

ENHANCED OIL RECOVERY WITH LOW ENVIRONMENTAL IMPACT: MAPPING SCIENCE (ARTICLES) AND TECHNOLOGY (PATENTS) OF SURFACTANTS

RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO DE BAIXO IMPACTO AMBIENTAL: MAPEAMENTO DE CIÊNCIA (ARTIGOS) E TECNOLOGIA (PATENTES) DE SURFACTANTES

Samira Abdalla Hanna^{1,2}; Pedro Clever Carneiro de Almeida Oliveira^{2,3}; Ana Carolina Costa dos Santos^{2,3}; Elias Ramos-de-Souza⁴; Edgard Bacic de Carvalho⁵; Cristina M. Quintella^{2,3}

¹ICS - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Bahia, Av. Reitor Miguel Calmon, s/n - Canela, Salvador - BA, Brasil, 40231-300 - samira.ufba@gmail.com

²CIENAM - Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo, s/n - Ondina, Salvador - BA, Brasil, 40170-115 - pedroclever@hotmail.com; ana.cs.costa@hotmail.com

³IQ-UFBA - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, R. Barão de Jeremoabo, ⁿ 147, Ondina, 40170-115, Salvador, BA, Brasil - cris5000tina@gmail.com

⁴Mosaico Fluido Pesquisa e Inovação Ltda, Rua Ewerton Visco, 324, Ed. Centro Empresarial, s/102/201, Caminho das Arvores, 41820-022, Salvador, BA, Brasil - eramosedsouza@gmail.com

⁵IFBA - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Campus Salvador, Rua Emidio dos Santos, s/n - Barbalho, 40301-015, Salvador, BA, Brasil - bacedgard@gmail.com

Resumo

Nas próximas décadas é essencial reduzir o impacto ambiental e manter o bem-estar da população que depende, muito ainda, da produção de petróleo. Os métodos de recuperação avançada de petróleo com soluções de NaCl e surfactantes alteram a molhabilidade da rocha na interface óleo-água, reduzindo a adesão óleo-rocha, e facilitando o escoamento para fora do reservatório com menor impacto ambiental. Este trabalho permite ter uma visão geral da ciência e da tecnologia de fluidos de injeção contendo NaCl associado a surfactantes, através da prospecção de artigos, jornais e revistas acadêmicas (SciVerse Scopus) e de patentes (Worldwide da Espacenet). Foram obtidos 373 artigos e 204 patentes que foram analisados detalhando evoluções anuais, países de origem da pesquisa e da tecnologia, tipo de surfactantes (biossurfactantes, catiônicos, aniônicos e não-iônicos), países desenvolvedores da ciência e da tecnologia e principais mercados, dentre outros. A China lidera a produção de artigos (83) e de patentes (104). A região Ásia-Pacífico se destaca por ter a maior taxa de crescimento da produção de tensoativos, tendo a China como maior consumidor de surfactantes em 2021. O uso de surfactantes catiônicos, apesar de menos evidente, tem sido incrementado na última década pela efetividade em reservatórios carbonáticos, enquanto os surfactantes aniônicos, com mais publicações e patentes, são eficazes em reservatórios areníticos. Os surfactantes estão claramente entre os agentes preferenciais para operações de EOR, aumentando a recuperação do óleo residual em reservatórios maduros, direcionando o desenvolvimento de projetos por instituições de ciência e tecnologia e empreendimentos de acordos com empresas.

Palavras-chave: EOR; Impacto Ambiental; Surfactantes.

Abstract

In the coming decades, it is essential to reduce the environmental impact and maintain the well-being of the population that still strongly depends on oil production. Advanced oil recovery methods with NaCl and surfactant solutions alter rock wettability at the oil-water interface, reducing oil-rock adhesion, and facilitating flow out of the reservoir with less environmental impact. This work provides an overview of the science and technology of injection fluids containing NaCl associated with surfactants, through research in articles (SciVerse Scopus) and patents (Worldwide by Espacenet). Articles (373) and patents (204) were obtained and analyzed detailing annual evolutions, countries of origin of both research and technology, type of surfactants (biosurfactants, cationic, anionic and non-ionic), countries developing science and technology and main markets, among others. China leads the production of articles (83) and patents (104). The Asia-Pacific region stands out for having the highest growth rate in the production of surfactants, with China as the largest consumer of surfactants in 2021. The use of cationic surfactants, although less evident, has been increased in the last decade due to their effectiveness in carbonate reservoirs, while anionic surfactants, with more publications and patents, are effective in sandstone reservoirs. Surfactants are clearly among the preferred agents for EOR operations, increasing the recovery of residual oil in mature reservoirs with quite low environmental impact, directing the development of projects by science and technology institutions and undertakings of agreements with companies.

Keywords: EOR; Environment Impact; Surfactants.

1. Introdução

A preocupação com o meio ambiente está direcionando os esforços da humanidade para se reduzir o quanto antes o uso de combustíveis fósseis. No entanto, indústria de Petróleo é um setor produtivo que abrange diferentes áreas e mobiliza diversos recursos para sustentar todas as operações ao longo de sua cadeia de valor. Com a alta demanda mundial de energia, devido ao crescimento populacional e ao rápido desenvolvimento industrial, estima-se que até 2040 o consumo de petróleo chegará a 111,1 milhões de barris por dia (MASSARWEH; ABUSHAIKHA, 2020).

As rochas reservatório mundiais compreendem arenitos, carbonatos e folhelhos. Dentre eles, estima-se que reservas mundiais de petróleo e gás em grande parte estão situadas em reservatórios constituídos por rochas carbonáticas, formadas, principalmente por calcários e dolomitas (carbonatos de cálcio e magnésio). No Brasil, essas rochas têm uma importância crescente considerando-se que os reservatórios do Pré-Sal são, em sua maioria, compostos de estruturas carbonáticas complexas e possuem elevado nível de porosidade e baixa permeabilidade (SMIRNOV et al., 2010). Na última década, quatro das oito maiores descobertas de petróleo do mundo estão em carbonatos, semelhante aos da bacia de águas profundas de Santos, no sul do Brasil, incluindo os campos Carioca – Pão de Açúcar, Tupi e Júpiter (CHANG et al., 2008).

