

## SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL ASSESSMENT OF XANTHAN AND HPAM IN THE LOW ENVIRONMENTAL IMPACT FLUIDS FOR ADVANCED OIL RECOVERY (EOR)

## PROSPECÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO USO DE XANTANA E HPAM EM FLUIDOS DE BAIXO IMPACTO AMBIENTAL PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (EOR)

**Cristina M. Quintella<sup>1</sup>, Laryane Nascimento dos Santos<sup>2</sup>, Virgínia Cruz Serra de Araújo<sup>3</sup>, Humbervânia Reis Gonçalves da Silva<sup>4</sup>, Elias Ramos-de-Souza<sup>5</sup>, Edgard Bacic de Carvalho<sup>6</sup>, Samira A. Hanna<sup>7</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia - UFBA – Salvador/BA – Brasil - cris5000tina@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia - UFBA - Salvador/BA – Brasil - laryanenascimento@gmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal da Bahia - UFBA - Salvador/BA – Brasil - virginia.csa02@gmail.com

<sup>4</sup> Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS - Feira de Santa/BA – Brasil -  
humbervania@gmail.com

<sup>5</sup> Mosaico Fluido Pesquisa e Inovação Ltda – Salvador/BA – Brasil - eramosdesouza@gmail.com

<sup>6</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - IFBA – Salvador/BA – Brasil -  
bacedgard@gmail.com

<sup>7</sup> Universidade Federal da Bahia - UFBA - Salvador/BA – Brasil - samira.ufba@gmail.com

### Resumo

*Goma xantana e HPAM são polímeros de baixo impacto ambiental utilizados em formulações de fluidos aquosos para EOR, sendo essencial monitorar as novas tecnologias, especialmente em ambientes salinos como o Pré-Salt. Foram mapeados e analisados 881 artigos (TRL3) na base Scopus e 469 patentes (TRL 4-5) na base worldwide do EPO com Orbit®, utilizando palavras chave e IPCs. O crescimento exponencial recente da evolução anual acumulada sugere um desafio tecnológico. A China domina os TRL3-5, por sua estratégia nacional. Devido à sua resistência à degradação microbiana e baixo custo, o uso de HPAM é cinco vezes maior em patentes e três vezes maior em artigos do que o de xantana. Recentemente a xantana passou a ter mais patentes do que artigos dada sua estabilidade térmica e produção biotecnológica, favoráveis à salinidade aquosa. A taxa de crescimento anual composto (CAGR) se estabilizou recentemente, isto pode ser consequência da pandemia da COVID-19, indicando um desafio tecnológico.*

**Palavras-chave:** EOR; Polímeros; Poliacrilamida parcialmente hidrolisada; Goma Xantana.

### Abstract

*Xanthan gum and HPAM are polymers with low environmental impact used in formulations of fluids for EOR, being crucial to monitor new technologies, especially in saline environments such as Pre-Salt. 881 articles (TRL3) in the Scopus database and 469 patents (TRL 4-5) in the worldwide EPO database with Orbit®, using keywords and IPCs, were mapped and analyzed. The recent exponential growth of cumulative annual evolution suggests a technological challenge. China dominates the TRL3-5, due to its national strategy. Due to its resistance to microbial degradation and low cost, HPAM usage is five times higher in patents and three times higher in papers than xanthan's. Recently,*

*xanthan has more patents than articles due to its thermal stability and biotechnological production, favorable to salinity. The compound annual growth rate (CAGR) has stabilized recently, may be a consequence of the COVID-19 pandemic, whereas previously it was very high, being a technological challenge.*

**Keywords:** EOR; Environment Impact; Surfactants.

## 1. Introdução

Devido à exploração expandida do petróleo, faz-se necessária a produção de diversos estudos que desenvolveram métodos de recuperação em reservatórios com o intuito de aumentar a produtividade dos poços, além da quantidade de óleo recuperada. Os métodos desenvolvidos passaram a serem categorizados como convencionais, secundários, e métodos terciários, o qual será explanado no presente artigo (ROSA et al., 2006). Métodos de recuperação avançados (EOR) são aplicados especialmente em campos maduros, i.e., campos num estágio avançado de exploração e com a produção em declínio. Um dos métodos utilizado nas recuperações são os químicos, este utiliza injeção de soluções aquosas com produtos químicos (BORGES et al., 2007; GBADAMOSI et al., 2019).

A injeção de polímeros aumenta a viscosidade do fluido injetado, diminui a mobilidade, além de tamponar alguns espaços da rocha e, portanto reduzindo a formação de caminhos preferenciais (CASTRO, 2009). No entanto tem as desvantagens de degradação química do fluido por bactérias ou por cisalhamento nos equipamentos da superfície do poço (NASCIMENTO, 2012). Segundo Thomas (2014) a aplicação de polímeros nas recuperações pode aumentar as reservas em 50%.

Adicionalmente, um aspecto indispensável é a redução substantiva do impacto ambiental nesta “Nossa Casa” que é o planeta Terra.

Existe uma ampla gama de novos materiais que têm sido pesquisados, particularmente nanofluidos poliméricos como a nanocelulose e biopolímeros (gomas xantana e guar, celulose, lignina, esquizofilana, polissacarídeos de fungos, etc.) (PEREIRA et al., 2022). Trabalhos anteriores evidenciaram já fluidos de recuperação de petróleo com reduzido impacto ambiental, com surfactantes (HANNA et al, 2023) e em associações polímero-surfactante, sendo predominantes os polímeros xantana (HASSAN et al., 2023) e poliácridamida parcialmente hidrolisada (HPAM) (MEHRDAD et al., 2022).

A poliácridamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e a goma xantana permitem ultrapassar esta desvantagens (FERREIRA, 2012; RODRIGUES et al., 2022), sendo a HPAM de menor custo e mais utilizada (TEIXEIRA, 2018).

A HPAM é formada na hidrólise parcial dos grupos amidas (TEIXEIRA, 2018).

HPAM tem sido utilizada em diversos processos por ser de baixo impacto ambiental, por exemplo em flotação aniônica direta de minério (CARNEIRO et al., 2021), em perfuração de poços de petróleo (HAMED e MANSOUR, 2009; COSTA, 2015) e como substituinte para reduzir impactos ambientais em fluidos de perfuração de poços (CRUZ, 2016; SOUSA et al., 2020).

