

# 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## **TÍTULO DO TRABALHO:**

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GALACTOMANANA DE PARICÁ COM POTENCIAL APLICABILIDADE EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

## **AUTORES:**

Douglas Costa Alencar da Silva<sup>1</sup>, Larissa Vicente da Silva Cardoso<sup>1</sup>, Luiz Carlos Magalhães Palermo<sup>1</sup>, Claudia Regina Elias Mansur<sup>1</sup>

## **INSTITUIÇÃO:**

<sup>1</sup>Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GALACTOMANANA DE PARICÁ COM POTENCIAL APLICABILIDADE EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

### Abstract

The reduction in oil production due to the maturation of the oil and gas fields has increasingly required the development of new technologies to increase the production of these fields. Alternatively, the advanced petroleum recovery chemical method arises, which relates to the application of viscous polymeric fluids to increase the oil recovery factor. The replacement of synthetic polymers, such as partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), commonly used for this purpose, by biopolymers, is necessary due to the fact that HPAM does not present biodegradability, besides having its viscosity reduced in reservoirs with high temperatures and salinity. Thus, biopolymers with potential to solve these problems arise, since they exhibit shear strength and tolerance to electrolytes. The galactomannans derived from the seeds of the Paricá tree (*Schizolobium amazonicum*), a native species of the Amazon and widely used by the timber potential in the production of plywood, present promising characteristics for the research carried out in this study.

### Introdução

A operação de recuperação de petróleo consiste na elevação de óleo existente em formações rochosas até a superfície, as quais são chamadas de reservatório. O petróleo contido nestes reservatórios são globalmente utilizados para obtenção de gasolina, parafina, produtos asfálticos, nafta, petroquímica, querosene, solventes, óleos combustíveis, óleos lubrificantes, óleo diesel, combustível de aviação, dentre muitos outros. A recuperação avançada de petróleo, ou *enhanced oil recovery* (EOR), processo posterior às recuperações primária e secundária de petróleo, inclui o método químico que envolve a injeção de um fluido imiscível com óleo, comumente água, possuindo alguns produtos químicos que permitem um arraste mais eficiente do óleo até o poço de produção. A viscosidade da solução polimérica é a propriedade mais importante de um polímero de EOR (SHENG, 2011), sendo importante e necessário diminuir a mobilidade do fluido de injeção para níveis semelhantes a do óleo no reservatório. Quando a água de injeção chega ao reservatório, ela segue o caminho que oferece menos resistência ao fluxo, que para todos os fins são os caminhos que mostram alta permeabilidade até áreas de menores pressões nos poços de produção (ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012). A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), comumente utilizada em EOR, é eficiente para obter soluções aquosas de alta viscosidade, porém é sensível às condições severas de temperatura e salinidade que alguns reservatórios de petróleo apresentam. A necessidade de desenvolver novos polímeros mais eficientes para atuar nesses tipos de ambientes é uma demanda constante na indústria do petróleo, principalmente em relação à degradação química, térmica e mecânica. Como alternativa, surge a galactomanana oriunda de sementes de Paricá, árvore nativa da floresta amazônica e cultivada principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país (CARVALHO, 2013). A galactomanana é um biopolímero capaz de aumentar a viscosidade da água quando em solução, constituída por uma cadeia principal de manose com grupos laterais de galactose, e passível de ser extraída de diversas sementes. Além de ser barata, ecológica e não tóxica, a característica de ser um polímero não iônico torna-a uma alternativa apropriada para ser utilizada como fluido de injeção em EOR. Por fim, o objetivo deste trabalho consiste na extração e

caracterização de galactomananas extraídas de sementes de Paricá e na avaliação do seu potencial como agente viscosificante para fluidos de EOR.

## **Metodologia**

A metodologia realizada teve como base o trabalho de Ganter e colaboradores (1993). A semente de Paricá foi fervida para amolecimento e desnaturação das enzimas, deixada em água para inchamento, com subsequente extração aquosa das galactomananas, seguindo para purificação e secagem. Este procedimento serviu como base para o planejamento experimental proposto para analisar estatisticamente os possíveis fatores que influenciam no rendimento e nas características do produto final obtido. Os 3 fatores analisados em 2 níveis, além da tréplica no ponto central, foram temperatura, tempo e concentração de cloreto de sódio na etapa de extração aquosa. Análise de FTIR, a fim de confirmar a obtenção de galactomanana oriunda de Paricá foi realizada, assim como análises reológicas para avaliar seu potencial viscosificante, na concentração de 2000 ppm em água salina de injeção, na qual foram utilizados os sais cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e sulfato de sódio em água destilada e deionizada para sua preparação, contendo 29711 ppm de sais totais dissolvidos.

