

# کارآیی زانتان تولید شده از سویه‌های بومی برای کاربرد در سیال‌های حفاری

پژوهش نفت

سال بیست و یکم

شماره ۶۵

صفحه ۷۰-۵۸، ۱۳۹۰

محمد رضا صعودی<sup>۱</sup>، بهاره عطاران<sup>۱</sup>، علیرضا نصیری<sup>۲\*</sup> و سیدعلیرضا مرتضوی<sup>۲</sup>

۱-دانشگاه الزهرا (س)، دانشکده علوم پایه، گروه زیست شناسی

۲- پژوهشگاه صنعت نفت ایران، پژوهشکده اکتشاف و تولید

Nasiriar@ripi.ir

## چکیده

امروزه یکی از اجزای مهم سیال‌های حفاری بیوپلیمرها هستند. زانتان، پلی ساکاریدی با وزن مولکولی بالاست که در فرآیندهای تخمیری *Xanthomonas Campestris* تولید می‌شود. در این پژوهش زانتان از سه سویه *Xanthomonas Campestris* b82، 1706DSMZ، SAM3301 تولید شد و کارآیی آن در سیال‌های حفاری مورد ارزیابی قرار گرفت. در یک بررسی همزمان به منظور کاهش قیمت محصول نهایی، تولید زانتان با استفاده از ملاس نیشکر نیز مطالعه گردید. برای بررسی کارآیی بالقوه سیال‌های حفاری، نمونه‌هایی از زانتان با غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ lb/ bbl در آب شیرین، آب دریا (۴۰۰ gr/L NaCl)، آب اشباع (۴۰۰ gr/L NaCl) و آب حاوی کلرورپتاسیم (۳۵۰ gr/L KCl) تهیه شد و قبل و پس از حرارت در ۱۲۱ °C مورد مطالعه قرار گرفت. در مجموع نمونه ساخته شده با غلظت ۲ lb/ bbl از بیوپلیمرها نتایج بهتری از خود نشان داد. بیوپلیمرهای تولید شده توسط سویه‌های SAM3301، b82 از لحاظ بالا بودن مقادیر ویسکوزیته ظاهری (AV)، ویسکوزیته پلاستیک (PV)، نقطه واروی (YP) و همچنین افزایش این پارامترها بعد از رول و بیشتر بودن نسبت YP/PV کارآیی بهتری داشتند و سویه

SAM3301 از نظر پایداری دمایی بالاتر و تولید کمتر کف، کارآیی بهتری نشان داد. نمونه زانتان تولید شده با ملاس در آب دریا بیشترین کارآیی (نسبت YP/PV) را داشت، اما نسبت به زانتان تجاری خواص ضعیف‌تری از خود نشان می‌داد.

واژه‌های کلیدی: صمغ زانتان، سیال‌های حفاری، ویسکوزیته، ملاس، آب دریا

## مقدمه

از آغاز پیدایش حفاری دوار<sup>۱</sup>، وظیفه گل حفاری به‌طور عمده انتقال کننده‌های<sup>۲</sup> حفاری از ته چاه به سطح زمین بوده است [۱]. ولی امروزه با روشن شدن سایر خواص مفید آن ثابت شده که سرعت، دقت و کاهش هزینه حفاری یک چاه به مرغوبیت و نوع گل حفاری مورد استفاده بستگی دارد [۲].

سیال‌های حفاری، سیال‌های پیچیده‌ای هستند که به‌طور کلی برای تمیز کردن چاه از کننده‌های حفاری، نگهداری

1. Rotary Drilling  
2. Cutting

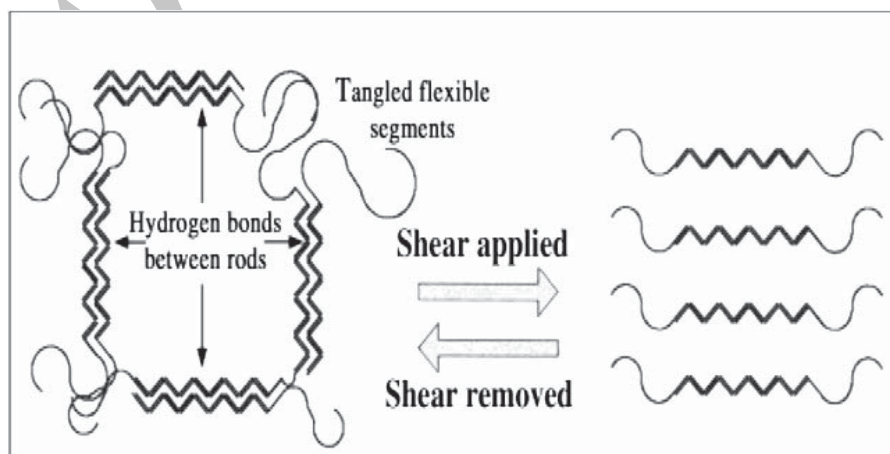
مقایسه نیست. اگر چه این پلیمرها عامل کنترل هرزروی یا آب‌گمشدگی<sup>۲</sup> سیال نیستند، اما با مواد کنترل کننده این خاصیت مثل بنتونیت، پلی اکریل آمیدها و کربوکسی متیل سلولز سازگار می‌باشند. این مواد به علت داشتن ساختمان ویژه و مشخصات یونی، در محدوده وسیعی از غلظت و نوع نمک‌ها استفاده می‌شوند و تحمل زیادی در برابر شوری دارند؛ همچنین پلیمرهای XC در برابر تجزیه باکتریایی تا دمای °C ۱۲۰ پایدار می‌باشند [۸ و ۹].

رفتار رئولوژیک زانتان بازتاب ساختار سخت و نتیجه واکنش‌های درون مولکولی آن است که معمولاً در محلول‌های آبی شکل می‌گیرد [۱۰]. به طور کلی محلول تهیه شده از صمغ‌ها سیال‌های غیر نیوتونی شبه پلاستیک هستند [۱۱] و این خاصیت را در محدوده وسیعی از دما، pH و کشش یونی حفظ می‌کنند [۱۲]. همان‌طور که در شکل ۱ به طور شماتیک نشان داده شده است در حالت سکون، محلول زانتان ویسکوزیته بالایی دارد اما هنگامی که هم‌زده می‌شود، بر حسب سرعت هم‌زدن، ویسکوزیته آن به شدت کاهش می‌یابد (shear thinning). این کاهش قوام ناشی از هم‌زدن و بازگشت به حالت اول، بسیار سریع و آنی است و اهمیت کاربردی دارد.

در نوک مته حفاری، سرعت جریان بسیار بالا و ویسکوزیته محلول زانتان بسیار کم است. این وضعیت در اطراف محور مته بر عکس می‌باشد و در این ناحیه سرعت جریان کم و ویسکوزیته محلول بالا است.

و انتقال این کنده‌ها، روان‌سازی مته و کنترل فشار سازه به کار می‌روند [۳ و ۴]. سیال‌های حفاری به دو گروه عمده بر پایه نفت و بر پایه آب تقسیم می‌شوند. تقریباً ۹۵/۵٪ از چاه‌های نفت با سامانه سیال‌های پایه آبی حفاری می‌شوند، زیرا ارزان‌تر بوده و نسبت به سیال‌های پایه نفتی از نظر زیست محیطی سازگارترند [۵ و ۶].