A xantana é produzida na fermentação de um esqueleto celulósico pela bactéria *Xanthomonas* e consiste num polissacarídeo extracelular com cinco monossacarídeos (RODRIGUES et al., 2022). Algumas características como resistência a degradação em temperaturas elevadas, excelente solubilidade, alta viscosidade e pseudoplasticidade, tornam a xantana promissora na aplicação como fluido de recuperação (JANG et al., 2015; FARIA et al., 2011).

O nível de maturidade de uma tecnologia define os custos e a quantidade de pesquisas desenvolvidas, além dos riscos que esse investimento teria. As novas tecnologias têm origem em pesquisa e desenvolvimento das organizações são publicadas, apropriadas e transferidas para organizações de produção e comercialização. Artigos e patentes podem ser associados aos níveis de maturidade tecnológica TRL3 (artigo - prova experimental ou conceito), TRL4-5 (patentes - tecnologia validada em ambiente laboratorial ou ambiente relevante) (NASA, 2014; QUINTELLA et al., 2019).

O objetivo deste trabalho é mapear as tecnologias existentes em TRL3 e TRL4-5 para subsidiar pesquisas futuras. Para isso foi realizado um amplo mapeamento científico e tecnológico da utilização da HPAM ou a xantana em fluidos EOR visando identificar suas tendências, através do levantamento de artigos e patentes no tema, de suas estratégias, evolução anual, países de origem, inventores, organizações mais ativas, e taxa de crescimento anual composto de artigos e de patentes e sua potencial relação com a produção de petróleo, dentre outros.

Os resultados obtidos auxiliarão na identificação de vantagens e desvantagens, impactos gerados e descoberta de mercados para a tecnologia que será desenvolvida, como por exemplo, formulações fluidos EOR (utilizando HPAM ou xantana) para aumentar o fator de recuperação do óleo considerando a algumas propriedades físico-químicas como salinidade, pH, viscosidade, propriedades reológicas e concentração micelar crítica, considerando-se os critérios de diminuição dos custos e de sustentabilidade ambiental.

## 2. Metodologia

Este estudo corresponde a uma pesquisa exploratória quantitativa e respectiva análise dos artigos indexados e das famílias de patentes. O escopo foi elaborado baseando-se nas combinações de termo EOR com a xantana e HPAM, utilizando seus sinônimos em português, inglês, espanhol, francês e alemão, assim como caracteres de truncamentos e radicais:

- ✓ *EOR - enhanced oil recovery, recuperação avançada de óleo, recuperação avançada de petróleo recuperação terciária de óleo, recuperação terciária de petróleo, recuperação aprimorada de óleo, recuperação aprimorada de petróleo, recuperação melhorada de petróleo, recuperação otimizada de petróleo, reforço da recuperação de petróleo, tertiary oil recovery, advanced oil recovery, fortgeschrittene Ölrückgewinnung, recuperación avanzada de petróleo, récupération avancée du pétrole*
- ✓ *Xantana - Goma xantana, gomme de xanthane, xanthan gum, Xanthangummi, xantana campestre, Xanthomonas campestris*
- ✓ *HPAM - HPAM, poliacrilamida parcialmente hidrolisada, partially hydrolyzed polyacrylamide, teilweise hydrolysiertes Polyacrylamid, poliacrilamida parcialmente hidrolizadapolyacrylamide partiellement hydrolysé*

Para o TRL3 foi utilizada como métrica o número de artigos indexados no banco de dados SciVerse Scopus em maio de 2022 (Tab. 1).

Tabela 1- Escopo com as estratégias de busca utilizada para artigos indexados sobre EOR utilizando fluidos de injeção contendo polímeros HPAM e xantana.

<b>EOR</b>	<b>Xantana</b>	<b>HPAM</b>	<b>Artigos</b>
X			38.112
	X		6.164
		X	2.191
X	AND	OR	811

Fonte: Autoria própria, 2023

Para a faixa de TRL4-5 foi utilizada a métrica número de famílias de patentes (doravante denominadas apenas “patentes”). A busca foi feita em maio de 2022 na base de dados Worldwide do Escritório Europeu de Patentes através do software Questel Orbit<sup>R</sup> (base com todos os documentos traduzidos para o inglês). Com o intuito de mapear todos os documentos relacionados ao tema, não foi utilizado nenhum tipo de delimitação seja geográfica, anual ou de outro tipo. Foi considerada a patente de primeira prioridade da família de patentes.

Além das palavras chave, a busca patentária também utilizou códigos de classificação internacional de patentes (IPC) que representam os termos "xantana", "poliacrilamida parcialmente hidrolisada" e "EOR": C08F220/56; C08F220/58; C09K/58; C09K8/588; C09K8/90; C12P19/06; E21B43/16; E21B43/22 (IPC, 2023). Das várias buscas realizadas, foram selecionadas as que melhor identificavam os documentos relevantes, tendo sido selecionadas seis combinações dos oito IPCs (Tab. 2).

Tabela 2- Escopo com a estratégia para prospecção patentária sobre EOR utilizando fluidos de injeção com polímeros HPAM ou xantana.

IPCs								Número de patentes
C08F220/5 6	C08F220/5 8	C09K8/5 8	C09K8/58 8	C09K8/9 0	E21B43/1 6	E21B43/2 2	C12P19/0 6	
AND	AND		AND					413
AND	AND				AND			12
		AND					AND	13
				AND			AND	43
					AND		AND	10
						AND	AND	60

Fonte: Autoria própria, 2023

A limpeza dos dados de artigos e patentes foi realizada retirando repetições de documentos e verificando a inserção no objetivo deste escopo, restando 811 artigos e 469 patentes que foram analisados.

