

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do Desempenho da Injeção de Biossurfactantes na Recuperação Avançada de Petróleo

AUTORES:

Anny Beatriz Cabral de Andrade
Eduardo Mach
Ana Mehl
Paulo Couto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA INJEÇÃO DE BIOSSURFACTANTES NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

One of many problems in reservoir engineering is the low oil recovery by conventional mechanisms. After the reservoir reaches its maximum viable production by primary recovery, it is necessary to apply enhanced oil recovery (EOR) techniques in order to increase the production from the reservoir. One of the most widely used techniques for advanced oil recovery is injection of surfactants. These compounds are made up of molecules with hydrophobic and hydrophilic parts, which guarantee properties that reduce the interfacial and surface tension of a system and form micro emulsions. However, surfactants in EOR are usually associated with some problems, such as loss by adsorption in rocks and in the environmental context, as they are not biodegradable. An ecological alternative is the use of biosurfactants, which can be produced by plants or microorganisms, in addition to being biodegradable and having a lower critical micellar concentration (CMC). This paper presents the proposed mechanisms behind the efficiency of biosurfactants in enhanced oil recovery, the history of laboratory and field studies and economic values of surfactants and biosurfactants.

Introdução

Há três estágios no processo de recuperação de petróleo. No primeiro estágio, a recuperação de óleo é decorrente somente da diferença de pressão entre o reservatório e a superfície. A medida que o óleo vai sendo produzido, a pressão do reservatório diminui e, depois de um certo tempo, é necessário recorrer à injeção de água. Neste segundo estágio, a água injetada tem papel de aumentar a pressão do reservatório e promover o arraste do óleo até o poço produtor (TUNIO et al., 2011). Porém, em determinados tipos de reservatório, a injeção de água pode não ser eficiente devido a uma série de fatores, como molhabilidade preferencial ao óleo, alta viscosidade dos hidrocarbonetos, entre outros. (ALOTAIBI; AZMY; NASR-EL-DIN, 2010). O terceiro estágio é chamado de recuperação avançada de óleo, ou *Enhanced Oil Recovery* (EOR), cujo objetivo é aumentar a produção de óleo através de mecanismos térmicos, químicos ou injeção de gás (TUNIO et al., 2011).

A utilização de microrganismos para a recuperação avançada de petróleo (*Microbial Enhanced Oil Recovery* - MEOR) é um mecanismo químico de EOR. A utilização de MEOR tem uma série de vantagens em relação a outros mecanismos de recuperação avançada pois consome pouca energia em comparação a métodos térmicos, não é dependente do preço do petróleo, como outros mecanismo químicos, além de ser biodegradável (BANAT, 1995).

A injeção de biossurfactantes é uma técnica de MEOR que vem sendo bastante utilizada. Os biossurfactantes são emulsificantes produzidos por diversas bactérias que contêm partes hidrofílicas e hidrofóbicas. É observado o acúmulo destes bioprodutos na interface entre o óleo e a água presentes no reservatório levando a redução da tensão interfacial, aumentando a solubilidade e mobilidade do óleo (SINGH; VAN HAMME; WARD, 2007).

A MEOR foi introduzida pela primeira vez por Beckman, em 1926, mas poucos estudos foram realizados nos anos seguintes (LAZAR; PETRISOR; YEN, 2007). Depois de 1940, Zobell e sua equipe iniciaram uma série de pesquisas e contribuíram para o crescente interesse nesta técnica (LAZAR; PETRISOR; YEN, 2007). Na década de 70, os investimentos em MEOR diminuíram por razões econômicas, mas retomaram nas décadas de 80 e 90 devido à redução do preço do petróleo, exigindo técnicas de recuperação mais viáveis (BEHLÜLGIL; MEHMETOĞLU, 2002).

