

MAPEAMENTO PATENTÁRIO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (EOR) COM ADITIVOS POLIMÉRICOS/BIOPOLIMÉRICOS E SURFACTANTES

Landson Soares Marques^{*}; Robert R. Carvalho; Marciele A. Souza; Lauro Tiago S. Santos;
Alexandre Kamei Guimarães; Cristina M. Quintella

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil. (land_ufba@hotmail.com)

Rec.: xx.xx.xxxx. Ace.:xx.xx.xxxx

RESUMO

O aumento da demanda por petróleo e seus derivados reflete sua importância frente ao crescimento dos países e as mudanças na dinâmica global. Em vista disso, buscam-se alternativas e métodos que viabilizem a produção de petróleo nos campos que estão em um estágio avançado de produção, a fim de, não apenas objetivar um avanço econômico, mas também reduzir a dependência para com os países detentores das maiores reservas de petróleo. Os métodos utilizados no intuito de aumentar a produção de óleo são conhecidos como *Enhanced Oil Recover* (EOR) e visam a modificação das características do óleo e por consequência aumentar o fator de recuperação. No trabalho, foram processadas 611 patentes referentes a utilização de Polímeros/Biopolímeros e Surfactantes na Recuperação Avançada de Petróleo, com o objetivo de mapear as suas aplicações e a partir deste levantamento analisar o desenvolvimento das novas técnicas.

Palavras Chave: petróleo; recuperação avançada; polímero; surfactante.

ABSTRACT

The increased demand for oil and its derivatives reflects the countries growth and changes in global dynamics, requiring alternatives and methods that enable the production of oil in fields that are in an advanced stage of production in order to not only objectify one economic advancement, but also reduce the dependence on the countries with the largest oil reserves. The methods used in order to increase oil production are known as *Enhanced Oil Recover* (EOR) and aim to change the characteristics of the oil and thus increase the recovery factor. This work processed 611 patents relating to the use of polymers and/or biopolymers and surfactants in EOR, mapping their applications and techniques.

Key words: oil; advanced recovery; polymer; surfactant.

Área tecnológica: Recuperação de petróleo

INTRODUÇÃO

A partir do século XX, com a revolução dos transportes, o petróleo assumiu um papel essencial no mercado global. Conhecido por ouro negro, o óleo se tornou motivo para disputas e conflitos entre os países.

Entretanto a dependência causada pelos detentores e principais consumidores, culminou não apenas em guerras, mas também em uma busca incessante por auto-suficiência, resultando no incentivo às descobertas de formas para otimizar a produção de petróleo em campos existentes em território nacional

Atualmente os reservatórios, cujos mecanismos de produção são pouco eficientes, e que, por consequência, retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional (MARQUES, 2011).

Para isso são utilizados métodos de recuperação secundária e terciária, sendo que este último (mais comumente chamada de recuperação especial ou avançada, EOR), pode ser caracterizado pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório e são designados para remediar a baixa eficiência da produção de hidrocarboneto (QUINTELLA et al., 2007).

A adição de novos métodos abriu uma gama de possibilidades para desenvolvimento e injeção de fluidos, de baixo custo e alta eficiência, capazes de modificar as características e aperfeiçoar a recuperação no reservatório.

Os métodos mais largamente utilizados atualmente, estão à injeção de água aditivada de polímeros, injeção de solução micelar e injeção de solução ASP (alkali-surfactante-polímero) (QUINTELLA et al., 2009).

Os surfactantes agem na redução da tensão interfacial entre o óleo e a rocha reservatório, já os polímeros são utilizados para controlar a viscosidade e os álcalis que reagem com os ácidos orgânicos presentes em alguns óleos produzindo uma espécie de “detergente” dentro do reservatório, que reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água (BORGES, 2009).

O objetivo do trabalho é mapear as tecnologias que envolvem a utilização de polímeros e/ou biopolímeros e surfactantes em EOR, através da análise de 611 patentes pesquisadas através do banco Worlswise do *European Patent Office* (EPO).

METODOLOGIA OU ESCOPO

Para adquirir informações, foram feitas consultas a bases de patentes, através da base European Patent Office (EPO) que é uma base mundial de acesso livre usualmente escolhida para varredura de tecnologias.