Para observar tendências temporais, a Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR) foi usada dentro do mesmo conjunto de dados (Equação 1). Para calcular o CAGR, inicialmente dividimos a métrica no tempo final  $t_n$  pelo seu valor no tempo inicial  $t_o$ . O resultado foi elevado ao expoente de um dividido pelo número de anos entre  $t_n$  e  $t_o$ . Em seguida, o valor obtido foi subtraído por 1. O valor final foi multiplicado por 100 para obter o resultado em porcentagem.

$$CAGR(t_o, t_n) = 100 \times \{ [(P_{t_n} / P_{t_o})^{1/(t_n - t_o)}] - 1 \} \text{ (Equação 1)}$$

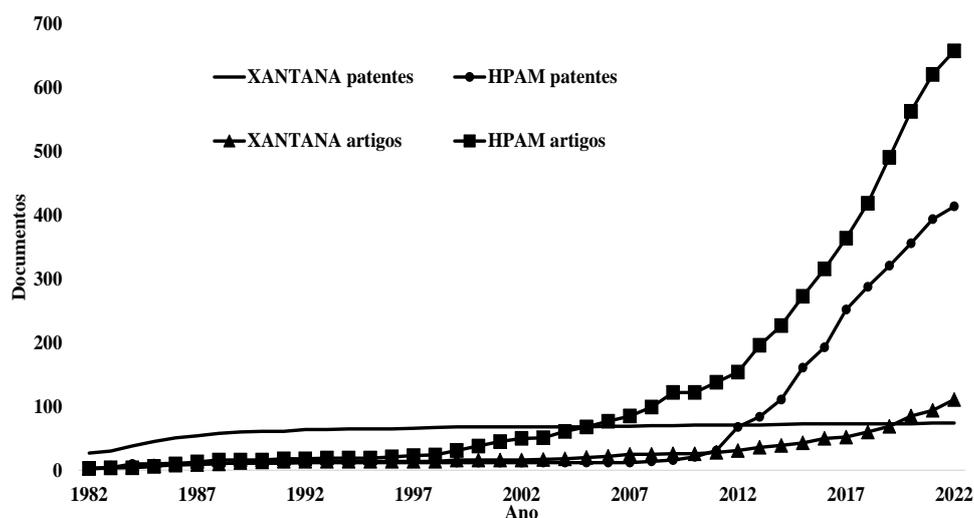
onde  $t_o$  é o tempo inicial,  $t_n$  é o tempo final,  $P_{t_o}$  é o número de patentes no tempo inicial e  $P_{t_n}$  é o número de patentes no tempo final  $t_n$ .

O cálculo CAGR (Eq. 1) foi aplicado ao número de patentes, ao número de artigos e à produção anual de petróleo. No último caso, como ainda não estava disponível para 2021, foi utilizado o valor de 2020. Foram utilizadas médias de dois anos de modo a aumentar a confiabilidade dos resultados, evitando possíveis anos atípicos. Os cálculos de CAGR foram feitos para dois períodos recentes: entre os biênios 2006-2007 e 2012-13 e entre os biênios 2014-15 e 2020-21.

### 3. Resultados e discussão

A Fig. 1 apresenta as evoluções anuais acumuladas de artigos e de patentes entre 1982 e 2022. Dada a data de obtenção dos dados, os anos de 2021 e 2022 ainda não tinham todas as patentes disponíveis, devido ao período de sigilo de 18 meses. No caso dos artigos, como o ano de 2022 ainda não tinha terminado, o seu número também é ainda parcial.

Figura 1 - Evolução anual acumulada da publicação de artigos e de primeira prioridade de patentes sobre EOR utilizando fluidos de injeção com polímeros HPAM e xantana.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Ao analisar o cenário científico-tecnológico (Fig. 1), é possível afirmar que, hoje em dia, as pesquisas com HPAM são relativamente mais desenvolvidas do que com xantana.

O primeiro artigo de HPAM foi publicado no ano de 1976, dedicado à EOR com derivados de celulose visando aumentar a viscosidade e comparando o uso de derivados de celulose com a HPAM e xantana (FALK e NORTON, 1976). Já a primeira patente surgiu anos antes e refere a preparação da poli(acrilamida) e sua adição à água de injeção para EOR, aumentando a recuperação através do aumento da viscosidade do fluido e, conseqüentemente, do efeito pistão (KOLODNY, 1958).

Apesar dos primeiros artigos e patentes de HPAM serem anteriores, é nos meados dos anos oitenta que se dá a produção sistemática. Isto pode ser atribuído ao contexto histórico, dado que, em 1980, Saddam Hussein assumiu o poder do Irã e alterou o fluxo global de fornecimento de petróleo, gerando impactos em diversos países, seguida da guerra Irã-Iraque, resultando na alta do preço do petróleo (MARQUES et al., 2014), levando os países a investir em novas tecnologias EOR para suprirem suas necessidades. Em 1990-92 aparecem publicações patentárias, durante a guerra do Golfo, quando Saddam Hussein invadiu Kuwait e passou a controlar 20% das reservas de petróleo mundiais. Com isso, os EUA, paralelamente aos ataques contra o Irã, aceleraram também sua pesquisa e desenvolvimento tecnológico de EOR.

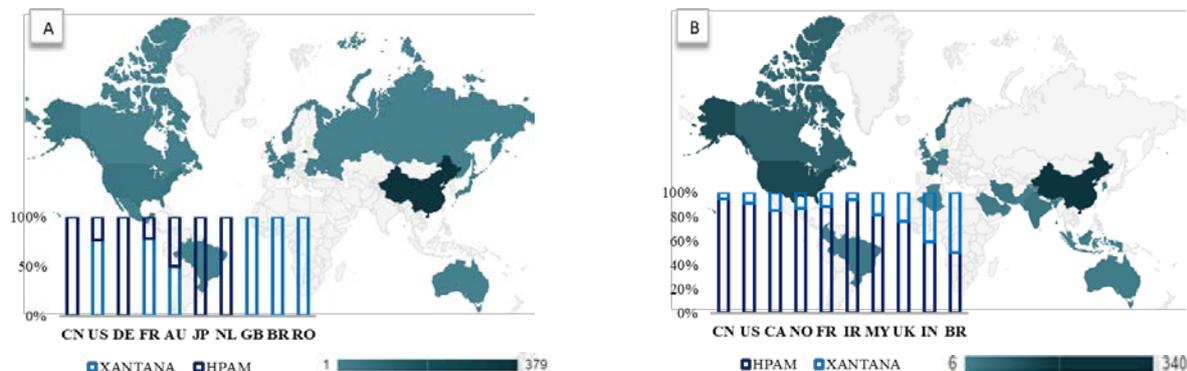
Na Fig. 1, ainda é possível notar o crescimento exponencial recente da evolução anual acumulada em relação à proteção patentária e à publicação científica no tema, o que sugere uma corrida internacional crescente e atual.

