

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA GALACTOMANANA EXTRAÍDA DA DIMORPHANDRA GARDNERIANA NA FORMULAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS

AUTORES:

Tarsila Melo Tertuliano¹, Durcilene Alves da Silva¹, Maria Eduarda Araújo Pessoa², Júlio César de Oliveira Freitas³, Rennio Felix Sena², Fabiola Dias da Silva Curbelo²

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Pesquisa em Biotecnologia e Biodiversidade, Universidade Federal do Delta do Parnaíba.

²Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

*e-mail: tarsilatertuliano@gmail.com, fabioladias@yahoo.com

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA GALACTOMANANA EXTRAÍDA DA *DIMORPHANDRA GARDNERIANA* NA FORMULAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS

Resumo

Estudos recentes demonstraram que a aplicação de polímeros naturais trouxe avanços significativos na busca por soluções mais eficazes. Com isto, este trabalho tem como objetivo extrair e avaliar o polímero natural da fava d'anta (Gal), uma galactomanana isolada das sementes da *Dimorphandra gardneriana*, como um potencial agente viscosificante sustentável e, também, um redutor de filtrado em fluidos de perfuração à base de água (FPBAs). A obtenção da galactomanana foi baseada na separação manual do endosperma, seguido de dissolução em água, centrifugação, precipitação com etanol e sucessivas lavagens com etanol e acetona. A Gal foi caracterizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Cromatografia de Permeação em Gel (CPG). Foram preparados três fluidos utilizando a Gal nas concentrações 0,6 %, 0,8 % e 1 % em massa. Os testes de reologia e filtração foram conduzidos seguindo a norma API 13B. Dos resultados, verificou-se um rendimento da extração de Gal de 16,5 %. O FTIR apresentou bandas em 814 e 869 cm^{-1} , atribuídas a α -d-galactopiranosose e β -d-manopiranosose, respectivamente. A estimativa de massa molar apresentou uma distribuição unimodal com massa molar média ponderada (M_w) de $2,38 \times 10^6$ g/mol, e $1,24 \times 10^6$ g/mol para a massa molar média numérica (M_n) e índice de polidispersão (IDP) de 1,92. A Gal apresentou 3 eventos de decomposição térmica, sendo o mais significativo em 220°C, com redução significativa de 59 % em massa. Os fluidos apresentaram um comportamento de afinamento por cisalhamento, sendo mais adequadamente descritos pelo modelo de Herschel-Bulkley. Quando a concentração de Gal aumentava, a viscosidade aparente (VA) e o limite de escoamento (LE) apresentaram um padrão crescente, com valores de 0,03; 0,056 e 0,0855 Pa.s para VA, e de 10,06; 35,9 e 60,3 Pa para LE, para os fluidos F1, F2 e F3, respectivamente. Esses fluidos exibiram características tixotrópicas, evidenciando uma discreta variação entre o gel inicial (G_0) e final (G_{10}) para F1, houve um aumento de 33%, enquanto para F2 e F3, esta variação foi de 23%. Avaliando os parâmetros de filtração, observou-se uma redução no volume de filtrado (V_F), com 9,2 mL para o F1, 7,8 mL para o F2, e 6,4 mL para o F3. Foram obtidas tortas de filtração finas e compactas, com espessura inferior a 3 mm, para todas as formulações. Com isto, conclui-se que a Gal pode ser considerada uma alternativa renovável de polímero natural para aplicação em FPBAs.

Palavras-chave: fluidos de perfuração aquosos, biopolímeros e galactomanana.