A estratégia de busca de patentes deve ser tal que permita abranger todas as patentes focadas no assunto sem acrescer de outras que possam interferir nos resultados.

Os códigos encontrados no banco, foram combinados, com objetivo de filtrar as patentes relacionadas à recuperação avançada de petróleo (EOR) utilizando surfactantes e polímeros/biopolímeros.

Tal combinação é ilustrada na Tabela 1, na qual é possível observar as seguintes associações: (Y10S507/937 or Y10S507/936) AND C09K8/584, Enhanced* in the title or abstract AND E21B43/16 or C09K8/58 e Enhanced* in the title or abstract AND C09K8/905 or C09K8/588.

Dos resultados obtidos foi processado um total de 611 patentes.

Tabela 1 - Escopo de Prospecção Tecnológica

Enhanced*	E21B43/16	C09K8/58	Y10S507/937	Y10S507/936	C09K8/905	C09K8/584	C09K8/588	TOTAL
			X	X				7
			X	X	X			188
			X	X		X		291
X								58876
X				X				107
					X			926
							X	1730
					X		X	2600
X					X		X	153
X	X	X						167
TOTAL DE PATENTES PROCESSADAS								611

Fonte: Autoria própria, 2013.

C09K8/58- As composições para métodos melhorados de recuperação para obtenção de hidrocarbonetos, ou seja, para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, deslocando os fluidos.

C09K8/588 - As composições para a perfuração de poços ou cavidades, composições para o tratamento de poços ou cavidades, por exemplo, ou para a conclusão das operações de reparação, as composições para os métodos de recuperação melhorada para a obtenção de hidrocarbonetos, ou seja, para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, deslocando os fluidos, caracterizado pela utilização de polímeros específicos.

C09K8/584 - As composições para a perfuração de poços ou cavidades, as composições para o tratamento de poços ou cavidades, por exemplo, ou para a conclusão das operações de reparação, as composições para os métodos de recuperação melhorada para a obtenção de hidrocarbonetos, ou seja, para melhorar a mobilidade do óleo, por exemplo, deslocando os fluidos, caracterizado pelo uso de surfactantes específicos.

C09K8/905 - As composições para a perfuração de poços ou cavidades, as composições para o tratamento de poços ou cavidades, por exemplo, para a conclusão ou para as operações corretivas. Composições para estimular a produção, agindo na formação subterrânea. Composições à base de água ou solventes polares (C09K8/66, C09K8/82 têm precedência) contendo compostos orgânicos. Compostos macromoleculares de origem natural, e.g. polissacáridos, celulose. Biopolímeros.

E21B43/16 - Métodos ou aparelhos para a obtenção de óleo, gás, água, materiais solúveis ou fundíveis ou uma lama de minerais de poços. Métodos de recuperação melhorada para a obtenção de hidrocarbonetos (fratura E21B43/26; obtenção de pasta E21B43/29; recuperação de solos contaminados in situ B09C; {composições químicas mesmo C09K8/58}).

Y10S507/936- Perfuração da terra, tratamento de poços, e química do campo de petróleo. Recuperação avançada de petróleo. *Flooding the formation*.

Y10S507/937- Perfuração da terra, tratamento de poços, e química do campo de petróleo. Recuperação avançada de petróleo. *Flooding the formation* com emulsão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

