

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO DE POÇOS MADUROS: O USO DE MICRO-ORGANISMOS E BIOPOLÍMEROS

AUTORES:

Santos, S.C.; Vale, T.O.; Santos, J.N.; Fonseca, L.M.S.; Magalhães, R. S.; Almeida, P.F.; Chinalia, F.A.

*E-mail: chinalia@hotmail.com

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Biointeração, ICS, Universidade Federal da Bahia-UFBA Rua Miguel Calmon, s/n. Salvador-BA. CEP 40110-902.

RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO DE POÇOS MADUROS: O USO DE MICRO-ORGANISMOS E BIOPOLÍMEROS

Abstract

The aim of this research is to identify the type of influence that a microbial community can exhibit under the conditions of mature well recovery processes. It is highlighted that some microbial activities are positive for oil recovery, but the addition of biopolymer in the injection water may stimulate H₂S production by SRB *in situ*. The results show that the addition of 2% (w/v) biopolymer can increase by 2.2 fold SRB activity when compared to the control. Furthermore, this research has also highlighted that the use of nitrate as means to increase competition of denitrifying bacteria against SRB in the mature well environment may not be a straightforward success. Denitrifying bacteria may show metabolic preferences for distinct carbon sources than what is consumed by SRB. Nonetheless, significant achievements have been reported in the recovery of oil from mature wells at the expenses of microbial by-products such as exoenzymes and surfactants.

Keywords: Nitrate-reducing bacteria, Sulfate-reducing bacteria, Oil recovery, Biotransformation.

Introdução

A recuperação de poços considerados maduros é imprescindível para atender a demanda energética mundial (SHIBULAL et al., 2014; BACHMANN, 2014). Durante a exploração de um poço de petróleo, óleos pesados e parafinados são mais difíceis de serem extraídos de poços maduros, ficando uma quantidade significativa destes presos nos reservatórios. Atualmente, o uso de várias tecnologias baseada na atividade de micro-organismos propõe aumentar a recuperação de petróleo (SHANSHAN et al., 2011; ALMEIDA et al., 2004; SEN, 2008). Essas tecnologias são baseadas na estimulação da atividade microbiana *in situ*, ou na utilização de bioativos microbianos produzidos em reatores *ex situ* (SEN, 2008).

As técnicas *in situ* ou *ex situ* são baseadas na produção de exoenzimas, surfactantes e/ou biopolímeros que atuam diretamente na composição química do petróleo e da formação rochosa. Esses compostos possuem o poder de melhorar a recuperação de petróleo por causa dos seguintes fatores: (i) influenciam na redução da tensão interfacial entre o óleo, água e a rocha (ii) reduzem a viscosidade do óleo facilitando a sua fluidez, (iii) aumentam a viscosidade do fluido de injeção permitindo deslocamento do petróleo dos poros da rocha e (iv) aumentam a molhabilidade da rocha favorecendo a sua recuperação (GUDINÃ et al., 2013; YOUSSEF et al., 2013; MARCHANT et al., 2012; ARMSTRONG, 2007).

Comumente, as técnicas *in situ* tentam estimular a produção de exoenzimas e surfactantes para auxiliar na interação entre o óleo, a água e a rocha. Para atingir esse objetivo, porém, é necessário utilizar um aceptor de elétrons que não gere sulfeto através do metabolismo microbiano. (BORDOLOI, 2008). Este último é um composto tóxico e corrosivo produzido pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) quando o sulfato está presente no meio. Para isso, como alternativa, tem se investido bastante na adição de nitrato na água de injeção. No entanto, pouco se sabe sobre a capacidade dos micro-organismos redutores de nitrato em produzir essas substâncias no ambiente de poços maduros (HALIM, 2012; KUMARASWAMY, et al., 2011). Por outro lado, são vários os micro-organismos sendo estudados pela sua capacidade de produzir biopolímeros. Estes compostos podem ser adicionados à água de injeção e melhorar o seu potencial de recuperação de petróleo por

igualar a viscosidades dos fluidos na formação rochosa (FREITAS et al., 2011). Da mesma forma que acontece com as bactérias redutoras de nitrato, são poucos os relatos sobre o impacto que os biopolímeros podem causar na atividade metabólica dos micro-organismos presentes na formação rochosa.