سیال‌های حفاری پایه آبی به‌طور کلی متشکل از آب شور با کشش یونی بالا و پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی و ساختار شیمیایی متفاوت هستند. نقش آنها تنها افزایش گرانی فزونی نیست، بلکه ذرات باردار به‌کار رفته برای چگالی سیال را نیز تثبیت کرده و ورود سیال به ساختار حفاری شده را محدود می‌کنند (این در حالی است که سیال حفاری با فشاری بالاتر از فشار سازند در گردش است) [۶]. به عبارت دیگر هدف عمده از مصرف پلیمرها در ساختار سیال حفاری، کنترل فیلتراسیون، تعدیل ویسکوزیته و پایداری دیواره چاه می‌باشد. بیوپلیمرهایی مانند صمغ زانتان، اسکلوگلوکان و ولان<sup>۱</sup> به‌طور معمول به ترکیب این نوع گل‌ها اضافه می‌شوند [۷]. بیوپلیمر میکروبی زانتان با نام اختصاری XC که توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* در یک فرآیند تخمیری تولید می‌شود، به‌عنوان عامل افزایش ویسکوزیته و استحکام ژله‌ای در سیال‌های حفاری استفاده می‌شود به گونه‌ای که خواص بسیار خوب آن در معلق نگه داشتن قطعات و ذرات جامد نسبت به پلیمرهای دیگر در غلظت یکسان قابل



شکل ۱- شکل شماتیک تأثیر هم‌زدن بر شبکه پلیمری صمغ زانتان [۱۰]

1. Welan

2. Fluid Loss

ویسکوزیته ظاهری<sup>۴</sup> (AV)، ویسکوزیته پلاستیک<sup>۵</sup> (PV) و نقطه واروی<sup>۶</sup> (YP) را قبل و بعد از رول به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۷۰ °C بررسی کردند [۲۰]. Rottava و همکاران در تحقیق خود خصوصیات رئولوژیکی زانتان تولید شده توسط ۱۰ سویه از *Xanthomonas sp.* را مطالعه کرده و نشان دادند که ویسکوزیته ظاهری محلول‌های زانتان با افزایش سرعت هم‌زنی کاهش می‌یابد [۲۱].

هدف اصلی در این پژوهش، مقایسه کارایی بیوپلیمر تولید شده توسط سویه‌های بومی می‌باشد که برای این منظور، محصول سه سویه SAM3301، b82، 1706DSMZ در سیال‌های حفاری با هم مقایسه شدند. در یک بررسی هم‌زمان به منظور کاهش قیمت محصول نهایی، تولید زانتان با استفاده از ملاس نیشکر نیز مورد مطالعه قرار گرفت و کارایی این بیوپلیمر در سیال‌های حفاری بررسی گردید. از آنجا که ایران یکی از کشورهای بزرگ نفت خیز بوده که در آن سالانه ده‌ها چاه اکتشافی و توسعه‌ای حفر می‌شود، به نظر می‌رسد به‌دست آوردن توان تولید زانتان مناسب برای کاربرد در سیال حفاری با سویه‌های بومی در کشور، می‌تواند باعث صرفه جویی ارزی زیادی در این زمینه شود.

## مواد و روش‌ها

### میکروارگانیزم‌ها و تخمیر

سه سویه از *Xanthomonas Campestris* برای تولید زانتان به کار برده شد. سویه b82 و SAM3301 که پیشتر در آزمایشگاه ملی میکروبیولوژی صنعتی دانشگاه الزهرا از خاک‌های ایران جدا شده بود [۲۲ و ۲۳] و سویه 1706DSMZ که از مجموعه کشت PTCC<sup>۷</sup> خریداری گردیده بود و برای تولید میکروبی زانتان ارزیابی شد.

برای تهیه کشت مقدماتی در اولین مرحله باکتری به صورت Slant روی محیط YMA<sup>۸</sup> کشت داده و در دمای ۲۸ °C گرماگذاری شد. بعد از ۱۸ ساعت یک لوپ<sup>۹</sup> پر از

1. Strain

2. Waxy Hull-Less Barely

3. Polyoxyalkyleneamine

4. Apparent Viscosity

5. Plastic viscosity

6. Yield Point

7. Persian Type Culture Collection

8. Yeast Extract Malt Extract Agar

9. Loop

اگرچه صمغ زانتان گران‌تر از پرمصرف‌ترین پلی ساکارید گیاهی مورد استفاده در صنعت نفت یعنی صمغ گوار است، اما خاصیت تعلیق استثنایی محلول‌های صمغ زانتان در غلظت‌های پایین پلیمر، مصرف آن را در مواردی که هزینه حمل و نقل بالا است، توجیه‌پذیر کرده است [۹ و ۱۳]. امروزه زانتان به‌عنوان مهم‌ترین پلی ساکارید میکروبی از نقطه نظر تجاری شناخته می‌شود [۱۰].

از آنجایی که در صنعت نفت برخلاف صنایع غذایی و دارویی نیازی به تخلیص نمونه نیست، می‌توان به‌منظور کاهش هزینه‌های تولید، زانتان را از مواد اولیه ارزان قیمت که بیشتر زباله‌ها یا محصولات فرعی صنعت کشاورزی و پساب صنایع لبنی هستند، تولید نمود.

یکی از این مواد ملاس نیشکر می‌باشد که شیره غلیظ و قهوه‌ای رنگی است که به‌عنوان محصول جانبی مازاد غیر قابل تبلور پس از کریستالیزاسیون شکر به دست می‌آید [۱۵]. در پژوهش‌های مشابه انجام شده، از زانتان تجاری برای بررسی خصوصیات رئولوژیک زانتان در سیال حفاری استفاده شده است [۴ و ۵ و ۱۶]. Benyounes و همکاران تأثیر بیوپلیمر زانتان بر خصوصیات رئولوژیکی محصول‌های بتونیت را مطالعه نموده‌اند. نتایج آنها نشان داد که زانتان باعث افزایش نقطه واروی و بالارفتن ویسکوزیته محلول‌های بتونیت - بیوپلیمر می‌شود [۱۷].

Berges و همکاران در پژوهشی مشابه، زانتان تولید شده توسط سویه<sup>۱</sup> *Xanthomonas arboricola pv pruni* را به‌عنوان افزایش دهنده ویسکوزیته در سیال‌های حفاری بررسی نمودند که برای این منظور از آب شیرین و محلول‌های نمکی NaCl، KCl و CaCl<sub>2</sub> در دماهای متفاوت استفاده کردند [۱۸]. Berges و همکاران در مطالعه خود صمغ زانتان و اسکلوگلوکان را به‌عنوان افزایش دهنده ویسکوزیته بررسی کردند که زانتان به‌دلیل پایداری دمایی بهتر خواص بهتری از خود نشان داد [۱۸]. Hamida و همکاران خصوصیات رئولوژیکی محلول‌های بیوپلیمر<sup>۲</sup> WHB را با غلظت‌های مختلف در آب شیرین و محلول‌های نمکی مطالعه کردند [۱۹]. Yuanzhi و همکاران در پژوهش خود برای مطالعه خصوصیات رئولوژیکی پلی اکسی آلکیلن آمین<sup>۳</sup> در سیال‌های حفاری پارامترهای

۳، پپتون گوشت ۵، گلوکز ۱۰، آگار ۱۵ و pH ۶/۸ - ۷.  
 - محیط کشت YMB (g/L): عصاره مخمر ۳، عصاره مالت ۳، پپتون گوشت ۵، گلوکز ۱۰ و pH ۶/۸ - ۷.  
 - ترکیب محیط کشت تولید (g/L): قند ۲۰، منیزیم ۰/۰۲، نیتروژن ۰/۲۸، فسفر ۰/۱۲، پتاسیم ۰/۲۸ و pH ۶/۸ - ۷.

#### اندازه‌گیری محتوی پیرووات نمونه‌ها

سنجش پیرووات نمونه‌ها با روش آنزیمی (لاکتات دهیدروژناز) انجام شد. قبل از سنجش پیرووات، محلول ۱٪ زانتان تهیه و با اولترا سائتریفیوژ در ۳۸۰۰۰ دور به مدت ۳۰ دقیقه، توده سلولی جدا شد. مجدداً زانتان با ایزوپروپانول و نمک رسوب داده و خشک گردید و سپس برای سنجش پیرووات به کار برده شد. میزان پیرووات طبق روش Duckworth و Yaphe اندازه‌گیری گردید [۲۸].