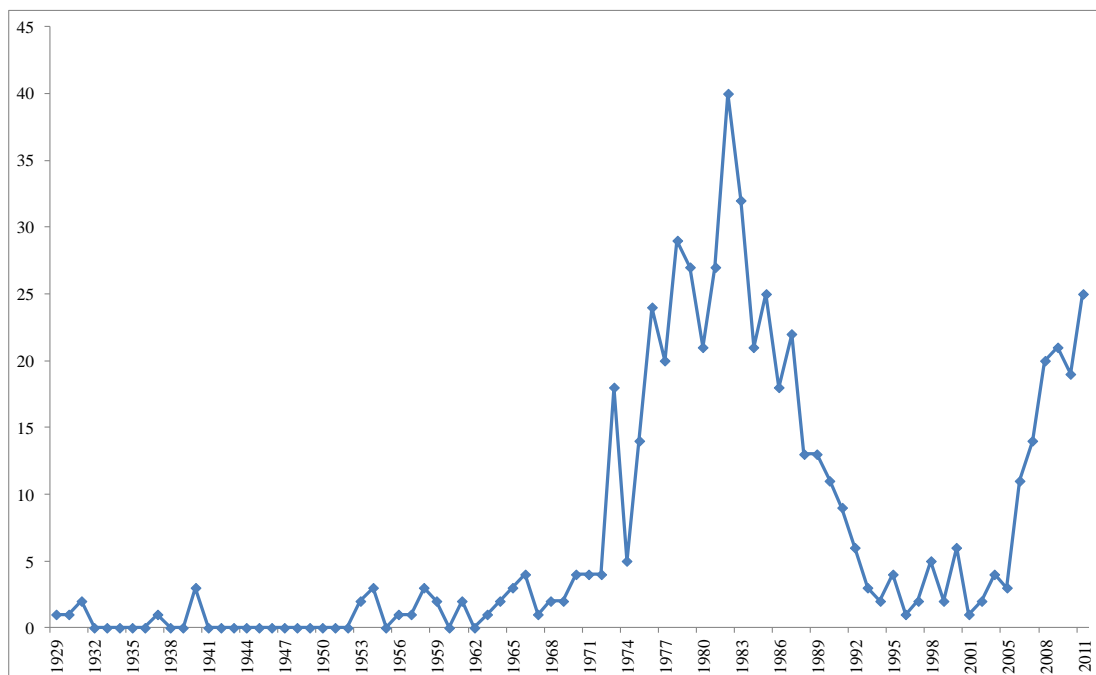
A análise da evolução anual das patentes, através da Figura 1, permite identificar dois intervalos de tempo nos quais se percebe uma crescente no número de depósito de patentes.

O início do desenvolvimento da indústria petrolífera está diretamente relacionado à evolução dos transportes. Na primeira metade do século XX, com a revolução dos transportes, o advento da indústria automobilística e a expansão naval, a demanda por petróleo no cenário mundial se torna crescente.

Enquanto o Ocidente possuía o maior contingente de indústrias e maior demanda por petróleo, as maiores ofertas de óleo se encontravam no Oriente. Isso resultou em um conflito de interesses e atingiu o ápice quando a guerra pelo petróleo foi deflagrada.

Observa-se uma crescente no número de depósitos de patentes por volta de 1973, justamente nesse período com a ocorrência da guerra de YomKippur, os países árabes, maiores produtores de petróleo, ameaçaram fazer um aumento de 400% no valor do petróleo para os países consumidores que apoiavam Israel, este marco ficou conhecido como Choque do petróleo. É possível atribuir este efeito ao aumento dos preços e a redução da disponibilidade do petróleo, houve um aumento imediato de investimentos em novas tecnologias para produção de hidrocarbonetos.

Figura 1 - Evolução Anual



Fonte: Autoria própria, 2013.

Em 1979, a transição política do Irã foi responsável pela desestruturação de produção de óleo e, além disso, no ano seguinte ocorreu a Guerra Irã-Iraque que teve como maior consequência o aumento súbito no valor do Petróleo, afetando diretamente os maiores países consumidores, dentre eles os EUA e evidenciando a supremacia dos países do Oriente que detinham petróleo em seus territórios. Este foi o estopim para que os principais países consumidores investissem em tecnologia e produção nacional, Entretanto, neste período também se passou a investir em tecnologias alternativas e na busca de combustíveis não fósseis, refletindo diretamente na queda no número de patentes depositadas a partir de 1986.