De fato, o ano de 2010 é um ano divisor de tendências. Para xantana, no período anterior predominou a proteção da tecnologia e, no período posterior, se destacou a divulgação da comunidade científica. Observa-se que o número de artigos acumulados sobre xantana foram iniciadas primeiro, mas se mantiveram num mesmo patamar, enquanto que os sobre HPAM começaram mais de uma década depois e cresceram vertiginosamente. No caso das respectivas patentes, para HPAM ocorre o mesmo padrão, mas para a xantana só na última década há crescimento, inclusive suplantando seus artigos.

A HPAM se destaca muito mais dado ser mais adequada a misturas aquosas de EOR visto sua molécula ter estrutura de cadeia flexível, conhecida frequentemente por espiral randômica. Não existe uma estrutura secundária na HPAM que permita o grau de rigidez observado na estrutura helicoidal da xantana. Ambos polieletrólitos interagem fortemente com os íons em solução, entretanto, a cadeia da HPAM, sendo flexível, responde com maior intensidade à força iônica do solvente aquoso (RENHA, 2016).

A Fig. 2 mostra a distribuição geográfica da afiliação do primeiro autor dos artigos indexados e de primeira prioridade das patentes

Figura 2 - Distribuição da produção sobre EOR utilizando fluidos de injeção com polímeros HPAM e xantana:(A) Patentes, países de primeira prioridade. (B) Artigos, países a afiliação do primeiro autor.



Fonte: Autoria própria, 2023

. É possível observar que a China lidera hoje em dia a produção de artigos (340) e patentes (379), o que pode ser atribuído ao país ser um grande produtor e consumidor de petróleo, ter a sua economia muito voltada para produção e exportação de energia e, nos últimos anos, ter se destacado no cenário mundial como uma nova potência no desenvolvimento de ciência e tecnologia de ponta em áreas de interesse geoeconômico, assim como os respectivos investimentos financeiros e de infraestrutura.

Um fator interessante em relação a China é que, apesar de ser um dos maiores produtores de xantana mundial, não existem depósitos de patentes e são poucos os artigos sobre xantana para EOR.

De fato, o grupo chinês Fufeng cresceu e ganhou destaque no mercado, se tornando hoje o maior produtor de Xantana no mundo. Ao iniciar a produção de xantana com o glutamato monossódico, o grupo obteve um retorno promissor. Depois, buscando novas oportunidades, em 2002 o grupo começou a investir em desenvolvimento de produtos de biofermentação, alcançando a posição de maior fabricante de xantana do mundo (Food Ingredients, 2011). No entanto, essa goma é destinada a outros fins que não EOR e o país foca seu esforço inventivo em HPAM como principal polímero em fluidos para EOR.

Outro país que lidera esse ranking são os EUA, em segundo lugar tanto em patentes como em artigos, o que pode ser devido ao grande poder econômico do país, sendo o maior consumidor e um dos maiores produtores de petróleo do mundo (ANP, 2019), tendo grandes investimentos em tecnologias que visando o melhor aproveitamento dos reservatórios por meio da EOR (RODRIGUES, 2022).

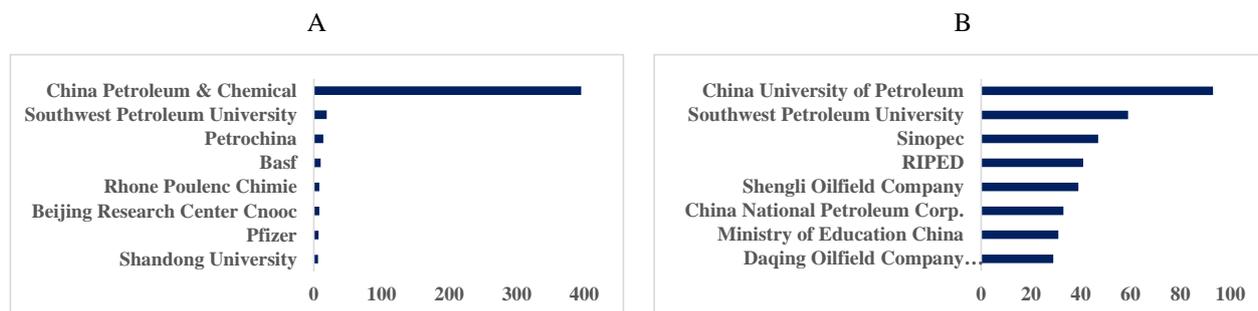
Os EUA vêm desenvolvendo diversas tecnologias e apropriando por patentes (42) no âmbito da recuperação com xantana e HPAM. Dentre estas, uma se refere a um sistema de emulsificação que permite manter a viscosidade na água de injeção em valores inferiores a 50mPa.s, conseguindo uma varredura mais ampla do reservatório e utilizando xantana e HPAM na composição do agente de suspensão (LIU et al., 2019).

Os EUA focam principalmente em artigos sobre xantana, por exemplo estudando o comportamento viscoelástico de emulsões de óleo bruto e xantana na EOR seu aumento com a maior a concentração das emulsões (GHANNAM et al., 2023).

A participação do Brasil também é expressiva, com nono lugar na publicação de artigos e décimo no depósito de patentes. Apesar disso, o Brasil poderia ter uma participação muito mais intensa, visto que é um dos maiores produtores de insumos básicos para a fabricação de xantana, sendo eles o açúcar e o álcool, podendo investir em estudos e tecnologias para o desenvolvimento de métodos de recuperação com a xantana aliada a HPAM (BORGES E VENDRUSCOLO, 2008). Pesquisas estão tentando baratear seu custo de produção utilizando subprodutos de outros processos, como a água de produção de petróleo para meio de cultura das bactérias produtoras de xantana (ALMEIDA et al., 2013). Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas no país como a patente do método de produção e uso termo-viscosificante de xantana com reutilização da água produzida e glicerina bruta para a EOR (SOUZA et al., 2022).

A Fig. 3 apresenta as principais organizações requerentes das patentes (Fig. 3A) e de afiliação dos autores dos artigos (Fig. 3B).

