando o aumento do rendimento e a redução dos custos de produção de surfactina.



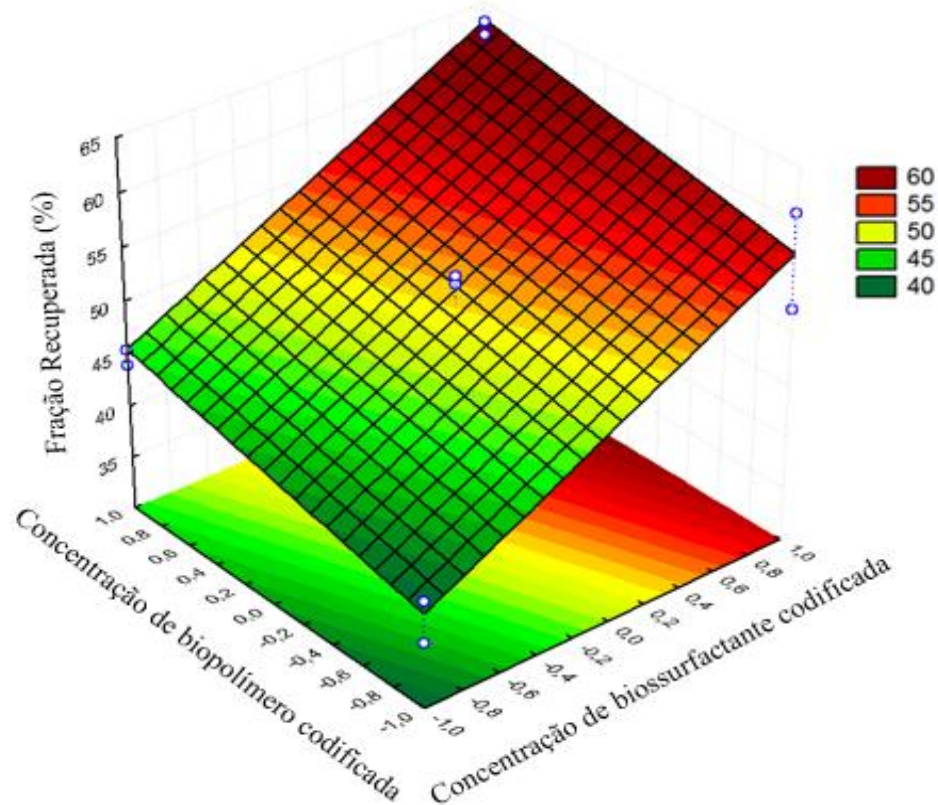
Observando a Figura 45, pode-se afirmar que independente da concentração de álcali utilizada no processo, do mínimo ao máximo valor codificado, são as concentrações de biopolímero que promovem uma variação na fração recuperada de petróleo.



**Figura 45** – Superfície de resposta da fração recuperada de petróleo em função da concentração de biopolímero e da concentração de álcali.

A avaliação em laboratório usando amostras de testemunhos e fluidos do reservatório deve ser feita para que seja escolhido um biopolímero adequado ao reservatório em questão. Além disso, uma boa seleção pode dar uma indicação do controle de mobilidade, tendências de tamponamento e das perdas por adsorção. Interações significativas entre o meio poroso e as moléculas dos biopolímeros transportados podem ocorrer, causando a retenção do biopolímero na superfície porosa. Essa retenção pode provocar redução na eficiência de injeção de biopolímeros, assim como da permeabilidade da rocha (SHE, *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2020). Para concentrações de biopolímero na faixa do ponto central ao máximo valor codificado, são obtidas as maiores frações de recuperação. Já na faixa do ponto central ao mínimo valor codificado da concentração de biopolímero, a fração recuperada é baixa.

A superfície de resposta apresentada na Figura 46, mostra a relação da concentração de biopolímero e de biossurfactante com a variável de resposta.



**Figura 46** – Superfície de resposta da fração recuperada de petróleo em função da concentração de biopolímero e da concentração de biossurfactante.

Observa-se que a concentração de biossurfactante é a variável independente mais relevante estatisticamente, quando comparada com a do biopolímero. Para concentrações de biopolímero do ponto mínimo ao máximo valor codificado, são obtidas baixas frações de recuperação, quando comparado com as concentrações de biossurfactante.

Segundo Assis, *et al.* (2014), a viscosidade da fase aquosa através da adição do biopolímero contribui de maneira efetiva na recuperação avançada de petróleo e a presença de um tensoativo associado poderá contribuir de forma mais eficaz para o sucesso da operação.

De posse das informações trazidas pelo planejamento estatístico, o fluido Bio-ASP8 apresenta a formulação ideal para se obter uma máxima fração recuperada de petróleo. A sinergia apresentada pelos componentes da solução Bio-ASP, foi potencializada pelas elevadas concentrações de álcali, biopolímero e concentrações de biossurfactante acima da sua CMC, o que provavelmente impediu ou diminuiu a adsorção desse biomaterial no reservatório simulado.

## 7. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a eficiência de um fluido composto por um álcali, um biossurfactante e um biopolímero na recuperação avançada de petróleo e compará-la com o fluido ASP. Uma série de experimentos foi realizada em amostras de arenito da Formação Botucatu, com permeabilidade média de 348 mD, através de um *core holder*. Alguns fatores, tais como, concentrações dos compostos dos fluidos injetados, redução de tensão interfacial óleo/fluido, viscosidade das soluções e eficiência de deslocamento foram analisados. Inicialmente foi realizado um mapeamento tecnológico, onde foi possível identificar o ineditismo da utilização da solução Bio-ASP em processos de recuperação avançada de petróleo. Através dos testes de fluxo foi possível identificar uma eficiência superior aos fluidos Bio-ASP em relação a fração recuperada de óleo promovida pela solução ASP, trazendo um cenário animador para o desenvolvimento de outros projetos nessa linha de pesquisa. Os fluidos com as maiores concentrações de biossurfactante e de biopolímero obtiveram uma maior fração de recuperação na etapa não convencional, em comparação com os outros fluidos testados. Comparando a redução de TIF e o aumento da viscosidade da fase deslocante, promovida pelos fluidos Bio-ASP com os fluidos ASP, percebe-se uma maior eficiência dos fluidos Bio-ASP em aumentar a fração recuperada de óleo. Através do planejamento experimental foi possível constatar que o biossurfactante e o biopolímero foram os compostos, cuja a variação das suas concentrações ocorrerá um impacto direto na fração recuperada de óleo.

Seguindo a ordem dos objetivos específicos propostos na seção 2.2, as conclusões serão apresentadas em tópicos, reunindo os pontos mais relevantes obtidos a longo do desenvolvimento da pesquisa.

### ❖ Mapeamento de patentes;

- Os Estados Unidos foi o país com maior número de depósitos, relacionadas à busca efetuada. Tal fato está associado às consequências das crises do petróleo, obrigando-o a investir no desenvolvimento de fluidos capazes de aumentar a produção de petróleo, quando injetados no reservatório.
- O setor empresarial é o que mais investe na tecnologia prospectada, mostrando que as universidades e institutos de P&D, ainda estão aquém no desenvolvimento de novos fluidos de injeção.

- Diante das diversas vantagens já apresentadas a respeito dos biossurfactante e dos biopolímeros, a combinação desses com um álcali, se apresenta como um potencial fluido utilizado em processos EOR, tornando esta tecnologia promissora na perspectiva de P&D.

#### ❖ **Testes de Fluxo**

- Para fim de comparação, as condições experimentais utilizadas nos testes utilizando a solução ASP, foram idênticas as utilizadas nos testes utilizando a solução Bio-ASP. Os resultados obtidos para ambas as soluções foram bem parecidos, seguindo uma relação direta entre a variação da composição dos fluidos e as suas respectivas frações recuperadas de óleo.
- A maioria dos fluidos Bio-ASP apresentaram uma eficiência superior aos fluidos ASP em relação a fração recuperada de óleo, trazendo um cenário animador para o desenvolvimento de outros projetos nessa linha. O emprego da solução Bio-ASP, em processos de recuperação avançada de petróleo pode gerar pelo menos quatro impactos, são eles:
  - a) econômico por utilizar um fluido de origem microbiológica, para recuperar óleo em reservatórios de baixa produtividade;
  - b) tecnológico através da geração de um fluido de injeção inovador, composto por bioprodutos;
  - c) ambiental, pois o fluido utilizado seria composto por bioprodutos que podem ser estimulados por diversas fontes de carbono, disponíveis no nosso país (milho, soja, cana de açúcar, entre outros) e que apresentam uma biodegradação mais fácil que os fluidos compostos por surfactantes e polímeros.
  - d) científico, através da geração de conhecimento acerca da utilização combinada de microorganismos em processos EOR.

#### ❖ **Influência da variação da concentração de álcali, biossurfactante e de biopolímero, na fração recuperada de óleo;**

- Os testes de injeção que utilizaram os fluidos de injeção Bio-ASP1 e Bio-ASP5, apresentaram os menores desempenhos na etapa de recuperação não convencional, quando comparados com os outros fluidos testados. Tal fato está associado diretamente as baixas concentrações de biossurfactante e de biopolímero, já que a variação da concentração de álcali não trouxe um aumento significativo na fração recuperada. No entanto, nota-se que

aumentando a concentração de álcali para 4.500 mg/L, a fração recuperada utilizando o fluido Bio-ASP5, aumentou em 3,92%.

