

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Obtenção e caracterização de amilose com potencial aplicabilidade em recuperação avançada de petróleo

AUTORES:

Kelly Lúcia Nazareth Pinho de Aguiar¹, Thaísa Ribeiro Angelos¹, Luiz Carlos Magalhães Palermo¹, Claudia Regina Elias Mansur¹

INSTITUIÇÃO:

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIOSE COM POTENCIAL APLICABILIDADE EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

Among the chemical methods employed for Enhanced Oil Recovery (EOR), highlighted the application of polymers to increase the viscosity of the injection fluid and allow greater sweep efficiency. Given the limitations of synthetic polymers, the application of biopolymers appears as a good alternative. Biopolymers can be extracted from different plant sources and their residues, which makes their application economically viable. Therefore, cassava, ginger and sweet potato starches and of their respective wastes were extracted by simple and sequential extractions. Starches were characterized by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). After the characterizations, they were fractionated to obtain the biopolymer of interest by selective precipitation with 1-butanol. The amyloses were characterized by FTIR, TGA and rheological analysis in injection synthetic brine and injection:formation brine 80:20. Obtained high purity starches and it can be seen better yields by performing sequential extractions. All characterization results corroborated with those described in the literature. Amylose solutions showed pseudoplastic behavior and low viscosity values. Thus, further studies should be performed to improve extraction methods and increase the viscosity of amylose.

Introdução

As técnicas de recuperação avançada de petróleo (EOR) são empregadas para elevar o fator de recuperação de óleo. Dentre os métodos químicos utilizados, destaca-se a aplicação de polímeros, pois aumentam a viscosidade do fluido de injeção, uniformizando a frente de avanço deste fluido no reservatório e proporcionando maior eficiência de varrido¹. Polímeros sintéticos à base de poliacrilamida são os mais utilizados para EOR, no entanto, apresentam desvantagens relacionadas a sua não biodegradabilidade e a baixa estabilidade em reservatórios com alta salinidade e temperatura. Assim, a aplicação de biopolímeros surge como uma alternativa para minimizar os problemas decorrentes do uso de polímeros sintéticos, porém ainda apresenta maior custo para as indústrias petrolíferas²⁻³. Os biopolímeros podem ser extraídos de diferentes fontes vegetais e de seus respectivos resíduos, algo que torna sua aplicação economicamente viável. O amido é um polissacarídeo formado por unidades piranosídicas de D-glucose, constituído principalmente por dois biopolímeros: amilose (por questões de solubilidade, toma-se o biopolímero de interesse) e a amilopectina⁴. Desta forma, o objetivo do trabalho foi extrair amilose de mandioca, gengibre, batata-doce e de seus respectivos resíduos, caracterizar e avaliar sua aplicabilidade como viscosificante para fluidos de EOR.

Metodologia

Foram realizadas extrações de amido de mandioca, gengibre, batata-doce e de seus respectivos resíduos, onde as matérias-primas foram lavadas com água corrente para retirada de impurezas, pesadas e cortadas em pequenos pedaços. Em seguida, foram processadas em liquidificador com água deionizada por 3 minutos, coadas em filtro de pano, descartando o bagaço e separando a fração amilácea, que passou por etapas de sedimentação, purificação e secagem em estufa a 45 °C por 24 horas. Visando aumentar

os rendimentos das extrações, utilizou-se uma adaptação da primeira metodologia, onde o bagaço foi reaproveitado para novas etapas de extração, caracterizando uma extração sequencial. Os amidos extraídos foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H NMR), em espectrômetro Varian Mercury VX 300, tendo como solvente dimetilsulfóxido deuterado ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), usando o espectrômetro Frontier AT-IR/FIR versão 10.4.2, da marca Perkin Elmer, com resolução de 2 cm^{-1} e 100 varreduras, sendo as amostras na forma de pastilhas de KBr; e por Análises Termogravimétricas (TGA) no equipamento da TA Instruments, modelo Q500V 6.7 Build 203, sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e em atmosfera inerte de nitrogênio. Após as caracterizações, foram realizados fracionamentos para obtenção do biopolímero de interesse utilizando o método de precipitação seletiva da amilose com 1-butanol⁵. As amiloses foram caracterizadas por FTIR, TGA e por análises reológicas em reômetro rotacional da TA Instruments, equipado com o acessório cone/placa, onde foram obtidas curvas de fluxo nas temperaturas de 25 , 60 e $80\text{ }^\circ\text{C}$, sendo avaliadas nas concentrações de 1.000 e 2.000 ppm em salmoura sintética de injeção contendo 29.711 ppm de sais totais dissolvidos (TDS) e em salmoura de injeção:formação $80:20$, com 68.317 ppm TDS.