Abstract

Recent studies have demonstrated that the application of natural polymers has brought significant advances in the search for more effective solutions. Therefore, this work aims to extract and evaluate the natural polymer from fava d'anta (Gal), a galactomannan isolated from the seeds of *Dimorphandra gardneriana*, as a potential sustainable viscosifying agent and filtrate reducer in water-based drilling fluids (WBM). The extraction of galactomannan involved the manual separation of the endosperm, followed by dissolution in water, centrifugation, precipitation with ethanol, and successive washes with ethanol and acetone. Gal was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TG), and Gel Permeation Chromatography (GPC). Three fluids were prepared using Gal at concentrations of 0.6%, 0.8%, and 1% by weight. The rheology and filtration tests were conducted following the API 13B standard. The results showed a Gal extraction yield of 16.5%. The FTIR spectrum exhibited bands at 814 and 869 cm^{-1} , attributed to α -d-galactopyranose and β -d-mannopyranose, respectively. The estimated molecular weight presented a unimodal distribution with a weight-average molecular weight (M_w) of 2.38×10^6 g/mol, a number-average molecular weight (M_n) of 1.24×10^6 g/mol, and a polydispersity index (PDI) of 1.92. Gal showed three thermal decomposition events, the most significant occurring at 220°C, with a substantial mass reduction of

59%. The fluids exhibited shear-thinning behavior, best described by the Herschel-Bulkley model. As the concentration of Gal increased, the apparent viscosity (AV) and yield stress (YS) followed an upward trend, with values of 0.03, 0.056, and 0.0855 Pa.s for AV, and 10.06, 35.9, and 60.3 Pa for YS, for the fluids F1, F2, and F3, respectively. These fluids demonstrated thixotropic characteristics, showing a slight variation between initial gel (G_0) and final gel (G_{10}), with an increase of 33% for F1, and 23% for F2 and F3. Evaluating the filtration parameters, there was a reduction in the filtrate volume (FV), with 9.2 mL for F1, 7.8 mL for F2, and 6.4 mL for F3. Thin and compact filter cakes with a thickness of less than 3 mm were obtained for all formulations. Thus, it can be concluded that Gal can be considered a renewable natural polymer alternative for application in WBMs.

Keywords: water-based drilling fluids, biopolymers, and galactomannan.

1.Introdução

Desde a década de 1970, tem-se observado um crescente uso de polímeros como aditivos em fluidos de perfuração, cujo resultado advém do avanço no desenvolvimento e produção destes compostos pela indústria química (Wang et al., 2019b). De acordo com Rossi, Luckham e Tadros (2003), esses polímeros são empregados em fluidos de perfuração aquosos para reduzir o volume de filtrado, evitar a floculação de sólidos e aumentar a viscosidade, proporcionando maior eficiência técnica.

O Brasil detém o status do país com maior biodiversidade, abrigando aproximadamente 22% do total das espécies de plantas reconhecidas mundialmente (Ferro; Bonacelli; Assad, 2006). A exploração desta vasta biodiversidade na produção de biopolímeros oferece uma rota sustentável para obter materiais biodegradáveis e biocompatíveis (Benabid; Zouai, 2016).

Biopolímeros, como as galactomananas, extraídas de diversas espécies de faveiras, mas especificamente obtidas a partir das sementes da *Dimorphandra gardneriana*, presentes no cerrado brasileiro, apresentaram-se como uma alternativa vantajosa em relação a polímeros comerciais, diante do grau de pureza de sua extração e seu poder viscosificante (Cunha et al., 2009).

Estudos recentes demonstraram a aplicação deste biopolímero com potencial de melhorar as propriedades de fluidos de perfuração, marcando avanços significativos na busca por soluções mais eficazes, especialmente na indústria do petróleo (Villada et al., 2022b; Villada et al., 2022a; Wang et al., 2019a).

Nesta perspectiva, este estudo terá como base a extração da goma proveniente das sementes da fava d'anta, seguida de sua caracterização e, por fim, sua aplicação em fluidos de perfuração aquosos. Nesse contexto, serão analisados o comportamento reológico e as propriedades de filtração, seguindo as diretrizes estabelecidas pela Prática 13B-1 do American Petroleum Institute (API).