- Nos testes de injeção onde foram utilizados os fluidos Bio-ASP2 e Bio-ASP6, observa-se que o aumento da concentração do álcali, variou a fração recuperada na etapa não convencional positivamente em 8,83%. Esse aumento pode ser considerado baixo, no entanto esse ganho em escala real pode ser atrativo para um projeto que vise a implementação de uma técnica de melhoramento.
- Os testes de injeção 14 e 18, apresentaram uma eficiência superior aos testes 12 e 16, onde a concentração de biossurfactante foi a mesma. Tal comportamento está associado ao aumento da concentração do biopolímero. Nesse caso, a concentração de biopolímero utilizada, promoveu a redução da mobilidade da água injetada frente ao óleo, culminando em um aumento da fração recuperada na etapa não convencional.
- Os fluidos Bio-ASP4 e Bio-ASP8 obtiveram uma maior fração de recuperação na etapa não convencional, em comparação com os outros fluidos testados. Esses fluidos possuem em sua composição as maiores concentrações de surfactante e de polímero, em relação aos demais.

❖ **Relações entre a TIF e a viscosidade de cada solução Bio-ASP com a FRA de óleo no processo MEOR;**

- A tensão interfacial do sistema (fluido Bio-ASP + óleo), mostra um cenário positivo para técnica proposta pelo trabalho. Comparando a redução de TIF promovida pelos fluidos Bio-ASP com a redução promovida pelos fluidos ASP, percebe-se uma maior eficiência dos fluidos Bio-ASP em aumentar a fração recuperada de óleo. Tanto nas concentrações máximas quanto nas mínimas de álcali e biossurfactante, observa-se uma relevante redução de TIF, refletindo claramente um forte efeito sinérgico entre o biossurfactante e o tensoativo gerado *in-situ* pelo carbonato de sódio;
- A variação positiva de viscosidade entre os fluidos Bio-ASP e ASP, revelou uma maior eficiência dos fluidos Bio-ASP em aumentar a fração recuperada de óleo, em relação aos fluidos ASP. Nos fluidos onde as concentrações de biossurfactante e de biopolímero foram máximas (Bio-ASP4 e Bio-ASP8), observou-se uma maior variação de viscosidade aparente com as soluções ASP4 e ASP8. Isso indica que provavelmente o biopolímero é estável e não foi afetado por quaisquer interações com o álcali e o biossurfactante.

❖ **Planejamento fatorial completo do tipo 2<sup>3</sup> com três repetições no ponto central, para solução Bio-ASP;**

- A utilização do planejamento fatorial no presente trabalho explicitou as variáveis mais significativas do processo e mostrou que nem todas as interações de primeira ordem foram estatisticamente significantes para o processo.
- De acordo com o planejamento os fluidos com baixas concentrações de biossurfactante e de biopolímero apresentaram menores recuperações na etapa avançada.
- Os fluidos com elevadas concentrações de biossurfactante e de biopolímero obtiveram uma maior fração de recuperação na etapa não convencional, em comparação com os outros fluidos testados;
- O p-valor da concentração de biossurfactante é menor que 5%, o que indica que para o modelo encontrado a chance de a concentração desse composto exceder o valor da fração recuperada, determinada através dos testes de injeção, é praticamente nula. Isso torna a concentração de surfactante a variável independente mais significativa em todos os ensaios.
- Nos fluidos onde a concentração de biopolímero é máxima, a viscosidade aparente é superior aos demais fluidos. Isso indica que a salinidade da água de produção sintética não contribuiu para a degradação química da goma xantana comercial utilizada na formulação dos fluidos Bio-ASP;
- O planejamento experimental apresentado nesse trabalho norteia futuros projetos de injeção quanto as concentrações máximas e mínimas de álcali/biossurfactante/biopolímero para se obter elevadas frações recuperadas de petróleo.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Realizar testes de fluxo utilizando a solução Bio-ASP em outros tipos de formações, como por exemplo, carbonatos;
- ❖ Utilizar outros tipos de biossurfactantes e biopolímeros na formulação da solução Bio-ASP, com o objetivo de realizar uma associação entre a natureza do bioproduto com a fração recuperada de óleo;
- ❖ Realizar uma análise econômica a cerca da utilização da solução Bio-ASP em processos de recuperação avançada de petróleo;
- ❖ Realizar testes de curvatura com os resultados apresentados planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$  com três repetições no ponto central, para solução Bio-ASP;
- ❖ Avaliar através de testes estatísticos se existem diferenças significantes entre os grupos de fluidos ASP e Bio-ASP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A. H., SERIKOV, G., ZHUNISKENOV, Y., EGHTESEADI, N., BOU-HAMDAN, K. F., PHAM, T. T. Investigation of Natural Mucilage for Enhanced Oil Recovery: the Potential of *Corchorus Olitorius* Hydrocolloid. **ACS omega**, v. 8, n. 32, p. 29693-29703, 2023.

ABBASPOUR, A., JAFARI, A., MAGHZI, A., MOUSAVI, S. M. Application of microbial polysaccharides as viscosifier agent for enhanced oil recovery: a comprehensive review. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 45, n. 3, p. 7329-7345, 2023.

ABDEL-LATIF, H., EL-GAMAL, M. liquidity, geopolitics, and oil prices. **Energy Economics**, v. 87, p. 104482, 2020.

ABDI, A., RANJBAR, B., KAZEMZADEH, Y., NIAZI, A., RIAZI, M. Effect of bacteria on oil/water interfacial tension in asphaltenic oil reservoirs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 639, p. 128263, 2022.

ABHILASH, M., THOMAS, D. Biopolymers for biocomposites and chemical sensor applications. In: **Biopolymer composites in electronics**. Elsevier, 2017. p. 405-435.

ABRAMOVA, A. V., ABRAMOV, V. O., KULESHOV, S. P., TIMASHEV, E. O. Analysis of the modern methods for enhanced oil recovery. **Energy Science and Technology**, v. 3, p. 118-148, January 2014.

AHMED, T. MEEHAN, D. N. **Introduction to Enhanced Oil Recovery-Chapter 6**, 2012.

AJMI, A. N., HAMMOUDEH, S., MOKNI, K. Detection of bubbles in WTI, brent, and Dubai oil prices: A novel double recursive algorithm. **Resources Policy**, v. 70, p. 101956, 2021.

AKONJUEN, B. M., ONUH, J. O., ARYEE, A. N. Bioactive fatty acids from non-conventional lipid sources and their potential application in functional food development. **Food Science & Nutrition**, 2023.

ALAM, M. M., AKTAR, M. A., IDRIS, N. D. M., AL-AMIN, A. Q. WORLD energy economics and geopolitics amid COVID-19 and post-COVID-19 policy direction. **World Development Sustainability**, v. 2, p. 100048, 2023.

AL-ARAIMI, S. H., AL-BAHRY, S. N., AL-WAHAIBI, Y. M. Using Fungal Biopolymers for Enhanced Oil Recovery. In: **Fungal Biopolymers and Biocomposites: Prospects and Avenues**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. p. 85-103.

ALFI, M., HOSSEINI, S. A. Integration of reservoir simulation, history matching, and 4D seismic for CO<sub>2</sub>-EOR and storage at Cranfield, Mississippi, USA. **Fuel**, v. 175, p. 116-128, 2016.

AL-GHAILANI, T., AL-WAHAIBI, Y. M., JOSHI, S. J., AL-BAHRY, S. N., ELSHAFIE, A. E., AL-BEMANI, A. S. Application of a new bio-ASP for enhancement of oil recovery: Mechanism study and core displacement test. **Fuel**, v. 287, p. 119432, 2021.



AL-GHAILANI, T., AL-WAHAIBI, Y. M., JOSHI, S. J., AL-BAHRY, S. N., ELSHAFIE, A. E., AL-BEMANI, A. S. Application of a new bio-ASP for enhancement of oil recovery: Mechanism study and core displacement test. **Fuel**, v. 287, p. 119432, 2021.

AL-KINDI, S., AL-BAHRY, S., AL-WAHAIBI, Y., TAURA, U., JOSHI, S. Partially hydrolyzed polyacrylamide: enhanced oil recovery applications, oil-field produced water pollution, and possible solutions. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 12, p. 875, 2022.

AL-MURAYRI, M. T., AL-MAYYAN, H. E., MOUDI, K., AL-AJMI, F., PITTS, D., WYATT, M. J., DEAN, E. Chemical EOR economic evaluation in a low oil price environment: Sabriyah lower burgan reservoir case study. In: **SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia**. SPE, 2018. p. D021S008R003.

ALOOGHAREH, M. H., KABIPOUR, A., SISAKHT, S. M. M., RAZAVIFAR, M. Effects of different gases on the performance of foams stabilized by Cocamidopropyl betaine surfactant and silica nanoparticles: A comparative experimental study. **Petroleum**, v. 8, n. 4, p. 546-551, 2022.

ALQURAIISHI, A. A.; ALSEWAILEM, F. D. Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs. **Carbohydrate polymers**, v. 88, n. 3, p. 859-863, 2012.

