

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Biopolímero natural de barbatimão verdadeiro: extração, caracterização e avaliação como aditivo em fluidos de recuperação avançada de petróleo.

AUTORES:

Mariana dos Santos de Aquino¹, Juliana Perdiz Senna¹, Claudia Regina Elias Mansur^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo (LMCP)/ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA)/ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); ² Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE/UFRJ)

**BIOPOLÍMERO NATURAL DE BARBATIMÃO VERDADEIRO:
EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO COMO ADITIVO EM
FLUIDOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.**

Abstract

Existing oil reservoirs are in production decline and the newly discovered reservoirs are not being able to make up for this loss. Thus, it becomes necessary to use new alternatives to increase the oil recovery factor. One of the most used techniques for enhanced oil recovery (EOR) involves the injection of fluids with polymeric additives in order to increase the sweep efficiency of the reservoir. The most widely used polymer is partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) which, in addition to being a synthetic product, is degraded under conditions of high salinity and high temperature. In this context, there are the biopolymers from natural sources, which have great potential as additives for injection fluids, especially in critical salinity conditions such as the pre-salt. Considering the search for new natural sources of energy and the implementation of green technologies in the oil industry, this study aimed to extract and characterize galactomannans from seeds of *Stryphnodendron Polyphyllum*, a plant popularly known as Barbatimão Verdadeiro, in order to investigate the applicability of this biopolymer in injection fluids for EOR. The yield obtained through the extraction processes was around 23%, considered good in comparison to that observed for other biopolymers extracted from seeds. The thermogravimetric analysis revealed a burning of approximately 90% of the organic material, where about 70% of the burning occurred in the range of 250°C to 350°C, characteristic for polysaccharides. Fourier Transform Infrared Spectroscopy allowed the observation of characteristic galactomannan bands, namely: 3434, 2925, 1642, 1151, 1027, 971 and 814 cm⁻¹. Through solubility tests, it was possible to observe that the galactomannan extracted was soluble in distilled water and with two different total levels of dissolved salts (TDS): one characteristic of injection water (TDS of 29711 ppm) and another of a mixture of injection and formation water (TDS of 68317 ppm). Finally, rheological analyzes showed that the fluids had a pseudoplastic behavior, with viscosities around 20 cP at a temperature of 60°C. Based on these preliminary results, it was concluded that galactomannans extracted from seeds of *Stryphnodendron Polyphyllum* can be potential additives for injection fluids for advanced oil recovery, with the continuation of studies involving this biopolymer of relevance to the oil industry.

1. Introdução

A demanda contínua por produtos derivados de petróleo, junto ao custo associado à sua produção, exige cada vez mais que os processos de exploração dos campos petrolíferos se tornem mais eficientes (THOMAS, 2001).

Ao longo da produção, o poço produtor perde a força motriz fazendo com que cerca de 50% do óleo permaneça no meio poroso (MASSARWEH; ABUSHAIKHA, 2020). Diante disso, os métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) podem ser implementados para aumentar o fator de recuperação de petróleo e utilizar, por exemplo, a injeção de produtos químicos (BENTO, 2015).

Dentro dos métodos químicos de recuperação avançada destaca-se a injeção de polímeros. Esta aplicação possui várias vantagens, como: melhoramento da mobilidade do fluido injetado, aumento da eficiência de varrido, redução da quantidade de água necessária, em comparação com a injeção de água, e baixo custo, em comparação com outras técnicas de EOR (FIROZJAI; SAGHAFI, 2020).

Em relação aos polímeros mais utilizados, destaca-se a poliacrilamida parcialmente hidrolisada, polímero que atualmente é o mais empregado em EOR (HPAM) (SHENG, 2011). A poliacrilamida é uma macromolécula de cadeia linear constituída por meros de acrilamida que, para ser injetada, é necessário hidrolisar parcialmente a macromolécula. No entanto, essa modificação torna o polímero mais sensível a fatores químicos e físicos no ambiente, afetando, assim, a eficácia da macromolécula na recuperação avançada do petróleo (RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017).

Neste contexto, os biopolímeros aparecem como uma alternativa, uma vez que apresentam resistência à alta salinidade, condições comumente encontradas em campos de petróleo do Pré-sal (LEONHARDT *et al.*, 2014).