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Frontier AT-IR/FIR, versão 10.4.2, da marca Perkin Elmer, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e 100 varreduras, com região espectral de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com as amostras na forma de pastilhas de KBr. A análise reológica foi realizada no reômetro rotacional TA Instruments equipado com acessório cone/placa, onde foram obtidas curvas de fluxo na temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , variando a taxa de cisalhamento de  $0$  a  $500\text{ s}^{-1}$  por 45 minutos.

## **Resultados e Discussão**

A galactomanana produzida foi analisada em FTIR e, pelos espectros obtidos, pode-se confirmar pelos dados da literatura (PÁDUA *et al.*, 2017) a presença dos mesmos picos relevantes, indicando que os materiais extraídos possuem estruturas químicas semelhantes. Dentre as bandas observadas, pode-se destacar a banda de absorção intensa em  $3434\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H, presente na cadeia das galactomananas. Outra banda foi detectada em  $2925\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento do grupamento  $-\text{CH}_2$  (MATOS, 2008). As principais características foram observadas na região espectral compreendida entre  $1600$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região, outras bandas comuns apresentadas por galactomananas foram detectadas (SOARES, 2009), tais como  $1642\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento do anel de galactose e manose;  $1151\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao módulo angular vibracional da ligação  $\delta(\text{C-O})$  devido ao anel de piranose;  $1027\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à torção vibracional de  $\text{CH}_2$  (MATOS, 2008), e as bandas em  $871$  e  $814\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento das conformações anoméricas dos polissacarídeos, respectivamente,  $\alpha$ -D-galactopiranose e  $\beta$ -D-manopiranose (CERQUEIRA *et al.*, 2011).

Em relação às 3 variáveis estudadas no sistema: a quantidade de cloreto de sódio adicionada no extrato, temperatura e tempo de extração, estas foram variadas em 2 níveis, testadas seguindo o planejamento proposto e os resultados foram descritos na Tabela 1, bem como os resultados referentes às análises reológicas.

Dentre os resultados, pode-se evidenciar o rendimento de 27% em relação à quantidade de semente utilizada na extração. Este resultado condiz com o experimento que apresenta maior temperatura,

concentração de sal e duração do experimento. Quanto à viscosidade, o experimento E1 e E7 apresentaram maior viscosidade: 6,0 cP. Este valor é satisfatório desde que o petróleo a ser deslocado possua viscosidade compatível com a do aditivo contido no fluido de injeção.

Figura 1. Espectro de FTIR de galactomanana isolada de sementes de *S. amazonicum*.