O desenvolvimento da produção em reservatórios carbonáticos do Pré-Sal, leva à constante busca de tecnologias que propiciem superar os desafios encontrados neste cenário, como a baixa

permeabilidade do reservatório carbonático. De facto, a recuperação primária raramente excede 30% e a injeção de água ou gás miscível consegue aumentar para 40-50%, no entanto não atendem a enorme demanda mundial (MORADI et al., 2019; NAKANO et al., 2009).

Assim é necessário o desenvolvimento de metodologias avançadas de baixo impacto ambiental e que recuperem maior quantidade do petróleo nestas próximas décadas de migração para fontes de energia mais limpas, garantindo a segurança energética das populações.

As rochas areníticas são formadas por grãos de areia constituídos quimicamente por quartzo principalmente, com pequenas quantidades de feldspatos, micas e impurezas. Estas rochas apresentam porosidade do tipo intergranular e por fraturas, variando de 10 a 40 %; a principal fonte dos grãos são o granito, gnaisse e o arenito; os poros são pequenos a intermediários e regulares, podendo ser modificados por fraturas (PANTHI et al., 2016). No caso das rochas carbonáticas, devido à sua formação a partir de processos deposicionais e sua diagênese variada, têm altíssima variabilidade de características texturais, porosidades, permeabilidades, dentre outros (DUNHAM, 1962; MOHRIAK et al., 2015).

Os métodos químicos de recuperação avançada de petróleo (EOR) propõem a interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório (água de formação) para aumentar o percentual de petróleo recuperado (CURBELO et al., 2019).

Simulações recentes das interfaces rocha-salmoura-óleo usando modelagens eletro-hidrodinâmica, análise linear e resultados numéricos indicam a relevância do uso de surfactantes e do controle da salinidade para a alteração da molhabilidade da rocha à água e ao óleo (RAMOS DE SOUZA e col., 2022).

Os surfactantes ou tensoativos, têm como propósito a redução das tensões interfaciais entre a água e o óleo. Entretanto, eles podem alterar a molhabilidade através de fenômenos acoplados, a exemplo da alteração das cargas elétricas na interface água-óleo e alteração das tensões de cisalhamento, aumentando a eficiência do deslocamento do petróleo. Possibilitam a alteração da molhabilidade da rocha, atuando em dois aspectos: na diminuição da tensão superficial da água, e sua adsorção na superfície do sólido (SANTANNA et al., 2009). São caracterizados por apresentarem moléculas anfifílicas, dupla natureza atrativa, onde um lado da molécula possui afinidade com a água (hidrofílica) e o outro com o óleo (oleofílica) (JONES et al., 1971). Suas principais características são apresentadas na Tabela 1.

Os tensoativos são usualmente classificados de acordo com a natureza iônica do grupo polar da molécula, podendo ser classificados basicamente em: iônicos (catiônicos ou aniônicos); não iônicos; e anfóteros (zwitteriônicos). Essa classificação é dada em função do tipo de carga que é gerada na parte polar da estrutura quando em solução aquosa (DALVIN, 2011).

Tabela 1 - Propriedades dos Surfactantes e suas Explicações

Propriedade	Descrição
Formação de Micelas	Acontece no instante em que ocorre a saturação do surfactante na interface do fluido e pode ser observado a partir da Concentração Micelar Crítica (CMC)
Concentração Micelar Crítica (CMC)	Determinada através de gráficos que se baseiam na mudança brusca da propriedade físico-química do surfactante. Três fatores que influenciam a CMC: a natureza do surfactante, a temperatura e força iônica.
Tensão Superficial e Interfacial	Devido às características hidrofílicas e hidrofóbicas do surfactante, quando adicionado à água, suas moléculas se agrupam, minimizando a repulsão entre os fluidos.
Balanco Hidrofílico Lipofílico (BHL)	Griffin introduziu a noção semiempírica do BHL com intuito de selecionar o melhor surfactante para formulação de uma emulsão. Os valores variam de 1 a 18, aumentando à medida que a substância se torna mais hidrófila.

Fonte: Adaptado de SANTANNA et al., 2009.

Os tensoativos catiônicos mais importantes são baseados em nitrogênio quaternário, como os sais de amônio quaternário. Dentre os aniônicos, destacam-se as aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados. O caráter polar dos surfactantes não iônicos se deve a presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais como éter, álcool, carbonila e amina que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns destes tipos de tensoativo são: os derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil-fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (SUBHASH et al., 2004).

Os surfactantes anfóteros, quando em solução, podem apresentar propriedades aniônica, catiônica e não iônica, porque possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos sendo tanto hidrofílicos como hidrofóbicos a depender do pH do meio em que se encontram (MANIASSO, 2001), onde em $\text{pH} < 4$, são catiônicos; entre 4 e 9, não-iônicos e para 9 e 10, são tensoativos aniônicos. Exemplos destes tensoativos são as betaínas e os fosfolipídios (MASSARWEH; ABUSHAIKHA, 2020).

A injeção de surfactantes mostra-se vantajosa devido à característica anfifílica dos tensoativos, já que estes modificam propriedades da interface água-óleo, aumentando a eficiência de deslocamento do hidrocarboneto e conseqüentemente elevando as taxas de recuperação dos poços. Além disso, os surfactantes podem ser utilizados em diversas etapas da indústria petrolífera, desde a perfuração de poços até funcionar como agentes emulsionantes, lubrificantes, espumantes, detergentes, solubilizantes e dispersantes (MAIBAUM et al., 2004).

Os surfactantes são amplamente utilizados na indústria do petróleo porque têm a capacidade de afetar a interface água/óleo e as propriedades da superfície da rocha (MASSARWEH;

ABUSHAIKHA, 2020). Além disso, o efeito da concentração de íons específicos no desempenho da injeção de água de baixa salinidade tem sido bastante estudado nos últimos anos. Desse modo, a injeção de surfactantes e a injeção água inteligente são técnicas bastante eficazes na recuperação avançada de óleo, pois aumentam o fator de recuperação através da redução da tensão interfacial petróleo-água e pela alteração da molhabilidade da rocha. (MORADI et al., 2019).