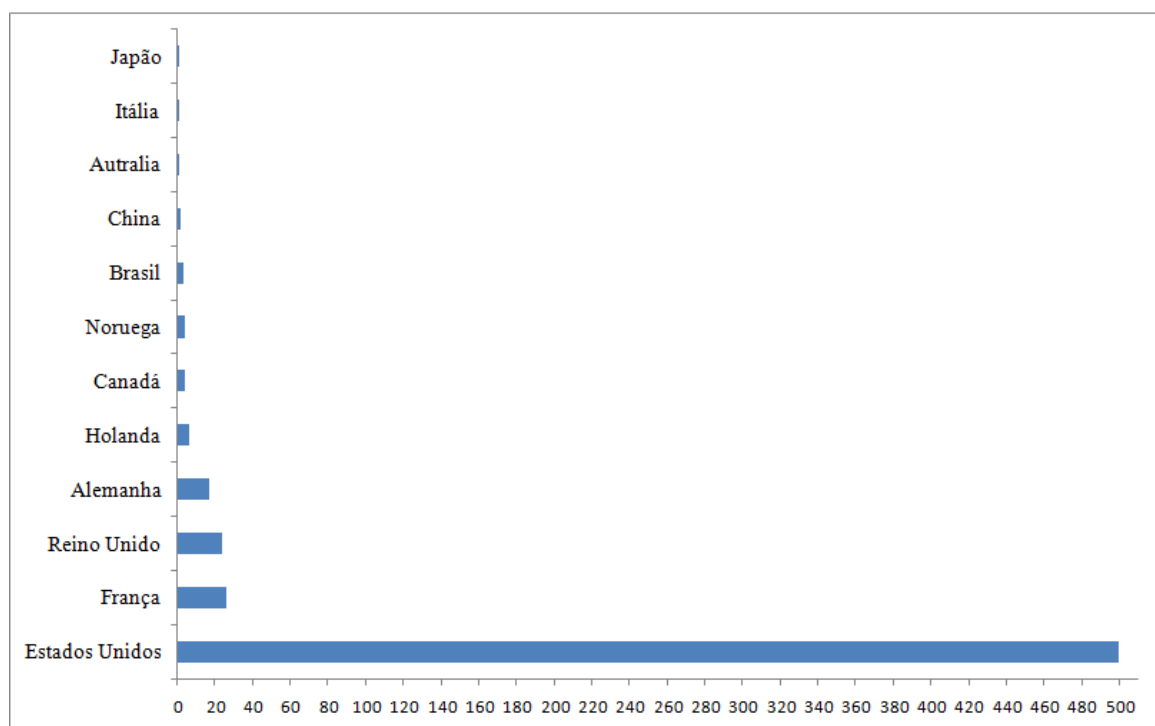
Após diversos conflitos relacionados às fronteiras Irã - Iraque se estabelece um novo conflito pelo controle do canal chat el arab, pois através deste é possível controlar a produção petrolífera da Mesopotâmia. Esta disputa territorial atinge o ápice quando pelo comando de Saddam Hussein, as

tropas Iraquianas, invadem o Kuwait. Este representa uma grande reserva de petróleo mundial, Portanto após a invasão Iraquiana, os Estados Unidos e países aliados interferem no conflito temendo que o Iraque dominasse a distribuição petrolífera da região. Com o fim da Guerra, o Iraque desocupa o Kuwait, colocando fogo em poços de petróleo existente, causando uma crise econômica, o que afeta diretamente o valor de petróleo.

Através da Figura 1 é possível perceber novamente um aumento significativo no número de depósitos de patente por volta de 2002. Num contexto histórico, a alta do petróleo verificada neste período foi consequência direta da desvalorização do dólar e novos conflitos no Iraque. Somado a isso a Venezuela, após a greve dos petroleiros, reduz a oferta de petróleo para seus consumidores, o preço do barril de óleo cru dispara e o resultado imediato é a procura por novas ofertas, capazes de suprir a demanda internacional. Esta é a provável razão pela qual o número de patentes volta a crescer neste período.

O Grande investimento Estadunidense em busca de novas tecnologias esta atrelado ao interesse econômico de alcançar a tão desejada independência, ou auto-suficiência energética, quando levado em consideração o quesito Petróleo. Tal investimento é expresso no número de patentes depositadas, que representa aproximadamente 85% dos resultados obtidos (Figura 2).

Figura 2 - Países depositantes



Fonte: Autoria própria, 2013.

Os Estados Unidos é o maior consumidor de petróleo e as importações representam uma grande fração no panorama energético, sendo assim é viável o investimento em tecnologia a fim de aumentar a produção nacional e diminuir a dependência de outras nações, como por exemplo, os frágeis países do oriente que são suscetíveis historicamente a diversos conflitos internos, dando uma instabilidade ao preço do óleo a ser importado.

Com Investimentos em tecnologia já se chegou a avanços, nos quais tem aumentado significativamente à produção nacional, refletindo na diminuição do número de importações. Tais avanços estão relacionados com a descoberta de novas tecnologias para a extração do óleo de Xisto.