Esse trabalho tem por objetivo identificar o tipo de influência que a comunidade microbiana pode exercer nas condições de poços maduros que estão sendo submetidos a estratégias de recuperação. Destaca-se que os micro-organismos podem ser facilitadores do processo de recuperação, mas, a adição de biopolímeros na água de injeção pode estimular a atividade de BRS *in situ*.

Metodologia

Partes dos dados apresentados neste trabalho foram prospectados a partir do Banco de dados científicos SC-Science Direct e NCBI-National Center for Biotechnology Information (palavras-chaves como: Hydrocarbon biodegradation, Microbial enhanced heavy oil recovery, Nitrifying Bacteria, Crude oil).

Na parte experimental, foi utilizado um consórcio de BRS para testar o consumo de sulfato tendo como única fonte de carbono exopolissacarídeo bacteriano comumente utilizado em água de injeção para recuperação de petróleo. O cultivo de bactérias redutoras de sulfato (BRS), as análises químicas e estatísticas dos experimentos de consumo de biopolímero foram realizados segundo Magalhaes (2013) e Cerqueira (2015) .

Resultados e Discussão

Segundo Bachmann et al., (2014) estima-se que aproximadamente 58% de petróleo disponível nos EUA são irre recuperáveis com tecnologias convencionais (Figura 1), no entanto, os autores destacam que novas técnicas microbiológicas (MEOR) podem ajudar na recuperação desse óleo.

O relatório do World Energy Outlook 2013, destacou que novas tecnologias microbianas podem ajudar a recuperar 430 bilhões de barris mesmo após a recuperação convencional. Na Noruega o fator de recuperação dos reservatórios passou de 40% em 1995 para 46% em 2002, após adotar técnicas de recuperação baseadas na ação microbianas (MEOR) (Agência Nacional de Petróleo, 2014).

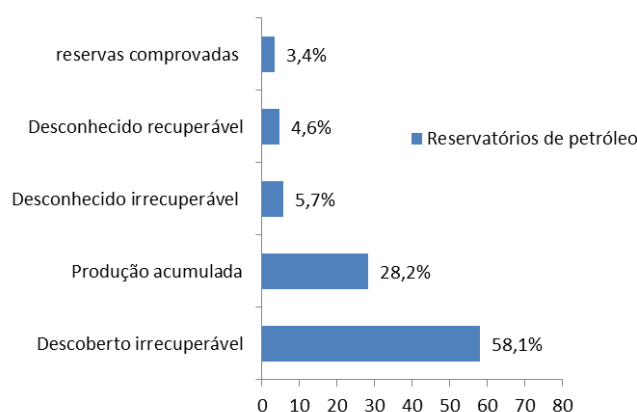


Figura 1: Avaliação dos poços Americanos que não são passíveis de recuperação com o método convencional de injeção de água e gases (Adaptado de Bachmann, 2014).

A MEOR caracteriza-se pela bioestimulação dos poços de petróleo pela injeção de nutrientes ou micro-organismo nos reservatórios (GAO e ZEKRI, 2011). De acordo com Shibulal et al. (2014), os micro-organismos alteram as propriedades do óleo, reduzindo a sua viscosidade, aumentando assim a sua fluidez. Este efeito pode ser o resultado da degradação dos hidrocarbonetos ou por processo de redução da tensão interfacial devido à produção de bioativos que assim favorecem o aumento da permeabilidade da rocha.

As BRS são as mais conhecidas e estudadas em poços de petróleo devido aos processos de corrosão que elas causam por produzirem sulfeto. Bactérias Metanogênicas, Proteobactérias, Fermentativas mesófilas, termófilas e hipertermófilas também estão presentes na comunidade microbiana de reservatório de petróleo (JUNZHANG, et al., 2014; MBADINGA, 2011; MBADINGA, 2012; BLANCHET, et al., 2008; MARGOT, 2000). Tabela 01

As bactérias desnitrificantes, porém, são as que mais estão recebendo atenção da comunidade científica no momento. São várias as espécies desnitrificantes que apresentam atividades antagonistas as BRSs. Essas atividades podem estar relacionadas à competição por substrato ou na produção de antimicrobianos que afetam diretamente as BRS (MAGALHAES, 2013; HALIM, 2012; KUMARASWAMY, et al., 2011; BLANCHET, et al., 2008). Em alguns poços maduros podem encontrar arqueias metanogênicas desnitrificantes, cuja função pode ser relacionada com a competição por substrato com as BRS. No entanto, essa competição é caso específico e, aparentemente, com menor potencial controlador das atividades de BRS (HALIM, 2012; WENTZEL, et al., (2007).