A capacidade dos surfactantes de reduzir a tensão interfacial entre o petróleo e a salmoura é bastante sensível ao tipo e concentração de íons existentes na salmoura. Assim, há uma salinidade ótima em que a tensão interfacial entre o petróleo bruto e a salmoura é reduzida a valores ultrabaixos. Normalmente, essa salinidade ótima é expressa em termos do teor de NaCl que é dissolvido na solução (MASSARWEH; ABUSHAIKHA, 2020). O NaCl é utilizado por conta da sua maior concentração na água produzida (salmoura) dos reservatórios de petróleo e maior interferência nas propriedades dos tensoativos utilizados na recuperação avançada de petróleo (CURBELO et al., 2019).

São muitos os surfactantes com potencial para EOR (MASSARWEH; ABUSHAIKHA, 2020). Os surfactantes comerciais que são amplamente utilizados na indústria resultam em uma faixa aceitável de recuperação de petróleo, apesar da limitação do alto custo em larga escala (SAMI et al., 2022).

Os tensoativos naturais, extraídos de fontes renováveis, têm sido estudados cada vez mais para serem utilizados em EOR, devido à minimização de impactos no meio ambiente, apesar de seu alto custo. A capacidade desses tensoativos naturais para a redução das tensões interfaciais e consequente aumento na recuperação de óleo é comparável aos comerciais, o que os torna muito atraentes para serem utilizados no processo (SAMI et al., 2022).

Trabalhos anteriores mapearam o estado da técnica de utilização de polímeros e surfactantes em EOR (MARQUES et al., 2014a; MARQUES et al., 2014b).

Assim, com o esgotamento das reservas de petróleo e a crescente demanda mundial por energia, há uma grande necessidade de estudos para novas descobertas que buscam conhecer os principais aspectos dos fluidos utilizados na recuperação de petróleo e como a salinidade dos fluidos interfere nesse processo.

Este trabalho traz a análise comparativa dos resultados de uma prospecção científica de artigos e de uma prospecção tecnológica e de mercados potenciais utilizando patentes, onde foi mapeado o uso de surfactantes e do sal cloreto sódio como aditivos na formulação de fluidos para aumentar o fator de recuperação de petróleo. Foram avaliados aspectos como evolução anual de artigos e patentes, países de origem e a evolução anual das tecnologias de EOR com os diferentes tipos de surfactantes, além de detalhes de artigos e patentes mais significativos.

2. Metodologia

A revisão sistemática de literatura (RSL) foi feita em junho de 2022 por meio do banco de dados de resumos e citações de artigos para jornais e revistas acadêmicas SciVerse Scopus. A estratégia adotada associou os termos “EOR” ou “OR” – oil recovery – juntamente com os termos “Surfactante” e “NaCl” (cloreto de sódio) com seus respectivos sinônimos e variações em português e inglês para garantir que fossem englobadas o máximo de documentos envolvendo o tema escolhido. Além da busca de surfactantes de forma generalizada, foi realizada também uma busca dos biossurfactantes, surfactantes catiônicos, aniônicos e não-iônicos de forma isolada para se ter uma perspectiva de cada tipo de componente de forma individual. Os artigos foram analisados, sendo excluídos os que estivessem fora do escopo do trabalho.

A Tabela 2 mostra o escopo geral da busca e o número de artigos encontrados, tendo sido escolhida a busca 9, com 373 documentos ao total, por ser um grupo amplamente representativo do objetivo deste trabalho.

Tabela 2 - Escopo com as estratégias de busca de artigos

Busca	EOR	OR	Surfactante	NaCl	Surfac. Catiônico	Surfac. Aniônico	Surfac. não-iônico	Biossurfactante	Artigos
1	AND								38.065
2		AND							36.703
3			AND						242.674
4				AND					366.287
5	AND		AND						5.445
6	AND			AND					6.373
7		AND	AND						6.735
8		AND		AND					970
9	AND		AND	AND					373
10	AND			AND	AND				23
11	AND			AND		AND			69
12	AND			AND			AND		11
13	AND			AND				AND	80

Fonte: Autoria própria, 2022

Diversos sinônimos e radicais utilizados nas buscas para que a varredura de documentos fosse a mais completa possível:

- EOR - “Enhanced oil recov*”; eor*; “recuperaç* avançad* d* óleo”; “recuperaç* avançad* d* petróleo*”; “recuperaç* terciár* d* óleo*”; “recuperaç* terciár* d* petróleo*”; “recuperaç* aprimorada d* óleo*”; “recuperaç* aprimorada d* petróleo*”; “recuperaç* melhorada d* petróleo*”; “recuperaç* otimizada d* petróleo*”; “reforço* da recuperaç* d* petróleo*”; “recuperaç* otimizada d* petróleo*”; “terciar* oil recov*”) OR (“Recuperaç* de óleo”; “recuperaç* primária de óleo”; “recuperaç* secundária de óleo”; “recuperaç* simples de óleo”; “recuperaç* simples de petróleo”; “recuperaç* primária de petróleo”; “recuperaç* secundária de petróleo”; “recuperaç* de petróleo”; “oil recov*”; “simple oil recov*”; “petroleum recov*”; “simple petroleum recov*”; “secondary petroleum recov*”; “primary oil recov*”; “primary petroleum recov*”).
- Surfactante - Surfactante*; tensoativo*; “surface active agent”; surfactant*.
- NaCl - NaCl; “cloreto de sódio”; “sodium chloride”.
- Biossurfactantes - Biossurfactante*; biotensoativo*; biosurfactant*.
- Surfactantes Catiônicos - “Surfactante* catiônico*”; “tensoativo* catiônico*”; “cationic surface active agent”; “cationic surfactant*”.
- Surfactantes Aniônicos - “Surfactante* aniônico*”; “tensoativo* aniônico”; “anionic surface active agent”; “anionic surfactant*”.
- Surfactantes Não-iônicos - “Surfactante* não-iônico*”; “tensoativo* não-iônico”; “non-ionic surface active agent”; “non-ionic surfactant*”.

A busca de patentes foi feita no mesmo período por meio do software Questel Orbit® utilizando a base de dados do Espacenet - Worldwide, por meio do mapeamento de famílias de patentes. A estratégia de busca incluiu a associação de Códigos de Classificação Internacional de Patentes (CIP) com as palavras-chave utilizadas para os artigos, de modo que as patentes encontradas fossem especificamente relacionadas ao tipo de EOR pretendido. Foram testados os IPCs E21B-043/16, C09K-08/58, C09K-08/68 e C09K-008/584.