#### بررسی کارآیی سیال‌های حفاری

آزمایش‌های مربوط به عملکرد بیوپلیمر در سیال‌های حفاری در پژوهشگاه صنعت نفت ایران، واحد پژوهش حفاری انجام شد. محصول خام تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* بعد از خشک شدن آسیاب و با الک دارای منافذ ۸۰ میکرونی (تقریباً مش ۲۰۰) غربال گردید. سپس در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ lb/bbl به آب شیرین و محلول‌های NaCl (gr/L) ۴۰ (آب دریا) و NaCl (g/L) ۴۰۰ (آب اشباع) و آب حاوی KCl (g/L) ۳۵۰ اضافه شد و با میکسر چندپره<sup>۱</sup> به مدت ۲۰ دقیقه به طور یکنواخت مخلوط شد. این محلول‌ها در دو سری تهیه گردید. در سری اول بعد از همگن شدن، ویسکوزیته توسط ویسکومتر دورانی Fann 32 در دورهای ۶۰۰، ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۶ و ۳ اندازه‌گیری شد. در سری دوم، نمونه به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۲۱ °C رول و سپس خواص رئولوژیکی نمونه‌ها در دمای محیط (۲۵ °C) اندازه‌گیری شد [۱۴]. پارامترهای ویسکوزیته ظاهری (AV)، ویسکوزیته پلاستیک (PV) و نقطه واروی (YP) از روابط زیر محاسبه گردید:

$$\text{ویسکوزیته پلاستیک (PV)} = \theta_{600} - \theta_{300} \text{ in cp}$$

$$\text{ویسکوزیته ظاهری (AV)} = \theta_{600} / 2 \text{ in cp}$$

$$\text{نقطه واروی (YP)} = \theta_{300} - \text{PV in lbf/100ft}^2 \text{ [۲۹ و ۲۰]}$$

1. Multmixer

این محیط برای تلقیح ۵ mL YMB استفاده شد. این محیط در انکوباتور شیکر با دمای ۲۸ °C قرار گرفت، تا این که جذب در ۵۴۰ (nm) به ۰/۵ تا ۱ برسد. سپس تمام این محیط برای یک شب در دمای ۲۸ °C و با چرخش ۱۲۰ rpm گرماگذاری شد. به دنبال این مراحل، محیط تولید زانتان با مخلوط ۵٪ حجمی از آخرین محیط تلقیح شد و در شرایط یکسان با محیط پیش کشت برای ۷۲ ساعت گرماگذاری گردید. بعد از اتمام فرآیند تخمیر، زانتان با ایزوپروپانول با نسبت حجمی دو حجم محیط کشت به سه حجم ایزوپروپانول همراه با ۳-۵٪ (وزن زانتان g/g) کلرید کلسیم رسوب داده شد و در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۲۴-۲۶].

#### تولید زانتان با استفاده از ملاس

در این پژوهش از ملاس نیشکر (شرکت توسعه نیشکر خوزستان) استفاده شد و ملاس به عنوان منبع کربن و انرژی در تولید زانتان استفاده گردید. ابتدا تحمل پذیری سویه 1706DSMZ در ۵ مرحله طبق روش Kalogiannis با غلظت بالای ملاس افزایش داده شد [۲۷]. برای تولید زانتان، سویه سازش داده شده در مرحله قبل روی LB25 slant کشت داده شد و در دمای ۲۸ °C به مدت ۳۶-۴۰ ساعت گرماگذاری شد. از این محیط به ۲۰ mL LB 25S تلقیح شد تا جذب نوری (A600) به حدود ۰/۱ برسد. سپس در دمای ۲۸ °C و با چرخش ۱۲۰ rpm به مدت ۷ ساعت گرماگذاری شد تا جذب نوری (A600) به حدود ۱/۴ برسد. ۱۰ mL از این محیط به ۱۰۰ mL محیط حاوی ۶۰ g/L ملاس و ۴ g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  در فلاسک ۵۰۰ mL شیاردار اضافه شد و در ۲۸ °C و با چرخش ۱۲۰ rpm به مدت ۱۷ ساعت گرماگذاری شد. محیط تولید که حاوی ترکیبات محیط سینتیک تولید بدون قند و همراه با ۶۰ g/L ملاس بود، با مخلوط ۵٪ حجمی از آخرین محیط پیش کشت تلقیح و در دمای ۲۸ °C با چرخش ۱۲۰ rpm به مدت ۷۲ ساعت گرماگذاری شد. پس از اتمام تخمیر زانتان با ایزوپروپانول و نمک  $\text{CaCl}_2$  (۳٪ وزن زانتان) رسوب داده شد [۲۷]. ترکیب محیط‌های کشت استفاده شده در این پژوهش عبارتند از:

- محیط کشت YMA (g/L): عصاره مخمر ۳، عصاره مالت

## نتایج

نقش سیال‌های حفاری در استحصال منابع عظیم هیدروکربنی در اعماق زمین بر کسی پوشیده نیست. با توجه به پیشرفت علوم، به ویژه فناوری گل‌های حفاری و نیز صرف هزینه‌های زیاد، کنترل خواص سیالیت گل‌های حفاری و بهینه‌سازی آنها ضرورت دارد [۱۴]. سیال‌های حفاری ۱۵ تا ۱۸ درصد از هزینه‌های حفاری چاه‌های نفتی را شامل می‌شوند [۳۰]. از سوی دیگر افزایش نگرانی‌های زیست محیطی درباره سیال‌های حفاری پایه نفتی، منجر به افزایش محبوبیت سیال‌های بر پایه آب شده است [۳۱]. تقریباً ۹۵/۵٪ از چاه‌های نفت با سامانه سیال‌های بر پایه آب حفاری می‌شوند، زیرا نسبت به سیال‌های پایه نفتی ارزان‌تر بوده و از نظر زیست محیطی سازگارتر هستند [۵]. یکی از بررسی‌های مهم در سیال‌های حفاری پایه آبی، طراحی و آزمایش پلیمرهای محلول در آب برای کنترل پارامترهای اصلی تأمین‌کننده ویژگی‌های مناسب گل حفاری شامل خصوصیات رئولوژیکی، افت صافی و پایداری دیواره چاه است. یکی از این پارامترهای مهم، کنترل رئولوژیکی سیال حفاری می‌باشد. این وظیفه را در گذشته پلیمرهایی همچون نشاسته گندم و کربوکسی متیل سلولز با گرانروی بالا به عهده داشتند که محدودیت‌های زیادی دارند مانند ناکارآمدی نشاسته در آب‌های نمکی کم غلظت، ناپایداری گرمایی در دمای بالاتر از  $104/4^{\circ}\text{C}$  و حساسیت زیاد کربوکسی متیل سلولز (CMC) به نمک‌های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی و تغییرات pH. از این رو مشتقات پلی ساکاریدهای طبیعی و پلیمرهای سنتزی با توجه به ویژگی‌های خاص خود و پوشش دادن این محدودیت‌ها به عنوان جایگزین مناسب و یا مکمل به طور گسترده استفاده می‌شود [۳۱].

از خصوصیات مطلوب این پلیمرها برای کاربرد در سیال‌های حفاری می‌توان به ویسکوزیته بالا در غلظت‌های کم رفتار شبه پلاستیک و پایداری ویسکوزیته پلیمر در برابر نمک‌ها، دما و شرایط قلیایی اشاره کرد [۴]. دست‌یابی به این خصوصیات مطلوب تا حد زیادی بستگی به انتخاب و تهیه سویه‌های میکروبی مناسب و شرایط کشت آنها دارد. از این رو در این پژوهش، بررسی کارایی سه سویه بومی منتخب که طی پژوهش‌های قبلی به دست آمده بود، هدف قرار گرفت.

این بررسی‌ها در چند محور دنبال گردید که در ادامه ارائه می‌گردد.