Historicamente o óleo de xisto passou a ser explorado como uma opção à utilização do petróleo, entretanto os custos relacionados à extração e beneficiamento fizeram com que o petróleo se tornasse primeira opção. Sendo retomada apenas, quando a produção de hidrocarboneto, não superou as expectativas de suprir a demanda nacional e a constante dependência de outros países produtores.

Segundo a Agência Internacional de energia (AIE), a utilização do Xisto é uma alternativa à oferta de combustível da OPEP, reduzindo assim sua hegemonia e auxiliando no atendimento da demanda global, mas principalmente nacional. Se tornando, portanto, um dos responsáveis pela retomada econômica do país, devido à redução das importações e ao baixo custo com o qual o xisto chega às indústrias.

É interessante destacar a presença da China no gráfico da Figura 2, isso por que segundo a Wood Mackenzie (grupo global de consultoria energética), a China ultrapassará os EUA como o maior importador devido ao seu constante crescimento econômico além da escassez de recursos naturais nacionais para exploração. A associação com o seu crescimento é possível, pois quando verificado os anos de depósito das patentes observa-se que estão em uma faixa de crescimento de 9% do PIB, o que é considerado alto, pois é muito acima do crescimento mundial.

Foram encontradas três patentes brasileiras, sendo duas do Petróleo Brasileiro S.A (Petrobras) com números de aplicação US20090482875 e GB19990006978 e uma do Serviço Nacional de Aprendizagem em parceria com Ferro Alessandro Acacio e Quantas Biotechnologia S.A. Destaca-se a Patente com numero de aplicação US20090482875, que visa a recuperação avançada de petróleo injetando uma substância miscível com objetivo de diminuir viscosidade do óleo, aumentando conseqüentemente a sua fluidez resultando em um aumento no fator de recuperação, sendo que tal patente visa a recuperação do petróleo sem agredir o ambiente.

Constatando a hegemonia norte americana, verifica-se na Figura 3 que dentre os aplicantes as empresas Estadunidenses se destacam em números. A predominância dessas empresas, como Texaco e ExxonMobil, são resultados de uma busca incessante por auto-suficiência nacional, além disso, é importante citar a presença da Continental Oil no gráfico da Figura 3, isso porque a Continental é uma das empresas que estão participando da grande crescente de produção estadunidense, explorando formação rochosa Bakken Shale em Dakota do Norte.

É vista a presença de uma empresa Francesa (IFP Energies Nouvelles) e de uma empresa Alemã (Huels Chemische Werke AG), fato que não surpreende, pois como visto na Figura 2 França e Alemanha também aparecem como os maiores depositantes de patentes e grandes detentores de tecnologias.

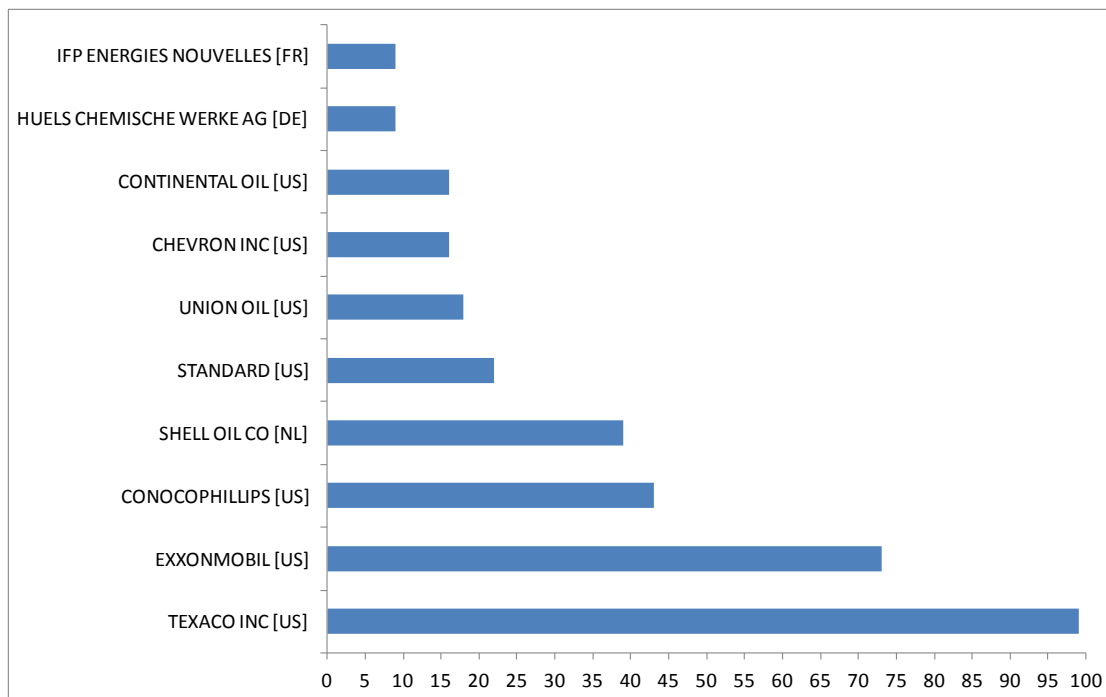
A Figura 4 mostra os inventores com mais patentes depositadas, mostrando a predominância de inventores de Nacionalidade Norte americana, um alemão e dois israelenses.