As galactomananas são biopolímeros que podem ser extraídos de sementes de fontes nativas brasileiras. Algumas espécies de Barbatimão, por exemplo, podem ser destacadas, como o *Stryphnodendron*, que pode ser encontrado majoritariamente no estado do Paraná. A massa molar da goma extraída pode atingir valores na ordem de grandeza de 10^6 , o que a torna alvo de interesse para a aplicação em EOR (SALVALAGGIO, 2010). Sendo assim, este trabalho propôs a extração e caracterização de galactomananas a partir de *Stryphnodendron*, visando sua aplicação em EOR.

2. Metodologia

As sementes de *Stryphnodendron Polyphyllum* não possuem uma metodologia padrão de extração de galactomanana. Então, o desenvolvimento desta pesquisa ocorreu a partir da otimização da metodologia de extração proposta por PANEGASSI; SERRA; BUCKERIDGE (2000). O biopolímero obtido foi caracterizado por termogravimetria (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os fluidos deste biopolímero foram avaliados por meio de análises reológicas e os resultados obtidos foram comparados com as viscosidades já conhecidas da HPAM.

2.1 Extração de biopolímero

Para o processo de extração, foram pesados 5g de sementes de *Stryphnodendron Polyphyllum*, adicionados 200mL de água deionizada, a 100°C, e o sistema foi mantido sob agitação de 300 rpm por

1h. Após essa etapa, as sementes foram descascadas manualmente e os endospermas foram separados das cascas e dos embriões. Os endospermas reservados foram adicionados a 500mL de água deionizada para o processo de extração de 14h sob agitação de 500 rpm. A solução obtida foi triturada no liquidificador por 10min, agitada por 3h, com agitação de 500 rpm, e filtrada por peneiras com malhas de 1MM, 300 e 90 micrômetros. O extrato obtido foi precipitado em etanol 95%, com razão de 1:3 (solução polimérica / etanol), sob baixa agitação, e o biopolímero precipitado foi filtrado, congelado e liofilizado.

2.2 Análise Termogravimétrica

O biopolímero extraído de barbatimão verdadeiro foi caracterizado por TGA, em Analisador Termogravimétrico, TA Instruments, série Q, modelo Q500. As amostras foram submetidas à degradação térmica por aquecimento gradual de 25 a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de N₂.

2.3 Análise por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A análise por FTIR foi realizada para identificar as bandas características da galactomanana, ou seja, as bandas relacionadas ao estiramento vibracional de grupos OH e CH; a banda relacionada ao estiramento dos anéis de manose e galactose; a banda relacionada ao estiramento do álcool primário (CH₂OH); a banda que pode estar relacionada à torção vibracional do CH₂ e as bandas relacionadas ao estiramento das conformações anoméricas dos polissacarídeos, sendo eles, α -D-galactopironose e β -D-manopirranose (RODRIGUES, 2015). O espectro, em absorbância, foi obtido na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 20 varreduras. O procedimento foi feito com o equipamento Frontier FT-IR/FIR, número de série 98737, utilizando pastilha KBr.

2.4 Análises Reológicas

Foram feitos previamente testes de solubilidade nas águas destilada e salmouras com dois teores totais de sais dissolvidos (TDS) distintos: um característico de água de injeção e outro de misturas de água de injeção e água de formação (CARVALHO *et al.* 2021). A água característica de injeção foi composta por NaCl, MgCl₂, KCl, CaCl₂ e Na₂SO₄, com concentração total de 29.711 ppm sólidos dissolvidos. A água característica de mistura entre injeção e formação foi composta pelos mesmos sais da água de injeção, porém com a adição de SrCl₂, sal comumente presente em reservatórios. Esta salmoura apresentou maior salinidade, com um total de 68.317 ppm de sólidos dissolvidos. O biopolímero foi solubilizado nestas águas por aproximadamente 10h. Para fins comparativos, a HPAM 3130, procedência SNF Responsible Chemistry, foi testada nas mesmas condições dos biopolímeros.