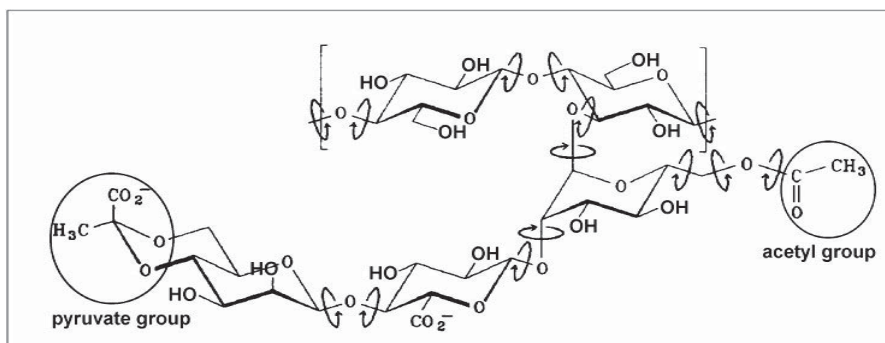
## بررسی میزان پیرووات نمونه‌ها

میزان پیرووات نمونه‌های زانتان حاصل از کشت سویه‌های بومی با استفاده از لاکتات دهیدروژناز اندازه‌گیری شد. درصد پیرووات زانتان‌های تولید شده توسط سویه‌های مختلف و زانتان تجاری در جدول ۱ مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود زانتان تولید شده توسط سویه‌های بومی، میزان پیرووات بالاتری نسبت به زانتان تجاری دارد. همچنین با مقایسه میزان تولید، بازده و همچنین ویسکوزیته واقعی سویه‌های بومی مشخص گردید که سویه b82 بیشترین میزان بازده و ویسکوزیته را دارا می‌باشد. میزان پیرووات شاخص مهمی از خصوصیات ساختاری زانتان محسوب می‌شود. صمغ زانتان یک هتروپلی ساکارید با وزن مولکولی بالاست و همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، ساختمان اولیه آن شامل واحدهای تکراری پنتا ساکارید است که از دو واحد گلوکز، دو واحد مانوز و یک واحد گلوکورونیک اسید با نسبت مولی ۲/۸:۲:۴ تشکیل شده است [۳۱]. اسکلت زانتان متشکل از د-گلوکز با پیوندهای بتا-۴/۱ است. واحدهای منومری گلوکز به‌طور یک در میان در کربن ۳، زنجیره جانبی سه قندی متشکل از یک مولکول اسید گلوکورونیک و دو مولکول مانوز دارند. واحد د-مانوز غیر انتهای در کربن ۶ حامل گروه استیل می‌باشد و به کربن ۴ و ۶-مانوز انتهای، پیرووات با پیوند کتال متصل شده است. درجه استیل دار شدن و مقدار پیرووات کتال بر حسب شرایط کشت و از سویه‌ای به سویه دیگر تغییر می‌کند (بین ۶۵-۱۴٪). درصد پیرووات زانتان روی خصوصیات آن از جمله ویسکوزیته، پایداری دمایی و حلالیت در آب‌های دارای کربنات کلسیم بالا تأثیر می‌گذارد [۳۲]. امروزه مشخص شده که میانگین محتوی پیرووات پلی ساکارید در طول دوره تخمیر ممکن است متغیر باشد و محصول نهایی تخمیر، مخلوطی از انواع مختلف با درجه پیروویلاسیون متفاوت است. هر چند توزیع گروه‌های پیرووات در هر مولکول نامعلوم است، این گروه‌ها نقش مهمی در تعیین خصوصیات زانتان دارند [۳۳].



جدول ۱- مقایسه درصد پیروات زانتان تولید شده توسط سویه‌های بومی و زانتان تجاری

زانتان تجاری	SAM3301	1706DSMZ	b82	سویه باکتری Xanthomonas Campestris
-	۱۲/۱	۱۲/۳۵	۱۴/۶۳	محصول خام (g/L)
-	۲/۸۴	۱/۹۱	۲/۲۲	توده سلولی (g/L)
۱۸۹۵	۱۵۲۱	۱۶۴۰/۷	۱۹۵۲/۱	ویسکوزیته واقعی (cP)
-	%۴۷	%۵۲	%۶۲	بازده (yield)
۱/۴	۲/۶۴	۲/۸۵	۲/۴۲	در صد وزن پیروات / وزن زانتان



شکل ۲- یک واحد مونومری صمغ زانتان [۴۳].

استفاده شد، که با افزایش مقدار XC مقادیر PV، AV و YP افزایش یافت. در شکل ۳ مقادیر ویسکوزیته ظاهری با غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ lb/bbl از XC تولید شده با سویه b82 که بهترین کارایی را نسبت به سویه‌های دیگر در آب معمولی، آب دریا، آب اشباع و آب حاوی کلرور پتاسیم (۳۵٪ KCl) داشت، نشان داده شده است.

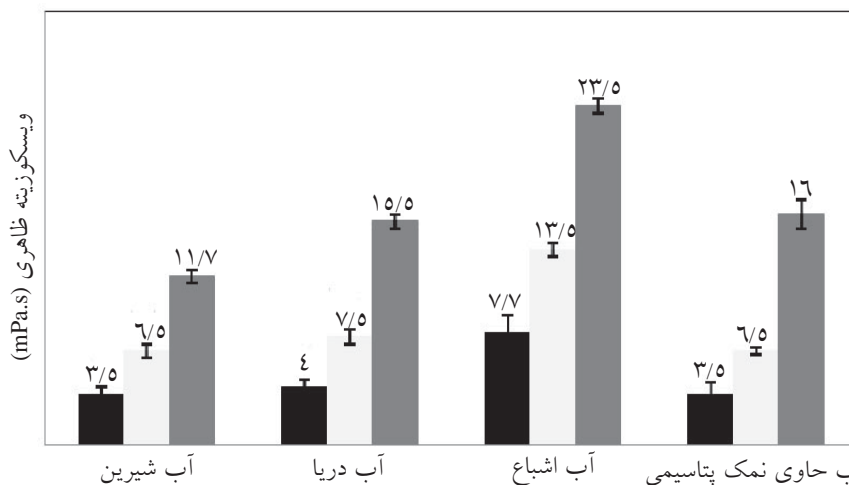
همان‌گونه که مشاهده می‌شود در تمامی این محلول‌ها، روند افزایشی ویسکوزیته با افزایش غلظت XC دیده می‌شود. این روند در مطالعه Zhao و همکاران نیز مشاهده شده است [۳۶]. همچنین با افزایش میزان نمک NaCl از آب شیرین به آب اشباع، میزان ویسکوزیته ظاهری (AV) افزایش پیدا کرده است و در مورد آب حاوی نمک پتاسیم نیز تقریباً نمونه شبیه آب دریا عمل نموده که این موضوع، کارایی زانتان تولیدی را در مقابل آب‌های نمکی نشان می‌دهد.

هرچند خواص رئولوژیکی مناسب به شدت به نوع سیال بستگی دارد، اما مطابق با استاندارد صنعت نفت آمریکا (API)، هر اندازه مقادیر گرانیوی ظاهری (AV)، گرانیوی پلاستیک (PV) و نقطه واروی به ترتیب به ۲۰ cP، ۱۵ cP و ۳۵ (lbf/100ft<sup>2</sup>) نزدیک‌تر باشد، مناسب و مطلوب خواهد بود [۳۷].

در مورد نقش گروه‌های پیروات در افزایش ویسکوزیته اختلاف نظرهایی وجود دارد. مکانیسم نقش پیروات هنوز کاملاً شناخته شده نیست. بعضی محققان بیان کرده‌اند که نقش پیروات ناشی از افزایش نسبی در وزن مولکولی است، اگر چه ارتباطی بین محتوی پیروات و وزن مولکول یافت نشده است. هم چنین ارتباط ماکرومولکولی به طور مستقیم به محتوی پیروات بستگی دارد. نتایج آزمایش‌ها نشان داده که ارتباط بین مولکولی به وسیله گروه‌های متیل پیروات افزایش می‌یابد. به هنگام فراوانی پیروات، بدلیل قرار گرفتن این جزء در سطح خارجی ساختار ماریچی زانتان، امکان میانکنش با مولکولهای مجاور از این طریق فراهم می‌شود. زنجیره جانبی استات نیز شامل گروه متیل است اما نزدیک به مرکز ماریچ مولکول زانتان قرار دارد و کمتر در دسترس تداخل‌های بین مولکولی قرار می‌گیرند [۲۵ و ۳۴]. در مطالعات قبلی مشخص شده که محتوی پیروات می‌تواند به عنوان شاخصی برای کیفیت رئولوژیکی زانتان بیان شود [۲۵].