Dos inventores norte americanos o que mais se destaca é Stapp Paul com 12 patentes depositadas na Phillips Petroleum CO, que em 2002 se fundiu com a Conoco Inc. para formar a ConocoPhillips, atualmente a oitava maior empresa de petróleo, segundo a Organização Nacional da Indústria e Petróleo (ONIP). Além de Stapp Paul destacam-se também Clark Charles e Kennedy Carl, contendo respectivamente 11 e 10 patentes depositadas. É importante salientar que todas as patentes depositadas por Kennedy Carl são em parceria com Clark Charles para a Continental Oil e a produção independente de Clark Charles foi para a Philips Petroleum CO.

Destoando da predominância norte-americana destacam-se também Balzer Dieter, Gutinick e rosenberg. O primeiro, possui nacionalidade alemã com um total de 9 patentes depositadas pela

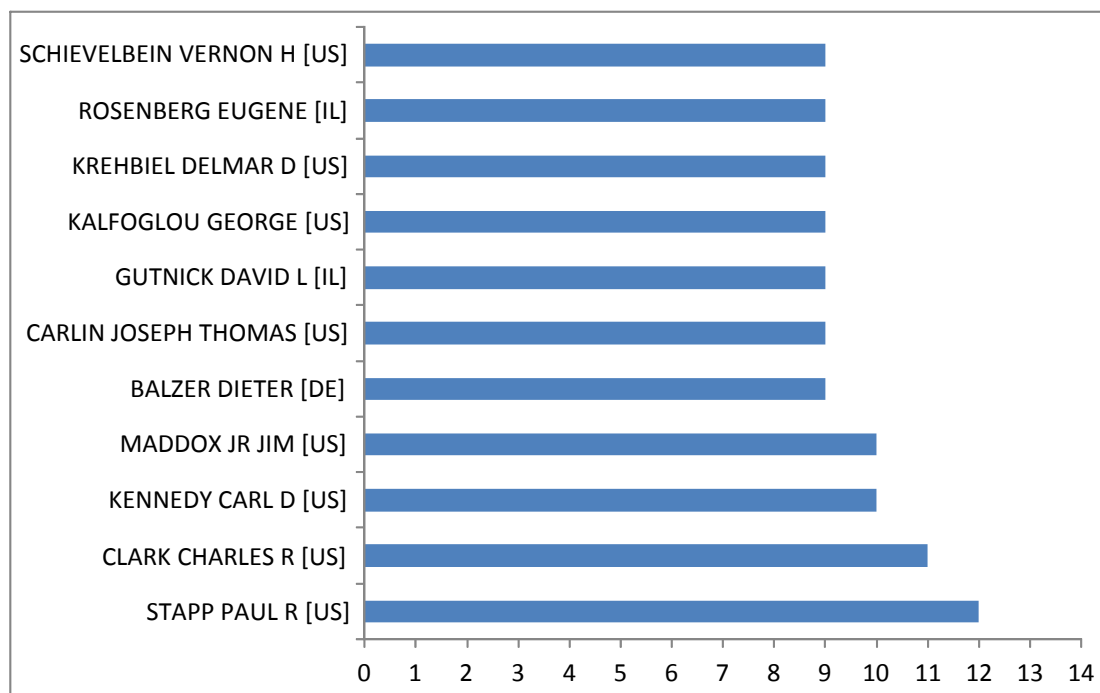
Huels Chemische Werke AG, também Alemã, já o segundo e terceiro possuem nacionalidade israelense, e em um trabalho em conjunto depositaram nove patentes, destas 8 para a Petroleum Fermentations e uma para a Biotech AG Emulsan.