Tabela 1: Tipos de bactérias isoladas de reservatórios de petróleo (adaptado Margot, 2000).

Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) Mesófilas e Termófilas	Metanogênicas Mesófilas e Termófilas	Bactérias Fermentativas
<i>Archaeoglobus fulgidus</i>	<i>Methanobacterium bryantii</i>	<i>Acetoanaerobium romashkovii</i>
<i>Desulfacinum infernum</i>	<i>Methanobacterium ivanovii</i>	<i>Anaerobaculum</i> <i>thermoterrenum</i>
<i>Desulfobacter vibrioformis</i>	<i>Methanobacterium</i> <i>thermoaggregans</i>	<i>Dethiosulfovibrio</i> <i>peptidovorans</i>
<i>Desulfobacterium cetonicum</i>	<i>Methanobacterium</i> <i>thermoalcaliphilum</i>	<i>Geotoga petraea</i>
<i>Desulfomicrobium apsheronum</i>	<i>Methanobacterium</i> <i>thermoautotrophicum</i>	<i>Geotoga subterrânea</i>
<i>Desulfotomaculum halophilum</i>	<i>'Methanocalculus halotolerans</i>	<i>Haloanaerobium</i> <i>acetoethylicum</i>
<i>Desulfotomaculum kuznetsovii</i>	<i>Methanococcus</i> <i>thermolithotrophicus</i>	<i>Haloanaerobium congolense</i>
<i>Desulfotomaculum nigrificans</i>	<i>Methanohalophilus euhalobius</i>	<i>Haloanaerobium salsugo</i>
<i>Desulfotomaculum thermocisternum</i>	<i>'Methanoplanus petrolearius</i>	<i>Petrotoga miotherma</i>
<i>Desulfovibrio gabonenses</i>	<i>Methanosarcina mazei</i>	<i>Spirochaeta smaragdinae</i>
<i>Desulfovibrio longus</i>	<i>Methanosarcina siciliae</i>	<i>Thermoanaerobacter brockii</i>
<i>Desulfovibrio vietnamensis</i>		<i>Thermotoga elfii</i>
<i>Thermodesulfobacterium mobile</i>		<i>Thermotoga hypogea</i>
<i>Thermodesulforhabdus norvegicus</i>		<i>Thermotoga subterrânea</i>

Os micro-organismos presentes nos poços de petróleo podem ser estimulados a degradar alcanos de longa cadeia para assim melhorar a fluidez do óleo. Neste processo, porém, é vantajoso que os micro-organismos utilizem o nitrato ao invés do sulfato como aceptor de elétrons do metabolismo para evitar a produção de sulfeto (BIAN, et al., 2015; MUSAT, 2015; MBADINGA, 2011). No entanto, Musat (2015) relata que a maioria dos micro-organismos que degradam alcanos

anaerobiamente são as bactérias redutoras de sulfato (BRS), como as *Desulfosarcina* e *Desulfococcus*. Pouco se sabe ainda sobre as espécies desnitrificantes que fazem esse processo *in situ*. LI et al., (2012) destaca que, em média, 60-80% dos C_{16} , C_{17} e C_{18} , são degradados por bactérias redutoras de sulfato, e 40-50% dos C_{16} , C_{17} podem ser degradados por bactérias redutoras de nitrato. Portanto, mesmo que potencialmente competidoras, existem ainda significativa diferença metabólicas entre esses grupos bacterianos que ainda não foram explorados e testados.