Para a análise em evidência, foi escolhida a combinação das palavras-chave de NaCl com o código CIP C09K-008/584 que compreende composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, i.e., para melhorar a mobilidade do óleo, p. ex. fluidos de deslocamento caracterizadas pelo uso de tensoativos específicos. Foi realizada também uma busca dos biossurfactantes, surfactantes catiônicos e surfactantes aniônicos de forma isolada para se ter uma perspectiva de cada tipo de componente de forma individual. As patentes obtidas foram analisadas de modo a limpar os dados e excluir documentos que não estivessem dentro do escopo do trabalho.

A Tabela 3 mostra o escopo de busca das patentes, tendo sido escolhida a busca 10 por cobrir adequadamente o objetivo deste artigo, compreendendo 790 patentes e 204 famílias de patentes.

Tabela 3 - Escopo com as estratégias de busca de patentes

Busca	E21B-043/16	C09K-08/58	C09K-08/68	NaCl	C09K-08/584	Aniônico	Catiônico	Não iônico	Biossurfactante	Famílias	Patentes
1	X									8878	28697
2		X								2207	4304
3			AND							4046	12.914
4				AND						>10.000	136.562
5					AND					4.058	6.891
6	AND			AND	AND					29	200
7		AND		AND	AND					21	32
8			AND	AND	AND					7	71
9	AND	OR	OR	AND	AND					29	200
10				AND	AND					204	790
11				AND	AND	AND				54	343
12				AND	AND		AND			24	34
13				AND	AND			AND		36	36
14				AND	AND				AND	7	6

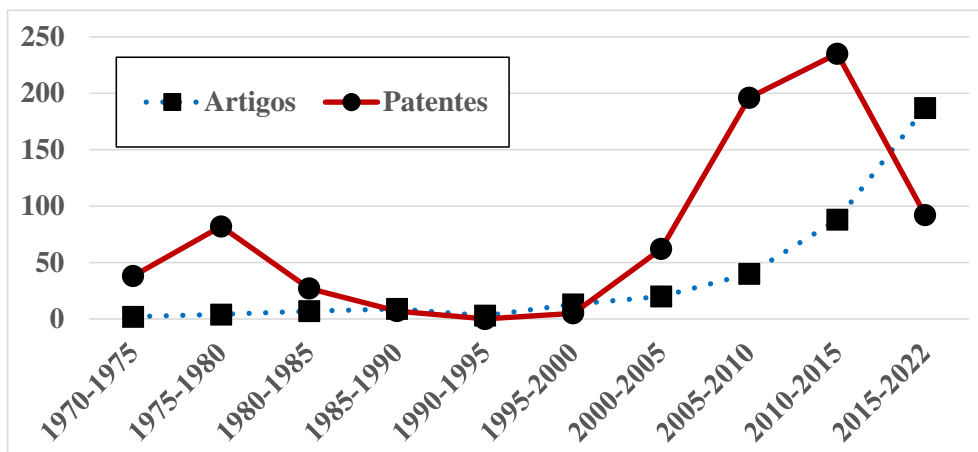
Fonte: Autoria própria, 2022.

3. Resultados e discussão

Ao analisar a Figura 1, onde é apresentada a evolução anual da produção de documentos relacionados aos artigos e patentes a respeito da recuperação avançada de petróleo utilizando-se surfactantes e NaCl, pode-se afirmar que essa tecnologia se mostra bastante promissora e que tem chamado bastante atenção de pesquisadores e escritores nos últimos 17 anos.

Nas produções patentárias, em específico, o grande ápice foi no ano de 2011, com 153 documentos, equivalente a quase 20% da produção total desde 1970. Este fato pode estar relacionado ao forte desempenho que vários países tiveram na extração de petróleo e anseio destes por novas tecnologias que pudessem gerar mais lucros e menos custos, podendo-se destacar a Rússia e o Brasil. De facto, a primeira, sendo o segundo maior produtor de petróleo do mundo daquela época, chegou a produzir cerca de 10,27 milhões de barris de petróleo por dia (SOLDATKIN, 2012). Já no Brasil, entre janeiro e novembro de 2011, foram exportados pelo país 206,1 milhões de barris de petróleo, aumentando em relação aos 182,9 milhões registrados em 2010 (MINASPETRO, 2011).

Figura 1 - Evolução anual do número de artigos e patentes obtidos com os termos de busca EOR, surfactantes e NaCl



Fonte: Autoria própria, 2023.

A patente mais antiga relacionada a este tema descreve uma tecnologia que utiliza a injeção de uma formação de água contendo dispersão micelar de óleo externo para o deslocamento de petróleo bruto, sendo que esta dispersão micelar contém surfactante em sua composição (JONES et al., 1971).

Dentre as patentes recentemente publicadas, destaca-se uma apropriada pelo Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes (PCT) e publicada pela Organização Mundial de Propriedade Intelectual que retrata o uso e os métodos de aplicação de tensoativos em operações de extração de petróleo e gás aplicadas em condições adversas: alta salinidade, alta temperatura e/ou alta concentração de H₂S (PINNAWALA et al., 2021).

A produção de artigos, apresenta uma evolução anual gradativa bastante acentuada, sobretudo desde o início da última década, ressaltando o fato de que esta tecnologia é bastante recente. Entre 2010 e metade de 2022, o número de artigos equivale a quase 74% de todos os documentos, desde o primeiro artigo relacionado a esta busca em 1974.

Um dos grandes motivos da grande produção de artigos associados a este tema deve ser o novo panorama que algumas empresas petrolíferas enfrentam durante este período. De facto, no início de 2015, os preços do petróleo declinaram acentuadamente, com variações de US \$114 por barril em julho a US \$46 por barril, mantendo esta tendência até o início de 2016. Nessa conjuntura, as empresas passaram por uma série de revisão de estratégias de produção petrolífera, dando maior atenção para projetos que tivessem maior redução de custos (PEDROSA; CORRÊA, 2016).