Figura 3 - Depositantes



Fonte: Autoria própria, 2013.

Figura 4 - Inventores

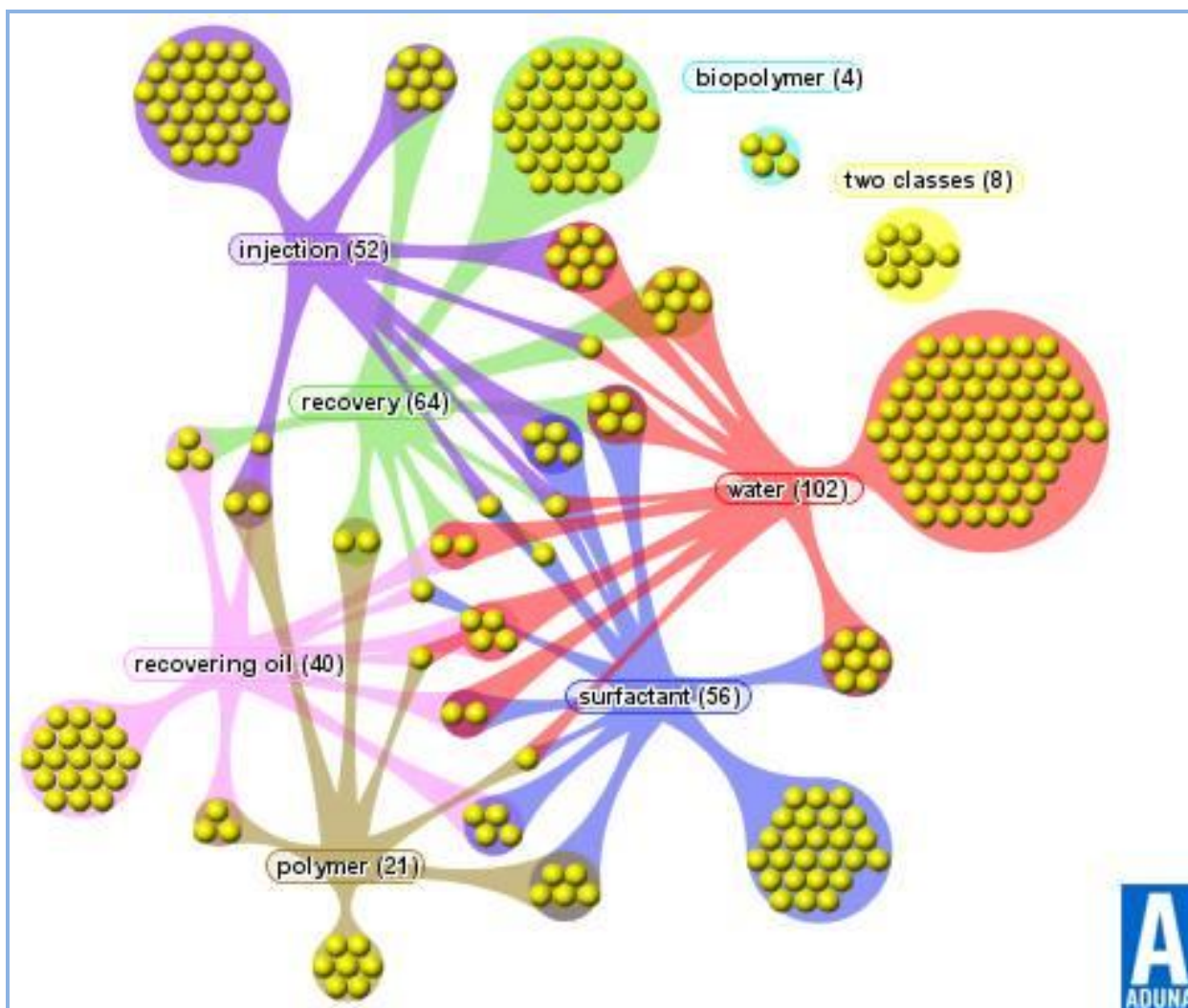


Fonte Autoria própria, 2013.