Figura 3 - Principais organizações dos titulares das patentes (A) e das afiliações dos autores dos artigos (B) sobre EOR utilizando fluidos de injeção com polímeros HPAM e xantana.



Fonte: Autoria própria, 2023

Os titulares com maior número de patentes são empresas da China. Já no caso de artigos, há organizações dos setores acadêmico, governamental e empresarial, evidenciando uma estratégia sinérgica e integrada de que acelera o desenvolvimento de tecnologias neste tema.

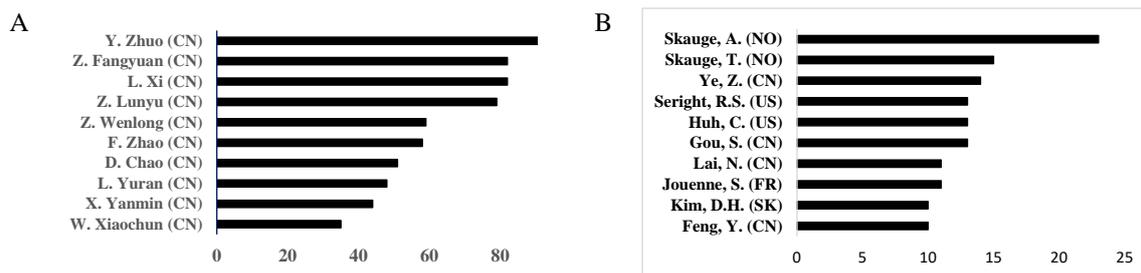
A empresa China Petroleum & Chemical Coop. é líder na produção de patentes (395), e a China University of Petroleum líder na publicação de artigos (93).

A empresa chinesa China Petroleum & Chemical Coop. faz parte do setor petroquímico, explorando, produzindo, exportando, transportando e armazenando petróleo e gás natural. Em 2022 patenteou um polímero eficiente para EOR e resistente ao sal e à temperatura, com solubilidade instantânea, além de adequação à absorção de umidade (YANFENG et al., 2022). Um dos seus trabalhos mais recentes foi um sistema de dupla dispersão combinando polímeros e microesferas, sem afetar a viscosidade da solução polimérica, tendo estabilidade térmica e tamponando os caminhos preferenciais, com melhor resistência à lavagem e maior recuperação de óleo (LIU et al., 2019).

A Southwest Petroleum University é a segunda maior depositante de patentes (19) e a que mais publica artigos (59). Uma de suas tecnologias recentes se refere a um polímero modificado de quitosana que melhora o desempenho da HPAM em relação a adesão, viscosidade, resistência a temperatura, sal, cisalhamento e aumenta a biodegradabilidade (NANJUN et al., 2021). Em 2022, a universidade publicou um artigo sobre quatro nanofluidos poliméricos (nano-SiO<sub>2</sub>, nano-CaO, GO e CNT) na interface em óleo bruto-água e estudou seu comportamento EOR em carbonatos observando que os nanofluidos reduzem a tensão interfacial e alteram a molhabilidade de forma eficaz, aumentando significativamente o fator de recuperação de óleo (TANG et al., 2022).

A Fig. 4 apresenta os principais inventores de patentes (Fig. 4A) e autores de artigos (Fig. 4B).

Figura 4 - Principais inventores (A) de patentes e autores (B) de artigos indexados sobre EOR utilizando fluidos de injeção com polímeros HPAM e xantana.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Analisando os inventores de patentes (Fig. 4A), o líder é Y. Zhuo (92) em coautoria com terceiro Xi Liu (82), o sexto F. Zhao (58) e o décimo W. Xiaochun (35) colocados, sendo sempre o titular a empresa China Petroleum & Chemical Corp. Um exemplo é a patente que refere um copolímero funcional ativo na superação dos problemas do baixo peso molecular e viscosidade quando em condições de alta temperatura e alto teor de sal, contendo três unidades estruturais nas proporções 2-20% pp, 1-5% pp e 75-97% pp (ZHUO et al., 2020).

O autor A. Skauge está em segundo lugar em artigos (24). Dentre eles se destaca o uso da tomografia computadorizada de raios X para estudar os mecanismos de deslocamento de soluções com baixa concentração de HPAM para recuperar óleo pesado, onde concluem que a suposição de equilíbrio capilar é inadequada nessas condições e não se deve aplicar a teoria do fluxo fracionário para otimizar a recuperação (SKAUGE et al., 2020).

As tendências temporais das métricas utilizadas neste artigo em relação à produção de petróleo foram avaliadas através de CAGR. Na Tab. 3 é possível observar os números de artigos, patentes e produção de petróleo para dois períodos recentes, o primeiro entre os biênios 2006-2007 e 2012-13 (Tab. 3 A) e o segundo entre os biênios 2014-15 e 2020-21 (Tab. 3 B).

Observa-se que, no primeiro período (Tab. 3 A) a CAGR das patentes (TRL4-5) é cerca de três vezes maior do que a dos artigos (TRL3), ou seja, está havendo aceleração da maturidade tecnológica, o que pode ser devido ao aumento da preocupação com o meio ambiente e à redução dos impactos dos fluidos EOR. No caso do Brasil, pode ser também efeito da Lei da Inovação de 2004 (Brasil, 2004) que regulamentou o patenteamento nas organizações acadêmicas governamentais e suas parcerias com empresa e demais setores da sociedade. A produção de petróleo continua praticamente estável, com CAGR de cerca de 1%, indicando a constância global média de seus mercados no período inicial.

Tabela 3 - Taxa de crescimento anual composto (CAGR) para as métricas artigos, patentes e produção mundial de petróleo: (3 A) entre os biênios 2006-2007 e 2012-13; (3B) e entre os biênios 2014-15 e 2020-21.