بررسی تأثیر مقادیر مختلف بیوپلیمر (XC) تولید شده بر خواص رئولوژیکی سیال‌های حفاری

در این بررسی از غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ lb/bbl از هر یک از XC های تولید شده با سویه‌های SAM3301، 1706DSMZ، b82،



شکل ۳- ویسکوزیته ظاهری (AV) بیوپلیمر زانتان تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* سویه b82 در آب شیرین، آب دریا، آب اشباع، آب حاوی نمک پتاسیمی (۳۵٪ KCl). (● ۱/۵ پوند بر بشکه ● ۲ پوند بر بشکه ● ۳ پوند بر بشکه)

سازندها بر سرعت نفوذ مته نیز مؤثرند [۱۱ و ۳۹]. نسبت بالای YP/PV برای افزایش خصوصیت شبه پلاستی سیال حفاری به کار می‌رود و این خصوصیت برای تمیز کردن بهتر چاه از کنده‌های حفاری، بهبود عملکرد پمپ‌ها و افزایش سرعت حفاری مطلوب است. پلیمری با YP بالاتر، ژل شدگی بالاتری نشان می‌دهد که خصوصیت مطلوبی برای سیال حفاری است [۵]. Ward و همکاران نیز در مطالعه خود از این نسبت برای بررسی کارایی پلیمر استفاده کردند [۳۸]. از لحاظ نسبت YP/PV در آب شیرین، به ترتیب XC تولید شده توسط سویه b82 نمونه تجاری و SAM3301 بیشترین مقدار را داشتند.

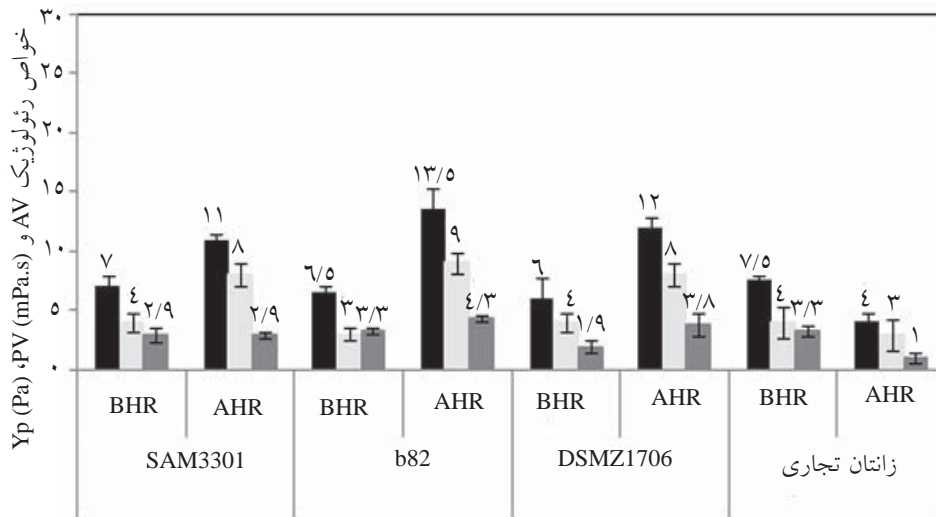
همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در مورد XC تولید شده توسط سویه b82 و 1706DSMZ، هر سه خصوصیت رئولوژیکی در آب دریا با روند افزایشی قبل و بعد از رول مواجه شدند که بیان‌گر پایداری دمایی آنها است، در حالی که این روند در مورد زانتان تجاری مشاهده نشد. XC تولید شده توسط سویه b82 بیشترین مقدار ویسکوزیته ظاهری را قبل و بعد از رول دارد. هر سه XC در حضور نمک سدیمی پایدارند. از لحاظ نسبت YP/PV در آب دریا، به ترتیب XC تولید شده توسط سویه b82 و 1706DSMZ بیشترین نسبت را داشتند. مطابق شکل ۶ در مورد XC تولید شده توسط سویه b82 و SAM3301؛ هر سه خصوصیت رئولوژیکی روند افزایشی قبل و بعد از رول نشان دادند، که بیان‌گر پایداری دمایی آنها در حضور غلظت بالای نمک سدیمی است.

بنابراین به نظر می‌رسد که بیوپلیمرزانتان تولید شده در غلظت ۲ lb /bbl، بیشترین کارایی را داشته است.

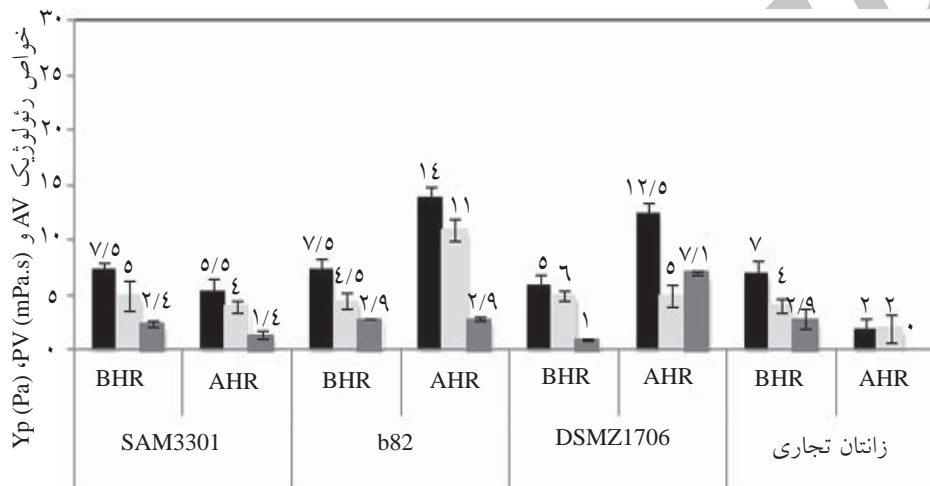
#### بررسی کارایی محصول خام به دست آمده از سه سویه *Xanthomonas campestris* در سیال‌های حفاری

محصول خام تولید شده توسط سه سویه SAM3301 و b82، 1706DSMZ طبق روشی که شرح داده شد، در سیال‌های حفاری بررسی گردید (شکل‌های ۴ تا ۷). همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، برای هر سه نمونه تولیدی از جهت خصوصیات رئولوژیکی، ویسکوزیته ظاهری (AV)، ویسکوزیته پلاستیک (PV) و نقطه واروی (YP) بعد از رول، روند افزایشی دیده می‌شود که بیان‌گر پایداری دمایی هر سه XC در آب شیرین است. Ward و همکاران در مطالعه خود روند افزایشی ویسکوزیته پلاستیک و نقطه واروی را بعد از رول در محلول پلیمر نشان دادند [۳۸]. XC تولید شده توسط سویه b82، بیشترین مقدار ویسکوزیته ظاهری را قبل و بعد از رول دارد که از ویژگی‌های مثبت نمونه تولیدی می‌باشد. در نمونه تجاری، روند افزایشی بعد از رول مشاهده نشد. همچنین این روند افزایشی برای PV و YP نمونه تولیدی سویه b82 نسبت به دیگر نمونه‌ها مشاهده گردید.

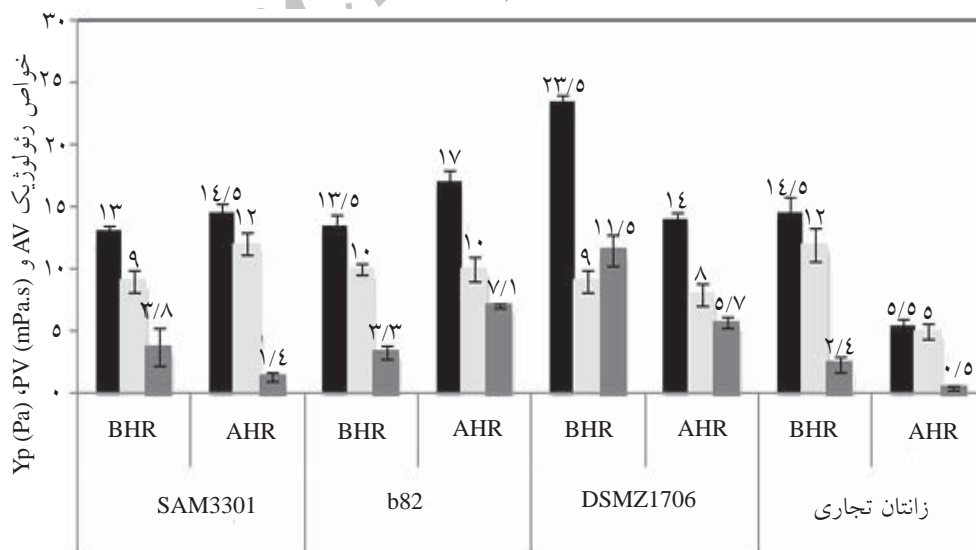
دو پارامتر رئولوژیکی نقطه واروی (YP) و ویسکوزیته پلاستیک (PV)، از مهم‌ترین خواص هستند که ضمن تأثیر بر یکدیگر در محاسبات هیدرولیک عملیات حفاری، مانند افت فشار سیال، توان مورد نیاز پمپ و در بسیاری از