Tipos de biossurfactantes

Existem inúmeras aplicações do biossurfactante, como na indústria farmacêutica, agrícola e de cosméticos. Biossurfactantes são compostos com alta proporção área-volume, tendo capacidade de adsorver e alterar as propriedades na interface óleo-água. Eles podem ser classificados em moléculas de baixo peso molecular, as quais são responsáveis por reduzir as tensões interfaciais e superficiais, e polímeros de alto peso molecular, que se aderem às superfícies (ROSENBERG; DELONG; THOMPSON, 2006). Portanto, biossurfactantes têm estruturas moleculares e químicas bem diferentes, proporcionando distintas propriedades superficiais. Há três tipos principais de biossurfactantes: glicolipídios e lipopeptídios (baixo peso molecular) e fosfolipídios (alto peso molecular). Os glicolipídios são caracterizados por uma alta variedade estrutural, constituídos da combinação de ácidos graxos e carboidratos e sua aplicação é destacada na biomedicina e na indústria farmacêutica (INÊS; DHOUHA, 2015). Os lipopeptídios são reconhecidos por sua interação com microrganismos, sendo utilizado como antivirais, antifúngicos, etc (MNIF; GHRIBI, 2015). Fosfolipídios são elementos com maiores cadeias estruturais em membranas biológicas (PICHOT; WATSON; NORTON, 2013). A Tabela 1 mostra os principais biossurfactantes e algumas variedades que podem ser encontradas. Na indústria do petróleo, os biossurfactantes mais utilizados são os glicolipídios e fosfolipídeos (SINGH; VAN HAMME; WARD, 2007).

Tabela 1 – Tipos de surfactantes e microrganismos produtores

Biossurfactantes	Principais tipos	Referências
Glicolipídios	Ramnolipídios, trealcolipídios, manosilitritol-lípídios e lípidios celobiose	(INÊS; DHOUHA, 2015; KITAMOTO et al., 1993)
Lipopeptídios	Surfactina, iturina e fengicina de <i>Bacillus subtilis</i>	(M. S. LIMA et al., 2011; SAEKI et al., 2009)
Fosfolipídios	Lecitina, cefalina e fosfatidato	(MCCLEMENTS; GUMUS, 2016; PICHOT; WATSON; NORTON, 2013)

Mecanismos presentes

A injeção de biossurfactantes para a recuperação avançada de petróleo pode ser uma alternativa econômica e natural para o aumento da produção de hidrocarbonetos em campos maduros, pois é biodegradável, possui baixa toxicidade, independe do preço do petróleo, é bem resistente a fatores ambientais e possui alta atividade interfacial (AL-BAHRY et al., 2013; FAKRUDDIN, 2012). Existem duas maneiras possíveis de aplicar a tecnologia MEOR: *in-situ* e *ex-situ*. A MEOR *in-situ* pode ser aplicada de diferentes maneiras: injetando microrganismos produtores de biossurfactantes juntamente com os nutrientes necessários (glicose, sacarose, sais de nitrato entre outros); e fazendo uma análise dos microrganismos já presentes no reservatório a fim de injetar somente os nutrientes necessários para que haja produção local de biossurfactantes. Na técnica *huff and puff*, o poço é fechado e os microrganismos injetados ou locais crescem dentro do poço de petróleo e produzem diferentes bioprodutos que levam à recuperação de óleo (ALMEIDA et al., 2004).

A MEOR *ex-situ* é uma das técnicas mais potentes que pode ser aplicada em escala de campo com curto tempo de aplicação e pode agir como uma alternativa mais sustentável e econômica que os surfactantes químicos. Nesta técnica, os bioprodutos (biossurfactantes, biopolímeros, biomassa e

biossolventes) são produzidos fora do reservatório e injetados no poço para a recuperação avançada de óleo, combinados com outros fluidos ou não (JOSHI; DESAI, 2013; PATEL et al., 2015).

Estudos sugerem que um dos principais mecanismos por trás da recuperação incremental de óleo pela injeção de biossurfactantes *in-situ* ou *ex-situ* é a alteração da molhabilidade. A Figura 1 ilustra o mecanismo onde os biossurfactantes podem quebrar gotículas de óleo maiores em gotas menores e desta forma alterar a tensão interfacial (IFT).