As análises reológicas com as águas destiladas e salinas, com concentração de polímero de 3000ppm, foram realizadas para a avaliação da influência da concentração de biopolímero, da temperatura e salinidade no comportamento reológico das soluções de goma de Barbatimão por meio da obtenção de curvas de fluxo viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

3. Resultados e Discussão

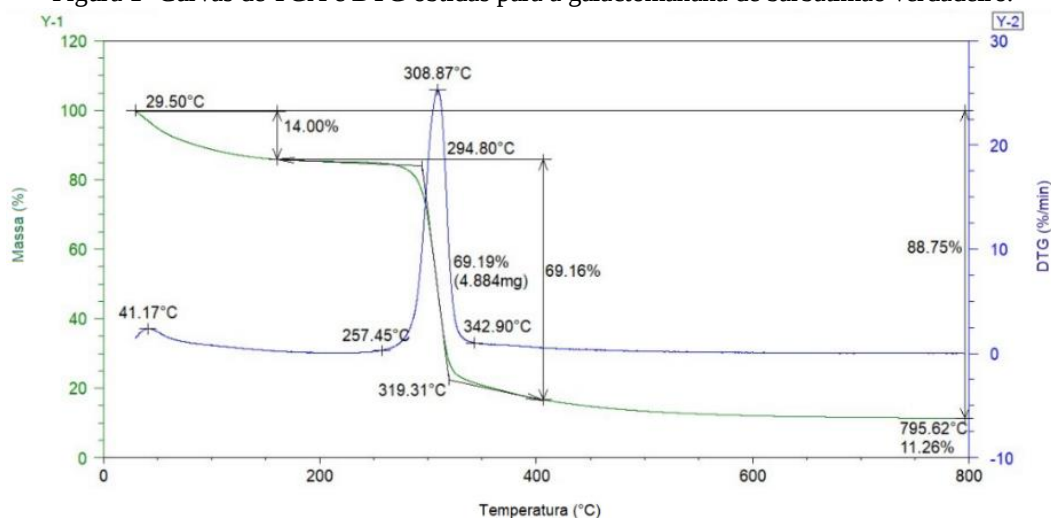
3.1 Extração de biopolímero

O processo de extração de galactomananas de sementes de barbatimão verdadeiro foi adaptado da metodologia de PANEGASI; MOUNTAIN RANGE; BUCKERIDGE, 2000. As diferenças entre as extrações padrão e a do presente estudo consiste na diminuição do tempo do experimento, de 4 para 2 dias e no tempo de aquecimento das sementes, reduzido para 1 hora. O rendimento obtido por PANEGASI; MOUNTAIN RANGE; BUCKERIDGE, 2000, foi de cerca de 35%, enquanto o rendimento deste trabalho ficou em torno de 23%.

3.2 Análise Termogravimétrica

O termograma obtido para o biopolímero permitiu a observação de alguns eventos. Analisando-se a Figura 1, a perda de massa que ocorreu antes de 100°C diz respeito à perda de voláteis referentes ao processo de extração, como água e etanol. A temperatura de início de degradação da molécula do biopolímero ocorreu em 294,80°C e o evento cinético máximo ocorreu em 308,87°C. Ocorre uma perda de 70% de massa na faixa de 250°C a 350°C, que é característica de polissacarídeos (ANTONIOU, 2015; SILVEIRA, 2009). O termograma demonstrou uma queima de cerca de 90% do material orgânico.

Figura 1- Curvas de TGA e DTG obtidas para a galactomanana de barbatimão verdadeiro.



3.3 Análise por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização por FTIR foi realizada para demonstrar as bandas típicas de polissacarídeos, as quais denotariam a amostra como galactomanana. O espectro obtido é mostrado na Figura 2 e na Tabela 1, os grupos funcionais observados.

Figura 2 - Espectro de FTIR da amostra do biopolímero de barbatimão verdadeiro.