2.Metodologia

2.1 Extração da goma da fava d'anta

As sementes da *Dimorphandra gardneriana* foram processadas conforme a metodologia adaptada de Cunha (2009), sendo utilizada uma maior proporção de etanol. Inicialmente, 30 g de sementes foram imersos em água fervente e mantidas sob agitação magnética à 100 °C por 20 min. Após a intumescência, as sementes foram descascadas manualmente e o endosperma triturado em água destilada. Em seguida, a solução foi centrifugada para eliminar impurezas e precipitada em álcool etílico PA na proporção de 3:1 (v/v). A goma resultante foi centrifugada, lavada com etanol e acetona e, finalmente, seca.

2.2 Caracterização da Galactomanana da Fava D'anta

As análises de infravermelho foram conduzidas utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo Nicolet iS5-iD7 ATR da Thermo Fisher Scientific, empregando a técnica de reflexão atenuada total. O espectro abrangeu a faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de um analisador termogravimétrico, modelo TGA-51 Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio na taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C.

A estimativa de massa molecular foi obtida utilizando um equipamento de Cromatografia por Permeação em Gel Agilent 1260 Infinity (CPG). Utilizou-se como eluente, uma solução aquosa de nitrato de sódio 0,15 mol/L contendo 0,2% m/v de azida de sódio. A coluna e o detector operaram à 40 °C, com uma taxa de fluxo de 1,0 mL/min. A calibração foi realizada utilizando padrões de dextrana.

2.5 Fluidos de perfuração: reologia e filtração

A seguinte formulação foi preparada para serem submetidas aos ensaios reológicos e de filtração.

Tabela 1 Composição dos fluidos de perfuração.

Fluidos	Aditivos					
	Água (g)	Bentonita (g)	Gal (g)	HPAmido (g)	Baritina (g)	Calcita (g)
F1	350	10,5	2,1	1,3	62,5	12,5
F2	350	10,5	2,8	1,3	62,5	12,5
F3	350	10,5	3,5	1,3	62,5	12,5

Um intervalo de 5 min foi utilizado entre a incorporação de cada aditivo e 10 min para Gal em um agitador Hamilton Beach. Em seguida, os ângulos de deflexão foram medidos em viscosímetro rotacional Fann 35A, com as rotações de 600 rpm 300, 200, 100, 6 e 3 rpm. A tixotropia dos fluidos foi determinada seguindo as diretrizes da API 13B, a partir das leituras de força gel, G_0 e G_{10} (API, 2019). A viscosidade aparente (VA) e o limite de escoamento (LE), foram avaliadas com uso das seguintes equações:

$$VA = \frac{\theta_{600}}{2} \text{ (mPa.s)} \quad (1)$$

$$LE = 0,48 \cdot (\theta_{300} - VP) \text{ (Pa)} \quad (2)$$

A modelagem dos dados experimentais foi feita pelo modelo de Herschel-Bulkley (HB), conforme Equação 3:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (3)$$

Em que: τ_0 é a tensão inicial de escoamento (Pa); k é o índice de consistência do fluido ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-n}$) e n é o índice de comportamento do fluxo (adimensional).

Os ensaios de filtração estática, para determinação do volume de filtrado, foi realizado em um filtro prensa Fann Series 300, a 100 psi, 28°C, com uso de papel de filtro Whatman nº 50, durante 30

min. A espessura da torta de filtração formada após o ensaio foi feita com auxílio de duas placas de vidro, de medidas conhecidas, e paquímetro.

Resultados e Discussão

3.1 Extração da Galactomanana

A Figura 1 exibe a goma obtida após o processo de extração, com um rendimento médio $16,48\% \pm 0,14$. Em comparação com o estudo de referência (Cunha et al. (2009)), um rendimento de 31% foi alcançado para a mesma espécie, onde o valor inferior obtido neste trabalho pode ser atribuído a vários fatores, incluindo a origem geográfica das favas, o tempo e as condições de armazenamento, bem como a qualidade física das sementes recebidas para processamento. Outras fontes de galactomanana apresentaram rendimentos similares a este estudo como a *Prosopis affinis* (16%) (Vilaró et al., 2018), *Borassus flabellifer* (19,77%) (Elangovan et al., 2023) e *Leucaena leucocephala* (20 %) (Mittal; Mattu; Kaur, 2016).