شکل ۴- خصوصیات رئولوژیکی به دست آمده از زانتان تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* سویه های b82 و زانتان تجاری در غلظت ۱ lb / bbl در آب شیرین و در حالت های BHR و AHR. (●AV, ●PV ●YP)

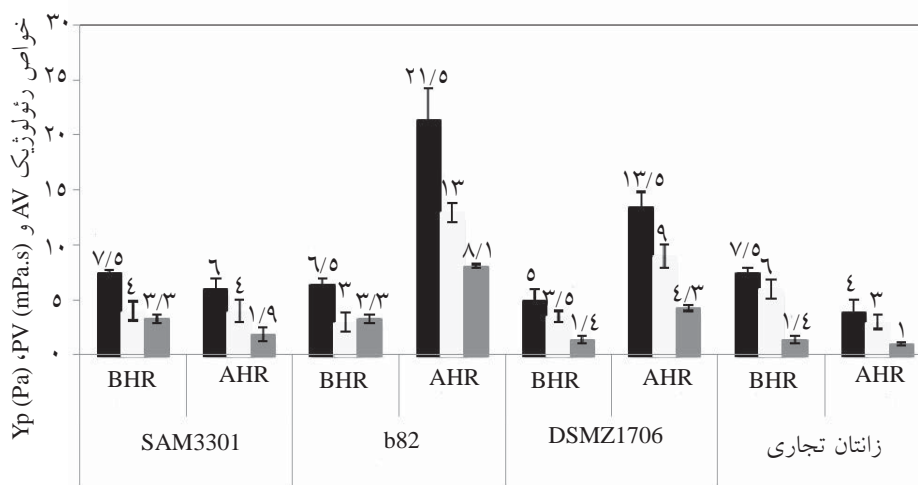


شکل ۵- خصوصیات رئولوژیکی به دست آمده از زانتان تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* سویه های b82 و زانتان تجاری در غلظت ۱ lb / bbl در آب دریا NaCl (g/l) ۴۰ و در حالت های BHR و AHR. (●AV, ●PV ●YP)



شکل ۶- خصوصیات رئولوژیکی به دست آمده از زانتان تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* سویه های b82 و زانتان تجاری در غلظت ۱ lb / bbl در آب اشباع NaCl (g/L) ۴۰۰ و در حالت های BHR و AHR. (●AV, ●PV ●YP)





شکل ۷- خصوصیات رئولوژیکی به دست آمده از زانتان تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* سویه های b82، SAM3301، DSMZ 1706 و زانتان تجاری در غلظت ۱ lb / bbl قبل (BHA) و بعد (AHR) از رول در دمای ۱۲۱ °C به مدت ۱۶ ساعت در آب حاوی ۳۵۰ g/L KCl و در حالت های BHR و AHR. (●AV, ●PV ●YP).

را کاهش می دهد و سبب ایجاد تورم (Fish Eye) شده و گاهی عملکرد پلیمر را محدود می نماید. اما از سویی دیگر، افزودن مقادیر کم نمک به این محلول ها، بارهای منفی شاخه های تری ساکاریدی را پوشش داده و رانش الکترواستاتیک را به حداقل می رساند. در صورت نبودن نمک، این رانش الکترواستاتیک ساختار دو زنجیره ای را چنان ناپایدار می کند که در درجه حرارت های بالا، دو زنجیره به صورت نوارهای تک از هم جدا می شوند. این جدایی را با افزودن نمک می توان بلافاصله به حالت قبل بازگرداند [۱۱] و [۴۱]. اگر ساختار بیوپلیمر بر اثر افزایش دما و یا غلظت بالای نمک آسیب ببیند، محلول بیوپلیمر دوفازی شده یا به بیانی دیگر رسوب می کند. در ارتباط با تأثیر دما روی خواص رئولوژیکی زانتان، طبق مطالعات قبلی انتظار داریم زانتان تا دمای ۱۲۰°C پایدار باشد. در این تحقیق با انجام رول حرارتی، هم پایداری گرمایی و هم پایداری در مقابل جریان گردشی دینامیکی سیال حفاری درون چاه بررسی گردید. پایداری دمایی پلیمر به تشکیل شبکه فیزیکی پلیمر، وزن مولکولی و نوع گروه های موجود در آن بستگی دارد [۴۲]. با افزایش دما پیوندهای بین مولکولی زانتان که شبکه بیوپلیمری را تشکیل می دهد، شکسته شده و ویسکوزیته کاهش می یابد.

بعد از اینکه سیال در دمای محیط قرار گرفت و سرد شد، اگر ساختار مولکول ها آسیب ندیده باشد، دوباره پیوندهای بین مولکولی تشکیل شده و شبکه بیوپلیمری

XC تولید شده توسط سویه DSMZ1706 در آب اشباع شده از نمک سدیمی بیشترین نسبت YP/PV را دارد و ۶۰٪ ویسکوزیته ظاهری، ۸۸٪ ویسکوزیته پلاستیک و ۵۰٪ ویسکوزیته YP خود را بعد از رول حفظ کرده است. همچنین بیوپلیمر تولید شده توسط سویه b82 نیز از عملکرد بسیار مناسبی برخوردار است و نشان دهنده این مطلب است که در غلظت بالای نمک، کارایی خود را حفظ کرده اند. همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می شود، در مورد XC تولید شده توسط سویه b82 و DSMZ1706، هر سه خصوصیت رئولوژیکی روند افزایشی قبل و بعد از رول نشان دادند که مبین پایداری دمایی آنها در حضور نمک پتاسیمی است. XC تولید شده توسط سویه b82، بیشترین مقدار ویسکوزیته ظاهری را قبل و بعد از رول دارد. هر سه XC در مقابل نمک پتاسیمی پایدارند. از لحاظ نسبت YP/PV در آب حاوی نمک پتاسیمی به ترتیب XC تولید شده توسط سویه b82 و SAM3301 بیشترین مقدار را داشتند. عامل دیگری که در بررسی کارایی پلیمرها اهمیت دارد، پایداری در مقابل نمک ها است. زیرا معمولاً درجه شوری در چاه ها بالا است. در ضمن برای تهیه سیال حفاری از آب موجود در محل حفاری استفاده می شود که در بسیاری از موارد آب دریا به کار می رود [۴۰]. بنابراین، پلیمر موجود در سیال حفاری، باید در مقابل نمک ها پایدار بوده و ویسکوزیته خود را حفظ کند. وجود نمک در سامانه سیال معمولاً هیدراته شدن پلیمر

ماده اولیه ارزان قیمت یک راه مناسب برای پایین آوردن هزینه‌های تولید است که علاوه بر کاهش قیمت تولید، مشکلات زیست محیطی ناشی از رها شدن این ماده در محیط زیست را نیز کاهش می‌دهد. سازش دادن باکتری *X. Campestris* با غلظت بالای ملاس در حالی که قدرت آن برای تولید زانتان حفظ می‌شود، در مطالعات قبلی بررسی و اهمیت آن در افزایش بازده مشخص شده است [۲۷].

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، XC تولید شده با ملاس ویسکوزیته ظاهری بالایی دارد و در مقابل غلظت بالای نمک سدیمی و پتاسیمی، پایدار است. از نظر نسبت YP/PV، نمونه در آب دریا بیشترین کارایی را دارد. در مقایسه با یک نمونه تجاری، مطابق شکل ۸، در شرایط یکسان، نمونه تولید شده از کارایی نسبتاً خوبی برخوردار است. از نظر نسبت YP/PV در آب دریا با نمونه تجاری یکسان است و در آب شیرین و آب حاوی نمک پتاسیمی تقریباً ۵۰٪ کارایی نمونه تجاری را دارد.