AL-SHARGABI, M., DAVOODI, S., WOOD, D. A., RUKAVISHNIKOV, V. S., MINAEV, K. M. Carbon dioxide applications for enhanced oil recovery assisted by nanoparticles: Recent developments. **ACS omega**, v. 7, n. 12, p. 9984-9994, 2022.

ALVARADO, V., MANRIQUE, E. Enhanced oil recovery: an update review. **Energies**, v. 3, n. 9, p. 1529-1575, 2010.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e biocombustíveis. **In: Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural. Base de dados. 2023**. Acesso em: 15 out. 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e biocombustíveis. **In: Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural. Base de dados. 2016**. Acesso em: 22 out. 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>.

API, R. P. Recommended Practices for Core Analysis 40. 1. ed. Washington, DC: American Petroleum Institute, 1998.

ASSIS, D. J., BRANDÃO, LV, DE SOUSA COSTA, L. A., FIGUEIREDO, T. V. B., SOUSA, L. S., PADILHA, F. F., DRUZIAN, J. I. A Study of the Effects of Aeration and Agitation on the Properties and Production of Xanthan Gum from Crude Glycerin Derived from Biodiesel Using the Response Surface Methodology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 172, n. 5, p. 2769–2785, 2014.

ATTA, D. Y., NEGASH, B. M., YEKEEN, N., HABTE, A. D. A state-of-the-art review on the application of natural surfactants in enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114888, 2021.

BAHALOO, S., MEHRIZADEH, M., NAJAFI-MARGHMALEKI, A. Review of application of artificial intelligence techniques in petroleum operations. **Petroleum Research**, v. 8, n. 2, p. 167-182, 2023.

BARBOSA, W. **Análise da adsorção de tensoativo catiônico em rocha calcária**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

BARROS, P. S., PINTO, L. F. S. O Brasil do pré-sal e a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). 2010.

BASHIR, A., HADDAD, A. S., RAFATI, R. A review of fluid displacement mechanisms in surfactant-based chemical enhanced oil recovery processes: Analyses of key influencing factors. **Petroleum Science**, v. 19, n. 3, p. 1211-1235, 2022.

BIANCHI, T. S. The evolution of biogeochemistry: revisited. **Biogeochemistry**, v. 154, p. 141-181, 2021.

BINKS, B. P. Particles as surfactants—similarities and differences. **Current opinion in colloid & interface science**, v. 7, n. 1-2, p. 21-41, 2002.

BROWN, L, R. Microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Current opinion in Microbiology**, v. 13, n. 3, p. 316-320, 2010.

BUCKLEY, J.S., LIU, Y., MONSTERLEET, S. Mechanisms of wetting alteration by crude oils. **SPE journal**, v. 3, n. 01, p. 54-61, 1998.

CÂMARA, J. M. D. A., SOUSA, M. A. S. B., NETO, E. B., OLIVEIRA, M. C. A. Application of rhamnolipid biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* in microbial-enhanced oil recovery (MEOR). **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 9, n. 3, p. 2333-2341, 2019.

CARDONA, A., SANTAMARINA, J. C. Immiscible imbibition in fractured media: A dual-porosity microfluidics study. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, v. 170, p. 105555, 2023.

CHAFALE, A., KAPLEY, A. Biosurfactants as microbial bioactive compounds in microbial enhanced oil recovery. **Journal of biotechnology**, v. 352, p. 1-15, 2022.

CHAROENTANAWORAKUN, C., SRISURIYACHAI, F., ASSABUMRUNGRAT, S., SOOTTITANTAWAT, A. Performance and Salinity Tolerance of Palm Oil-Derived Anionic Biosurfactant and Synthetic Surfactant for Waxy Oil Recovery in Sandstone Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 17, p. 13191-13201, 2023.

CHEN, F., JIANG, H., BAI, X., ZHENG, W. EVALUATION the performance of sodium metaborate as a novel alkali in alkali/surfactant/polymer flooding. **Fuel**, v. 140, p. 407-420, 2014.

CHEN, G., JIANG, X., GUO, Y. Synthetic biology of microbes synthesizing polyhydroxyalkanoates (PHA). **Synthetic and Systems Biotechnology**, v. 1, n. 4, p. 236-242, 2016.

CHEN, W., GENG, X., LIU, W., DING, B., XIONG, C., SUN, J., JIANG, K. A comprehensive review on screening, application, and perspectives of surfactant-based chemical-enhanced oil recovery methods in unconventional oil reservoirs. **Energy & Fuels**, V. 37, N. 7, P. 4729-4750, 2023.

CHENG, H., YANG, D., LU, C., QIN, Q., CADASSE, D. Intelligent oil production stratified water injection technology. **Wireless Communications and Mobile Computing**, v. 2022, p. 1-7, 2022.

CHICCA, I., BECARELLI, S., DI GREGORIO, S. Microbial involvement in the bioremediation of total petroleum hydrocarbon polluted soils: Challenges and perspectives. **Environments**, v. 9, n. 4, p. 52, 2022.

CHONG, A. S., MANAN, M. A., IDRIS, A. K. Sodium lignosulfonate as sacrificial agent and effectiveness in reducing CTAB cationic adsorption onto kaolinite. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, v. 33, n. 8, p. 539-546, 2021.

CHOWDHURY, S., SHRIVASTAVA, S., KAKATI, A., SANGWAI, J. S. Comprehensive review on the role of surfactants in the chemical enhanced oil recovery process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 1, p. 21-64, 2022.

CHRISTOPHERS, B. **Rentier capitalism: Who owns the economy, and who pays for it?**. Verso Books, 2022.

COOLMAN, T., ALEXANDER, D., MAHARAJ, R., SOROUGH, M. An evaluation of the enhanced oil recovery potential of the xanthan gum and aquagel in a heavy oil reservoir in Trinidad. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, p. 3779-3789, 2020.

COSTA, H. K. M., SANTOS, E. M., SANTOS, J. P. L., PUGLIERI, R. The Technological and Economic Features of Brazilian Oil, Gas and Biofuel Industries. In: **Energy Law in Brazil**. Springer, Cham, 2015. p. 3-32.

CRUGEIRA, P. J., DE ALMEIDA, P. F., SAMPAIO, I. C., SOARES, L. G., AMADOR, D. A. M., SAMUEL, I. D., PERSHEYEV, S., JUNIOR, L. S., PINHEIRO, A. L. Production and viscosity of xanthan gum are increased by led irradiation of x. *Campestris* cultivated in medium containing produced water of the oil industry. **journal of photochemistry and photobiology b: biology**, V. 226, P. 112356, 2022.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. 169f. Tese de doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

DA CUNHA, F., B., SOUTO, T. C., DE LIRA ARAÚJO, S. S., ROMERO, O. J. Recuperação de óleo mediante a injeção de surfactante e solução polimérica. **Exatas & Engenharia**, v. 8, n. 21, 2018.

DA SILVA, D. C., DA HORA, L. F., DE ARAUJO, J. D. C., ARRUDA, G. M., DA COSTA, F. M. F., RODRIGUES, M. A. F., & NETO, A. D. O. W. Evaluation of nonylphenol surfactant in enhanced oil recovery by SAG and WAG method. **Fuel**, v. 314, p. 122717, 2022.

DAI, C., YOU, Q., ZHAO, M., ZHAO, G., ZHAO, F. Microbial enhanced oil recovery. In: **Principles of Enhanced Oil Recovery**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. p. 255-273.

DARYASAFAR, A., JAMIALAHMADI, M., MOGHADDAM, M. B., MOSLEMI, B. Using biosurfactant producing bacteria isolated from an Iranian oil field for application in microbial enhanced oil recovery. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 8, p. 739-746, 2016.

DAUYLTAYEVA, A., MUKHTAROV, A., SAGANDYKOVA, D., SHAKEEL, M., POURAFSHARY, P., MUSHAROVA, D. Screening of Chemicals to Enhance Oil Recovery in a Mature Sandstone Oilfield in Kazakhstan: Overcoming Challenges of High Residual Oil. **Applied Sciences**, v. 13, n. 18, p. 10307, 2023.

DE OLIVEIRA SCHMIDT, V. K., DE SOUZA CARVALHO, J., DE OLIVEIRA, D., & DE ANDRADE, C. J. Biosurfactant inducers for enhanced production of surfactin and rhamnolipids: an overview. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 2, p. 21, 2021.

DE OLIVEIRA, G. V. B., COUTINHO DE ARAÚJO, J. D., DE MENESES LOURENÇO, M. C., TEIXEIRA ARAÚJO DE FREITAS, A. P., RODRIGUES, M. A. F., DE CASTRO DANTAS, T. N., ALBERTON HAAS, D. Study on Steam and Microemulsion Alternate Injection for Enhanced Productivity in Heavy Oil Fields. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 10, p. 7111-7121, 2023.

DE SOUZA, E. R., RODRIGUES, P. D., SAMPAIO, I. C., BACIC, E., CRUGEIRA, P. J., VASCONCELOS, A. C., SILVA, M. S., DOS SANTOS, J., QUINTELLA, C. M., PINHEIRO, A. L. B., DE ALMEIDA, P. F. Xanthan gum produced by *Xanthomonas campestris* using produced water and crude glycerin as an environmentally friendlier agent to enhance oil recovery. **Fuel**, v. 310, p. 122421, 2022.