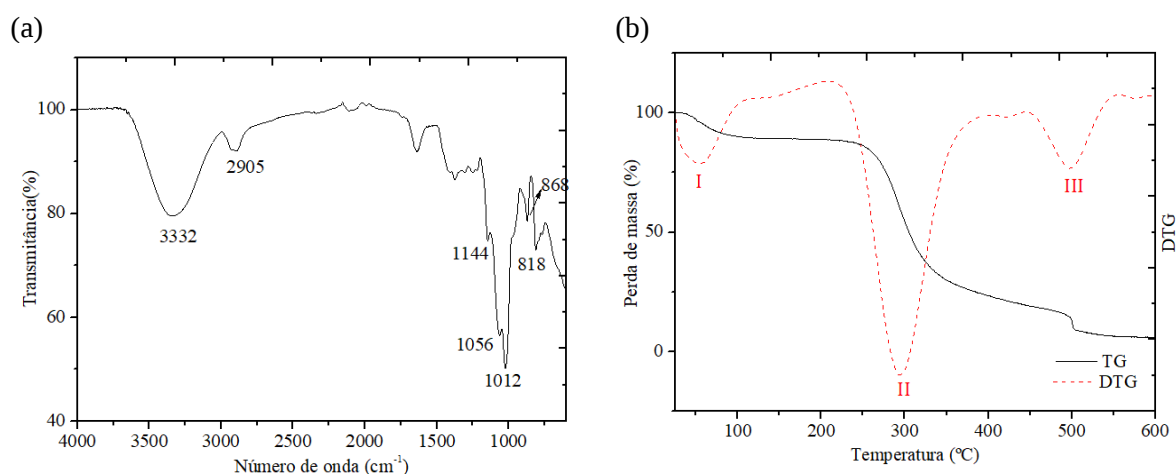
Figura 1 – Gal obtida após processo de extração.



3.2 Caracterização da Galactomanana da Fava D'anta

A caracterização por FTIR foi realizada para demonstrar as bandas características de galactomananas, Figura 2a, e o comportamento térmico do polímero foi analisado por TG/DTG, Figura 2b.

Figura 2 (a) Espectro de FTIR e (b) Dados de TG/DTG da goma da fava d'anta.



A Figura 2a exibe uma banda em 3332 cm^{-1} , correspondente ao estiramento O-H do polímero e da água. A banda em 2905 cm^{-1} indica a vibração de estiramento das ligações simples C-H, enquanto a banda em 1144 cm^{-1} sugere a presença de C-O no anel piranose. Em 1056 cm^{-1} , observa-se o estiramento de C-O do álcool primário. A banda em 1012 cm^{-1} indica a presença de estiramento C-O-C. A configuração anomérica é visível na faixa entre 950 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , com bandas em 868 cm^{-1} e 818 cm^{-1} , que podem estar associados à ocorrência de ligações glicosídicas, atribuídas às unidades α -D-galactopirranose e β -D-manopirranose, respectivamente (Pawar; Lalitha et al., 2014; Carvalho et al., 2021).