در نمونه‌های مدل برای مطالعه سیالات حفاری بر پایه آب، از ترکیب بیوپلیمر با کانی بنتونیت استفاده می‌شود. از آن جهت که زانتان به عنوان عامل افزایش دهنده ویسکوزیته در سیال‌های حفاری استفاده می‌شود، در این بررسی برای ساخت گل حفاری از بنتونیت استفاده نشد تا با زانتان برهمکنش نداشته و ویسکوزیته ایجاد شده تنها حاصل از عملکرد زانتان باشد.

### نتیجه‌گیری

در این بررسی، سه نمونه زانتان در مقیاس آزمایشگاهی از سویه DSMZ 1706 تهیه شده از مرکز کلکسیون و دو سویه بومی b82 و SAM3301 برای بررسی در سیال حفاری تولید شد. مشاهده گردید که با افزایش غلظت XC، خصوصیات رئولوژیکی افزایش می‌یابد و در مجموع، غلظت ۲ lb/bbl از XCها نتایج بهتری داشتند که با زانتان تجاری قابل مقایسه می‌باشد. XC تولید شده توسط سویه‌های b82 و SAM3301 خصوصیات رئولوژیکی بهتری از خود نشان دادند. زانتان تولید شده توسط سویه SAM3301 در تمام غلظت‌های نمک سنجش شده، ویسکوزیته خود را حفظ کرده و رسوب و

ایجاد می‌شود. در این حالت چون بیوپلیمر کاملاً هیدراته شده، انتظار می‌رود ویسکوزیته نسبت به حالت ابتدایی افزایش داشته باشد. اما در صورتی که ساختار بیوپلیمر با گرما آسیب دیده باشد، بعد از سرد شدن، کاهش ویسکوزیته نسبت به حالت اول و یا دو فازی شدن و رسوب مشاهده می‌شود. همچنین در محلول‌های زانتان به دلیل ویسکوزیته بالا، بعد از هم‌زدن، کف به وجود می‌آید که چون مقدار آن با ضد کف قابل کنترل است برای سیال حفاری مشکل ساز نخواهد بود.

ساختار بیوپلیمر بر حسب سویه‌های مولد و ترکیب محیط کشت تفاوت‌هایی را نشان می‌دهد. این تفاوت‌ها حاصل اختلاف در وزن مولکولی و میزان اشباع شدگی از گروه‌های استیل و پیرویل و نسبت میان این دو گروه است. تفاوت میان پلیمرها عموماً بر اساس خواص ظاهری ناشی از تفاوت‌های مولکولی بیان می‌شود. با افزایش وزن مولکولی پلیمر، ویسکوزیته افزایش می‌یابد. همان‌گونه که پیشتر اشاره گردید، هنوز نقش گروه استات در خصوصیات رئولوژیک زانتان اثبات نشده است. اما تحقیقات بسیاری در مورد نقش گروه پیروات در ویسکوزیته زانتان انجام شده و بسیاری از محققین معتقدند با افزایش درصد گروه پیروات در مولکول زانتان، ویسکوزیته افزایش می‌یابد.

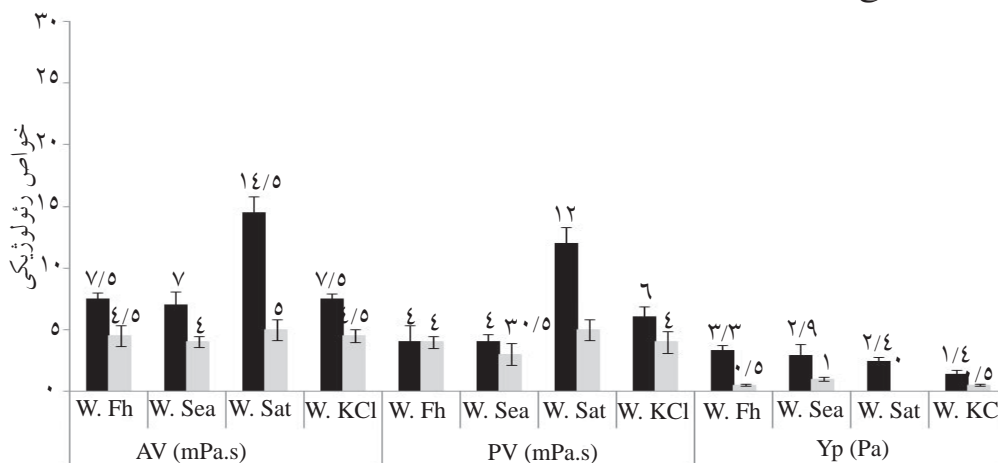
این درشت مولکول، توانایی گسترده‌ای برای میان‌کنش‌های درون مولکولی و بین مولکولی از جمله پیوندهای کووالان و قطبی دارد و می‌تواند ساختارهای پیچیده تک، دو و سه نواری از مولکول‌های خود به وجود آورد. کنش‌های محیطی نظیر تغییرات دما یا غلظت‌های یونی بالا به دنبال شکست مولکولی، امکان پدید آمدن پیوندهای جدید و ساختارهای پیچیده تازه‌ای را فراهم می‌کند که اثرات آن در خواص پلیمر قابل مشاهده است، ولی ماهیت مولکولی آن‌ها در بیشتر موارد ناشناخته می‌باشد. بنابراین بیان علت دقیق رفتار زانتان به‌سادگی قابل بحث نیست و نیازمند پژوهش‌های بیشتر است.

### تولید زانتان با استفاده از ملاس نیشکر

یکی از مسائلی که کاربرد زانتان در سیال‌های حفاری را محدود می‌کند، قیمت بالای آن است [۱۱] که بخش عمده آن مربوط به مواد اولیه است. استفاده از ملاس به‌عنوان

تولید شده از این ماده خواص ضعیف تری نسبت به زانتان تجاری دارد، اما کارآیی نسبتاً خوبی در آب دریا نشان داد و بسته به شرایط چاه می تواند برای کاهش هزینه ها مورد استفاده قرار گیرد.

ته نشینی بعد از رول مشاهده نشد که نشان دهنده پایداری دمایی آن می باشد. در مجموع خواص رئولوژیکی به دست آمده از تمام سویه های استفاده شده برای تولید زانتان قابل مقایسه با نمونه تجاری است. برای کاهش هزینه های تولید، از ملاس به عنوان منبع کربن استفاده گردید و زانتان



شکل ۸- مقایسه خصوصیات رئولوژیکی به دست آمده از زانتان تولید شده توسط باکتری *Xanthomonas Campestris* سویه DSMZ 1706 با استفاده از ملاس نیشکر و زانتان تجاری در غلظت ۱ پوند بر بشکه در آب شیرین، آب دریا، آب اشباع و آب حاوی (g/l NaCl) ۳۵۰ (زانتان تجاری) • زانتان تولید شده با ملاس نیشکر • آب شیرین (W.Fh)، آب دریا (W.Sea)، آب اشباع (W.Sat) و آب حاوی (W.KCl) ۳۵۰ g/l KCl

#### منابع

- [1] Rogers W. F., *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids*, 3<sup>th</sup> Ed, Gulf Publishing Company, 1953.
- [۲] نصیری م.، اشرفی زاده، ن.، استخراج نشاسته سیب زمینی و کاربرد آن در گل های حفاری پایه آبی، مجله مهندسی شیمی ایران، شماره ۳۹، صفحات ۳۸-۱۸، ۱۳۸۸.
- [۳] سعیدی م.، بررسی تأثیر مواد فعال سطحی بر ترشوندگی جامدات سیال حفاری امولسیون معکوس، مجله پژوهش نفت، شماره ۵۸، صفحات ۶۴-۷۰، ۱۳۸۷.
- [4] Baba Hamed S. & Belhadri M., "Rheological properties of biopolymers drilling fluids", *Journal of Pet Sci and Eng.*, Vol. 67, pp. 84-90, 2009.
- [5] Shah A.K. & Ashtaputre A., "Evaluation of rheological properties of the exopolysaccharide of *Sphingomonas paucimobilis* GS-1 for application in oil exploration", *Journal of Ind Microbio & Biotech*, Vol. 23, pp. 442-445, 1999.
- [6] Audibert-Hayet A. & Dalmazzone C., "Surfactant system for water-based well fluids", *Colloid Surface. A: Physicochemistry Eng. Aspects*, Vol. 288, pp. 113-120, 2006.
- [7] Garcia-Ochoa F., Santos V. E., Casas J.A. & Gomez E., "Xanthan gum: production, recovery, and properties", *Biotech Adv.*, Vol. 18, pp. 549-579, 2000.
- [۸] سالاریه م.، و خراط ر.، بررسی کاربرد پلیمر DRISPAC برای تغییر رفتار رئولوژیکی گل حفاری، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیزدهم، شماره دوم، صفحات ۸۳-۸۸، ۱۳۷۹.
- [9] Glazer A. N. & Nikaido H., *Microbial biotechnology*, Freeman and company, pp. 272-282, 1995.
- [10] Song K.W., Kim Y.S. & Chang G.S., "Rheology of Concentrated Xanthan Gum Solutions: Steady Shear Flow

*Behavior*, Fiber Polym., Vol. 7, No.2, pp. 129-138, 2006.