Resultados e Discussão

Verificou-se um aumento no rendimento das extrações de amido ao realizar o reaproveitamento do bagaço para extrações sequenciais, sendo que o maior rendimento foi obtido nas extrações de amido de mandioca. Inicialmente, os amidos foram caracterizados por ^1H NMR para elucidação da sua estrutura e por FTIR para identificação dos grupamentos funcionais característicos e da zona de impressão digital da molécula de amido *fingerprint*. Os espectros dos amidos de mandioca (AM), gengibre (AG) e de batata-doce (ABTD) estão apresentados na Figura 1, ressaltando que os espectros dos amidos extraídos dos respectivos resíduos ficaram idênticos aos das fontes vegetais utilizadas. Assim, pode-se verificar bandas na região de 3400 a 3200 cm^{-1} , referentes aos estiramentos das ligações intramoleculares e intermoleculares dos grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) do amido; bandas em 2920 e 2880 cm^{-1} , atribuídas às deformações simétricas e assimétricas dos grupos CH_2 ligados ao anel piranose; vibrações de moléculas de água adsorvidas na região amorfa do amido em 1650 cm^{-1} ; bandas em 1415 e 1320 cm^{-1} das vibrações de OH e CH do anel; estiramentos da ligação $\text{C}-\text{O}$ dos grupos $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ em 1160 cm^{-1} ; na região de 1078 a 1016 cm^{-1} foram verificados estiramentos dos grupamentos $\text{C}-\text{O}$ das ligações glicosídicas $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e de todos os anéis de glicose; sendo as bandas entre 1500 a 400 cm^{-1} relacionadas com a região *fingerprint*, ou seja, compreendem a zona de impressão digital das moléculas de amido.

Em seguida, os produtos de extração obtidos foram caracterizados por análises termogravimétricas que mostraram o comportamento térmico dos amidos extraídos e indicaram a obtenção de amido de alta pureza. De maneira geral, constatou-se que todos os resultados obtidos nas caracterizações do amido corroboraram com os descritos na literatura⁶⁻¹⁰.

Em relação aos fracionamentos, observou-se que a metodologia de precipitação seletiva com 1-butanol apresentou em média um rendimento de aproximadamente 40% e as amiloses obtidas foram solúveis nas salmouras testadas. As amostras avaliadas apresentaram comportamento pseudoplástico e com baixos valores de viscosidade, cerca de 3 cP , na taxa de cisalhamento de $7,37\text{ s}^{-1}$. As curvas de fluxo obtidas para uma das amiloses testadas nas concentrações de 1000 e 2000 ppm , sob temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, estão apresentadas na Figura 2. De maneira geral, observa-se que todas as amiloses testadas apresentaram comportamentos reológicos semelhantes nas duas salmouras testadas e em todas as temperaturas de análise.

Figura 1: Espectros de FTIR dos amidos extraídos de mandioca (AM), gengibre (AG) e de batata-doce (ABTD).

