



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0312077-5 B1

(22) Data do Depósito: 24/06/2003

(45) Data de Concessão: 13/06/2017



(54) Título: MÉTODO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

(51) Int.Cl.: C08F 2/50; C08G 85/00

(30) Prioridade Unionista: 25/06/2002 US 60/391320

(73) Titular(es): RHODIA, INC. - COMPANHIA AMERICANA

(72) Inventor(es): LEO ZHAOQING LIU; CHRISTIAN PRIOU

"MÉTODO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS"

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica o benefício sob 35 U.S.C. § 119 do Pedido Provisório U.S. 60/391.320, depositado aos 25 de junho de 2002.

5

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um método de irradiação por feixes de elétrons de energia alta de polímeros de polissacarídeo, em particular, de galactomananas tais como goma guar e xantana e goma xantana, com o objetivo de despolimerizar estes polímeros, e aos polímeros despolimerizados produzidos de acordo com este método.

10

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Polissacarídeos, em particular, galactomananas tais como guar e hidróxi-propil-guar, e xantana e goma xantana, possuem uma variedade de usos. Guar na forma de goma é utilizado principalmente em produtos alimentícios e para o cuidado pessoal por causa de suas propriedades espessantes. A goma possui cinco a oito vezes o poder espessante do amido. A goma guar também é usada como auxiliar de fraturamento na produção de óleo.

15

A goma guar é a mucilagem encontrada na semente da planta leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*. As sementes são compostas de um par de seções de endosperma não-quebradiço duro, daqui por diante referido como *guar splits*. Os *guar splits* contêm goma guar mas são duros e extremamente difíceis de serem moídos para uma forma de pó para a recuperação da goma. Após o processamento, goma guar nativa é obtida na forma de um pó amarelo e possui um peso molecular entre cerca de 2.000.000 Daltons e 5.000.000 Daltons.

20
25

Em certas aplicações para a goma guar, tais como em produtos

alimentícios e composições para o cuidado pessoal, em fraturamento de poço de óleo e em recuperação de petróleo, é preferido o uso de um material de peso molecular relativamente baixo para desempenho melhor. Por exemplo, em poços de óleo quando utilizada como um auxiliar de fraturamento é preferível que a goma guar possua um peso molecular entre 100.000 Daltons e 250.000 Daltons, como tal uma goma de peso molecular menor alcança melhores resultados de condutividade de fratura alta e de dano baixo da formação em operações de produção de óleo. Em adição, visto que a goma guar usada em aplicações de campo de óleo é modificada por meio de aditivos reticulantes o que será discutido abaixo, o guar despolimerizado tem que ser capaz de reticulação.

Gomas guar de pesos moleculares menores têm sido obtidos por despolimerização da goma nativa. Um método de despolimerização correntemente em uso é por intermédio do tratamento com peróxido de hidrogênio. Contudo, a despolimerização via o tratamento com peróxido de hidrogênio traz a desvantagem de que é de controle difícil de modo a dar uma goma guar de uma faixa pré-selecionada de pesos moleculares. Mais especificamente, o tratamento com peróxido de hidrogênio em geral produz gomas guar despolimerizadas possuindo uma polidispersão de entre 3 e 5, a qual é muito alta. (Polidispersão é definida como o peso molecular ponderal médio dividido pelo peso molecular numérico médio do guar tratado). A goma guar despolimerizada usada na produção de poço de óleo deve possuir um valor de polidispersão não maior do que cerca de 3,0. Este método de despolimerização também faz com que a goma guar forme aglomerados com peróxido de hidrogênio, o que reduz a pureza do guar despolimerizado.

Patente U.S. 5.273.767 refere-se a um método de preparação de uma goma guar e/ou xantana modificada de hidratação rápida e de esterilização por irradiação de produtos alimentícios compreendendo goma guar e/ou xantana. A irradiação pode ser realizada com um feixe de elétrons

de energia alta em um nível entre cerca de 0,1 Mrad e 4,5 Mrad.