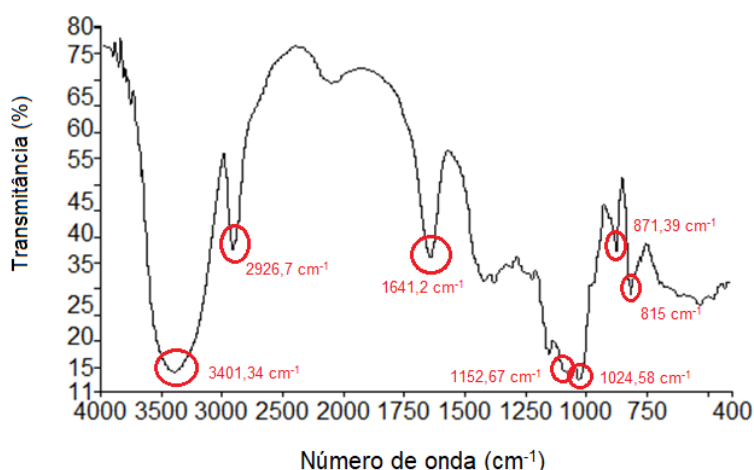


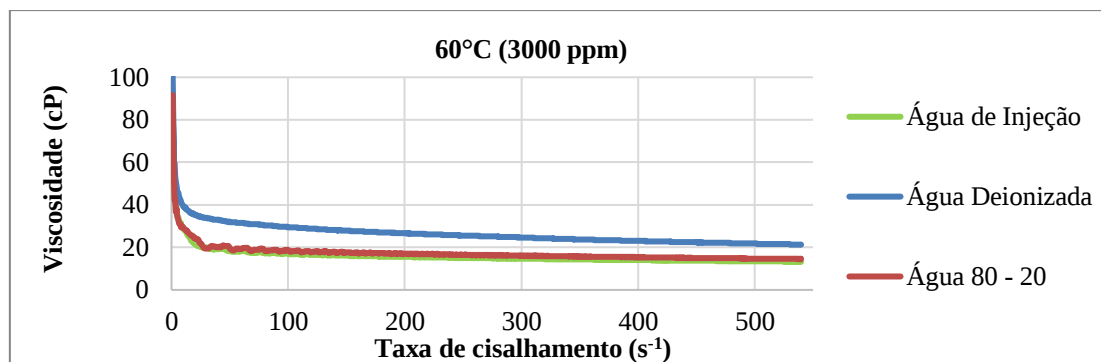
Tabela 1- Grupos Funcionais correspondentes à galactomanana

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais
3401,34	Estiramento vibracional de grupos OH e CH
2926,7	Estiramento do álcool primário (CH ₂ OH)
1641,2	Estiramento do anel de manose
1152,67	Estiramento do anel de galactose
1024,58	Torção vibracional do CH ₂
871,39	Estiramento da conformação anomérica α-D-galactopironose
815	Estiramento da conformação anomérica β-D-manopiranose

3.4 Análises Reológicas

As análises foram realizadas com a concentração de 3000 ppm para avaliar o comportamento reológico da galactomanana em águas deionizada e salinas. As curvas de viscosidades em função da taxa de cisalhamento dos fluidos de galactomanana extraída de sementes de barbatimão verdadeiro são representadas na Figura 3, onde pode ser observado que os fluidos à base do biopolímero apresentaram comportamento pseudoplástico.

Figura 3- Curvas de viscosidades em função da taxa de cisalhamento dos fluidos à base de galactomanana



Em condições de reservatório, à taxa de cisalhamento de $7,37 \text{ s}^{-1}$ (CANCELA *et al.*, 2022), os fluidos de biopolímero apresentaram valores de viscosidade de: 33 cP na água deionizada; 19 cP na água de injeção e 20 cP na água de formação, conforme pode ser observado na Tabela 2. Em comparação com a HPAM, as viscosidades obtidas demonstram um melhor comportamento, visto que, em águas de injeção e reservatório, por exemplo, a HPAM apresentou viscosidades de 6 e 4 cP, respectivamente.

Tabela 2- Viscosidades da HPAM e da galactomanana em condições de reservatório.

Material	Viscosidades, a $7,37 \text{ s}^{-1}$ (60°C - 3000ppm)		
	Água injeção (cP)	Água formação (cP)	Água deionizada (cP)
HPAM 3130	6	4	249
Galactomanana	19	20	33

4. Conclusões

A extração de galactomananas de sementes de *Stryphnodendron Polyphyllum*, barbatimão verdadeiro, foi executada com sucesso, onde o rendimento obtido, cerca de 23%, foi considerado bom em relação ao rendimento obtido por extração de plantas.