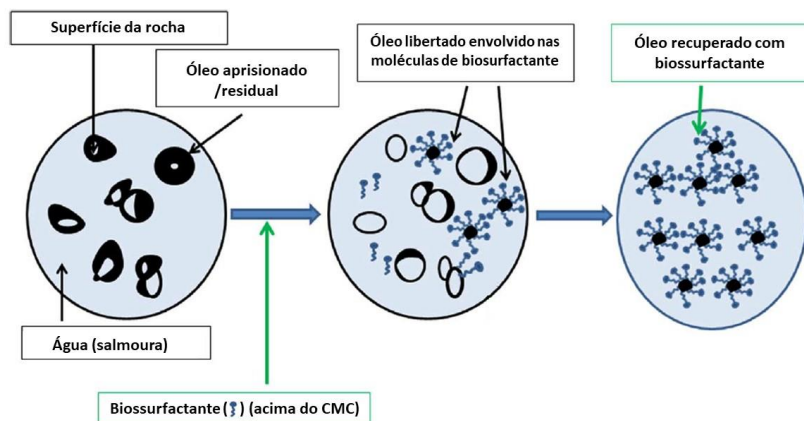


Figura 1 - Mecanismos para a recuperação de óleo avançada por biossurfactantes (Fonte: modificada de GEETHA; BANAT; JOSHI, 2018)

Outros mecanismos propostos são a redução da viscosidade do óleo e dissolução de minerais presentes, como argilas e carbonatos (AL-SULAIMANI et al., 2011; GRAY et al., 2008).

Estudos em laboratórios e em escala de campo

Há dezenas de estudos relacionados à MEOR em laboratório, indo desde a produção de biossurfactantes por microrganismos (GUDIÑA et al., 2012) até a eficácia da técnica como mecanismo de recuperação avançada de petróleo.

AL-SULAIMANI et al., 2012 realizou estudos para verificar o potencial do biossurfactante para alteração de molhabilidade através de testes de ângulo de contato. Os autores encontraram um ângulo de contato inicial de 70,60° com água destilada e, após a adição de 0,25% de biossurfactante, o ângulo de contato diminuiu para 25,32°, indicando uma alteração de molhabilidade significativa. Quando AL-SULAIMANI et al., 2012 aumentaram a concentração de biossurfactante para 0,4 e 0,6%, não observaram alteração considerável em relação ao teste com 0,25% de biossurfactante. Isso pode ser explicado pelo fato de que o biossurfactante utilizado apresenta uma concentração micelar crítica (CMC) pequena, necessitando pouca quantidade para atuar na interface, o que configura um aspecto favorável ao seu uso.

AL-BAHRY et al., 2013 realizaram testes de escoamento em meio poroso com rochas areníticas utilizando injeção de água de formação seguida por biossurfactante. Inicialmente, a rocha estava saturada com 67% de óleo (S_{or}). Após a injeção de 10 volumes porosos (VP) de água de formação não houve mais produção de óleo e a S_{or} foi de 38%. Em seguida, injetou-se 4 VP de biossurfactante e o S_{or} caiu para 28,3%.

Um estudo realizado testou o potencial da injeção de água quente seguida pela injeção de biossurfactante puro e em combinação com surfactante químico em 11 ensaios de escoamento em meio poroso. Os resultados mostraram que o biossurfactante foi capaz de recuperar entre 6,8 e 11%

após a injeção de água quente. A recuperação de óleo foi ainda maior quando o biossurfactante foi misturado com surfactante químico (27 a 34% do óleo residual) (AL-WAHAIBI et al., 2016).

Um série de outros autores também observaram o potencial da injeção de biossurfactante na alteração de molhabilidade, diminuição da tensão interfacial e consequentemente aumento na recuperação de óleo (LI et al., 2002; LUQUE ALANIS et al., 2015). SAITO et al., 2016 realizou simulações numéricas que corroboram com os resultados de escoamento em meio poroso utilizando injeção de biossurfactantes.