DEKKER, R. I., VELANDIA, S. F., KIBBELAAR, H. V., MORCY, A., SADTLER, V., ROQUES-CARMES, T., BONN, D. Is there a difference between surfactant-stabilised and Pickering emulsions?. **Soft Matter**, v. 19, n. 10, p. 1941-1951, 2023.

DEMIKHOVA, I. I., LIKHANOVA, N. V., PEREZ, J. R. H., FALCON, D. A. L., OLIVARES-XOMETL, O., BERTHIER, A. E. M., LIJANOVA, I. V. Emulsion flooding for enhanced oil recovery: Filtration model and numerical simulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 143, p. 235-244, 2016.

DHANARAJAN, G., RANGARAJAN, V., BANDI, C., DIXIT, A., DAS, S., ALE, K., SEN, R. Biosurfactant-biopolymer driven microbial enhanced oil recovery (MEOR) and its optimization by an ANN-GA hybrid technique. **Journal of Biotechnology**, 2017.

DINIZ, D. M., DRUZIAN, J. I., AUDIBERT, S. Produção de goma xantana por cepas nativas de *Xanthomonas campestris* a partir de casca de cacau ou soro de leite. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 278-281, 2012.

DIYANA, Z. N., JUMAIDIN, R., SELAMAT, M. Z., GHAZALI, I., JULMOHAMMAD, N., HUDA, N., ILYAS, R. A. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: a review. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1396, 2021.

DONALDSON, E. C., CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F. (Ed.). Microbial enhanced oil recovery. **Newnes**, 1989.

DRUETTA, P., YUE, J., TESI, P., DE PERSIS, C., PICCHIONI, F. Numerical modeling of a compositional flow for chemical EOR and its stability analysis. **Applied Mathematical Modelling**, v. 47, p. 141-159, 2017.

DU, C. A., SONG, Y., YAO, Z., SU, W., ZHANG, G., WU, X. Developments in in-situ microbial enhanced oil recovery in Shengli oilfield. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 44, n. 1, p. 1977-1987, 2022.

EL-HOSHOUDY, A. N. Experimental and theoretical investigation for synthetic polymers, biopolymers and polymeric nanocomposites application in enhanced oil recovery operations. **Arabian Journal for Science and Engineering**, p. 1-29, 2022.

EXAME. **Os 15 maiores produtores de petróleo do mundo (Brasil está na 9ª posição)**. 2023. Disponível em: <https://exame.com/mundo/os-15-maiores-produtores-de-petroleo-do-mundo-brasil-esta-na-9a-posicao/>. Acesso em: 23 out. 2023.

FAERSTEIN, M. **Impactos da molhabilidade da rocha na produção e recuperação de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

FAGER, A., SUN, G., XU, R., CROUSE, B., JERAULD, G., LANE, N., SHENG, Q. Observations on the impact of displacement properties on mobility and relative permeability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109435, 2022.

FARHADIAN, A., KHELKHAL, M. A., TAJIK, A., LAPUK, S. E., REZAEISADAT, M., ESKIN, A. A., VAKHIN, A. V. Effect of Ligand Structure on the Kinetics of Heavy Oil Oxidation: Toward Biobased Oil-Soluble Catalytic Systems for Enhanced Oil Recovery. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 41, p. 14713-14727, 2021.

FARZANEH, S. A., SOHRABI, M. A review of the status of foam applications in enhanced oil recovery. In: **EAGE Annual Conference & Exhibition incorporating SPE Europec. OnePetro**, 2013.

FERREIRA, V. H. S.; MORENO, R. B. Z. L. **Impact of flow rate variation in dynamic properties of a terpolymer in sandstone**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.157, p. 737-746, 2017.

FINK, J. K. **Enhanced Oil Recovery**, Chapter 16, 2015.

FLAATEN, A. K., NGUYEN, Q. P., ZHANG, J., MOHAMMADI, H., POPE, G. A. Alkaline/surfactant/polymer chemical flooding without the need for soft water. **SPE Journal**, v. 15, n. 01, p. 184-196, 2010.

FU, X., QIN, F., LIU, T., ZHANG, X. Enhanced oil recovery performance and solution properties of hydrophobic associative xanthan gum. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 1, p. 181-194, 2021.

GALAMBOS, L., HIKINO, T., ZAMAGNI, V. **The global chemical industry in the age of the petrochemical revolution**. Cambridge University Press, 2007.

GAMAGE, A., LIYANAPATHIRANAGE, A., MANAMPERI, A., GUNATHILAKE, C., MANI, S., MERAH, O., MADHUJITH, T. Applications of starch biopolymers for a sustainable modern agriculture. **Sustainability**, v. 14, n. 10, p. 6085, 2022.

GAO, G., JI, K., ZHANG, Y., LIU, X., DAI, X., ZHI, B., MA, T. Microbial enhanced oil recovery through deep profile control using a conditional bacterial cellulose-producing strain derived from *Enterobacter* sp. FY-07. **Microbial Cell Factories**, v. 19, n. 1, p. 1-11, 2020.

GARCIA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASA, A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advances**, New York, v.18, p.549-579, 2016.

GBADAMOSI, A. O., JUNIN, R., MANAN, M. A., AGI, A., OSEH, J. O., USMAN, J. Synergistic application of aluminium oxide nanoparticles and oilfield polyacrylamide for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 182, p. 106345, 2019.

GBADAMOSI, A., PATIL, S., AL SHEHRI, D., KAMAL, M. S., HUSSAIN, S. S., AL-SHALABI, E. W., HASSAN, A. M. Recent advances on the application of low salinity waterflooding and chemical enhanced oil recovery. **Energy Reports**, v. 8, p. 9969-9996, 2022a.

GBADAMOSI, A., YUSUFF, A., AGI, A., MURUGA, P., JUNIN, R., JEFFREY, O. Mechanistic study of nanoparticles-assisted xanthan gum polymer flooding for enhanced oil recovery: A comparative study. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, p. 1-7, 2022b.

GE, Y., LI, S., CHANG, P., LU, S., LEI, Y. Optimization of ASP flooding based on dynamic scale IDP with mixed-integer. **Applied Mathematical Modelling**, v. 44, p. 727-742, 2017.

GEETHA, S. J., BANAT, I. M., JOSHI, S. J. Biosurfactants: Production and potential applications in microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 14, p. 23-32, 2018.

GIRALDO, L. J., DIEZ, R., ACEVEDO, S., CORTÉS, F. B., FRANCO, C. A. The effects of chemical composition of fines and nanoparticles on inhibition of formation damage caused by fines migration: Insights through a simplex-centroid mixture design of experiments. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 203, p. 108494, 2021.

GOMES, J. A. T. **Visualização e Análise do Deslocamento Imiscível e Instável em Meio Poroso Consolidado**. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas - São Paulo: Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo), 1997.

GOUDARZI, A., DELSHAD, M., SEPEHRNOORI, K. A chemical EOR benchmark study of different reservoir simulators. **Computers & Geosciences**, v. 94, p. 96-109, 2016.

GUO, H., LI, Y., KONG, D., MA, R., LI, B., WANG, F. Lessons learned from alkali/surfactant/polymer-flooding field tests in China. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 22, n. 01, p. 78-99, 2019.

HADDAD, H., KHAZ'ALI, A. R., MEHRABANI-ZEINABAD, A., JAZINI, M. Investigating the potential of microbial enhanced oil recovery in carbonate reservoirs using *Bacillus persicus*. **Fuel**, v. 334, p. 126757, 2023.

HALOI, S., SARMAH, S., GOGOI, S. B., MEDHI, T. Characterization of *Pseudomonas* sp. TMB2 produced rhamnolipids for ex-situ microbial enhanced oil recovery. **3 Biotech**, v. 10, p. 1-17, 2020.

HAMA, S. M., MANSHAD, A. K., ALI, J. A. REVIEW of the application of natural surfactants in enhanced oil recovery: State-of-the-art and perspectives. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 14, p. 10061-10086, 2023.

HAMED ABOELKHAIR, H. A. **Study of Microbial Enhanced Oil Recovery using Indigenous Bacteria in Egyptian Oil Reservoirs**. 2022. Tese de Doutorado. London South Bank University.

HAMZA, A., HUSSEIN, I. A., MAHMOUD, M. Introduction to reservoir fluids and rock properties. In: **Developments in Petroleum Science**. Elsevier, 2023. p. 1-19.

HASAN, M. Energy economic expansion with production and consumption in BRICS countries. **Energy Strategy Reviews**, v. 44, p. 101005, 2022.

HASSAN, A. M., MOHYALDINN, M. E., AYOUB, M. A., AL-SHALABI, E. W. Interactions during various enhanced oil recovery operations. In: **Developments in PETROLEUM SCIENCE**. ELSEVIER, 2023. P. 181-246.

HAYAVI, M. T., KAZEMZADEH, Y., RIAZI, M. Application of Surfactant-based enhanced oil recovery in carbonate Reservoirs: A critical review of the opportunities and challenges. *Chemical Physics Letters*, p. 139975, 2022.