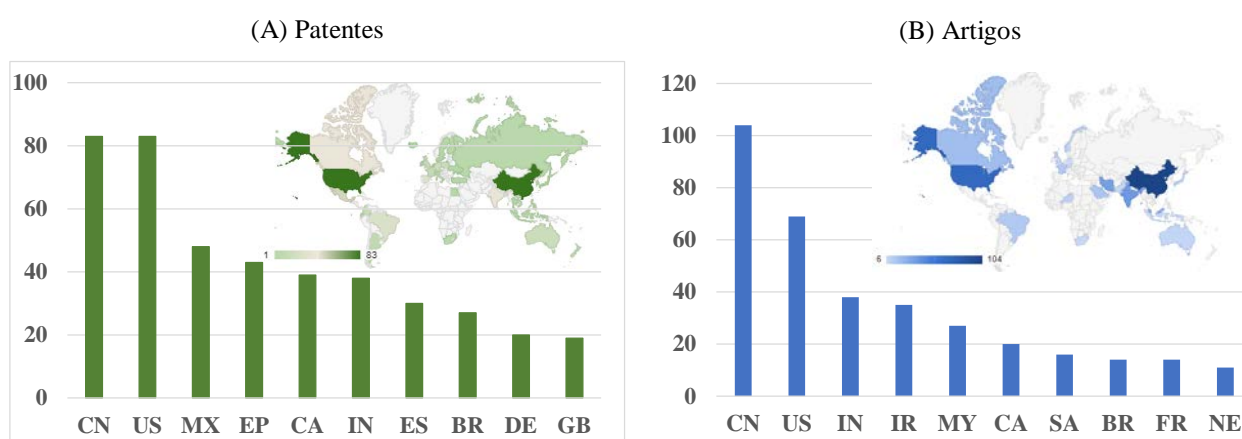
Dentre os documentos encontrados na busca, o artigo mais antigo, de 1974, relata a preparação de dispersões de sulfonatos solúveis em salmouras de campos petrolíferos em condições de temperatura e concentração de NaCl e Ca⁺⁺ definidas, relacionando-os com a eficácia na recuperação de óleo (WILSCHESTER, 1974).

O artigo mais recente traz um estudo que objetiva pesquisar o potencial de aplicação da cepa SL, identificada como *Bacillus subtilis* por métodos moleculares, em reservatórios de baixa permeabilidade (WU, 2022).

A Figura 2 mostra a distribuição da produção científica e da produção tecnológica dos documentos encontrados entre os países, sendo que o critério de associação dos artigos às nações é a nacionalidade de pelo menos um dos autores do documento.

Ao analisar os gráficos da Figura 2, é possível notar que a China lidera a produção de artigos e patentes relacionados ao tema. Por conta do crescimento econômico e populacional nas últimas décadas, a China vem despontando como um dos maiores consumidores de petróleo do mundo, sendo atualmente, o maior importador de países com grande produção de petróleo (MARINHO, 2022). Nesse país emergente, nota-se um grande investimento no estudo de tecnologias inovadoras, uma vez que o país conta com 83 artigos e 104 patentes publicados sobre o uso de NaCl e Surfactantes no desenvolvimento de fluidos de recuperação.

Figura 2 - Distribuição da produção científica e tecnológica entre países (A) Países da primeira prioridade das patentes. (B) Países dos artigos.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Esta grande quantidade de artigos e patentes na China e nos Estados Unidos da América do Norte pode ser explicada pelo estudo da Mordor Intelligence (2022) que mostra o crescimento, tendências e previsões do mercado de surfactantes no cenário mundial entre os anos de 2022 e 2027. O mercado de surfactantes foi estimado em mais de US \$ 36 bilhões em 2020 e está projetado para registrar uma taxa composta de crescimento anual de mais de 5% em termos de receita durante o período da previsão. Um dos principais fatores que impulsionam o mercado é a crescente indústria de cuidados pessoais na Ásia-Pacífico.

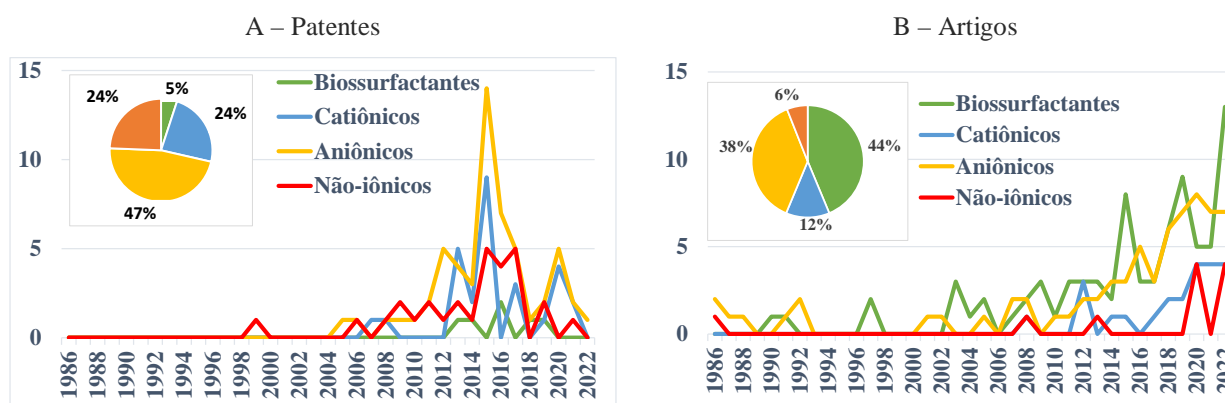
Ainda em relação à grande presença de artigos e patentes na região Ásia-Pacífico de EOR com surfactantes, se destaca por ter a maior taxa de crescimento de consumo neste mercado. Em 2021, a China foi o país maior consumidor de surfactantes e, segundo a previsão feita pelo Mordor Intelligence (2022), continuará seu domínio até 2027.

No caso do alto número de artigos e patentes dos Estados Unidos da América, atualmente são os maiores produtores de petróleo do mundo (IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, 2021a). Com isso, surgiu a necessidade de investimento em tecnologias para aumentar a produção nacional e suprir a demanda do consumo no país, buscando alternativas e métodos que viabilizem a recuperação de petróleo nos campos que estão em um estágio avançado de produção. Como consequência, os Estados Unidos ocupam o 2º lugar na produção de artigos e patentes voltados para o tema, o que mostra a necessidade de autossuficiência do país na produção de petróleo.