Patente U.S. 6.383.344 B1 descreve um método de redução do peso molecular de polímeros de polissacarídeo, em particular, de ácido hialurônico e de carbóxi-metil-celulose, por irradiação dos polímeros. As formas específicas de irradiação descritas são por microondas e raios gama. A forma preferida descrita é radiação gama. Contudo, o uso de radiação gama requer precauções de segurança rigorosas porque a radiação gama gerada de uma fonte radioativa é elevadamente tóxica.

Um artigo de King *et al.*, intitulado de "The effect of gamma irradiation on guar gum, locust bean gum (gum tragacanth) and gum karaya", *Food Hydrocolloids*, Volume VI, No. 6, pp. 559-569, 1993, relata sobre os tratamentos de galactomananas, tal como goma guar, com doses baixas de radiação gama. Os produtos resultantes foram descritos como possuindo viscosidades baixas. O artigo indica que a viscosidade das soluções de goma guar e de goma de alfarroba diminuem com a dose de irradiação gama crescente quando irradiadas na forma de pó seco.

Publicação de Patente Britânica 1.255.723 refere-se à despolimerização de um éter de celulose solúvel em água por irradiação de feixe de elétrons de energia alta. O processo envolve a irradiação de uma camada de um éter de celulose solúvel em água, particulado de escoamento livre possuindo uma profundidade uniforme ajustada para dentro de dez por cento (10%) da profundidade de penetração do feixe. O éter de celulose é um polissacarídeo substituído mas não uma galactomanana. Esta patente não descreve a despolimerização de polímeros para formar um produto possuindo uma faixa de peso molecular pré-selecionada ou um valor de polidispersão menor do que cerca de 3,0.

De acordo com a Patente U.S. 5.916.929, a irradiação de materiais poliméricos dá dois tipos de produtos substancialmente diferentes. Alguns polímeros altos tais como polietileno e seus copolímeros,

polibutadieno, poli(cloreto de vinila), borracha natural, poliamidas, policarbonamidas e poliésteres, sobrem combinação molecular e eventualmente se tornam reticulados. A reticulação essencialmente aumenta o peso molecular de um polímero e eleva sua viscosidade de massa fundida, medida por uma vazão de fluxo de massa fundida, isto é, o valor numérico da vazão de fluxo de massa fundida diminui. Uma segunda classe de polímeros tais como polipropileno, poli(cloreto de vinilideno) e polímeros de fluorocarboneto, incluindo poli(tetrafluoro-etileno), sofrem, como sabido, degradação do polímero quando irradiado com radiação ionizante de energia alta. Este corte de cadeia tende a diminuir o peso molecular do polímero, que é refletido por uma diminuição nas propriedades de viscosidade da massa fundida, medida por um aumento na vazão de fluxo de massa fundida (MFR).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um objetivo da invenção é a despolimerização de polissacarídeo, em particular, de galactomananas, tais como goma guar e goma xantana, para formar um produto possuindo um peso molecular menor pré-selecionado caindo dentro de uma faixa de peso molecular muito estreita.

Outro objetivo da invenção é a despolimerização de *guar splits* para um peso molecular predeterminado para facilitar o uso de *guar splits* e a recuperação de goma guar de *guar splits*.

Também um objetivo da invenção é a provisão de um método para a despolimerização de polissacarídeos, e em particular de goma guar, com níveis reduzidos de impurezas no produto final.

Um outro objetivo da invenção é a provisão de um método de despolimerização de polissacarídeo que pode ser realizado aproximadamente na temperatura ambiente, e sem o uso de materiais radioativos como uma fonte de radiação de despolimerização.

Ainda um outro objetivo da invenção é a produção de uma goma xantana e de galactomanana despolimerizadas possuindo um peso

molecular pré-selecionado e uma polidispersão menor do que cerca de 3,0 e que sofre hidratação rápida.