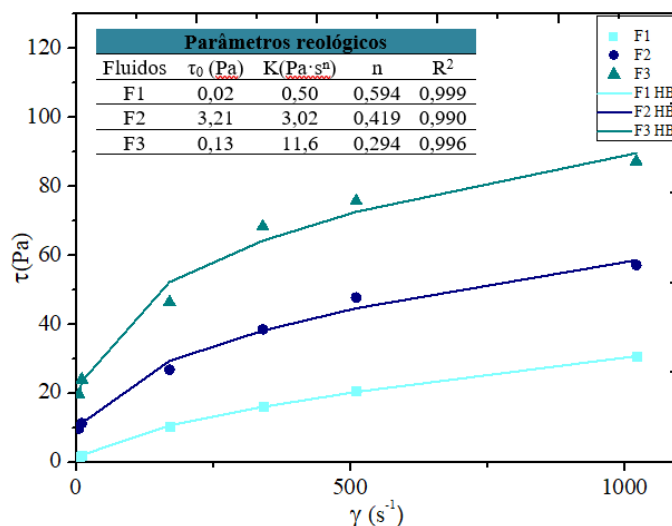
O comportamento térmico do polímero foi analisado por TGA (Figura 2b), onde se pode observar a presença de três etapas de decomposição. Inicialmente, em torno de 45°C , ocorre uma perda de massa de, aproximadamente, 9%, atribuída à liberação de água, seja adsorvida ou quimicamente ligada, que é uma característica comum em polímeros hidrofílicos. Um segundo marco é notado iniciando à 220°C , com uma perda expressiva de massa de 59%, que pode estar relacionado com a decomposição térmica do polissacarídeo. Por fim, um último evento ocorreu por volta de 450°C , resultado da carbonização do polímero e formação de cinzas (Li et al., 2021).

A estimativa de massa molar apresentou uma distribuição unimodal com a massa molar média ponderada (M_w) de $2,38 \times 10^6\text{ g/mol}$, e $1,24 \times 10^6\text{ g/mol}$ para a massa molar média numérica (M_n) e IDP de 1,92. Polímeros, como a galactomanana, que possuem alta massa molar e maior polidispersidade, podem conferir uma superioridade em termos de viscosidade. Esses polímeros tendem a aumentar a viscosidade dos fluidos, o que é crucial para manter a estabilidade do poço e transportar os cascalhos à superfície (Villada et al., 2022a).

3.3 Reologia e filtração

A Figura 3 exibe as curvas de fluxo e os parâmetros calculados pelo modelo reológico de Herschel-Bulkley, que se destacou como o mais adequado para descrever o comportamento dos fluidos poliméricos analisados.

Figura 3 Curvas de fluxo.



A tensão inicial de escoamento (τ_0) apresentou-se maior na formulação do fluido F2, possivelmente devido à formação de uma rede mais densa e estruturada de moléculas de galactomanana e bentonita, exigindo uma força inicial mais elevada para romper essa estrutura e iniciar o fluxo. Como

esse parâmetro representa a força mínima necessária para iniciar o escoamento, isso implica que o bombeamento desse fluido exigirá maior energia em comparação aos fluidos F1 e F3. Adicionalmente, o índice de comportamento do fluxo (n) inferior a 1 confirma o caráter não-newtoniano dos fluidos (Ziaee et al., 2015; Villada et al., 2022b).

Os valores das propriedades reológicas do fluido, tais como a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel, bem como os parâmetros de filtração estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 Parâmetros reológicos e de filtração

Fluidos	V_A (mPa.s)	L_E (Pa)	G_0 (Pa)	G_{10} (Pa)	V_F (mL)	e (mm)
F1	30,0	10,1	1,53	2,04	9,2	2,5
F2	56,0	35,9	13,3	16,3	7,8	2,2
F3	85,5	60,3	20,4	25,0	6,4	2,2

A análise dos dados da Tabela 2 revela que o aumento da concentração de Gal nos fluidos preparados resultou em um incremento dos valores das propriedades reológicas, tanto de V_A quanto de L_E . Além disso, os fluidos exibiram comportamento tixotrópico, evidenciado pela discreta variação entre o gel inicial (G_0) e final (G_{10}). Para F1, houve um aumento de 33%, enquanto para F2 e F3, esta variação foi de 23%, entre estes valores.