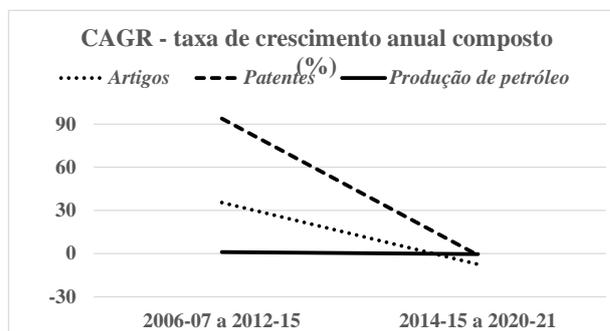
<b>3 A – Período entre os biênios 2006-2007 e 2012-13</b>			
Métrica (média)	T1=2006-07	T2=2012-13	CAGR(T2/T1) %
Artigos	9	56	35
Patentes	1	27	94
Produção de petróleo	81.502	86.463	0,99

<b>3 B – Período entre os biênios 2014-15 e 2020-21</b>			
Métrica (média)	T1=2014-15	T2=2020-21	CAGR(T2/T1) %
Artigos	43	27	-7,5
Patentes	40	37	-1,1
Produção de petróleo	90.233	88.391	-0,34

Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 5 - Tendências das taxas de crescimento anual composto (CAGR) para as métricas artigos, patentes e produção mundial de petróleo entre os dois períodos: 2006-2007 a 2012-13 e 2014-15 a 2020-21.



Já no segundo período (Tab. 3 B), observa-se ligeiro crescimento negativo para os artigos (TRL3) estando as patentes e a produção de petróleo praticamente estabilizada. Isto pode ter ocorrido devido à pandemia da COVID-19, declarada em 11 de março de 2020 pela Organização Mundial de Saúde, e as consequentes restrições de acesso a ambientes de *co-working*, como os laboratórios, de pesquisa científica (TRL3) e desenvolvimento tecnológico (TRL4-5). Já se sabe que a pandemia causou um declínio nos registros globais de propriedade industrial em 2020 e 2021, no entanto, eles variam muito em diferentes regiões do mundo e setores, não sendo possível definir seu impacto nesta tecnologia (FINK et al., 2022). Outro aspecto é a migração para tecnologias renováveis que pode estar reduzindo o esforço de desenvolvimento tecnológico de EOR.

No caso da produção de petróleo (Tab. 3B), há apenas um pequeno crescimento negativo demonstrando que a sua produção foi pouco afetada pela Pandemia, explicado possivelmente pelo aumento dos gastos de home office compensar a queda do gasto em transportes dentre outros usos.

A Fig. 5 mostra a tendência das CAGR para os dois períodos. Inicialmente é possível observar que há convergência das taxas de crescimento de artigos e patentes, indicando fenômenos comuns entre as métricas utilizadas, e apontando para sua interdependência, confirmando as conclusões previamente obtidas por Musse et al. (2009). Quanto à produção de petróleo, não existem alterações significativas.

Está claro que a pandemia levou à estabilização de crescimento destas tecnologias altamente dependentes de trabalhos laboratoriais, porém não a parou, apenas a estabilizou.

Uma possibilidade, também, é que para a EOR utilizando HPAM e xantana, se esteja chegando a um patamar contínuo de produção científica e tecnológica dado o desafio de continuar a produção

do petróleo protegendo o meio ambiente, afinal as projeções indicam que dependeremos fortemente da produção de petróleo por, no mínimo, três décadas (MERCURE et al., 2018).

Na busca por métodos EOR mais eficientes e de baixíssimo impacto ambiental, estes dois polímeros são, comprovadamente, das melhores opções atuais. Porém ainda temos pouco conhecimento das melhores condições de uso e do seu uso associado a fluidos inteligentes de baixa salinidade que estão hoje em dia em fase de desenvolvimento laboratorial intenso.

#### 4. Conclusão

O baixo impacto ambiental e as características destes dois polímeros têm levado à sua adição aos fluidos contendo outros agentes ativos, como surfactantes e formulações com nanopartículas, dentre outros.

O começo dos estudos do uso de xantana e HPAM para a EOR se deu há mais de 50 anos, no entanto só iniciou seu crescimento exponencial nos anos 80 com a alta do preço do petróleo, o que levou os países investirem na pesquisa e desenvolvimento de fluidos EOR para suprirem suas necessidades. De facto, são três vezes mais patentes de HAPM do que xantana.

China, na produção de artigos, evidencia a existência de atuação integrada e sinérgica da academia, governo e empresas no desenvolvimento de tecnologias EOR neste tema. Ela lidera a produção de artigos e patentes, seguida pelos EUA. Apesar da China liderar o ranking, para xantana não tem depósitos de patentes e são poucos os artigos relacionados a xantana, levando a cogitar a possibilidade de sigilo imposto, dado que o país é um dos maiores produtores deste polímero.

O Brasil está em nono lugar na publicação de artigos e décimo no depósito de patentes, sendo uma posição baixa em relação ao potencial produtivo de xantana do país, uma vez que é um dos maiores produtores de insumos básicos para a fabricação de xantana (açúcar e álcool).

Apesar de ambos os polímeros serem voltados para a mesma finalidade é possível notar que existem diversas diferenças entre eles, dentre elas o fato de que a xantana é um polímero natural, já o HPAM é sintético e com melhor resposta à força iônica do solvente aquoso.

Entre os biênios 2006-2007 e 2012-13 ocorreu intenso crescimento de patentes e de artigos. Já no período entre os biênios 2014-15 e 2020-21 houve desaceleração do crescimento (CAGR negativo) que pode estar associado ao período de sigilo de 18 meses, ao período final de pandemia de COVID-19 e à migração para combustíveis renováveis, no entanto a produção de petróleo esteve praticamente estável.

## 5. Perspectivas futuras

O desenvolvimento de novas tecnologias de energias mais limpas do que o petróleo ainda deve demorar, pelo menos, cerca de 3 décadas para atender as necessidades da humanidade. Paralelamente, é essencial reduzir significativamente o impacto ambiental dos métodos de EOR, preservando a “Nossa Casa” que é o planeta Terra, mas mantendo a produção do petróleo.

A utilização de HPAM nos fluidos de recuperação deve continuar a ser expandida por se tratar de um polímero de baixo impacto ambiental, apesar de não biotecnológico, e ser bem mais barato do que os demais.

A xantana está sendo pesquisada cada vez mais pelo seu baixíssimo impacto ambiental e poder ser biotecnologicamente produzida, e espera-se a aceleração do crescimento de suas tecnologias. Apesar de serem tecnologias caras atualmente, existem vários estudos a fim de baratear e aprimorar seu uso em EOR.