Estes e outros objetivos são alcançáveis pelos métodos da invenção nos quais polímeros de polissacarídeo, em particular, xantana e galactomananas tais como goma guar, goma xantana, *guar splits*, *guar splits* incháveis com água e pó de hidróxi-propil-guar são despolimerizados por irradiação de feixe de elétrons de energia alta. De acordo com a invenção, goma guar, que possui um peso molecular de pelo menos 2.000.000 Daltons é despolimerizada para um peso molecular pré-selecionado menor. Estes produtos despolimerizados são úteis em aplicações de alimento, cosméticos, fármacos e outras aplicações industriais, tais como pesticidas escoáveis, suplementos alimentícios líquidos, agentes de limpeza, cerâmicas e revestimentos. Em uma modalidade preferida, a despolimerização é realizada para produzir goma guar possuindo um peso molecular abaixo de cerca de 700.000 Daltons. Em uma modalidade de preferência maior, a despolimerização é realizada para produzir uma galactomanana possuindo um peso molecular abaixo de cerca de 500.000 Daltons. Em uma modalidade particularmente preferida, a despolimerização é realizada para produzir uma galactomanana possuindo um peso molecular abaixo de cerca de 300.000 Daltons. Na modalidade mais preferida, a despolimerização é realizada para produzir uma galactomanana possuindo um peso molecular entre cerca de 100.000 Daltons e cerca de 250.000 Daltons e uma polidispersão menor do que cerca de 3,0 Daltons, na qual pelo menos 90% muda para um estado hidratado dentro de três (3) minutos. O método da invenção também é aplicável à despolimerização de outras galactomananas. Também está dentro do escopo da invenção o produto despolimerizado, em particular, goma guar e goma guar substituída produzidas de acordo com o método aqui descrito, e mais preferivelmente um produto possuindo o peso molecular pré-selecionado, e faixas de peso referidas acima e uma polidispersão menor do

que 3,0, e que é pelo menos 90% hidratado dentro de três (3) minutos. Estes produtos despolimerizados são particularmente úteis como agentes de fraturamento na produção de óleo.

O tipo e a dosagem de feixes de elétrons de energia alta que são empregados na prática desta invenção variarão, dependendo do tipo de polímero de polissacarídeo sendo tratado, do grau de redução de peso molecular desejada e da velocidade de despolimerização desejada. Com respeito à despolimerização de goma guar, a dosagem de radiação de feixe de elétrons à qual a goma guar é exposta variará preferivelmente de cerca de 1 Mrad a cerca de 15 Mrad, mas dosagens de radiação de feixe de elétrons que são menores e maiores do que esta faixa preferida também podem ser usadas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

FIGURA 1 é um gráfico mostrando um decréscimo no peso molecular de goma guar obtida de *guar splits*, guar Jaguar 6003VT e Jaguar 8000 como uma função da exposição às doses de radiação crescentes de um feixe de elétrons de energia alta.

FIGURA 2 é um gráfico mostrando os pesos moleculares de goma guar obtida de pó de guar, *guar splits* e hidróxi-propil-guar dos feixes de elétrons de energia alta.

FIGURA 3 é um gráfico mostrando um aumento na solubilidade relativa em água de materiais obtidos de pós de guar, ou de hidróxi-propil-guar como uma função da exposição às doses de radiação crescentes.

FIGURA 4 é um gráfico mostrando uma diminuição no peso molecular ponderal médio e no peso molecular numérico médio de goma guar obtida de guar Agent AT-2001 compreendendo hidróxi-propil-guar e uma quantidade pequena de hidróxido de sódio.

FIGURA 5 é um gráfico mostrando o efeito de espessura de amostra sobre o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico

médio de guar despolimerizado.