Pode-se observar na Tabela 2 que, à medida que a concentração de Gal aumenta, a espessura (e) e o volume de filtrado (V_F) diminuem. Este comportamento é desejável, pois tortas de filtração finas e compactas evitam que a broca, a coluna de perfuração e outras ferramentas fiquem presos no poço (Ali; Ahmad; Ganat, 2022).

Conclusões

A extração de galactomananas de sementes de *Dimorphandra gardneriana* foi realizada e obteve-se cerca de 16,5%, considerado consistente em relação aos resultados obtidos na extração de diversas fontes deste biopolímero.

A pesquisa mostrou que a Gal pode ser potencialmente usada como um agente viscosificante ou controlador de filtrado. Este polímero promete ser uma alternativa de biopolímero inovadora no desenvolvimento de FBPA's.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro, a empresa PVP pelo fornecimento das sementes de fava d'anta, ao Laboratório de Petróleo – UFPB pelo fornecimento dos aditivos e apoio estrutural, ao Laboratório de Petróleo-UFRN, ao IFPI e ao Grupo Centroflora pela realização das análises.

Referências Bibliográficas

ALI, Imtiaz; AHMAD, Maqsood; GANAT, Tarek. Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 210, p. 110021, 2022.

API, R. 13b-1: recommended practice for field testing water-based drilling fluids, and iso 10414-1. **American Petroleum Institute**, 2019.

BENABID, Fatma Zohra; ZOUAI, Fouad. Natural polymers: Cellulose, chitin, chitosan, gelatin, starch, carrageenan, xylan and dextran. **Algerian Journal of Natural Products**, v. 4, n. 3, p. 348-357, 2016.

CARVALHO, Raíssa et al. Extraction, characterization and rheological behavior of galactomannans in high salinity and temperature conditions. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 26, n. 7, p. 573-592, 2021.

CUNHA, Pablyana LR et al. Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 880-885, 2009.

ELANGO VAN, Sinduja Malarkodi et al. Extraction, characterization and biological activity of Galactomannan rich endosperm of *Borassus flabellifer* (Linn.) suitable for biofabrication of tissue scaffolds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 251, p. 126397, 2023.

FERRO, Ana Flávia Portilho; BONACELLI, Maria Beatriz Machado; ASSAD, Ana Lúcia Delgado. Technological opportunities and competitive strategies of environmental management: the sustainable use of the Brazilian biodiversity. **Gestão & Produção**, v. 13, p. 489-501, 2006.

LI, Rui et al. Isolation, physical, structural characterization and in vitro prebiotic activity of a galactomannan extracted from endosperm splits of Chinese *Sesbania cannabina* seeds. **International journal of biological macromolecules**, v. 162, p. 1217-1226, 2020.

MITTAL, Neeraj; MATTU, Pooja; KAUR, Gurpreet. Extração e derivatização de galactomanana de *Leucaena leucocephala* (Lam.): Otimização e caracterização. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 831-841, 2016.

PAWAR, Harshal A.; LALITHA, K. G. Isolation, purification and characterization of galactomannans as an excipient from *Senna tora* seeds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 167-175, 2014.

ROSSI, S.; LUCKHAM, P. F.; TADROS, Th F. Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide–polyethylene oxide ABA copolymers. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 215, n. 1-3, p. 1-10, 2003.

VILARÓ, Pilar et al. Isolation and characterization of galactomannans from *Prosopis affinis* as potential gum substitutes. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 711-719, 2018.

VILLADA, Yurany et al. Use of synthetic calcium carbonate particles as an additive in water-based drilling fluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 652, p. 129801, 2022.

VILLADA, Yurany et al. On the use of espinha corona gum as a polymeric additive in water-based drilling fluid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 650, p. 129601, 2022.

ZIAEE, Hossein et al. Herschel–Bulkley rheological parameters of lightweight colloidal gas aphron (CGA) based fluids. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 21-29, 2015.

WANG, S. et al. Low temperature green nano-composite vegetable-gum drilling fluid. **Applied Nanoscience**, v. 9, p. 1579–1591, 2019.