Em escala de campo, biossurfactantes podem ser injetados num poço isolado ou em combinação com outros produtos ou microrganismos. Um estudo mostrou que a injeção da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* com o biossurfactante resultante de sua produção (mistura chamada de PIMP) foi responsável por aumentar a longevidade dos poços em Daqing, um dos maiores reservatórios na China. Mais de 60 poços foram injetados com PIMP e fechados, seguindo a técnica *huff and puff*. Após 1 mês, cerca de 80% dos poços tiveram aumento de produção de 5,1 a 11,2% (LI et al., 2002).

Aspectos econômicos

A Tabela 2 e Tabela 3 mostram informações relacionadas aos tipos mais comuns de biossurfactantes e surfactantes utilizados em EOR (NEGIN; ALI; XIE, 2017). A tensão superficial da água ($\gamma_{\text{água}}$) em condições padrão é 71 mN/m. Os valores apresentados nas tabelas são as tensões superficiais da água quando adiciona-se o surfactante ou biossurfactante na concentração micelar crítica (CMC).

O CMC do álcool etoxilado encontrado foi de 3 galões para cada 1000 galões de solução (OMAR et al., 2018). Com as informações de densidade encontrados (INEOS OLIGOMERS, [s.d.]; KRUSS, 1995), foi possível calcular o valor de CMC encontrado na Tabela 3.

Tabela 2 - Principais biossurfactantes utilizados em EOR

Biossurfactante	Microrganismo produtor	$\gamma_{\text{água}}$	CMC	Custo	Fontes
Glicolipídio	<i>T. bombicola</i>	37 mN/m	82 mg/L	\$2,75/kg ¹	(COOPER; PADDOCK, 1984)
Soforolipídio (composto glicolipídio)	<i>C. batistae</i>	39,3 mN/m	138 mg/L	\$2 a 5/kg	(KANEKAR et al., 2012; KONOSHI et al., 2008; KULAKOVSKAYA et al., 2009)
Ramnolipídios (composto glicolipídio)	<i>P. aeruginosa</i>	35 mN/m	100 mg/L	\$5/kg	(HOŠKOVÁ et al., 2015; KANEKAR et al., 2012; LOVAGLIO et al., 2014)

KHALEEL, 2017 afirmou que o custo médio do surfactante era \$8,75/barril de solução injetada com concentração de 1% (preço varia de acordo com o valor do petróleo). Fazendo os cálculos pertinentes, encontra-se o valor de cada kg de surfactante (Tabela 3).

As tabelas ilustram que a capacidade de redução da tensão superficial da água dos biossurfactantes e surfactantes é similar, portanto a recuperação de óleo em condições similares é equivalente (LUQUE ALANIS et al., 2015). Os custos de aquisição dos materiais analisados também são próximos, porém o valor do surfactante varia com o preço do barril do petróleo, sendo um produto com valores bem

¹ Dólares canadenses

irregulares. Por exemplo, no ano de 2016 o preço do barril caiu para 40 dólares. Em decorrência disso, muitos campos de óleo que utilizavam surfactante químicos tiveram que interromper atividades pois a produção ficou muito cara (GBADAMOSI et al., 2019). Além disso, os valores de CMC dos biossurfactantes são menores que os surfactantes, o que significa que é necessário maior quantidade de surfactante para começar a formação de micelas na solução.

Tabela 3 - Principais surfactantes utilizados em EOR

Surfactante	$\gamma_{\text{água}}$	CMC	Custo	Fontes
Álcool etoxilado	35 mN/m	2760 mg/L	\$5,50/kg	(KHALEEL, 2017; KRUSS, 1995; OMAR et al., 2018)
Sulfonato de olefina interna	34 mN/m	600 mg/L	\$5,50/kg	(KHALEEL, 2017; WANG et al., 2017)

A produção de biossurfactantes por microorganismos também dependem de uma série de fatores, como condições ambientais e tipos de nutrientes utilizados. Uma das opções para reduzir o custo da produção de biossurfactantes é utilizar nutrientes provindos de fontes renováveis ou de resíduos descartados (FANG et al., 2007).