HILOIDHARI, M., BHUYAN, N., GOGOI, N., SETH, D., GARG, A., SINGH, A., KATAKI, R. Agroindustry wastes: biofuels and biomaterials feedstocks for sustainable rural development. In: **Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts**. Academic Press, 2020. p. 357-388.

HOLECHEK, J. L., GELI, H. M., SAWALHAH, M. N., VALDEZ, R. A global assessment: can renewable energy replace fossil fuels by 2050?. **Sustainability**, v. 14, n. 8, p. 4792, 2022.

HONG, J., WANG, Z., LI, J., XU, Y., XIN, H. Effect of interface structure and behavior on the fluid flow characteristics and phase interaction in the petroleum industry: State of the art review and outlook. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 14, p. 9914-9937, 2023.

HOSSEININOOSHERI, P., LASHGARI, H., & SEPEHRNOORI, K. Characterization of In-Situ Bio-Surfactant in Microbial Enhanced Oil Recovery. In: **SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2016.

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

IHEKORONYE, K. K., MOHAMMED, H., ONUORAH, P. C. Application of Sodium Lauryl Sulfate for Enhanced Oil Recovery of Medium Crude Oil in the Niger Delta Fields. In: **SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition**. OnePetro, 2022.

ISAAC, O. T., PU, H., ONI, B. A., SAMSON, F. A. Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery—A review. **Energy Reports**, v. 8, p. 2806-2830, 2022.

ISLAM, M. N., JUNG, S. K., JUNG, H. Y., & PARK, J. H. The feasibility of recovering oil from contaminated soil at petroleum oil spill site using a subcritical water extraction technology. **Process Safety and Environmental Protection**, 2017.

JADHUNANDAN, P. P., MORROW, N.R. Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude-Oil/Brine/Rock Systems, **SPE Journal**, n<sup>o</sup>. 1: 40–46, Fev. 1995.

JAIN, S., PACHISIA, H., SHARMA, A., PATEL, S., PATEL, S., RAGUNATHAN, B. A systematic review—Chemical EOR using surfactants and polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 7220-7223, 2022.

JANIGA, D., CZARNOTA, R., STOPA, J., WOJNAROWSKI, P., KOSOWSKI, P. Performance of nature inspired optimization algorithms for polymer Enhanced Oil Recovery process. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 154, p. 354-366, 2017.

JAVADI, A., MOSLEMIZADEH, A., MOLUKI, V. S., FATHIANPOUR, N., MOHAMMADZADEH, O., ZENDEHBOUDI, S. A combination of artificial neural network and genetic algorithm to optimize gas injection: A case study for EOR Applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, p. 116654, 2021.

JIA, Q., LIU, D., CAI, Y., FANG, X., LI, L. Petrophysics characteristics of coalbed methane reservoir: A comprehensive review. **Frontiers of Earth Science**, p. 1-22, 2020.

KEARNS, D. B. A field guide to bacterial swarming motility. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n. 9, p. 634-644, 2010.

KESARWANI, H., SHARMA, S., MANDAL, A. Application of novel colloidal silica nanoparticles in the reduction of adsorption of surfactant and improvement of oil recovery using surfactant polymer flooding. **ACS omega**, v. 6, n. 17, p. 11327-11339, 2021.

KHANDOOZI, S., SHARIFI, A., RIAZI, M. Enhanced oil recovery using surfactants. **Chemical Methods**, p. 95-139, 2022.

KHLAIFAT, A. L., DAKHLALLAH, D., SUFYAN, F. A critical review of alkaline flooding: Mechanism, hybrid flooding methods, laboratory work, pilot projects, and field applications. **Energies**, v. 15, n. 10, p. 3820, 2022.

KILIAN, L. Oil price shocks: Causes and consequences. **Annu. Rev. Resour. Econ.**, v. 6, n. 1, p. 133-154, 2014.

KOH, J. K., LAI, C. W., JOHAN, M. R., GAN, S. S., CHUA, W. W. Recent advances of modified polyacrylamide in drilling technology. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 215, p. 110566, 2022.

KRUSZELNICKI, M., KOWALCZUK, P. B., POLOWCZYK, I. Three-phase contact formation between an air bubble and solid surfaces with different hydrophobicity degrees in liquid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 676, p. 132067, 2023.



KUMAR, M. et al. Mechanisms of improved oil recovery from sandstone by low salinity flooding. **Petrophysics**, v. 52, n. 06, p. 428-436, 2011.

KUMAR, M., GUASTO, J. S., ARDEKANI, A. M. Transport of complex and active fluids in porous media. **Journal of Rheology**, v. 66, n. 2, p. 375-397, 2022.

KUMAR, S., ESMAEILI, S., SARMA, H., MAINI, B. CAN effects of temperature on two-phase gas/oil-relative permeabilities in porous media be ignored? a critical analysis. **Energies**, v. 13, n. 13, p. 3444, 2020.

LABEN, A. B., KAYIEM, H. H. A., ALAMEEN, M. A., KHAN, J. A., BELHAJ, A. F., ELRAIES, K. A. Experimental study on the performance of emulsions produced during ASP flooding. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 12, n. 7, p. 1797-1809, 2022.

LANGE, K. R. **A practical handbook**. Philadelphia, USA: Hanser gardner publications, 1999, Cap 1, pg 13.

LARINI, M. M., REZENDE, M. I., RIBEIRO, M. L. L., GASPARIN, F. G. M. Surfactina: estrutura, aplicações e fatores envolvidos em sua produção. **Evidência**, v. 17, n. 2, p. 105-118, 2017.

LEE, K. S., TAE-HYUK KWON., PARK, T., JEONG, M. S. **Theory and Practice in Microbial Enhanced Oil Recovery**. Gulf Professional Publishing, 2020.

LI, Q., YU, X., WANG, L., QU, S., WU, W., JI, R., YANG, H. Nano-silica hybrid polyacrylamide/polyethylenimine gel for enhanced oil recovery at harsh conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 633, p. 127898, 2022.

LIANG, S., LIU, Y., HU, S., SHEN, A., YU, Q., YAN, H., BAI, M. Experimental study on the physical performance and flow behavior of decorated polyacrylamide for enhanced oil recovery. **Energies**, v. 12, n. 3, p. 562, 2019.

LIU, Q., LIN, J., WANG, W., HUANG, H., LI, S. Production of surfactin isoforms by *Bacillus subtilis* BS-37 and its applicability to enhanced oil recovery under laboratory conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 93, p. 31-37, 2015.

LIU, Q., LIN, J., WANG, W., HUANG, H., LI, S. Surfactant enhanced alkaline flooding for Western Canadian heavy oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 293, n. 1, p. 63-71, 2007.

LIU, Y. L., LI, Y., SI, Y. F., FU, J., DONG, H., SUN, S. S., ZHANG, Z. Q. Synthesis of nanosilver particles mediated by microbial surfactants and its enhancement of crude oil recovery. **Energy**, v. 272, p. 127123, 2023.

LIU, Z., ZHAO, G., BREWER, M., LV, Q., SUDHÖLTER, E. J. Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 102467, 2021.

LIU, Z., WANG, H., BLACKBOURN, G., MA, F., HE, Z., WEN, Z., WANG, Z., YANG, Z., LUAN, T., WU, Z. Heavy oils and oil sands: global distribution and resource assessment. **Acta Geologica Sinica-English Edition**, v. 93, n. 1, p. 199-212, 2019.

LIZCANO NIÑO, J. C. **Evaluation of the effect of a sacrifice bank on polymer retention in sandstones cores.** Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia Mecânica. UNICAMP, Campinas, SP. 2018.

LONG, X., HE, N., HE, Y., JIANG, J., WU, T. Biosurfactant surfactin with pH-regulated emulsification activity for efficient oil separation when used as emulsifier. **Bioresource Technology**, 2017.

LU, J., LIYANAGE, P. J., SOLAIRAJ, S., ADKINS, S., ARACHCHILAGE, G. P., KIM, D. H., POPE, G. A. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. **Journal of petroleum Science and Engineering**, v. 120, p. 94-101, 2014.

LUAN, H., ZHOU, Z., XU, C., BAI, L., WANG, X., HAN, L., LI, G. Study on the Synergistic Effects between Petroleum Sulfonate and a Nonionic–Anionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery. **Energies**, v. 15, n. 3, p. 1177, 2022.

LYU, C., ZHONG, L., NING, Z., CHEN, M., COLE, D. R. Review on underlying mechanisms of low salinity waterflooding: comparisons between sandstone and carbonate. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 5, p. 2407-2423, 2022.

LYU, X., LIU, Z., HOU, J., & LYU, T. Mechanism and influencing factors of EOR by N<sub>2</sub> injection in fractured-vuggy carbonate reservoirs. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 40, p. 226-235, 2017.

MA, Q., LIU, Y., LV, X., ZHOU, S., LU, Y., WANG, C., GONG, J. In situ record of the dynamic process of wax deposition in water-in-oil emulsion: Evolution of two types of deposition structures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 214, p. 110560, 2022.

MADANKAR, C. S., MESHARAM, A. Review on classification, physicochemical properties and applications of microbial surfactants. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 59, n. 1, p. 1-16, 2022.

MAHAJAN, S., YADAV, H., RELLEGADLA, S., AGRAWAL, A. Polymers for enhanced oil recovery: Fundamentals and selection criteria revisited. **Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 1-18, 2021.