Na Figura 5 identificam-se as palavras chaves das patentes processadas. A presença das palavras surfactante e polímero dentre as palavras chave, faz-se concluir que estes são métodos amplamente utilizados devido à capacidade de interação química com os componentes do reservatório.

Devido a sua estrutura anfifílica, os surfactantes são capazes de melhorar a eficiência de arraste do óleo, atuando nas tensões interfaciais água-óleo, já os polímeros atuam na água injetada no reservatório, tornando-a mais viscosa e evitando que a mesma tome caminhos preferenciais, aumentando assim o fator de recuperação.

Figura 5 - Correlação de palavras chave



Fonte: Autoria própria, 2013.

Além da utilização da água na injeção de polímeros, a palavra chave Water aparece de maneira substancial por ser prefixo da palavra Waterflood que é um termo referente à recuperação secundária.

A presença das palavras chave é constatada na patente de número de aplicação US19880145687, publicada pela Standard Oil Co. No ano de 1989, e trata sobre a injeção de uma composição aquosa contendo baixas concentrações de surfactantes combinadas com polímeros.

Outra patente que destaca a correlação das palavras chave é a patente de número de aplicação CA19760268859, publicada pela ExxonMobil no ano de 1979, e está relacionada à recuperação avançada de petróleo por Waterflooding utilizando uma mistura biopolímero - Surfactante, o polissacarídeo Xanthomonas foi utilizado como biopolímero, que age em cooperação com o surfactante, com o objetivo de controlar a mobilidade do óleo.

PERSPECTIVAS

A utilização do petróleo teve um salto significativo em meados do século XIX e início do século XX, período no qual se verifica o depósito da primeira patente. O crescimento ou decréscimo do número de patentes relacionadas à produção de petróleo está intrinsecamente atrelado aos acontecimentos históricos.

Uma vez que, a escassez ou a abundância do óleo em determinadas regiões é capaz de gerar disputas territoriais, conflitos e modificar a dinâmica econômica global. Em face disto, percebe-se que os EUA, maior potência atual, é maior detentora em tecnologia, o que mostra a sua necessidade de auto-suficiência, mesmo sendo uma das maiores produtoras de petróleo do mundo. Visando suprir a demanda nacional.

A recuperação avançada foi a alternativa encontrada a fim de tornar a exploração dos poços, o mais rentável possível. Devido a isso, o aumento do número de patentes depositadas desde a primeira, em 1929, sempre é verificada em algum período até os dias atuais imprimindo a viabilidade do emprego de novas técnicas e o desenvolvimento dos métodos já existentes.

Além disso, observa-se a inovação no tocante à utilização de métodos até então não explorados, como por exemplo, a utilização de Biodiesel/Diesel como fluido de recuperação, analisada em uma patente depositada pela Petrobras no ano de 2006, e a utilização da glicerina bruta, co produto da produção de biodiesel, como fluido de recuperação com eficiência de 85%, 15% maior do que os métodos de injeção de solução ASP (alcalino-surfactante- polímero) (QUINTELLA et al., 2009).

REFERÊNCIAS

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel.** 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 2009.

CURBELO, F. D. S.; **Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos.** 2006. 169f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2006.

MARQUES, L. S. **Aplicação em escala de bancada do método de recuperação secundária de petróleo no Campo de Quiambina, utilizando a água produzida.** Trabalho de Conclusão do Curso. Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 2011.

QUINTELLA, C. M., BORGES, S. M. S., ALMEIDA, P. M. M., TAMASINE, A. R. Influência do teor parafínico na recuperação de petróleo por injeção de glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel de mamona. **In...** REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (SBQ). 31. 2007. Águas de Lindóia, SP, 2007.

Landson Soares MARQUES et al. Mapeamento patentário de recuperação avançada de petróleo (eor) com aditivos poliméricos/biopoliméricos e surfactantes

QUINTELLA, C. M.; RIBEIRO, V. C.; RODRIGUES, P. D.; CARVALHO, C. T.; ARAGÃO, L. S.; GONÇALVES, O.; CERQUEIRA, G. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de glicerina bruta (GB) e de solução de alcalino-surfactante-polímero (ASP) em recuperação avançada de petróleo (EOR). In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 32. Fortaleza, CE, 2009.