Destaca-se também o potencial do Brasil, visto que o país é um dos maiores produtores de insumos básicos para a fabricação de xantana, podendo investir em estudos e tecnologias para o desenvolvimento de novos métodos de recuperação.

A preocupação com a “Nossa Casa”, o impacto ambiental no planeta Terra tende a levar à aceleração de desenvolvimento tecnológico EOR da vertente que utiliza HPAM e xantana e associadas a outros compostos ativos como surfactantes, especialmente focando o Pré-Stalt.

## 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

ALMEIDA, P. F. ; SOUZA, L.C.S.V ; RAMOS, B. F. M. ; MATOS, J. B. T. L. ; SANTOS, S. C. ; FERREIRA, J. A. S. ; QUINTELLA, C. M. ; TORRES, E. A. ; CHINALIA, F. A. **Formulação de meios de cultura alternativos para produção de bioativos. Inventores.** Universidade Federal da Bahia. Titular. Patente do Brasil BR1020130230758. 2013.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Rio de Janeiro:

ANP, 2019. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>. Acesso em 11/mar/2023.

BORGES, C. D.; VENDRUSCULO, C. T. Goma Xantana: Características e condições operacionais de produção. **Ciências Biológicas e da Saúde**. Londrina, v.29, n.2, p.171-188, jul./2008. DOI: 10.5433/1679-0367.2008v29n2p171.

BORGES, S. M. S.; LIMA, A. M. V.; MUSSE, A. P. S.; ALMEIDA, P. M. M.; QUINTELLA, C. M. Recuperação secundária de óleo pesado e completação de reservatórios de campos maduros utilizando o subproduto (glicerina bruta) da produção do biodiesel. **Boletim técnico da Produção de Petróleo**, v. 2, p. 131-152, 2007.

Brasil. 2004. **Lei da Inovação. Lei Nº 10.97**. Disponível em [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2004/lei/110.973.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/lei/110.973.htm), access march 12, 2022.

CARNEIRO, A. A., SANTOS, A. M. A., ALVES, J. V. DA S., OLIVEIRA, M. DOS S., & JUNIOR, M. G. (2021). Avaliação de diferentes polissacarídeos como depressores na flotação aniônica direta de minério fosfático ultrafino. **Brazilian Journal of Development**, 7(2), 19633–19645. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n2-553>.

CASTRO, M. V. **Escoamento de polímeros em meios porosos**. 2009. 13f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC- RIO), Rio de Janeiro, 2009.

COSTA, R. F. **Contribuição da poliacrilamida parcialmente hidrolisada e bentonita em fluidos de perfuração de aquosos**. Dissertação do PPGQ da UFRN. 2015.

CRUZ, C. C. **Avaliação de uso alternativo dos sais orgânicos sobre as propriedades de fluidos de perfuração aquosos**. Dissertação do PPGQ da UFRN. 2016.

FALK D.O., NORTON C. Tertiary oil recovery with cellulose derivatives as water thickeners. 1976. **Society of Petroleum Engineers (SPE)**. DOI 10.2118/6205-ms.

FARIA, S.; PETKOWICZ, C. L. O.; MORAIS, S. A. L.; TERRONES, M. G. H.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, 2011, v.86, p. 469–476. doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.063.

FERREIRA, M. Z. **Injeção contínua e alternada de água e de polímeros para a recuperação de petróleo**. 2012. 105f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2012. Disponível em <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1618184>.

FINK, C.; MÉNIÈRE, Y.; TOOLE, A. A.; VEUGELERS, R. **Resilience and Ingenuity: Global Innovation Responses to Covid-19**. CEPR PRESS. London, UK; Paris, France. 2022. ISBN: 978-1-912179-62-6. 2022.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Fufeng - o maior fabricante de goma xantana do mundo**. n.17, p.11 – 2011. Disponível em: [www.revista-fi.com](http://www.revista-fi.com). Acesso em 13/mar/2023. Disponível em [https://revista-fi.com/upload\\_arquivos/201606/2016060994712001465308857.pdf](https://revista-fi.com/upload_arquivos/201606/2016060994712001465308857.pdf). Acesso em 15/mar/2023.

GBADAMOSI, A. O., JUNIM, R., MANAN, M. A., AGI, A., YUSUFF, A. S. **An Overview of Chemical Enhanced Oil Recovery: Recent Advances and Prospects**. Nova Iorque: Springer, 2019.

GHANNAM, M.T.; SELIM, M.Y.E.; ZEKRI, A.Y.; ESMAIL, N. Rheological Assessment of Oil-Xanthan Emulsions in Terms of Complex, Storage, and Loss Moduli. **Polymers** 2023, 15, 470. <https://doi.org/10.3390/polym15020470>.

HAMED, S. B.; MANSOUR BELHADRI. Rheological properties of biopolymers drilling fluids, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, V. 67 (3–4), 2009, Pages 84-90, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.04.001>.

HANNA, S.A.; OLIVEIRA, P. C. C. A.; SANTOS, A. C. C.; SOUZA, E. R.; CARVALHO, E. B.; QUINTELLA, C. M. Enhanced oil recovery with low environmental impact: mapping science (articles) and technology (patents). **INGI** v. 7, n. 2, p. 2052-68, 2023. DOI: 10.51722/Ingi.v7.i2.248.

HASSAN, A.M., et al. Manifestations of surfactant-polymer flooding for successful field applications in carbonates under harsh conditions: A comprehensive review. 2023. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 220, art. no. 111243. DOI: 10.1016/j.petrol.2022.111243.

IPC. 2023. **Classificação Internacional de patentes**. Disponível em <http://ipc.inpi.gov.br/classifications/ipc/ipcpub/?notion=scheme&version=20230101&symbol=none&menulang=pt&lang=pt&viewmode=f&fipcp=no&showdeleted=yes&indexes=no&headings=yes&notes=yes&direction=o2n&initial=A&cwid=none&tree=no&searchmode=smart>. Acesso em 10/mar/2023.

JANG, H. Y.; Zhang, K.; Chon, B.H.; Choi, H. J. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p. 741-745, 2015. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.005>.

KOLODNY, E. R. Inventor. American Cyanamid. Titular. **Polyacrylamide preparation**. Patente dos Estados Unidos da América do Norte US3002960. 1958.