A utilização de polímero na recuperação de petróleo é uma das técnicas de recuperação melhorada bastante utilizada. Para que um polímero seja utilizado na indústria petrolífera, este precisa apresentar algumas propriedades reológicas específicas (alta viscosidade, hidrossolúvel, comportamento pseudoplástico, e estabilidade em altas temperaturas e salinidade) para que favoreça o processo de recuperação (LAZAR et al., 2007; BORGES et al., 2009). Os biopolímeros geralmente são adicionados a água de injeção, aumentando a viscosidade do fluido de recuperação, permitindo que o mesmo penetre nos poros das rochas, favorecendo o deslocamento do óleo para o poço produtor. A goma xantana ainda é o biopolímero mais utilizado por possuir estabilidade as variações de pH, temperatura e força iônica (SHANSHAN et al., 2011; BORGES et al., 2009; SEN, 2008; LAZAR et al., 2007).

Algumas técnicas relacionadas ao uso de micro-organismos *in situ* estão associadas com adição de nutrientes e/ou de consórcios microbianos para que a produção de bioativos ocorra diretamente no poço. No entanto, essas técnicas esbarram em fatores limitantes como a sobrevivência dos micro-organismos que são introduzidos nas condições dos reservatórios (SHANSHAN et al., 2011; SEN, 2008). A adição de nutrientes favorece o aumento da biomassa e produção de bioativos produzidos por micro-organismos presente no poço, mas, pode não ser sustentável quando baseada em micro-organismos introduzidos (GUDINÃ et al., 2012; BARMAN SKAARE et al. 2007; HALIM, 2012).

Normalmente poços que estão na fase secundária e terciária de recuperação de petróleo têm uma quantidade considerável de água resultante da injeção (água produzida). Caso a água utilizada nesse processo seja proveniente do mar, a alta concentração de sulfato irá estimular a atividade de BRS com significativa produção de sulfeto (BACHMANN, et al., 2014; DOLA et al., 2006).

A adição de biopolímeros na água de injeção pode também ocasionar um aumento da atividade de BRS. A Figura 2 exemplifica esse efeito mostrando que um consórcio de BRS pode utilizar o biopolímero como fonte de carbono e produzir sulfeto.

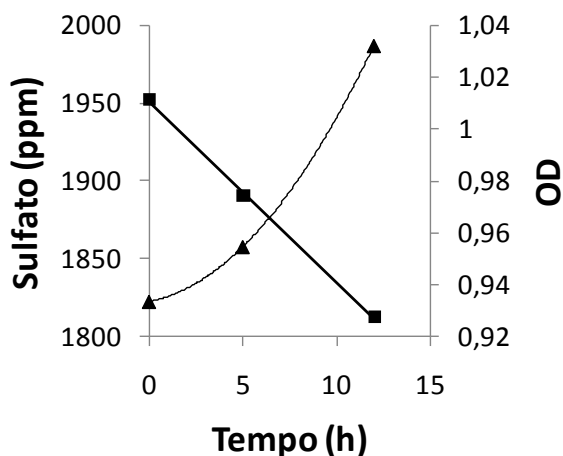


Figura 2: Cinética de crescimento (▲) e de consumo de sulfato (■) por um consórcio de BRS utilizando exopolímero bacteriano como fonte de carbono (4%w/v). Os dados mostram um consumo de sulfato de 9 mg/L/h.

CONCLUSÃO

As análises dos dados de literatura destacam que, embora muitas indústrias petrolíferas utilizem o nitrato para bioestimular a microbiota desnitrificante de poços maduros, pouco ainda se sabe sobre seu papel nas mudanças químicas e físicas do óleo. Acredita-se que estas bactérias podem competir com as BRS por fonte de substrato, mas, relatos identificam que estas bactérias podem ter preferências por distintas cadeias de alcanos. Os resultados também mostram que, o uso de biopolímeros para alterar a viscosidade da água de injeção pode também aumentar a atividade de BRS estimulando assim a produção de sulfeto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Agência Nacional de Petróleo e ao Programa de Recursos Humanos em Tecnologias Avançadas para Recuperação de Petróleo e Gás em Campos Maduros (PRH-49) pela concessão da bolsa. Ao programa de Pós-Graduação RENORBIO-UFBA, e ao Laboratório de Biotecnologia e Ecologia de Micro-organismos – LABEM, e o projeto CNPq 402822/2013-7, que fornece toda a infraestrutura para realização desse estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Petróleo (BR). Estudo Temático: Tendências de Longo Prazo no Cenário Energético Mundial- Agência Internacional de Energia – WEO 2013. Rio de Janeiro 2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=2797>.