[11] Haze A., *Process for producing purified xanthan gum*, United States Patent: 5473062, 1995.

[12] Kayacier A. & Dogan M., "*Rheological properties of some gums-salep mixed solutions*", J. Food Eng., Vol. 72, pp. 261-265, 2006.

[13] Shatwell K.P. & Sutherland I.W., "*Influence of acetyl and pyruvate substituents on the solution properties of xanthan polysaccharide*", Int. J. Biol Macromol., Vol. 12, pp. 71-78, 1990.

[۱۴] سلیمانی م.، بررسی کارایی پلیمر XC در سیالات حفاری، فصلنامه تحقیق، ضمیمه کاربردی، شماره ۸/۱۸، صفحات ۳۶-۵۲، ۱۳۷۴.

[15] Roukas T., "*Pretreatment of beet molasses to increase pullulan production*", Process Biochem., Vol. 33, pp. 805-810, 1998.

[16] Xie W. & Lecourtier J., "*Xanthan behavior in water-based drilling Fluids*", Polym. Degrad. and Stabil., Vol. 38, pp. 155-164, 1992.

[17] Benyounes K., Mellak A. & Benchabane A., "*The effect of carboxymethylcellulose and xanthan on the rheology of bentonite suspensions*", Energ Source., Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, Vol. 32 (17), pp. 1634-1643, 2010.

[18] Borges C.D., Vendruscolo C.T., Martins A.L. & Lomba R.F.T., "*Rheological behaviour of xanthan produced by Xanthomonas arboricola pv pruni for application in fluid of oil well perforation*", polymer, Vol. 19 (2), pp. 160-165, 2009.

[19] Hamida T., Kuru E. & Pickard M., "*Filtration loss characteristics of aqueous waxy hull-less barley (WHB) solutions*", Journal of Pet. Sci. and Eng., Vol. 72 (1-2), pp. 33-41, 2010.

[20] Yuanzhi Q., Xiaoqing L., Laifang Z. & Yinao S., "*Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids*", Appl. Clay Sci., Vol. 44, pp. 265-268, 2009.

[21] Rottava I., Batesini G., Silva M., Lerin L., Oliveira D., Padilha F., Toniazzo G., Mossi A., Cansian R., Luccio M. & Treichel H., "*Xanthan gum production and rheological behavior using different strains of Xanthomonas sp.*", Carbohydr. Polym., Vol. 77, pp. 65-71, 2009.

[۲۲] صعودی م.، تولید صمغ زانتان با سویه‌های بومی *Xanthomonas campestris* ساکن خاک، مجله علوم دانشگاه الزهراء، شماره ۱۲، صفحات ۴۵-۵۵، ۱۳۶۹.

[۲۳] علی مددی ن.، غربالسازی و گزینش *Xanthomona campestris* spp. مولد بیوپلیمر از خاک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه الزهراء(س)، ایران، مهر ۱۳۸۸.

[24] Tavallaie R., Talebpour Z., Azad J. & Soudi M.R., "*Simultaneous determination of pyruvate and acetate levels in xanthan biopolymer by infrared spectroscopy: effect of spectral pre-processing for solid-state analysis*", Food Chem., Article in press 2010.

[25] Shaabani A., Maleki A., Soudi M.R. & Mofakham H., "*Xanthan sulfuric acid: A new and efficient bio-supported solid acid catalyst for the synthesis of  $\alpha$ -amino nitriles by condensation of carbonyl compounds, amines*", and trimethylsilylcyanide, Catal. Commun., Vol. 10, pp. 945-949, 2009.

[26] Borges C.D., de Paula R., Feitosa J.C.M. & Vendruscolo C.T., "*The influence of thermal treatment and opera-*

- tional conditions on xanthan produced by X. arboricola pv pruni strain 106*", Carbohydrate Polymers, Vol. 75, pp. 262–268, 2009.
- [27] Kalogiannis S., Iakovidou G., Liakopoulou-Kyriakides M., Kyriakidis D. A. & Skaracis G., "Optimization of xanthan gum production by *Xanthomonas campestris* grown in molasses", Process Biochem., Vol. 39, pp. 249–256, 2003.
- [28] Duckworth M. & Yaphe W., *Definitive assay for pyruvic acid in agar and other algal polysaccharides*, Chem. Ind.-London., pp. 747-748, 1970.
- [29] Colegrove G.T., Clarification of Xanthan Gum, United States Patent: 3966618, 1976.
- [30] Khodja M., Canselier J.P., Bergaya F., Fourar K., Khodja M., Cohaut N. & Benmounah A., "Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field", Appl. Clay Sci., Vol. 49, pp. 383–393, 2010.
- [31] Sifferman T.R., "The Carrying Capacity Of Drilling Fluids", Energy Source., Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, Vol. 7:1, pp. 43-50, 1993.
- [32] Garcia-Ochoa F., Santos V.E., Casas J.A. & Gomez E., "Xanthan gum: production", recovery, and properties, Biotechnol Adv., Vol. 18, pp. 549-579, 2000.
- [33] Casas J.A., Santos V.E. & Garcia-Ochoa F., "Xanthan gum production under several operational conditions: molecular structure and rheological properties", Enzyme and Microb Tech., Vol. 26, pp 282–291, 2000.
- [34] Holzwarth G. & Ogletree J., "Pyruvate-free xanthan", Carbohyd Res., Vol. 76, pp. 277-280, 1979.
- [35] Candia F.L. & Deckwer W.D., "Effect of the Nitrogen Source on Pyruvate Content and Rheological properties of Xanthan", Biotechnology Process, Vol. 15, pp. 446-452, 1999.
- [36] Zhao X.-Y., Zhang J. & You Y., "Rheological properties of xanthan gum solution in drilling fluid", Natural Gas Industry, Vol. 27 (3), pp. 72-74, 2007.
- [۳۷] عبدالهی م.، ورامش ا.، نصیری ع.، بهبود کارآیی نشاسته سیب زمینی در سیال حفاری پایه آبی از راه اصلاح شیمیایی آن با روش کوپلیمر شدن پیوندی، دو ماهنامه علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۱۰۲، صفحات ۲۵۱–۲۶۰، ۱۳۸۸.
- [38] Ward I., Chapman J.W. & Williamson R., *New Viscosifier for Water Based Muds Based on a Genetically Modified Starch*, SPE paper number 50723, 1999.
- [۳۹] صادقی ک.، بررسی پدیده لغزش در گلهای حفاری پایه آبی، نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران، جلد ۳۷، شماره ۱، صفحات ۱۳۳–۱۴۳، ۱۳۸۲.
- [40] Talashek T., Seheult M., Carter T. & Navarrete R., *Non-pyruvated xanthan in oil field applications utilizing high density calcium-based brines*, United State Patent: 657322, 2003.
- [41] Carico R.D., Baqshaw F.R., *Description and Use of Polymers Used in Drilling, Workovers, and* , SPE paper number 7747, 1978.
- [42] Petri D.F.S., Neto J.C.Q., "Identification of lift-off mechanism failure for salt drill-in drilling fluid containing polymer filter cake through adsorption/desorption studies", Journal of Pet. Sci. and Eng., Vol. 70, pp. 89–98, 2010.
- [43] Arendt O. & Kulicke W.M., "Determination of the viscoelastic properties of a homologous series of the fermentation polymer xanthan gum", Die Angewandte Macromolekulare Chemie, Vol. 259, pp. 61-67, 1998.