Conclusões

Muitos fatores influenciam no potencial da injeção de biossurfactante, como a natureza do óleo, a molhabilidade inicial da rocha, viscosidade dos fluidos presentes, assim como pressão e temperatura do reservatório. O biossurfactante pode ser injetado de diversas maneiras, de forma unitária ou em combinação com outros produtos, químicos ou microrganismos. Dependendo das características do sistema, esta técnica pode resultar em alteração da molhabilidade da superfície da rocha em direção à água, diminuição da tensão interfacial, redução da viscosidade do óleo e, consequentemente, aumento da recuperação de óleo.

Os métodos de MEOR *ex-situ* apresentam muitas vantagens como sustentabilidade, preço independente do valor do petróleo e resistência às condições de reservatório. Embora a injeção de biossurfactantes ter obtido bons resultados em laboratório, ainda há muito a ser estudado para aplicar esta técnica em escala de campo, incluindo o estudo de viabilidade técnico-econômico.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D ANP nº 20352-1, “Caracterização de Fluidos Complexos em Condições de Reservatório de Campos Brasileiros” (UFRJ / Shell Brasil / ANP), financiada pela Shell Brasil de acordo com a regulação de PD&I da ANP com Compromisso de Investimentos com Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

Referências Bibliográficas

- AL-BAHRY, S. N. et al. Biosurfactant production by *Bacillus subtilis* B20 using date molasses and its possible application in enhanced oil recovery. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 81, p. 141–146, 2013.
- AL-SULAIMANI, H. et al. Microbial biotechnology for enhancing oil recovery: Current developments and future prospects. **Biotechnology, Bioinformatics and Bioengineering**, v. 1, n. 2, p. 147–158, 2011.
- AL-SULAIMANI, H. et al. Residual-oil recovery through injection of biosurfactant, chemical surfactant, and mixtures of both under reservoir temperatures: Induced-wettability and interfacial-tension effects. **SPE Reservoir Evaluation and Engineering**, v. 15, n. 2, p. 210–217, 2012.

AL-WAHAIBI, Y. et al. Injection of biosurfactant and chemical surfactant following hot water injection to enhance heavy oil recovery. **Petroleum Science**, v. 13, n. 1, p. 100–109, 2016.

ALMEIDA, P. F. et al. Selection and application of microorganisms to improve oil recovery. **Engineering in Life Sciences**, v. 4, n. 4, p. 319–325, 2004.

ALOTAIBI, M. B.; AZMY, R.; NASR-EL-DIN, H. A. Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs. **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, n. April, p. 24–28, 2010.

BANAT, I. M. Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: A review. **Bioresource Technology**, v. 51, n. 1, p. 1–12, 1995.

BEHLÜLGIL, K.; MEHMETOĞLU, M. T. Bacteria for improvement of oil recovery: A laboratory study. **Energy Sources**, v. 24, n. 5, p. 413–421, 2002.

COOPER, D. G.; PADDOCK, D. A. Production of a biosurfactant from *Torulopsis bombicola*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 173–176, 1984.

FAKRUDDIN, M. Biosurfactants: Production and Applications. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, v. 3, n. 4, p. 5, 2012.

FANG, X. et al. **Engineering rhamnolipid biosurfactants as agents for microbial enhanced oil recovery**. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...**2007

GBADAMOSI, A. O. et al. **An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 9

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, n. December 2017, p. 23–32, 2018.

GRAY, M. R. et al. **Potential microbial enhanced oil recovery processes: A critical analysis**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...**2008

GUDIÑA, E. J. et al. Isolation and study of microorganisms from oil samples for application in Microbial Enhanced Oil Recovery. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 68, p. 56–64, 2012.

HOŠKOVÁ, M. et al. Structural and physiochemical characterization of rhamnolipids produced by *Acinetobacter calcoaceticus*, *Enterobacter asburiae* and *Pseudomonas aeruginosa* in single strain and mixed cultures. **Journal of Biotechnology**, v. 193, p. 45–51, 2015.

INEOS OLIGOMERS. **Alpha Olefin C1618**. [s.l.: s.n.].