Por meio das técnicas de TGA e FTIR foi confirmado que o produto da extração é uma galactomanana. Em relação ao comportamento reológico, os fluidos aquosos (salinos ou não) de barbatimão verdadeiro apresentaram valores de viscosidade superiores ao polímero de HPAM, muito avaliado para a aplicação em fluido de EOR, nas condições avaliadas neste trabalho.

Logo, as sementes de barbatimão verdadeiro se apresentaram como potencial fonte de extração de biopolímero para utilização como aditivo para fluidos de injeção para recuperação avançada de petróleo.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada por meio do projeto de P&D registrado como ANP 20700-1, “Desenvolvimento de biopolímeros para aplicação em recuperação avançada de petróleo” (Universidade

Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) / Shell Brasil / ANP) e por meio do Programa de formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP) e FINEP.

Referências Bibliográficas

Antoniou, J.; F. Liu; Majeed, H.; Zhong, F. *Food Hydrocol.* 2015, 44, 309-319.

Bento, H. L. I. Recuperação avançada de óleo viscoso por injeção de polímero em diferentes temperaturas. 2015. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo, UNICAMP, 2015. Disponível em: http://taurus.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/265707/1/Bento_HernandesdeLeonIsmael_M.pdf. Acesso em: 3 agosto 2022.

Cancela, B.R.; Oliveira, P.F.; Palermo, L.C.M.; Mansur, C.R.E. Rheological study of polymeric fluids based on HPAM and fillers for application in EOR. *Fuel*, v.330, 125647, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125647

Carvalho, R.T.R.; Pedrosa, C.D.; Leal, A.C.P.; Palermo, L.C.M.; Mansur, C.R.E. Extraction, characterization and rheological behavior of Tamarind Gum under high salinity. *Braz. J. Anal. Chem.*, v. 9, p. 62-75, 2021. DOI: 10.30744/brjac.2179-3425.AR-104-2021.

Firozjahi, A. M.; saghafi, H. R. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: fundamentals, experimental and numerical simulation. *Petroleum, Elsevier BV*, v. 6, n. 2, p. 115-122, jun. 2020. DOI: 10.1016/j.petlm.2019.09.003.

Leonhardt, B., Ernst, B., Reimann, S., Steigerwald, A. Field Testing the polysaccharide Schizophyllan: results of the first year. *Soc.Petrol.Eng.*, 2014. DOI: 10.2118/169032-MS.

Massarweh, O.; Abushaikh, A., S. The use of surfactants in enhanced oil recovery: a review of recent advances. *Energy Reports*, v. 6, p. 3150-3178, nov. 2020. DOI: 10.1016/j.egyr.2020.11.009.

Panegassi, V.R.; Serra, G.E.; Buckeridge, M.S. Potencial tecnológico do galactomanano de sementes de faveiro (*Dimorphandra mollis*) para uso na indústria de alimentos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 20, n. 3, p. 1–18, 2000. DOI: 10.1590/s0101-20612000000300022.

Rellegadla, S.; Prajapat, G.; Agrawal, A. Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. *Applied Microbiology And Biotechnology. Springer Science and Business Media*, v. 101, n. 11, p. 4387-4402, 13 maio 2017. DOI: 10.1007/s00253-017-8307-4.

Rodrigues, D. C.; Cunha, A. P.; Oliveira, W. Q.; Azeredo, H. M. C.; Gallão, M. I. Extração e caracterização de galactomanana extraída a partir de sementes de *Prosopis juliflora*. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará. 2015.

Salvalaggio, M. O. Galactomananas de sementes de espécies brasileiras: otimização da extração, caracterização físico-química e por espalhamento de luz. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências - Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná. 2010

Sheng, J. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Amsterdam Boston: *Gulf Professional Pub*, 2011.

Thomas, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 278 p.

Vendruscolo, C.W; Ferrero, C.; Pineda, E. A.; Silveira, J. L.; Freitas, R. A.; Jimenez-Castellanos, M. R. and Bresolin, T.M. Physicochemical and Mechanical Characterization of Galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of Drying Method. *Carbohydrate Polymers*. p. 76, 86-93. 2009