FIGURA 6 é um gráfico mostrando o efeito de espessura de amostra sobre a polidispersão de guar irradiado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A. Polissacarídeos

O termo "polissacarídeo" como aqui usado refere-se a um polímero possuindo unidades de sacarídeo repetidas, incluindo amido, polidextrose, lignocelulose, celulose e derivados destes (por exemplo metil-celulose, etil-celulose, carbóxi-metil-celulose, hidróxi-etil-celulose, acetato de celulose, acetato e butirato de celulose, acetato e propionato de celulose, amido e derivados de amilase, amilopectina e seus derivados e outros amidos química e fisicamente modificados) e semelhantes.

B. Galactomananas

Galactomananas são polissacarídeos consistindo principalmente de monossacarídeos manose e galactose. Os elementos-manose formam uma cadeia consistindo de muitas centenas de resíduos de (1→4)β-D-manopiranosila, com resíduos de α-D-galactopiranosila 1→6 ligados em distâncias variadas, dependendo da planta de origem. As galactomananas da presente invenção podem ser obtidas de fontes numerosas. Tais fontes incluem goma guar, *guar splits*, guar catiônico e aniônico, goma de alfarroba e goma de tara, como adicionalmente descrito abaixo. Em adição, as galactomananas também podem ser obtidas por rotas de síntese clássicas ou podem ser obtidas por modificação química de galactomananas de ocorrência natural.

1. Goma guar

Goma guar, muitas vezes chamada de "farinha de guar" após a moagem, refere-se à mucilagem encontrada na semente da planta leguminosa *Cyamopsis tetragonoloba*. A fração solúvel em água (85%) é chamada de "guaran", que consiste de cadeias lineares de unidades de (1→4)-beta-D-

manopiranosila com unidades de alfa-D-galactopiranosila ligadas por ligações (1→6). A razão de D-galactose para D-manose em *guaran* é de cerca de 1:2. A goma guar pode tomar a forma de um pó esbranquiçado que é dispersável em água fria ou quente. A goma guar pode ser obtida, por exemplo, da
 5 Rhodia, Inc. (Cranbury, New Jersey), Hercules, Inc. (Wilmington, Delaware) e TIC Gum, Inc. (Belcamp, Maryland).

2. Guar splits

Sementes de guar são compostas de um par de seções de endosperma não quebradiço, duro, daqui por diante referido a "*guar splits*",
 10 entre as quais está ensanduichado o embrião quebradiço (germe). Após descascamento, as sementes são divididas, o germe (43-47% da semente) é removido por peneiração, e os *splits* são moídos. A goma está presente nos *splits* contidos em células muito pequenas possuindo uma parede celular insolúvel em água. A goma destas células é particularmente lentamente
 15 dispersável em água, e conseqüentemente é desejável romper a parede celular e também obter um tamanho de partícula fino.

Os *splits* contêm, como relatado, cerca de 78-82% de polissacarídeo galactomanana e quantidade menores de algum material proteínico, sais inorgânicos, goma insolúvel em água, e membranas celulares,
 20 bem como um pouco de casca de semente residual e embrião. Não duros e de moagem extremamente difícil.

3. Goma de alfarroba

A goma de alfarroba ou goma de semente de alfarrobeira é o endosperma refinado da semente da árvore alfarrobeira, *Ceratonia siliqua*. A
 25 razão de galactose para manose neste tipo de goma é de 1:4. O cultivo da árvore alfarrobeira é antigo e bem conhecido na arte da produção de gomas. Este tipo de goma está comercialmente disponível e pode ser obtido da TIC Gum, Inc. (Bekamp, Maryland) e da Rhodia, Inc. (Cranbury, New Jersey).

4. Goma tara

A goma tara é derivada da goma de semente refinada da árvore tara. A razão de galactose para manose é de cerca de 1:3. A goma tara não é produzida comercialmente nos Estados Unidos, mas a goma pode ser obtida de várias fontes fora dos Estados Unidos.