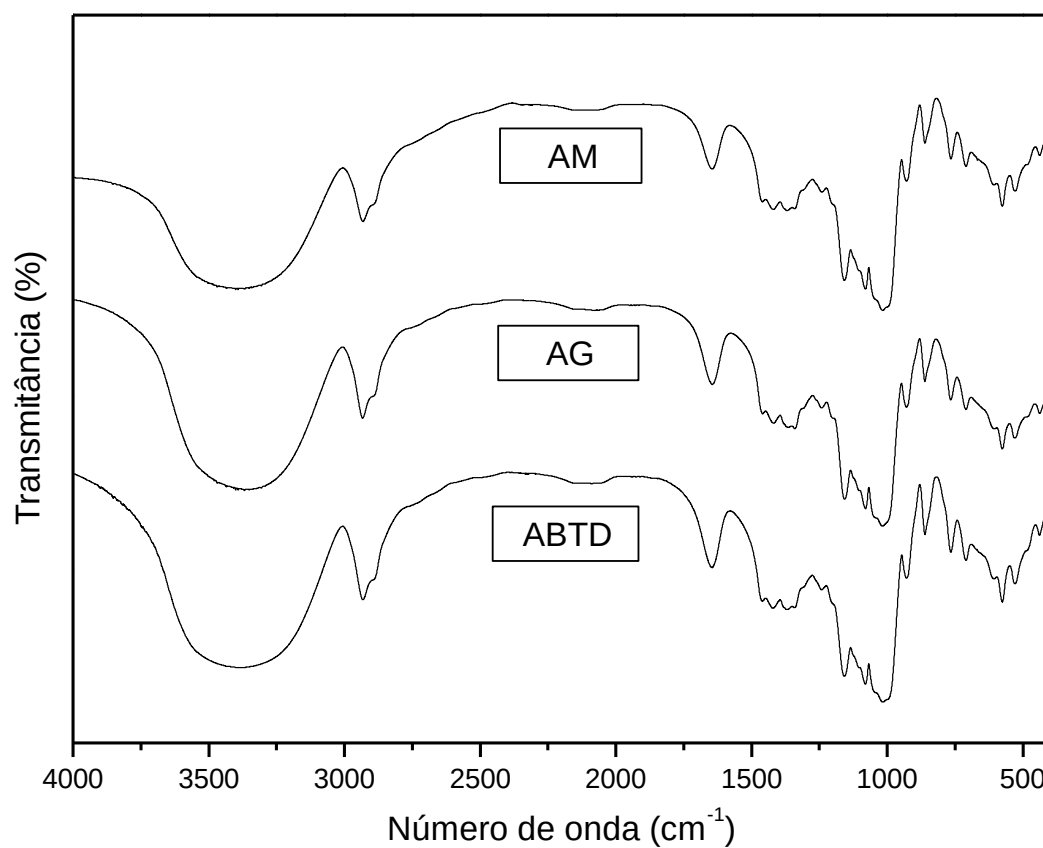
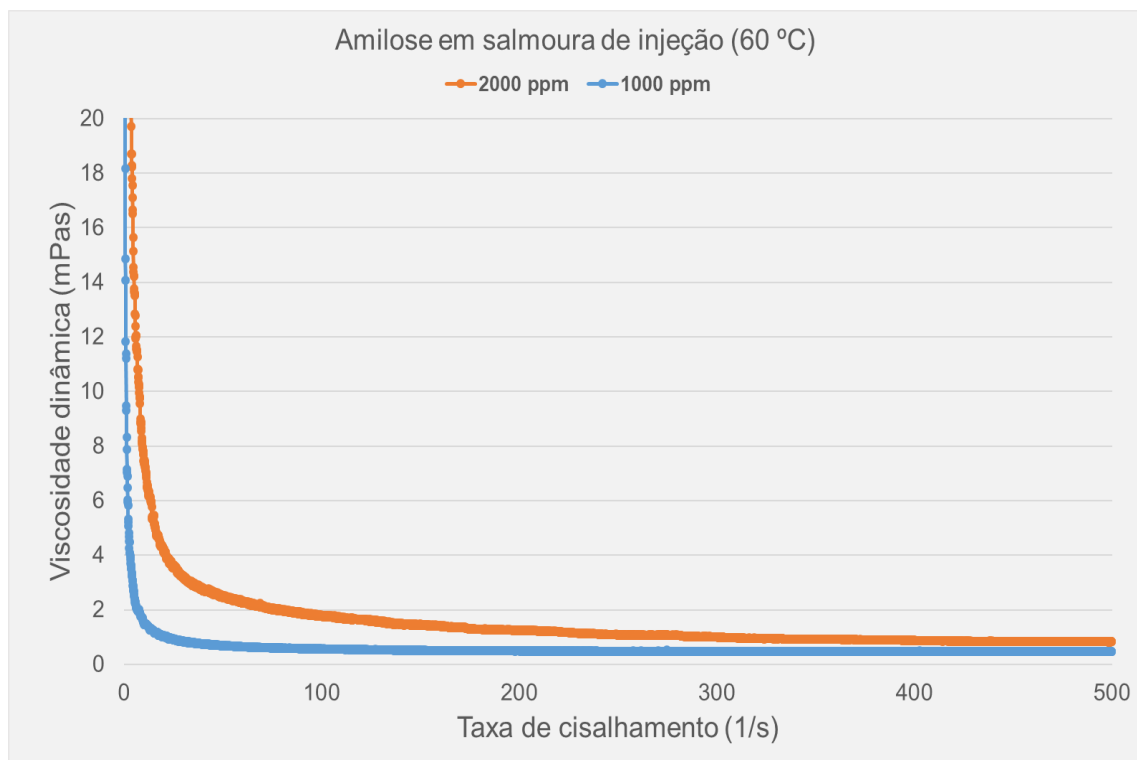