ALMEIDA, P.F.; MOREIRA, R.S.; ALMEIDA, R.C.C.; GUIMARÃES, A.K.; CARVALHO, A.S.; QUINTELLA, C.; ESPERIDIÃ, M.C.A; TAFT, C.A. **Selection and application of microorganisms to improve oil recovery**. Eng. Life Sci. V, 04. N.4. 2004.

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

BACHMANN, R. T.; JOHNSON, A. C.; EDYVEAN, R. G. J. **Biotechnology in the petroleum industry: An overview**. International Biodeterioration & Biodegradation. V. 86. P. 225-237. 2014.

BARMAN SKAARE, B.; WILKES, H.; VIETH, A.; REIN, E.; BARTH, T. **Alteration of crude oils from the troll área by biodegradation: analysis of oil and water samples**. Org. Geochem, v. 38. p 1865-1883. 2007.

BIAN, X.Y.; MBADINGA, S.M.; LIU, Y.F.; YANG, S.Z.; LIU, J.F.; YE, R.Q.; GU, J.D.; MU, B.Z. **Insights into the Anaerobic Biodegradation Pathway of *n*-Alkanes in Oil Reservoirs by Detection of Signature Metabolites**. Scientific Reports. NATURE. Article number: 9801. doi:10.1038/srep09801. 2015.

BLANCHET, D.; KOWALEWUSKI, I.; MAGNIER, C.; HUC, A.Y; MARCHAL, R. **Microbiology of oil reservoirs**. In: VANDECASTEELE, J.P. Petroleum Microbiology: Concepts Environmental implications industrial applications. France, Paris. Editions technip, 2008. Cap. 12 p. 643-669.

BORDOLOI, N.K.; KONWAR, B.K. **Microbial surfactant-enhanced mineral oil recovery under laboratory conditions**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces v. 63 p. 73–82. 2008.

BROWN, L.R. **Microbial enhanced oil recovery (MEOR)**. Current Opinion in Microbiology.

v. 13, p. 316-320, 2010.

GAO, C. H.; ZEKRI, A. **Applications of microbial-enhanced oil recovery technology in the past decade**. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. v. 33, p. 972-989, 2011.

HAO, R.; LU, A.; ZENG, Y. **Effect on crude oil by thermophilic bacterium**. Journal of Petroleum Science and Engineering. .v. 43, p. 247-258, 2004.

FREITAS, F. ALVES, V. D.; REIS, M. A. M. **Advances in bacterial exopolysaccharides: from production to biotechnological applications**. Trends in Biotechnology. V. 29. P. 388–398. 2011.

GUDINÃ, E. J.; PEREIRA, J. F. B.; RODRIGUES, L. R. **Isolation and study of microorganisms from oil samples for application in Microbial Enhanced Oil Recovery**. International Biodeterioration & Biodegradation. v. 68. P. 56-64. 2012.

GUDINÃ, E.J.; PEREIRA, J.F.B.; COSTA, R.; COUTINHO, J.A.P; TEIXEIRA, J.A.; RODRIGUES, L.R. **Biosurfactant-producing and oil-degrading Bacillus subtilis strains enhance oil recovery in laboratory sand-pack columns**. Journal of Hazardous Materials v. 261 p.106– 113. 2013.

HALIM,A.;WATKINB,E.; GUBNERA,R. **Short term corrosion monitoring of carbon steel by bio-competitive exclusion of thermophilic sulphate reducing bacteria and nitrate reducing bacteria**. Electrochimica Acta, 77: 348– 362, 2012.

JUNZHANG, L.; , BIN, B.; GONGZHE, C. ; JING, W; , YUN,F; XIAOMING, T; WEIDONG, W. **A study on the microbial community structure in oil reservoirs developed by water flooding**. Journal of Petroleum Science and Engineering v.122, p. 354–359, 2014.