5 **C. Galactomananas modificadas**

Outras galactomananas de interesse são as galactomananas modificadas, incluindo carbóxi-metil-guar, carbóxi-metil-hidróxi-propil-guar, hidróxi-propil-guar catiônico, hidróxi-alquil-guar, incluindo hidróxi-etil-guar, hidróxi-propil-guar, hidróxi-butil-guar, e hidróxi-alquil-guars superiores, 10 carbóxi-alquil-guars, incluindo carbóxi-metil-guar, carbóxi-propil-guar, carbóxi-butil-guar, e alquil-carbóxi-guars superiores, os derivados de *Guaran* hidróxi-etilados, hidróxi-propilados e carbóxi-metilados, os derivados de *Carubin* hidróxi-etilados e carbóxi-metilados, os derivados de Goma Cássia hidróxi-propilados e carbóxi-metilados e goma de galactomanana ou 15 galactomanana modificada. Uma galactomanana modificada preferida é um hidróxi-propil-guar com uma substituição molecular baixa por exemplo menor do que 0,6.

D. Xantana

Xantanas de interesse são gel e goma xantana. A goma xantana 20 é uma goma de polissacarídeo produzida por *Xanthomonas campestris*. A goma xantana contém D-glicose, D-manose, ácido D-glicurônico como as unidades de hexose principais e também contém ácido piruvato e está parcialmente acetilada.

De acordo com a presente invenção, os polímeros de 25 polissacarídeo, em particular, galactomananas tais como goma guar sólida, e xantana tal como goma xantana são irradiados com feixe de elétrons de energia alta. A irradiação causa despolimerização dos polímeros para um peso molecular menor controlado. A quantidade e o período de tal irradiação usada são dependentes do material particular sendo tratado. O tipo e a quantidade de

irradiação usados podem variar em relação à espécie de polímero particular que é processada de acordo com a invenção. O método desta invenção é aplicável a uma ampla variedade de polissacarídeos, mas é particularmente aplicável às galactomananas e às galactomananas modificadas. O método é particularmente útil para a despolimerização de goma guar ou de seus derivados, tais como hidróxi-propil-guar na forma de um pó ou *splits*.

O polímero tratado de acordo com esta invenção está na fase sólida antes do, e durante o, tratamento. O termo "fase sólida" inclui pós, grânulos, flocos, partículas, e semelhantes. A irradiação é aplicada diretamente no polímero na fase sólida, preferivelmente à medida que o polímero passa sobre bandejas em uma correia contínua de linha de produção. De acordo com esta invenção, o polímero sólido a ser despolimerizado é posicionado em uma bandeja até uma espessura para facilitar a penetração do material sólido pelos feixes de elétrons de energia alta. A polidispersão pode ser controlada pelo ajuste da espessura do material. A polidispersão é reduzida se todo o material for penetrado pelo feixe de elétrons. A camada do material sólido sendo despolimerizado deve possuir uma espessura substancialmente uniforme com o objetivo de obter bons valores de polidispersão para o produto despolimerizado. O polímero a ser tratado pode ser coberto com uma filme plástico penetrável à radiação por razões de segurança. A bandeja é então posicionada sobre um transportador para dentro de uma câmara de irradiação. O polímero é irradiado com feixes de elétrons de energia alta em uma taxa de dose especificada, dependendo da extensão da despolimerização do polímero a ser obtida. No processo de irradiação, a dose é definida como a quantidade de energia absorvida pelo material alvo. Dosagens são definidas quer em unidades de gray ou de megarrads. Um quilogray é igual a 1.000 joules por quilograma. Um megarrad é igual a 1.000.000 ergs por grama. Conseqüentemente, um megarrad é igual a 10 quilogray. A dose preferida está entre cerca de 1 megarrad e cerca de 15

megarrads ou cerca de 10 quilogray a cerca de 150 quilogray (kGy), que pode ser gerada por um gerador de 4,5 MeV operando a 15 miliamperes. Um tal gerador está disponível na E-Beam Services, Inc., de Plainview, New York.