Ocupando o 3º lugar na produção de artigos e o 6º no depósito de patentes sobre o tema, a Índia se destaca por ser o terceiro maior consumidor de energia e petróleo do mundo (IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, 2021b). Além disso, a Índia é um dos maiores produtores de sabonete do mundo, fazendo com que o consumo de tensoativos seja muito alto no país. A demanda por surfactantes de produtos químicos de campos petrolíferos também deverá aumentar no país durante o período de previsão (2022-2027) devido a inúmeros projetos para aumentar a capacidade de produção de petróleo. Segundo a Agência Internacional de Energia, a demanda de combustível da Índia deverá atingir 458 milhões de toneladas métricas até 2040 (MORDOR INTELLIGENCE, 2022).

A fim de se ter uma análise mais específica sobre como esta tecnologia vem sendo aplicada com o uso de diferentes tipos de surfactantes, a Figura 3 mostra a evolução anual da produção patentária e literária sobre o uso de biossurfactantes, surfactantes catiônicos, surfactantes aniônicos e surfactantes não-iônicos na aplicação de recuperação terciária de petróleo com cloreto de sódio.

Figura 3 – Evolução anual da produção de documentos por diferentes tipos de surfactantes; (A) Patentes; (B) Artigos



Fonte: Autoria própria, 2023.

Inicialmente, deve-se lembrar que as patentes têm 18 meses de sigilo, logo, como a obtenção dos dados foi realizada em junho de 2022, os anos de 2020 (parcial), 2021 e 2022 ainda não estão com todos os documentos publicados, logo a queda aparente nestes anos não deve ser considerada nesta análise.

Olhando a ciência refletida nos artigos, é possível ver que a EOR associando o sal NaCl e surfactantes é dominada por biossurfactantes e por surfactantes aniônicos. Já, ao analisar quais pesquisas científicas foram transformadas em tecnologias através de apropriação de patentes visando sua comercialização, podemos ver que é dominada pelos surfactantes aniônicos e que as tecnologias de surfactantes catiônicos e não-iônicos é cerca de 50% para cada um em relação aos aniônicos. No caso da ciência, duas tecnologias despontam nos últimos anos: as que utilizam surfactantes aniônicos e as dos biossurfactantes. Já no caso das tecnologias, existe apropriação grande entre 2012 e 2017, e parece haver uma tendência de aumento a partir de 2020 (que só poderá ser confirmada após vencer o período de sigilo).

Seguidamente, ao analisar apenas os surfactantes aniônicos se observa têm um crescimento anual nos artigos, no entanto no caso das patentes, eles apresentam um pico em 2015 e depois existe uma queda.

De forma bastante clara, tanto na Figura 3A quanto na Figura 3B, a aplicação de componentes aniônicos se destaca sobre o demais, sendo o grupo de documentos mais encontrado dentre as patentes (343) e o segundo mais na busca de artigos (69 documentos). Isso pode ser justificado porque os surfactantes aniônicos são muito eficazes na redução da tensão interfacial, além de possuir baixa adsorção na rocha do reservatório, o que leva a diversos autores a quererem investigar sobre a atuação de diversos tensoativos aniônicos em EOR, como o álcool propoxilato sulfato e sulfonatos de olefinas internas (KUMARI et al., 2018). Seethepalli et al. (2004), conduziu alguns experimentos sobre a tensão interfacial, comportamento de fase, modificação da molhabilidade e adsorção de tensoativos aniônicos e concluíram que esses podem alterar a molhabilidade de calcita de molháveis a óleo para molháveis à água, gerando uma melhor atuação da água de injeção.

Esse máximo em 2015 dos aniônicos é acompanhado pelos surfactantes catiônicos nas patentes, mas não nos artigos. No caso dos artigos, os surfactantes catiônicos parecem estar sendo alvo de estudos científicos nos últimos anos.

A EOR usando NaCl e surfactantes não iônicos, chama a atenção pois o seu percentual em patentes é grande, mas, em artigos tem o menor percentual. Ao analisar a evolução anual, vemos que as patentes são mais apropriadas entre 2015 e 2017, e que os artigos só, bem recentemente, foram publicados. Aqui fica a pergunta, será que está despontando uma nova onda de fluidos? Se sim, será que é dirigida aos reservatórios do Pré-Sal que são o grande desafio tecnológico hoje em dia?

Sobre os surfactantes catiônicos e os não-iônicos, eles são menos citados que os compostos aniônicos tanto no setor patentário como no setor literário. Os tensoativos neutros, como álcoois, fenóis, éteres, ésteres ou amidas são usados em EOR como co-surfactantes (KUMARI et al., 2018). Já os catiônicos têm sua aplicabilidade na recuperação de petróleo um pouco mais reduzida já que eles costumam ser mais caros que os demais tensoativos. Contudo, a integração destes com a tecnologia de água inteligentes é bastante atraente já que eles carregam a mesma carga que a superfície dos minerais de carbonato (SEETHEPALLI et al., 2004) e podem melhorar a taxa de embebição espontânea de água em reservatórios de carbonato úmidos com óleo, mudando a molhabilidade do meio poroso para o estado úmido com água (KUMARI et al., 2018). Assim, surfactantes catiônicos têm sido mais efetivos em reservatórios carbonáticos, e os aniônicos em reservatórios de arenito (SOFLA et al., 2016).

Um outro caso bem interessante, são os biosurfactantes que, claramente, dominam os artigos, sendo 44% e crescendo exponencialmente nos últimos anos. No caso das patentes, são o menor percentual delas e ainda não se vê tendências de crescimento nos últimos anos (talvez por causa dos 18 meses de sigilo). Aqui fica a pergunta, será que se trata de uma tecnologia emergente que ainda está no início de sua maturidade tecnológica (TRL2 a TRL3)? E que precisa amadurecer para ser refletida nas patentes (TRL4 e TRL5)? Ou existem algum impeditivo que permita estudos científicos, mas que não favoreça o uso dessa ciência para produzir tecnologias?

Os biosurfactantes, por fim, apesar de não ser um tema tão discutido na área patentária, foi o tipo de tensoativo mais citado na parte literária, sendo citado ou discutido em 80 artigos dentro da busca deste documento. Destes artigos encontrados, cerca de 75% deles foram produzidos na última década, enfatizando o quanto esta tecnologia é bastante recente e vem ganhando cada vez mais espaço dentro do ramo laboratorial e petrolífero. Isto se deve ao fato dos compostos biológicos tensoativos terem diversas vantagens na sua aplicabilidade como biodegradabilidade, produção com recursos renováveis e funcionalidade em condições extremas, como a aplicação direta na água de injeção para recuperação avançada de petróleo (BANAT, 1995).