LIU, X.; OU Z.; YE W.; WEN H.; GUO Y.; ZHANG M.; GUO T.; SUN Y. A new type of double dispersion system for water control in fossil hydrogen energy development, **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 44 (56), p. 29500-7. 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.238.

MARQUES, L. S., CARVALHO, R. R., SOUZA, M. A., SANTOS, L. T. S., GUIMARÃES, A. K., QUINTELLA, C. M. 2014. Mapeamento patentário de recuperação avançada de petróleo (EOR) com aditivos poliméricos / biopoliméricos e surfactantes. **Cadernos de Prospecção**, 7(2), 198. DOI: 10.9771/S.CPROSP.2014.007.021.

Mehrdad, H.; Susanna, T.; Saija, H.; et al. Optimizing the Performance of Produced Water Chemical Treatment Following CEOR Polymer Breakthrough. **SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show**, Muscat, Oman, March 2022. DOI: <https://doi.org/10.2118/200292-MS>.

Mercure, J.; Pollitt, H.; Vinales, J.; et al. 2018. Macroeconomic impact of stranded fossil fuel assets. **Nature Climate Change**. 8. 10.1038/s41558-018-0182-1.

Musse, A. P. S., Quintella, C. M. 2009. Recuperação Avançada de Petróleo. **Cadernos de Prospecção**, 2(1), 12. <https://doi.org/10.9771/cp.v2i1.11539>.

NANJUN, I.; QIAN, J.; YUXIAO, W.; LEI, T.; WEI, S.; YUANQIANG, Z.; XUECHENG, Z.; MIN, L. Inventores. Southwest Petroleum University. Titular. **Chitosan modified polymer as well as preparation method and application thereof**. Patente Chinesa CN113429516 A. 2021.

NASA - **The TRL scale as a Research & Innovation Policy Tool, EARTO Recommendations**. 2014.

NASCIMENTO, R. A. **Estudo do Processo de Drenagem Gravitacional do Óleo Assistido com Injeção de Vapor e Solvente**. Natal: Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, 2012. Disponível em <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/12975>.

- PEREIRA, I. M. C.; SILVA, M. J. C.; CHAGAS, F.D.S.; FREITAS, A. L. P. Prospective analysis of biopolymers that use polysaccharides in the production process. **INGI**, v.6, n.2, p.1646-1655. 2022. DOI: 10.51722/Ingi.v6.i2.194.
- QUINTELLA, C. M.; RIBEIRO N. M.; GONÇALVES, K.F; LINHARES, M. V. D.; PATERNOSTRO, A. D. G. **Maturidade Tecnológica: Níveis de Prontidão TRL**. In: RIBEIRO, N. M. Prospecção Tecnológica. vol. 2. Salvador: IFBA, FORTEC, 2019 (Coleção PROFNIT).
- RENHA, J. F.; **Simulação do processo de injeção de soluções poliméricas viscoelásticas na escala de reservatório**, 2016. Dissertação (Mestrado)- Pontifícia Universidade Católica Do Rio De Janeiro.
- RODRIGUES, P. D., RODRIGUES, J. P. D., QUINTELLA, C. M. Estudo Prospectivo Exploratório das Patentes de Aplicação de Goma Xantana como Fluido Polimérico de Recuperação Avançada de Petróleo. **Cadernos de Prospecção**, 15(2), 604–617. 2022. DOI <https://doi.org/10.9771/cp.v14i4.39194>.
- ROSA, A. J., CARVALHO, R. de S., XAVIER. J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. 1ª ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2006.
- SKAUGE A.; SHIRAN B.S.; ORMEHAUG P.A.; CARRERAS E.S.; KLIMENKO A.; LEVITT D. **Investigação por TC (tomografia computadorizada) de raios X de mecanismos de deslocamento para recuperação de óleo pesado por polímeros HPAM de baixa concentração**. 2020. DOI <https://doi.org/10.2118/200461-MS>.
- SOUSA, R. P. F. DE, CURBELO, F. D. DA S., GARNICA, A. I. C., ARAÚJO, E. A., FREITAS, J. C. DE O., & BRAGA, G. S. Efeito da goma xantana e da bentonita no desempenho de um fluido de perfuração base microemulsão. **HOLOS**, 2, 1–12. 2020. <https://doi.org/10.15628/holos.2020.7358>.
- SOUZA, E. R. ; RODRIGUES, P. D. ; SAMPAIO, I. C. F. ; CARVALHO, E. B. ; CRUGEIRA, P. J. L. ; VASCONCELOS, A. C. ; SILVA, M. S. ; SANTOS, J. N. ; QUINTELLA, C. M. ; PINHEIRO, A. L. B. ; 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. 122421-122430, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122421
- TANG, W.; ZOU, C.; LIANG, H.; DA, C.; ZHAO, Z. The comparison of interface properties on crude oil-water and rheological behavior of four polymeric nanofluids (nano-SiO<sub>2</sub>, nano-CaO, GO and CNT) in carbonates for enhanced oil recovery, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 214, 2022, p. 110458. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110458>.
- TEIXEIRA, R. A. apud FILHO, T. D. M. **Caracterização de soluções poliméricas para injeção em reservatórios como método de recuperação**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018, Natal, RN, Brasil. Dissertação de mestrado.
- THOMAS, J. E. apud COSTA, Semuel. **Recuperação avançada do petróleo em meio poroso através de soluções poliméricas**. Monografia de Graduação - UFRN, 2014. Disponível em [http://www.nupeg.ufrn.br/documentos\\_finais/monografias\\_de\\_graduacao/monografias/semuel.pdf](http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/monografias_de_graduacao/monografias/semuel.pdf).
- YANFENG, J. ; YANGWEN, Z.; XIUZHI, et al, Inventores. **Exploration & Development Research Institute of Sinopec Shengli Oilfield. Titular. Temperature-resistant and salt-resistant instant polymer for oil displacement and preparation method of temperature-resistant and salt-resistant instant polymer**. Patente Chinesa CN114716606 A. 2022.
- ZHUO, Y.; FANGYUAN, Z.; XIAOCHUN, W.; JIE, Y. Inventores. China Sinopec Beijing Instituto de Pesquisa da Indústria Química. Titulares. **Active functional copolymer as well as preparation method and application thereof**. Patente Chinesa CN113354771B. 2020.