A taxa de dose é a quantidade de tempo requerida para proporcionar a dosagem de irradiação necessária para despolimerizar o polímero para o peso molecular pré-selecionado. Esta taxa possui um comportamento direto sobre até quando ela leva para liberar uma dada dose, e portanto a quantidade de tempo que o polímero é exposto à radiação ionizante. Faixas de alta potência geram a dose de irradiação rapidamente. Como descrito na Tabela 1, até mesmo um feixe de elétrons de potência menor (1 kW) liberarão uma dose de irradiação alvo 40 vezes mais rápido do que sua irradiação gama equivalente. O uso de feixes de potência alta permite uma taxa de produção muito maior de goma de guar despolimerizada.

Tabela 1. Comparação de dosagens de irradiação pelo processo de radiação gama e pelo processo de feixe de elétrons.

	Processo de radiação gama	Processo de feixe de elétrons
Dose alvo	20 kGy	20 kGy
Taxa de dose (específica para o processo)	10 kGy/h	400 kGy/h
Tempo para liberar a dose	2 h (120 min)	0,05 h (3 min)

A irradiação de feixe de potência alta do polímero é realizada preferivelmente na temperatura ambiente, e pode ser conduzida em temperaturas menores ou maiores.

Um gerador de feixe de voltagem alta produzindo dosagens de 1-10 MeV é preferido porque penetra profundamente nos materiais, permitindo que uma camada de material mais espessa seja irradiada. Mais do que 10 MeV pode ser usado, mas isto não é preferido porque pode gerar radioatividade dos elementos Z altos. Um gerador de feixes de voltagem alta pode ser obtido da Electron Solutions Inc. e Science Research Laboratory, Somerville, Massachusetts, Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica e The Titan Corporation, San Diego, Califórnia.

Um gerador de feixes de voltagem baixa (150 keV-1 MeV) também é preferido. O material será irradiado como uma camada à medida que passa através; opcionalmente, a irradiação é realizada após o material ter sido mecanicamente moído para um pó. Um tal gerador é em geral mais barato e não requer blindagem de concreto. Um gerador de feixes de voltagem baixa pode ser obtido da EZCure por Energy Sciences, Inc., Wilmington, Massachusetts, Easy E-beam por Radiation Dynamics Inc., Edgewood, New York e EB-ATP por Electron Solutions Inc., Somerville, Massachusetts. Este equipamento é convencionalmente usado principalmente para cura por irradiação de superfície.

Como observado acima, o grau de despolimerização é influenciado pelo peso molecular do polímero original sendo tratado e pelo peso molecular pré-selecionado do produto despolimerizado. Goma guar possui um peso molecular acima de 2.000.000 Daltons e em geral entre 2.000.000 Daltons e 5.000.000 Daltons. Em uma operação preferida desta invenção, o polímero será despolimerizado para abaixo de cerca de 700.000 Daltons, com maior preferência para abaixo de cerca de 500.000 Daltons, ainda com maior preferência para abaixo de cerca de 300.000 Daltons, e mais preferivelmente para entre cerca de 100.000 Daltons e 250.000 Daltons. Pelo uso desta invenção, polímeros de galactomanana podem ser despolimerizados para produtos possuindo pesos moleculares menores do que os pesos moleculares referidos acima, e mais preferivelmente para entre cerca de 100.000 Daltons e cerca de 250.000 Daltons.

Como discutido com mais detalhe abaixo, as galactomananas despolimerizadas mudam para um estado mais do que 90% hidratado dentro de três (3) minutos.