Figura 2: Comportamento reológico da amilose em salmoura de injeção, sob temperatura de 60 °C.



Conclusões

Desta forma, obteve-se amido de diferentes fontes e verificou-se que a eficiência dos processos de extração pode ser aumentada com a realização de metodologias sequenciais, reaproveitando os bagaços das etapas iniciais. Os amidos extraídos foram caracterizados por diferentes técnicas e todos os resultados foram coerentes com os encontrados na literatura, indicando a obtenção do produto de interesse e com alta pureza. As amiloses também foram caracterizadas e os resultados corroboraram com os descritos na literatura. O comportamento reológico das soluções de amilose foi avaliado e verificou-se baixos valores de viscosidade. Assim, acredita-se que amilose é uma alternativa economicamente viável para fluido de EOR, porém novos estudos devem ser realizados para obter produtos com maior capacidade viscosificante.

Agradecimentos

Agradecimentos 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

- [1] SEDAGHAT, M. H.; HATAMPOUR, A.; RAZMI, R. Investigating the role of polymer type and dead end pores distribution on oil recovery efficiency during ASP flooding. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22 (2), p. 241-247, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062113000512>>.
- [2] ROMERO-ZÉRON. Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR), 1 Ed., 2016. Disponível: <<https://www.intechopen.com/books/chemical-enhanced-oil-recovery-ceor-a-practical-overview>>.
- [3] PU, W.; SHEN, C.; WEI, B.; YANG, Y.; LI, Y. A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 1-11, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17306962>>.
- [4] WANG, Z.; CHEN, B.; ZHANG, X.; LI, Y.; FANG, W.; YU, X.; DANG, L. Fractionation of kudzu amylose and amylopectin and their microstructure and physicochemical properties. **Starch**, v. 69 (3), p. 1-9, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/star.201500305>>.
- [5] CABELLO, C.; SAITO, I. M. Separação da amilose de fécula de mandioca por precipitação química. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 2, p. 57-67, 2006. Disponível em: <<http://energia.fca.unesp.br/index.php/rat/article/view/1772>>.
- [6] TIAN, Y.; LI, Y.; XU, X.; JIN, Z. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). **Carbohydrate Polymers**, v. 84 (3), p. 1165-1168, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711000142>>.

- [7] MORÁN, J. I.; CYRAS, V. P.; GIUDICESSI, S. L.; ERRA-BALSELLS, R.; VÁZQUEZ, A. Influence of the glycerol content and temperature on the rheology of native and acetylated starches during and after gelatinization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120 (6), p. 3410-3420, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.33347>>.
- [8] ZHANG, Z.; SHAN, H.; SUN, J.; WENG, Y.; WANG, X.; XIONG, J.; CHEN, L.; CHEN, X. Facile preparation of corn starch nanoparticles by alkali-freezing treatment. **RSC Advances**, v. 32 (3), p. 13406-13411, 2013. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2013/RA/c3ra41610k#!divAbstrac>>.
- [9] HERRERA, J. D. V.; AGUIRRE, J. C. L.; CASTAÑO, V. D. Q. Physical-chemical characteristics determination of potato (*Solanum phureja* Juz. & Bukasov) starch. **Acta Agronómica**, v. 66 (3), p. 323-330, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0120-28122017000300323>.
- [10] DANKAR, I.; HADDARAH, A.; OMAR, F. E. L.; PUJOLÀ, M.; SEPULCRE, F. Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray. **Food Chemistry**, v. 260, p. 7-12, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461830579X>>.