MAHDAVI, S. Z., AALAIE, J., MIRI, T., RAZAVI, S. M. R., RAHMANI, M. R. Study of polyacrylamide-surfactant system on the water–oil interface properties and rheological properties for EOR. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

MALOZYOMOV, B. V., MARTYUSHEV, N. V., KUKARTSEV, V. V., TYNCHENKO, V. S., BUKHTOYAROV, V. V., WU, X., KUKARTSEV, V. A. Overview of Methods for Enhanced Oil Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs. **Energies**, v. 16, n. 13, p. 4907, 2023.

MANGA, E. B., CELIK, P. A., CABUK, A., BANAT, I. M. Biosurfactants: Opportunities for the development of a sustainable future. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 56, p. 101514, 2021.

MASSARWEH, O., ABUSHAIKHA, A. S. Application of surfactants in enhancing oil recovery from tight carbonates: Physicochemical properties and core flooding experiments. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 221, p. 211400, 2023.

MASSARWEH, O., ABUSHAIKHA, A. S. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. **Energy Reports**, v. 6, p. 3150-3178, 2020.

MATOVANNI, M. P. N., IKHSANUDIN, M. N., ARVIANTO, R. I., WALUYO, J., DISTANTINA, S., KAAVESSINA, M., PRANOLO, S. H. The Prospects and Challenges of Biopolymers for Enhanced Oil Recovery (EOR). **Equilibrium Journal of Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 78-86, 2023.

MAZUKI, N. F., SAADIAH, M. A., FUZLIN, A. F., KHAN, N. M., SAMSUDIN, A. S. Basic aspects and Properties of Biopolymers. 2022.

MD AKHIR, N. A., HAMID, A. I., SAAID, I. M., IDRIS, A. K., NIK NORIZAM, N. N., YUSOF, N. K. Feasibility study of dual-function chemical in reducing surfactant adsorption and interfacial tension for chemical enhanced oil recovery application. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 24, n. 01, p. 37-44, 2021.

MGBECHIDINMA, C. L., AKAN, O. D., ZHANG, C., HUANG, M., LINUS, N., ZHU, H., WAKIL, S. M. Integration of green economy concepts for sustainable biosurfactant production- A review. **Bioresource Technology**, p. 128021, 2022.

MOKHEIMER, E. M., HAMDY, M., ABUBAKAR, Z., SHAKEEL, M. R., HABIB, M. A., MAHMOUD, M. A comprehensive review of thermal enhanced oil recovery: techniques evaluation. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 141, n. 3, p. 030801, 2019.

MORADPOUR, N., KARIMOVA, M., POURAFSHARY, P., ZIVAR, D. Effects of slug size, soaking, and injection schemes on the performance of controlled ions water flooding in carbonates. **ACS omega**, v. 5, n. 29, p. 18155-18167, 2020.

MUHEREI, M. A., JUNIN, R., MERDHAH, A. B. B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixtures to shale and sandstone: a comparative study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 67, n. 3-4, p. 149-154, 2009.

MUSHTAQ, M., AL-SHALABI, E. W., ALAMERI, W. A review on retention of surfactants in enhanced oil recovery: A mechanistic insight. **Geoenergy Science and Engineering**, p. 212243, 2023.

MUSSE, A. P. S.; QUINTELLA, C. M. Recuperação avançada de petróleo. **Cadernos de Prospecção**, v. 2, n. 1, p. 12, 2014.

NASCIMENTO, F. P., PEREIRA, V. D. J., BASTOS, L. D. S., COSTA, G. M. N., VIEIRA DE MELO, S. A. B. Low Salinity Water–Polymer Flooding in Carbonate Oil Reservoirs: A Critical Review. **Macromolecular Reaction Engineering**, p. 2300007, 2023.

NAVAIE, F., ESMAEILNEZHAD, E., CHOI, H. J. Effect of Rheological Properties of Polymer Solution on Polymer Flooding Characteristics. **Polymers**, v. 14, n. 24, p. 5555, 2022.

NAZAR, M. F., SHAH, S. S., KHOSA, M. A. Microemulsions in enhanced oil recovery: a review. **Petroleum science and technology**, v. 29, n. 13, p. 1353-1365, 2011.

NEVES, A. M. **Análises da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NEVILLE, K. J. **Fueling resistance: The contentious political economy of biofuels and fracking**. Oxford University Press, 2021.

NGOUANGNA, E. N., JAAFAR, M. Z., NORDDIN, M. N. A. M., AGI, A., RISAL, A. R., MAMAH, S. C., OSEH, J. O. effect of hydroxyapatite nanoparticles on wettability and brine-oil interfacial tension as enhance oil recovery mechanisms. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 218, p. 110941, 2022.

NILLES, J., MYRDEK, T. Forecasting the cloud point of alkoxyated nonionic surfactants. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 26, n. 1, p. 43-51, 2023.

NITSCHKE, M., PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, 2002.

NOVRIANSYAH, A., BAE, W., PARK, C., PERMADI, A. K., SRI RISWATI, S. Optimal design of alkaline-surfactant-polymer flooding under low salinity environment. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 626, 2020.

NUÑEZ, V. R. G. **Análise do Processo de Recuperação de Óleo por Injeção de Emulsões**. Tese de Doutorado. PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

OLAJIRE, A. A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. **Energy**, v. 77, p. 963-982, 2014.

OSEI-BONSU, K., KHORSANDI, S., PIRI, M. Quantitative analysis of phase topology evolution during three-phase displacements in porous media. **Lab on a Chip**, v. 20, n. 14, p. 2495-2509, 2020.

OULKHIR, A., LYAMLOULI, K., DANOUCHE, M., OUAZZANI, J., BENHIDA, R. A critical review on natural surfactants and their potential for sustainable mineral flotation. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 22, n. 1, p. 105-131, 2023.

PANDEY, G., POOTHIA, T., SINGH, J., SANGWAI, J. S. Microbial enhanced oil recovery: application of biosurfactants in oil and gas industry. In: **Challenges and Recent Advances in Sustainable Oil and Gas Recovery and Transportation**. Gulf Professional Publishing, 2023. p. 159-176.

PARK, S. W., LEE, J., YOON, H., SHIN, S. Microfluidic investigation of salinity-induced oil recovery in porous media during chemical flooding. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 6, p. 4885-4892, 2021.

PASHAPOURYEGANEH, F., ZARGAR, G., KADKHODAIE, A., RABIEE, A., MISAGHI, A., ZAKARIAEI, S. J. S. Experimental evaluation of designed and synthesized Alkaline-Surfactant-polymer (ASP) for chemical flooding in carbonate reservoirs. **Fuel**, v. 321, p. 124090, 2022.

PERAZZO, A., TOMAIUOLO, G., PREZIOSI, V., GUIDO, S. Emulsions in porous media: From single droplet behavior to applications for oil recovery. **Advances in colloid and interface science**, v. 256, p. 305-325, 2018.

PERUMAL, S., ATCHUDAN, R., LEE, W. A review of polymeric micelles and their applications. **Polymers**, v. 14, n. 12, p. 2510, 2022.

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e intermediários químicos. **relatório técnico**, n. 84396-205, 2006.

PRAJAPAT, G., RELLEGADLA, S., JAIN, S., AGRAWAL, A. Application of biotechnology in oil and gas industries. **Environmental Microbiology and Biotechnology: Volume 2: Bioenergy and Environmental Health**, p. 113-133, 2021.

PU, W., SHEN, C., WEI, B., YANG, Y., LI, Y. A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 1-11, 2018.

QUINTELLA, C. M., MATA, A. M. T., LIMA, L. CP. Overview of bioremediation with technology assessment and emphasis on fungal bioremediation of oil contaminated soils. **Journal of environmental management**, v. 241, p. 156-166, 2019.

RAFFA, P.; BROEKHUIS, A. A.; PICCHIONI, F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 145, p. 723-733, 2016.

RELLEGADLA, S., JAIN, S., AGRAWAL, A. Oil reservoir simulating bioreactors: tools for understanding petroleum microbiology. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 104, p. 1035-1053, 2020.

RELLEGADLA, S., PRAJAPAT, G., AGRAWAL, A. POLYMERS for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 101, p. 4387-4402, 2017.

REVIN, V. V., LIYASKINA, E. V., PARCHAYKINA, M. V., KURGAEVA, I. V., EFREMOVA, K. V., NOVOKUPTSEV, N. V. Production of Bacterial Exopolysaccharides: Xanthan and Bacterial Cellulose. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 19, p. 14608, 2023.

REZAEI, M., WARSINGER, D. M., DUKE, M. C., MATSUURA, T., SAMHABER, W. M. Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. **Water research**, v. 139, p. 329-352, 2018.

RIBEIRO, C. V., PAULINO, L. C., ACYOLY, A., SANTOS, E. R. M., & Dantas Neto, A. A. Study of the enhanced oil recovery with surfactant based systems; Estudo de recuperação avançada de petróleo por sistemas a base de tensoativos. **Conference: Rio oil and gas 2008 expo and conference**, Rio de Janeiro, RJ (Brazil), 15-18. Setembro, 2008.

RIZZATTI, I. M., ZANETTE, D. R., MELLO, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. **Química Nova**, v. 32, p. 518-521, 2009.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. S. & XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência, 2011.