Como observado acima, os guar despolimerizados são úteis para facilitar a produção de óleo. A produtividade de poços de óleo e gás pode ser aumentada pelo fraturamento e pela abertura das zonas possuindo óleo ou

gás com pressão hidráulica. Solução de goma de hidróxi-propil-guar e agentes gelificantes semelhantes são usados neste processo, que é conhecido como fraturamento hidráulico. Na prática deste processo, um fluido de fraturamento líquido elevadamente viscoso transportando um agente de escoramento, tal como areia, é bombeado sob pressão muito alta para dentro da formação possuindo óleo ou gás, produzindo assim fraturas na formação. O agente de escoramento mantém as fraturas abertas quando a pressão hidráulica é liberada. Óleo e gás são então recuperados em uma vazão aumentada.

As galactomananas, tais como guar ou hidróxi-propil-guar, são adicionadas no fluido de fraturamento para aumentar sua viscosidade e capacidade de transporte de agente de escoramento. Em adição, no caso de goma guar e de *splits*, goma de hidróxi-propil-guar e semelhantes, a viscosidade e a capacidade de transporte de agente de escoramento podem ser ainda mais adicionalmente aumentadas pelo emprego de aditivos reticulantes. Alguns aditivos reticulantes bem conhecidos incluem boratos, como descritos na Patente U.S. 3.974.077, e agentes reticulantes organometálicos titanato ou zirconato, como descritos nas Patentes dos Estados Unidos 4.657.080 e 4.686.052, respectivamente. Tem sido verificado, contudo, que um fluido de fraturamento que é excessivamente viscoso pode preencher as fraturas e deste modo impedir a vazão de recuperação de óleo ou gás. A redução da viscosidade do fluido de fraturamento pela substituição da goma guar nativa pela goma despolimerizada preparada de acordo com a invenção aliviaria este problema.

Como observado acima, as galactomananas despolimerizadas xantana e goma xantana são úteis em aplicações de alimento, cosméticos, fármacos e outras aplicações industriais tais como pesticidas escoáveis, suplementos alimentícios líquidos, agentes de limpeza, cerâmicas e revestimentos. Mais especificamente, o guar despolimerizado seria usado em uma variedade de produtos alimentícios, incluindo confeitos, hortaliças e

frutas processadas, bebidas, molhos e temperos para proporcionar textura. As galactomananas despolimerizadas também seriam úteis na provisão de textura a produtos lácteos, queijo, sopas e ração de animal de estimação, e texturização e pré-ligação de água em produtos de carne.

- 5 Os seguintes exemplos da invenção são proporcionados apenas para propósitos ilustrativos. Em nenhuma maneira são intencionados para limitarem a invenção.

Exemplo 1

- 10 O seguinte é um exemplo de despolimerização de goma guar, *guar splits* e derivados de guar por irradiação de feixe de elétrons elevada.

- Guar splits*, goma guar na forma de pó ou goma de hidróxi-propil-guar na forma de pó foram adicionados em um recipiente e cobertos com um filme plástico muito fino. As amostras foram irradiadas por feixe de elétrons, gerado por gerador de 4,5 MeV operando em uma corrente de feixe de 15 miliampères, direcionado na superfície de topo da bandeja. As dosagens empregadas foram de 1 Mrad, 3 Mrads, 5 Mrads, 10 Mrads e 15 Mrads.

- Após a irradiação, o peso molecular da amostra tratada foi analisado por cromatografia de permeação em gel (coluna, Supelco Progel-TSK G3000PW_{XL} e G6000PW_{XL} em série; fase móvel, 55 mM Na₂SO₄, 20 0,02% NaN₃; vazão de fluxo, 0,6 mL/min; detector, Waters 410 Refractive Index; Volume de injeção, 200 µL; temperatura, 40°C). As amostras foram dissolvidas na fase móvel para dar soluções de 0,025% em peso. A curva de calibração foi gerada usando estaquiase e duas amostras de goma guar de pesos moleculares de 667, 58.000 e 2.000.000 Daltons. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.