4. Conclusão

Por conta da alta demanda mundial de energia, a indústria de petróleo e gás tornou-se responsável por grande parte dos investimentos realizados em diversos países. Como existe uma limitação física em relação ao estoque do petróleo na natureza, resultando na indisponibilidade do recurso para as próximas gerações, a recuperação avançada de petróleo é considerada como uma importante opção na indústria do petróleo. A injeção de surfactantes tem se mostrado uma técnica

bastante eficaz de recuperação avançada de petróleo, o que pode ser observado pela crescente publicação de documentos relacionadas ao tema nos últimos anos. A prospecção mostrou que entre os anos de 2010 e 2022, o número de documentos equivale a quase 74% de todos os documentos desde 1974.

Com o acentuado crescimento econômico e populacional nas últimas décadas, a China vem despontando como um dos maiores consumidores de petróleo do mundo, liderando a produção documentos relacionados ao tema, uma vez que o país conta com 83 artigos e 104 patentes publicados sobre o uso de NaCl e Surfactantes no desenvolvimento de fluidos de recuperação. Além disso, a região Ásia-Pacífico se destaca por ter a maior taxa de crescimento no mercado de tensoativos, tendo a China como maior consumidor de surfactantes no ano de 2021, especialmente nos produtos dos setores de lavagem, cuidado e limpeza, como sabonetes, detergentes e cosméticos.

O estudo realizado pela Mordor Intelligence mostra que o mercado de tensoativos está em expansão, crescendo a uma taxa composta de crescimento acumulado de mais de 5% nos próximos 5 anos. Para a área petrolífera, os surfactantes podem ser utilizados em diversas etapas desta indústria, desde a perfuração de poços até funcionar como agentes emulsionantes, lubrificantes, espumantes, detergentes, solubilizantes e dispersantes. A injeção de surfactantes também se mostra bastante vantajosa para a recuperação avançada de petróleo porque estes atuam na modificação das propriedades da interface água-óleo, aumentando a eficiência do deslocamento do petróleo.

Em relação aos tipos de surfactantes existentes, os surfactantes aniônicos foram os mais presentes nas patentes (47% dos documentos encontrados), o que se deve à sua eficácia em reduzir a tensão interfacial do óleo e possuir baixa adsorção na rocha. Os surfactantes catiônicos foram citados em apenas 13% dos artigos por serem substâncias relativamente mais caras, apesar do potencial aplicabilidade. Os biossurfactantes, que foi o tipo de tensoativo mais citado na parte literária (45% dos artigos encontrados), se destacam por terem mínimos impactos negativos no meio ambiente e serem muito eficazes no aumento do fator de recuperação de petróleo.

De modo geral, a aplicação de surfactantes na recuperação avançada de petróleo é uma tecnologia bastante promissora e que tem chamado bastante atenção de pesquisadores nos últimos anos. Desse modo, é fundamental que haja incentivo para o desenvolvimento de pesquisas voltadas para essa área.

5. Perspectivas futuras

Os resultados apontaram para as vantagens na utilização de surfactantes para a recuperação avançada de petróleo. No entanto, para a viabilidade de aplicação desta tecnologia, ainda são

necessários estudos quanto ao tipo de rocha, tipo de preparações emulsionantes, de acordo com suas características, fatores limitantes e impactos ambientais. Estudo de viabilidade econômica, técnica e ambiental devem ainda levar em conta, além da efetividade na recuperação, o custo do surfactante e as oscilações do preço do barril do petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, e à Petrogal Brasil S.A., associado ao investimento de recursos oriundos das cláusulas de P,D&I durante o projeto “SMARTH2O Design de águas inteligentes sustentáveis para recuperação avançada de petróleo em reservatórios carbonáticos”. CMQ agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico– CNPq pela bolsa de produtividade em desenvolvimento tecnológico DT2.

Referências

- BANAT, I. M. Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: A review. **Bioresource Techn.**, v. 51, n. 1, p. 1-12, 1995.
- CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. S.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Rev. Bras. Geociências**, v. 38, n.2, p 24-46, 2008.
- CURBELO, F.; GARNICA, A.; CARVALHO, A.; MAIA, C.; LEITE, D.; FREITAS, J. Effect of NaCl in cloud point of nonionic surfactants and adsorption behavior for chemical flooding in enhanced oil recovery. **Int. J. Development Res.**, v. 9, pp. 28948-52, 2019.
- DALTIN, D. **Introdução e primeiros conceitos. Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Blucher. Cap. 1, p. 1-44, 2011.
- DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (Ed.). **Classification of carbonate rocks.** Tulsa. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, p 108–122, 1962.
- IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. **Maiores produtores de Petróleo em 2021.** 2021a. Disponível em <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundiais-de-petroleo-em-2020/#:~:text=Atualmente%2C%20o%20Brasil%20%C3%A9%20o,metade%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20mundial%20total>>. Acesso em 19 out. 2022.
- IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. **Maiores consumidores de petróleo e LGN em 2021.** 2021b. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-consumidores-de-petroleo-e-lgn-em-2020/>. Acesso em: 19 out. 2022.
- JONES, S.C.; ROSZELLE, W.O.; MORRISON, S. **Oil recovery method using high water content oil-external micellar dispersions.** Titular: Marathon Oil Co. US 3613786. Depósito: 23 mar. 1970. Concessão: 19 out. 1971.