ROSSI, C. G. F. T., DANTAS, T. N. D. C., DANTAS NETO, A. A., & MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

ROSTAMI, A., HASHEMI, A., TAKASSI, M. A., ZADEHNAZARI, A. Experimental assessment of a lysine derivative surfactant for enhanced oil recovery in carbonate rocks: Mechanistic and core displacement analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 232, p. 310-318, 2017.

SAFDEL, M., ANBAZ, M. A., DARYASAFAR, A., & JAMIALAHMADI, M. Microbial enhanced oil recovery, a critical review on worldwide implemented field trials in different countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 159-172, 2017.

SAGALA, F., KANTZAS, A., HETHNAWI, A., MAAREF, S., NASSAR, N. N. Formulation of Spontaneous In Situ Emulsification Using Sodium Lauryl Sulfate Grafted Nanopyroxene for Enhanced Heavy Oil Recovery in Sandstone Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 17, p. 12838-12853, 2023.

SAHA, R., TIWARI, P., UPPALURI, R. V. **Nanofluids in Enhanced Oil Recovery: Fundamentals and Applications**. CRC Press, 2021.

SAHA, U., DE, R., DAS, B. Interactions between Loaded Drugs and Surfactant Molecules in Micellar Drug Delivery Systems: A Critical Review. **Journal of Molecular Liquids**, p. 121906, 2023.

SAJNA, K. V., HÖFER, R., SUKUMARAN, R. K., GOTTUMUKKALA, L. D., & PANDEY, A. White biotechnology in biosurfactants. **Industrial Biorefineries & White Biotechnology**, eds A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, M. Nampoothiri, and C. Larroche (Amsterdam: Elsevier), p. 499-521, 2015.

SAMANTA, A.; BERA, A.; OJHA, K.; MANDAL, A. Comparative studies on enhanced oil recovery by alkali–surfactant and polymer flooding. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 2, n. 2, p. 67–74, 2012.

SAMPAIO, I. C., CRUGEIRA, P. J., SOARES, L. G., DOS SANTOS, J. N., DE ALMEIDA, P. F., PINHEIRO, A. L., SILVEIRA JR, L. Composition of Xanthan gum produced by *Xanthomonas campestris* using produced water from a carbonated oil field through Raman spectroscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 213, p. 112052, 2020.

SANABRIA, F. C. B. **Avaliação da injeção de surfactantes como método de recuperação avançada em reservatórios de arenito**. 2013. Tese de Doutorado. [sn].

SANTO CARVALHO, A. A. D. E., DE CARVALHO, G. C. RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO EMPREGANDO MICRORGANISMOS. **Cadernos de Prospecção**, v. 5, n. 4, p. 214-214, 2019.

SARI, C. N., HERTADI, R., GOZAN, M., ROSLAN, A. M. Factors affecting the production of biosurfactants and their applications in enhanced oil recovery (EOR). A review. In: **IOP conference series: Earth and environmental science**. IOP Publishing, 2019. p. 012048.

SAW, R. K., SINGH, A., MAURYA, N. K., MANDAL, A. A mechanistic study of low salinity water-based nanoparticle-polymer complex fluid for improved oil recovery in sandstone reservoirs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 666, p. 131308, 2023.

SCHNEIDER, K., VERKOYEN, P., KRAPPEL, M., GARDINER, C., SCHWEINS, R., FREY, H., SOTTMANN, T. Efficiency Boosting of Surfactants with Poly (ethylene oxide)-Poly (alkyl glycidyl ether) s: A New Class of Amphiphilic Polymers. **Langmuir**, v. 36, n. 33, p. 9849-9866, 2020.

SEDAGHAT, M., MOHAMMADZADEH, O., KORD, S., CHATZIS, I. Heavy oil recovery using ASP flooding: A pore-level experimental study in fractured five-spot micromodels. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 94(4), 779-791, 2016.

SERIGHT, R. S., WANG, D. Polymer flooding: current status and future directions. **Petroleum Science**, 2023.

SHAKERI, F., BABAVALLIAN, H., AMOOZEGAR, M. A., AHMADZADEH, Z., ZUHURIYANIZADI, S., AFSHARIAN, M. P. Production and application of biosurfactants in biotechnology. **Biointerface Res. Appl. Chem**, v. 11, n. 3, p. 10446-10460, 2020.

SHANG, Q., XIA, S., CUI, G., TANG, B., MA, P. Measurement and correlation of the interfacial tension for paraffin + CO<sub>2</sub> and (CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) mixture gas at elevated temperatures and pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 439, p. 18-23, 2017.

SHARMA, J., SUNDAR, D., SRIVASTAVA, P. Advantages and Disadvantages of Biosurfactants over Other Synthetic Surfactants. In: **Advancements in Biosurfactants Research**. Cham: Springer International Publishing, 2023. p. 505-523.

SHARMA, P., KOSTARELOS, K., SALMAN, M. Optimization of closed-cycle oil recovery: a non-thermal process for bitumen and extra heavy oil recovery. **RSC advances**, v. 11, n. 43, p. 26554-26562, 2021.

SHARMA, V. K., SINGH, A., TIWARI, P. An experimental study of pore-scale flow dynamics and heavy oil recovery using low saline water and chemical flooding. **Fuel**, v. 334, p. 126756, 2023.

SHE, H., KONG, D., LI, Y., HU, Z., GUO, H. Recent advance of microbial enhanced oil recovery (MEOR) in China. **Geofluids**, v. 2019, 2019.

SHENG, James. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. **Gulf Professional Publishing**, 2010.

SHOAIB, M., QUADRI, S. M. R., WANI, O. B., BOBICKI, E., GARRIDO, G. I., ELKAMEL, A., ABDALA, A. Adsorption of enhanced oil recovery polymer, schizophyllan, over carbonate minerals. **Carbohydrate polymers**, v. 240, p. 116263, 2020.

SMITH, R. C. When Oil Shocked the Globe. In: **The Real Oil Shock**. Palgrave Macmillan, Cham, 2022. p. 45-68.

SOARES, C. C., DE ANDRADE, A. S. A., FERREIRA, G. F. D., DE ALMEIDA, A. F., DRUZIAN, J. I., LOBATO, A. K. D. C. L. Biosurfactant production by *Bacillus subtilis* UFPEDA 86 using papaya (*Carica papaya* L.) waste as substrate: Viability studies and pH influence of the culture medium. **African Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 30, p. 928-937, 2018.

SOEDER, D. J. The successful development of gas and oil resources from shales in North America. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 163, p. 399-420, 2018.

SONG, H., EDWARDS, R., AITKULOV, A., MOHANTY, K. Effect of water injection on subsequent polymer floods in viscous oil reservoirs. **Fuel**, v. 311, p. 122588, 2022.

STRAND, S., PUNTERVOLD, T., AUSTAD, T. Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration: A review of chemical aspects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 1079-1091, 2016.

SVEISTRUP, M., VAN MASTRIGT, F., NORRMAN, J., PICCHIONI, F., & PASO, K. Viability of biopolymers for enhanced oil recovery. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 1160-1169, 2016.

TEKLU, T. W., ALAMERI, W., GRAVES, R. M., KAZEMI, H., ALSUMAITI, A. M. Low-salinity water-alternating-CO<sub>2</sub> EOR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 142, p. 101-118, 2017.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição. **Editora Interciência**, 2004.

THOMSON, P. R., JEFFERD, M., CLARK, B. L., CHIARELLA, D., MITCHELL, T. M., HIER-MAJUMDER, S. Pore network analysis of brae formation sandstone, North Sea. **Marine and Petroleum Geology**, v. 122, p. 104614, 2020.

TIAN, J., YU, L., XUE, R., ZHUANG, S., SHAN, Y. Global low-carbon energy transition in the post-COVID-19 era. **Applied energy**, v. 307, p. 118205, 2022.

TOMIWAISAAC, O., PU, H. AISOSAONI, B., ADESINASAMSON, F. Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery - A review. **Energy Reports**, v. 8, p. 2806-2830, 2022.

TORRES FILHO, E. T. O papel do petróleo na geopolítica americana. O poder americano. **Petrópolis: Vozes**, p. 309-346, 2004.

TORRIJOS, I. D. P., PUNTERVOLD, T., STRAND, S., AUSTAD, T., TRAN, V. V., OLSEN, K. Impact of temperature on the low salinity EOR effect for sandstone cores containing reactive plagioclase. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 156, p. 102-109, 2017.

UPDEGRAFF, D. M., WREN, G. B. **Secondary recovery of petroleum oil by *Desulfovibrio***. U.S. Patent n. 2,660,550, 24 nov. 1953.

URRY, J. **Societies beyond oil: Oil dregs and social futures**. Bloomsbury Publishing, 2013.



VARJANI, S., UPASANI, V. N. Bioaugmentation of *Pseudomonas aeruginosa* NCIM 5514—A novel oily waste degrader for treatment of petroleum hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124240, 2021.

VINAYAK, A., SHARMA, S., SINGH, G. B. Biopolymers from industrial waste. In: **Biopolymers: Recent updates, challenges and opportunities**. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 129-149.