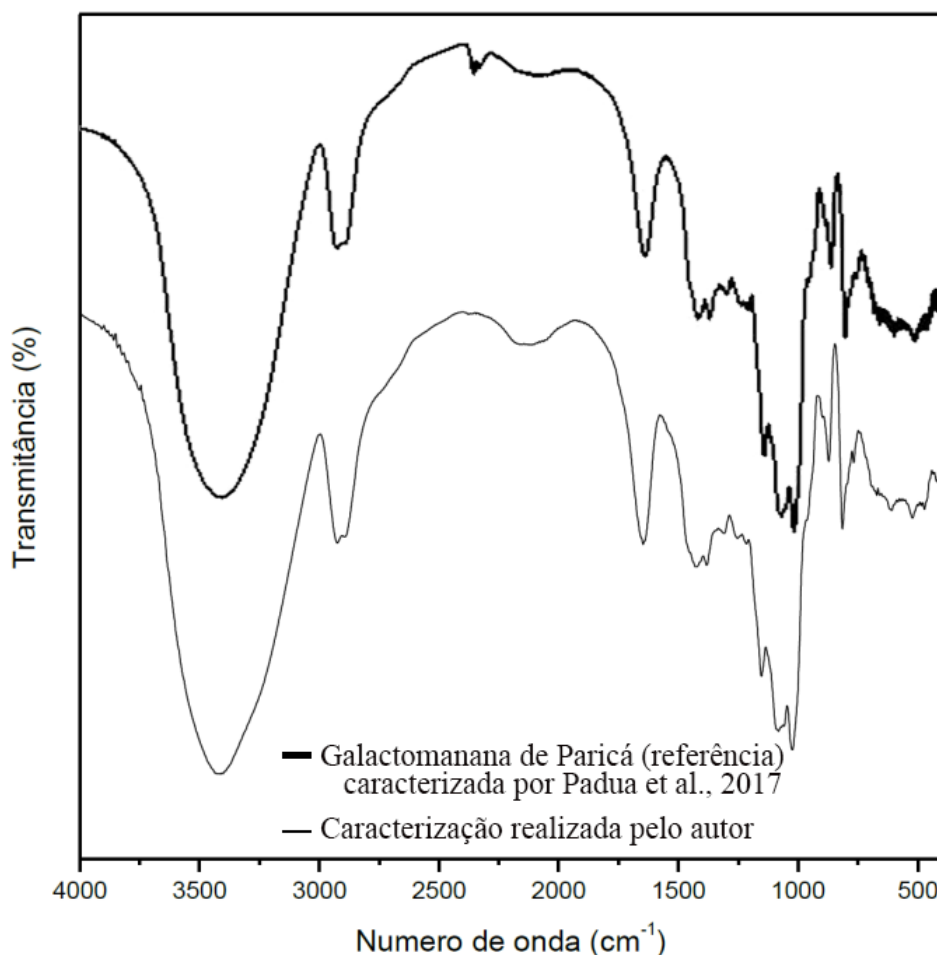


Tabela 1. Resultados referentes aos produtos obtidos das extrações aquosas de galactomanana e as respectivas análises reológicas.

|                                         | E1  | E2  | E3  | E4  | E5  | E6  | E7  | E8  | E9  | E10 | E11 |
|-----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sal (M)                                 | 0,1 | 1,5 | 0,1 | 1,5 | 0,1 | 1,5 | 0,1 | 1,5 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Temperatura (°C)                        | 4   | 4   | 80  | 80  | 4   | 4   | 80  | 80  | 42  | 42  | 42  |
| Tempo (h)                               | 4   | 4   | 4   | 4   | 12  | 12  | 12  | 12  | 8   | 8   | 8   |
| Rendimento (%)                          | 13  | 17  | 18  | 22  | 21  | 18  | 17  | 27  | 24  | 23  | 24  |
| Viscosidade a 7,37 s <sup>-1</sup> (cP) | 6,0 | 3,0 | 1,6 | 5,5 | 3,3 | 3,4 | 6,0 | 4,2 | 4,8 | 4,3 | 5,7 |
| Viscosidade a 500 s <sup>-1</sup> (cP)  | 4,2 | 1,7 | 1,8 | 3,9 | 1,8 | 2,1 | 4,5 | 2,8 | 3,0 | 4,3 | 3,9 |

## Conclusões

Ao analisar os resultados do planejamento experimental foi possível observar que o aumento para todos os fatores favoreceram o rendimento da extração (27% em relação a semente). Já a viscosidade foi de 6 cP a  $7,36 \text{ s}^{-1}$  em 2000 ppm de biopolímero em água de injeção a 25 °C. Assim, a galactomanana em questão se mostrou atraente como viscosificante, além de apresentar baixo custo de produção.

### Agradecimentos

Agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e principalmente à Empresa Shell pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

### Referências Bibliográficas

ABIDIN, A.Z.; PUSPASARI, T.; NUGROHO, W.A. Polymers for enhanced oil recovery technology. **Procedia Chemistry**, [S.I.], v. 4, p. 11-16, 2012.

CARVALHO, M. S. A boa opção no cultivo do Paricá. Revista da Madeira, [S.I.], n. 137, 2013. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?num=1718](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1718)>.

CERQUEIRA M. A., SOUZA B. W. S., SIMÕES, J., TEIXEIRA J. A., DOMINGUES, M. R. M., COIMBRA M. A., VICENTE A. A. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 179–185, 2011.

GANTER, J. L. M. S.; ZAWADZKI-BAGGIO, S. F.; LEITNER, S. C. S.; SIERAKOWSKI, M. REICHER, F. Structural studies on galactomannans from brazilian seeds. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, n. 6, v. 12, p. 753-767, 1993.

MATOS, F. C. **Caracterização físico-química de galactomananas de Adenanthera pavonina (Carolina) e Delonix regia (Flamboyant) reticuladas com trimetafosfato de sódio**. 86 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2008.

PADUA, M. M. C.; CADENA, S. M. S. C., PETKOWICZ, C. L. O.; MARTINEZ, G. R.; NOLETO, G. R. Galactomannan from Schizolobium amazonicum seed and its sulfated derivatives impair metabolism in HepG2 cells. **Int J Biol Macromol**, v. 101, p. 464–73, 2017.

REICHENBACH-KLINKE, R., LANGLOTZ, B., WENZKE, B., SPINDLER, C., BRODT, G., Associative Copolymer with Favorable Properties for the Application in Polymer Flooding. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 11-13, 2011.

SHENG, J.J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Oxford: Elsevier, 2011.

SOARES, C. E. A. **Caracterização estrutural e potencial da galactomanana de Adenanthera pavonina L. como matéria-prima para produção de filmes comestíveis**. 262 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. São Paulo: FATEC, 2009.

SVEISTRUP, M.; MASTRIGT, F. V.; NORRMAN, J.; PICCHIONI, F.; PASO, K. Viability of Biopolymers for Enhanced Oil Recovery. **Journal of Dispersion Science and Technology**, n. 8, v. 37, p. 1160-1169, 2016.