INÈS, M.; DHOUHA, G. Glycolipid biosurfactants: Potential related biomedical and biotechnological applications. **Carbohydrate Research**, v. 416, p. 59–69, 2015.

JOSHI, S. J.; DESAI, A. J. Bench-Scale Production of Biosurfactants and their Potential in Ex-Situ MEOR Application. **Soil and Sediment Contamination**, v. 22, n. 6, p. 701–715, 2013.

KANEKAR, P. P. et al. **Microorganisms in Environmental Management**. [s.l.: s.n.]. v. 9789400722

KHALEEL, O. T. **Selecting an optimal surfactant for use in EOR : an experimental study**. [s.l.: s.n.].

KITAMOTO, D. et al. Surface active properties and antimicrobial activities of mannosylerythritol lipids as biosurfactants produced by *Candida antarctica*. **Journal of Biotechnology**, n. 29, p. 91–96, 1993.

KONOSHI, M. et al. Production of new types of sophorolipids by *Candida batistae*. **Journal of Oleo Science**, v. 57, n. 6, p. 359–369, 2008.

- KRUSS. **Application report Critical micelle concentration as a function of head group size for alkyl alcohol ethoxylates.** [s.l: s.n.].
- KULAKOVSKAYA, T. et al. Extracellular cellobiose lipid from yeast and their analogues: Structures and fungicidal activities. **Journal of Oleo Science**, v. 58, n. 3, p. 133–140, 2009.
- LAZAR, I.; PETRISOR, I. G.; YEN, T. F. Microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Petroleum Science and Technology**, v. 25, n. 11, p. 1353–1366, 2007.
- LI, Q. et al. Application of microbial enhanced oil recovery technique to Daqing Oilfield. **Biochemical Engineering Journal**, v. 11, n. 2–3, p. 197–199, 2002.
- LOVAGLIO, R. B. et al. Rhamnolipids production by a pseudomonas aeruginosa LBI mutant: Solutions and homologs characterization. **Tenside, Surfactants, Detergents**, v. 51, n. 5, p. 397–405, 2014.
- LUQUE ALANIS, P. A. et al. **Toward an alternative bio-based SP flooding technology: I. Biosurfactant evaluation.** SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference. **Anais...**2015
- M. S. LIMA, T. et al. Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**, v. 02, n. 04, 2011.
- MCCLEMENTS, D. J.; GUMUS, C. E. Natural emulsifiers — Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 234, p. 3–26, 2016.
- MNIF, I.; GHRIBI, D. Lipopeptides biosurfactants: Mean classes and new insights for industrial, biomedical, and environmental applications. **Biopolymers (Peptide Science)**, v. 104, n. 3, p. 129–147, 2015.
- NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, n. 2, p. 197–211, 2017.
- OMAR, A. BIN et al. **Alcohol ethoxylate nanosurfactant: Surface tension and compatibility with acidizing additives.** Annual Offshore Technology Conference. **Anais...**2018
- PATEL, J. et al. Recent developments in microbial enhanced oil recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1539–1558, 2015.
- PICHOT, R.; WATSON, R. L.; NORTON, I. T. Phospholipids at the interface: Current trends and challenges. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 6, p. 11767–11794, 2013.
- ROSENBERG, E.; DELONG, E. F.; THOMPSON, F. **The Prokaryotes - Springer.** [s.l: s.n.].
- SAEKI, H. et al. Oil spill remediation by using the remediation agent JE1058BS that contains a biosurfactant produced by Gordonia sp. strain JE-1058. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 572–577, 2009.
- SAITO, M. et al. **Experimental and numerical studies on EOR using a biosurfactant.** Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2016. **Anais...**2016
- SINGH, A.; VAN HAMME, J. D.; WARD, O. P. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 1, p. 99–121, 2007.
- TUNIO, S. et al. Comparison of different enhanced oil recovery techniques for better oil productivity. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 1, n. 5, p. 143–153, 2011.
- WANG, Y. et al. Performance Comparison Between Internal Olefin Sulfonates and Alpha Olefin Sulfonates. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, n. 1, p. 183–191, 2017.