VISHNYAKOV, V., SULEIMANOV, B., SALMANOV, A., ZEYNALOV, E. **Primer on enhanced oil recovery**. Gulf Professional Publishing, 2019.

WAGHMODE, S., SHARMA, D., JOSHI, S. J., BANPURKAR, A., & SATPUTE, S. Prospective use of a cell-free supernatant from the biosurfactant-producing marine *Planococcus maritimus* SAMP MCC 3013 for oil removal and enhanced oil recovery. **Environmental Quality Management**, 2023.

WANG, H., XU, Q. The Forefront of Theoretical Issues Related to Energy Diplomacy. In: **An Introduction to Energy Diplomacy**. Springer, Singapore, 2022. p. 71-93.

WANG, W., PENG, Y., CHEN, Z., LIU, H., FAN, J., LIU, Y. Synergistic Effects of Weak Alkaline–Surfactant–Polymer and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Flooding on Enhanced Heavy Oil Recovery. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 14, p. 7402-7413, 2022.

WANG, X. T., LIU, B., LI, X. Z., LIN, W., LI, D. A., DONG, H., WANG, L. Biosurfactants produced by novel facultative-halophilic *Bacillus* sp. XT-2 with biodegradation of long chain n-alkane and the application for enhancing waxy oil recovery. **Energy**, v. 240, p. 122802, 2022.

WANG, X., WANG, F., TALEB, M. A., WEN, Z., CHEN, X. A Review of the Seepage Mechanisms of Heavy Oil Emulsions during Chemical Flooding. **Energies**, v. 15, n. 22, p. 8397, 2022.

WANG, X., ZHANG, Z., ZHANG, J., HE, J. Insight into the pressure-induced displacement mechanism for selecting efficient nanofluids in various capillaries. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 9, p. 2785-2794, 2020.

WANG, Y., HAN, X., LI, J., LIU, R., WANG, Q., HUANG, C., LIN, R. Review on oil displacement technologies of enhanced oil recovery: State-of-the-art and outlook. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 4, p. 2539-2568, 2023.

WANG, Z., PANG, R., LE, X., PENG, Z., HU, Z., & WANG, X. Survey on injection–production status and optimized surface process of ASP flooding in industrial pilot area. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 111, p. 178-183, 2013.

WEI, P., PU, W. F., SUN, L., JIN, F. Y., WANG, S. Experimental investigation of viscoelastic polymers for stabilizing foam. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 47, p. 360-367, 2017.

WEIJERMARS, R., KHANAL, A. Elementary pore network models based on complex analysis methods (CAM): fundamental insights for shale field development. **Energies**, v. 12, n. 7, p. 1243, 2019.

XIA, S., ZHANG, L., DAVLETSHIN, A., LI, Z., YOU, J., TAN, S. Application of polysaccharide biopolymer in petroleum recovery. **Polymers**, v. 12, n. 9, p. 1860, 2020.

XIONG, C., WEI, F., ZHANG, S., CAI, C., LV, J., SHAO, L., WANG, D. Experimental Investigation of a Mechanically Stable and Temperature/Salinity Tolerant Biopolymer toward Enhanced Oil Recovery Application in Harsh Condition Reservoirs. **Energies**, v. 15, n. 5, p. 1601, 2022.

XU, L., XU, G., LIU, T., CHEN, Y., GONG, H. The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 1, p. 516-522, 2013.

XU, Y., LU, M. Microbially enhanced oil recovery at simulated reservoir conditions by use of engineered bacteria. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, n. 2, p. 233-238, 2011.

XU, Z. X., LI, S. Y., LI, B. F., CHEN, D. Q., LIU, Z. Y., LI, Z. M. A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs. **Petroleum Science**, V. 17, P. 990-1013, 2020.

YAASHIKAA, P. R., KUMAR, P. S., KARISHMA, S. J. E. R. Review on biopolymers and composites—Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants. **Environmental Research**, v. 212, p. 113114, 2022.

YAKIMOV, M. M., AMRO, M. M., BOCK, M., BOSEKER, K., FREDRICKSON, H. L., KESSEL, D. G., TIMMIS, K. N. The potential of *Bacillus licheniformis* strains for in situ enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 18, n. 1-2, p. 147-160, 1997.

YANG, D., WANG, W., CHEN, W., TAN, X., WANG, L. Revisiting the methods for gas permeability measurement in tight porous medium. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 263-276, 2019.

YANG, N., YUAN, R., LI, W., TAN, X., LIU, Z., ZHANG, Q., GE, L. Magnetic-driving giant multilayer polyelectrolyte microcapsules for intelligent enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 664, p. 131107, 2023.

YANG, Z., ZU, Y., ZHU, J., JIN, M., CUI, T., LONG, X. Application of biosurfactant surfactin as a pH-switchable biodemulsifier for efficient oil recovery from waste crude oil. **Chemosphere**, v. 240, p. 124946, 2020.

YI, F., HUANG, B., WANG, C., TANG, X., WANG, X., LIU, Q., SU, X. Hydrophobically Associating Polymers Dissolved in Seawater for Enhanced Oil Recovery of Bohai Offshore Oilfields. **Molecules**, v. 27, n. 9, p. 2744, 2022.

YIN, J., WEI, X., HU, F., CHENG, C., ZHUANG, X., SONG, M., MA, A. Halotolerant *Bacillus velezensis* sustainably enhanced oil recovery of low permeability oil reservoirs by producing biosurfactant and modulating the oil microbiome. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139912, 2023.

YOUYI, Z., ZHANG, Y., JIALING, N., WEIDONG, L. I. U., QINGFENG, H. O. U. The research progress in the alkali-free surfactant-polymer combination flooding technique. **Petroleum Exploration and Development**, v. 39, n. 3, p. 371-376, 2012.

YUAN, B., WOOD, D. A. A comprehensive review of formation damage during enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 287-299, 2018.

ZAHED, M. A., MOVAHED, E., KHODAYARI, A., ZANGANEH, S., BADAMAKI, M. Biotechnology for carbon capture and fixation: Critical review and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 293, p. 112830, 2021.

ZHANG, J., GAO, H., XUE, Q. Potential applications of microbial enhanced oil recovery to heavy oil. **Critical reviews in biotechnology**, v. 40, n. 4, p. 459-474, 2020.

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, M., KANG, W., YANG, H., LI, Z., LI, X., ZHOU, B., SARSENBEKULY, B. Rheology and microstructure of zwitterionic-anionic surfactant for enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 341, p. 116910, 2021.

ZHANG, M., NAN, Y., LU, Y., YOU, Q., JIN, Z. CO<sub>2</sub>-responsive surfactant for oil-in-water emulsification and demulsification from molecular perspectives. **Fuel**, v. 331, p. 125773, 2023.

ZHANG, M., TU, Y., ZHOU, Z., WU, G. Balancing the transesterification reactivity of isosorbide with diphenyl carbonate: preferential activation of exo-OH. **Polymer Chemistry**, v. 11, n. 34, p. 5512-5525, 2020.

ZHAO, M., GUO, X., WU, Y., DAI, C., GAO, M., YAN, R., CHEN, Z. Development, performance evaluation and enhanced oil recovery regulations of a zwitterionic viscoelastic surfactant fracturing-flooding system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 127568, 2021.

ZHAO, P., CAI, J., HUANG, Z., OSTADHASSAN, M., RAN, F. Estimating permeability of shale-gas reservoirs from porosity and rock compositions. **Geophysics**, v. 83, n. 5, p. MR283-MR294, 2018.

ZHAO, Q. H., MA, S., WU, J. X., CHANG, W. F., ZHANG, S. F., SUN, X. G., SHI, Q. Molecular composition of naphthenic acids in a Chinese heavy crude oil and their impacts on oil viscosity. **Petroleum Science**, v. 20, n. 2, p. 1225-1230, 2023.

ZHAO, Y. J. Study on microscopic distribution law of remaining oil after polymer flooding based on polymer flooding control degree. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2021. p. 012113.

ZHONG, H., YANG, T., YIN, H., LU, J., ZHANG, K., FU, C. Role of alkali type in chemical loss and ASP-flooding enhanced oil recovery in sandstone formations. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 23, n. 02, p. 431-445, 2020.

ZHOU, B., YOU, Q., LI, Y., CHU, Z., ZHANG, L., WANG, P., DAI, C. Preparation and performance evaluation of an active nanofluid for enhanced oil recovery in ultra-low permeability reservoirs. **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, p. 118331, 2022.

ZHOU, J. F., GAO, P. K., DAI, X. H., CUI, X. Y., TIAN, H. M., XIE, J. J., MA, T. Heavy hydrocarbon degradation of crude oil by a novel thermophilic *Geobacillus stearothermophilus* strain A-2. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 126, p. 224-230, 2018.

ZIWEI, B., XIANGCHUN, Z., YIYING, W., LUSHA, W., YIFEI, W., HANNING, W. Review on microbial enhanced oil recovery in China: mechanisms, potential disadvantages, and application of genetic engineering. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 1-16, 2021.

ZOBELL, C. E. Action of microorganisms on hydrocarbons. **Bacteriological reviews**, v. 10, n. 1-2, p. 1, 1946.

ZOBELL, C. E. **Recovery of hydrocarbons**. U.S. Patent n. 2,641,566, 9 jun. 1953.