- KUMARI, R.; KAKATI, A.; NAGARAJAN, R.; SANGWAI, J. S. Synergistic effect of mixed anionic and cationic surfactant systems on the interfacial tension of crude oil-water and enhanced oil recovery. **J. Dispersion Sci. Techn.**, v. 40, n. 7, p. 969-981, 2018.
- MAIBAUM, L.; DINNER, A. R.; CHANDLER, D. Micelle Formation and the Hydrophobic Effect. **J. Phys. Chem.**, v. 108, p. 6778-6877, 2004.
- MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Quim. Nova**, v.24, n. 1, p.87-93, 2001.
- MARINHO, F. China, o maior importador de petróleo bruto do mundo, procura petróleo russo barato para reabastecer reservas estratégicas. **CPG - Click Petróleo e Gás**. 2022. Disponível em: <https://clickpetroleoegas.com.br/china-o-maior-importador-de-petroleo-bruto-do-mundo-procura-petroleo-russo-barato-para-reabastecer-reservas-estrategicas>. Acesso em: 10 out. 2022.
- MARQUES, L. S., CARVALHO, R. R., SOUZA, M. A., SANTOS, L. T. S., GUIMARÃES, A. K.; QUINTELLA, C. M. Mapeamento patentário de recuperação avançada de petróleo (EOR) com aditivos poliméricos/biopoliméricos e surfactantes. **Cad. Prospecção**, v. 7, p. 198-207, 2014a.
- MARQUES, L. S.; COLA, P. R.; SANTOS, L. T. S.; GUIMARÃES, A. K.; QUINTELLA, C. M. Prospecção tecnológica sobre recuperação avançada de petróleo (EOR) com associações de fluídos de naturezas químicas diferentes. **Cad. Prospecção**, v. 7, p. 247-256, 2014b.
- MASSARWEH, O.; ABUSHAIKHA, A. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. **Energy Rep.**, 6. 3150-3178, 2020.
- MINASPETRO. **O petróleo em 2011**. Minaspetro, 16 jan. 2011. Disponível em: <http://minaspetro.com.br/noticia/o-petroleo-em-2011>. Acesso em: 11 jul 2022.
- MOHRIAK, W. U.; PERDOMO, L. V.; PLUCENIO, D. M.; SAAD, J. L. Challenges for petrophysical characterization of presalt carbonate reservoirs. **14th International Congress of the Brazilian Geophysical Society**, Rio de Janeiro, Brazil, pag. 623-627, 2015.
- MORADI, S.; ISARI, A.A.; BACHARI, Z.; MAHMOODI, H. Combination of a new natural surfactant and smart water injection for enhanced oil recovery in carbonate rock: Synergic impacts of active ions and natural surfactant concentration, **J. Petroleum Sci. Eng.**, v. 176, p. 1-10, 2019.
- MORDOR INTELLIGENCE. **Mercado de surfactantes - crescimento, tendências, impacto do covid-19 e previsões (2022 - 2027)**. 2022. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/surfactants-market>. Acesso em 11 jul. 2022.
- NAKANO, C. M. F.; PINTO, A. C. C.; MARCUSSO, J. L.; MINAMI, K. Pre-salt Santos basin — Extended well test and production pilot in the Tupi area — The planning phase. **Offshore Technology Conference**, p. 1–8, Ago. 2009.
- PANTHI, K.; CLEMENS, T.; MOHANTY, K. K. Development of an ASP formulation for a sandstone reservoir with divalent cations. **J. Petroleum Sci. Eng.**, v. 145, p. 382–391, 2016.
- PEDROSA, O.; CORRÊA A. A crise do petróleo e os desafios do pré-sal. **FGV Energia**, fev. 2016. Disponível em: www.fgv.br/fgvenergia. Acesso em: 11 jul. 2022.
- PINNAWALA, G. W.; NIZAMIDIN, N.; DWARAKANATH, V.; TANG, G.; WILHELM, A.; WEST, S. P. **Compositions and methods for the recovery of oil under harsh conditions**. Depositante: CHEVRON U.S.A. INC. WO/2021/151075. Depósito: 23 Jan. 2021. Publicação em 29 jul. 2021.

RAMOS DE SOUZA, E.; VASCONCELOS, A.; BATISTA, W. G.; QUINTELLA, C. M.; CARVALHO, E. B. C.; SANTOS, E. S. The stabilization of oil-bound thin brine films over a fixed substrate with electrically charged surfactants subject to van der Waals and electrostatic forces. **J. Petroleum Sci. Eng.** 2023 (aceite para publicação: PETROL31988R1).

SAMI, B.; AZDARPOUR, A.; HONARVAR, B.; NABIPOUR, M.; KESHAVARZ, A. Application of a novel natural surfactant extracted from Avena Sativa for enhanced oil recovery during low salinity water flooding: Synergism of natural surfactant with different salts. **J. Molecular Liq.**, v.362, p. 119693, 2022.

SANTANNA, V. C.; CURBELO, F. D. S.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; ALBUQUERQUE, H.S.; GARNICA, A.I.C. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. **J. Petroleum Sci. Eng.**, v. 66, p. 117-120, 2009.

SEETHEPALLI, A.; ADIBHATLA, B.; MOHANTY, K. K. Wettability Alteration During Surfactant Flooding of Carbonate Reservoirs. Paper presented at the **SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery**, Tulsa, Oklahoma, April 2004.

SMIRNOV, A. S.; FEDOROV, K. M.; SHEVELEV, A. P. Modeling the Acidizing of a Carbonate Formation. **Fluids Dynamics**, v.45, n.1, p. 113-121, 2010.

SOFLA, S. J. D.; SHARIFI, M.; SARAPARDEH, A. H. Toward mechanistic understanding of natural surfactant flooding in enhanced oil recovery processes: the role of salinity, surfactant concentration and rock type. **J. Molecular Liq.**, v. 222, p. 632-639, 2016.

SOLDATKIN, V. **Produção de petróleo na Rússia atinge novo recorde em 2011**. Exame, 02 de janeiro de 2012. Disponível em: <https://exame.com/mundo/producao-de-petroleo-na-russia-atinge-novo-recorde-em-2011>. Acesso em: 11 jul. 2022.

SUBHASH, C.; AYIRALA, D.; RAO, N. Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media. **Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 241, p. 313-322, 2004.

WILSCHESTER, H.L.; MALMBERGE, E.W.; SHEPARD, J.C.; SCHULTZE, E.F.; PARMLEY, J.B.; DYCUS, D.C. **Laboratory Studies on Oil Recovery with Aqueous Dispersions of Oil-Soluble Sulfonates**. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, abr. 1974.

WU, B.; XIU, J.; YU, L.; Lixin H.; Lina, Y.; Yuandong, M. Biosurfactant production by *Bacillus subtilis* SL and its potential for enhanced oil recovery in low permeability reservoirs. **Sci. Rep.**; v. 12, n. 7785, 2022.