KUMARASWAMY, R.; EBERT,S.; GRAY, M.R.; FEDORAK,P.M.; FOGHT, J.M. **Molecular- and cultivation-based analyses of microbial communities in oil field water and in microcosms amended with nitrate to control H₂S production**. Applied Microbiology Biotechnology, 89: 2027-2038, 2011.

LAZAR, I.; PETRISOR, I. G.; YEN, T. F. **Microbial enhanced oil recovery (MEOR)**. Petroleum Science and Technology. v. 25, p. 1353-1366, 2007.

LI, W.; WANG, L.; DUAN, R.; LIU, J.F.; GU, J.D; MU, B.Z. **Microbial community characteristics of petroleum reservoir production water amended with n-alkanes and incubated under nitrate-, sulfate-reducing and methanogenic conditions**. International Biodeterioration & Biodegradation v. 69 p. 87e96, 2012.

MAGALHÃES, R.S. Estudo de bactérias com atividade antagonista a bactérias redutoras de sulfato oriundas de amostras de água produzida de poços de petróleo. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2013.

MARCHANT, R.; BANAT, I.M. **Microbial biosurfactants: challenges and opportunities for future exploitation**. Trends in Biotechnology. Vol. 30, No. 11. 2012.

MARGOT, M.; OLLIVIER, B.; PATEL, B.K.C. **Microbiology of petroleum reservoirs**. Antonie van Leeuwenhoek V. 77, P. 103–116, 2000.

MBADINGA SM, WANG L-Y, ZHOU L, LIU J-F, GU J-D, MU B-Z **.Microbial communities involved in anaerobic degradation of alkanes**. International Biodeterioration & Biodegradation. v. 65p. 1–13, 2011.

MBADINGA, S. M.; LI, K.P.; ZHOU, L.; WANG, L.Y.; YANG, Z.S.; GU, J.D.; MU, B.Z. **Analysis of alkane-dependent methanogenic community derived from production water of a high temperature petroleum reservoir**. Applied Microbiology and Biotechnology.v. 96, p. 531–542, 2012.

MONTES, D.C. Determinação de ânions sulfatos e nitratos em amostras aquosas de campos de petróleo como método de monitoramento de Bactérias Redutoras de Sulfato- BRS. 129f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

MUSAT, F. **The anaerobic degradation of gaseous, nonmethane alkanes - From in situ processes to microorganisms**. Computational and Structural Biotechnology Journal v.13, p. 222–228, 2015.

SHANSHAN, S.; ZHONGZHI, Z.; YIJING, L.; WEIZHANG, Z.; MENG, X.; WENJING, Y.; LI, Y.; PENGCHENG, F. **Exopolysaccharide production by genelically engineered *Enterobacter cloacae* strain for microbial enhanced oil recovery**. Bioresource Technology. v.102, p. 6153 – 6158, 2011.

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

SHIBULAL, B.; BAHRY, S. N. A.; WAHAIBI, Y.M.A; ELSHAFIE, A.E.; AL-BERMANI, A.S.; JOSHI, S.J. **Microbial Enhanced Heavy Oil Recovery by the Aid of Inhabitant Spore-Forming Bacteria: An Insight Review**. Hindawi Publishing Corporation. The ScientificWorld Journal. P.12 2014.

YOUSSEF, N., ELSHAHED, M.S., MCINERNEY, M.J. **Microbial processes in oil fields: culprits, problems, and Opportunities**. Adv. Appl. Microbiol. V. 66, p. 141- 251. 2009.

YOUSSEF, N.; SIMPSON, D.R.; MCINERNEY, M.J.; DUCAN, K.E. **In-situ lipopeptide biosurfactant production by *Bacillus* strains correlates with improved oil recovery in two oil wells approaching their economic limit of production**. International Biodeterioration & Biodegradation v.81. p.127-132. 2013.

WENTZEL, A.; ELLINGSEN, T.E.; KOTLAR, H.K.; ZOTCHEV, S.B.; THRONE-HOLST, M. **Bacterial metabolism of long-chain n-alkanes**. Applied Microbiology and Biotechnology. V. 76, p. 1209-1221, 2007.