A diminuição nos pesos moleculares com a dose de irradiação é claramente demonstrada pelos três tipos diferentes de amostras (Figura 1). O grau de despolimerização aumentou com as doses de irradiação elevadas. O grau de despolimerização foi semelhante dentre os materiais diferentes

tratados, e não foram observadas mudanças dramáticas para pó de goma guar, pó de goma de hidróxi-propil-guar e *guar splits*. O grau de despolimerização, ou os pesos moleculares, podem estar correlacionados com a dosagem (Figura 1) e, portanto, a redução de peso molecular para uma dada dosagem, pode ser facilmente predita desde que o peso molecular inicial seja conhecido antes da irradiação.

Tabela 2. Distribuição de peso molecular de guar irradiado.

Amostra	Peso molecular de pico, M_p	Peso molecular ponderal médio, M_w	Peso molecular numérico médio, M_n	Polidispersão M_w/M_n
Pó de hidróxi-propil-guar, 1 Mrad	417.000	513.000	149.000	3,44
Pó de hidróxi-propil-guar, 3 Mrad	173.000	227.000	67.000	3,35
Pó de hidróxi-propil-guar, 5 Mrad	117.000	141.000	43.000	3,28
Pó de hidróxi-propil-guar, 10 Mrad	64.700	77.500	25.200	3,07
Hidróxi-propil-guar, 15 Mrad	43.500	53.800	17.400	3,08
Pó de guar, 0 rad	2.960.000	2.860.000	1.200.000	2,37
Pó de guar, 1 Mrad	474.000	571.000	161.000	3,54
Pó de guar, 3 Mrad	196.000	249.000	78.900	3,16
Pó de guar, 5 Mrad	110.000	132.000	41.800	3,16
Pó de guar, 10 Mrad	59.900	68.100	21.700	3,13
Pó de guar, 15 Mrad	39.900	46.400	14.900	3,11
Guar Splits, 1 Mrad	588.000	706.000	224.000	3,16
Guar Splits, 3 Mrad	241.000	314.000	118.000	2,66
Guar Splits, 5 Mrad	120.000	140.000	49.400	2,83
Guar Splits, 10 Mrad	84.900	94.200	35.000	2,69
Guar Splits, 15 Mrad	47.200	58.000	19.400	2,99

Exemplo 2

O seguinte é um exemplo da despolimerização de vários tipos de guar usando feixe de energia menor.

Guar splits (DPS), pós de goma guar (Jaguar 6003VT) e goma de hidróxi-propil-guar (HPG, Jaguar 8000) foram irradiados a 10 Mrad em um feixe de 200 keV em Energy Science Incorporation. Os pesos moleculares foram medidos na mesma maneira que a descrita acima. Não surpreendentemente, as formas em pó de Jaguar 6003VT e 8000 foram despolimerizadas enquanto que pouco impacto foi observado sobre os *splits*. Veja a Tabela 3. Em comparação com o feixe de elétrons de energia baixa, a

dose absorvida é sobremaneira reduzida devido à penetração limitada da irradiação de feixe de elétrons. As amostras de pó de Jaguar 6003VT e 8000 de fato receberam uma certa dose e foram despolimerizadas, porque o pó havia sido posicionado em uma camada muito fina. Contudo, uma polidispersão relativamente alta (3-4) do produto despolimerizado foi observada, em comparação com os feixes de energia mais elevada, onde a polidispersão do produto polimerizado foi normalmente de 2-3. Por outro lado, a profundidade de penetração para dentro dos *splits* foi muito pequena para causar qualquer despolimerização detectável dos *splits*. Pelo menos metade da energia foi consumida pela embalagem de plástico, embora a dose de superfície de 10 Mrad fosse liberada do sistema. Estes resultados mostraram que a despolimerização é possível sob feixe de energia baixa, desde que o material seja apropriadamente distribuído sob o feixe com a espessura/densidade adequadas.

Tabela 3. Despolimerização de guar sob feixe de energia baixa a 10 Mrad.

Guar	Peso molecular de pico, M_p	Peso molecular ponderal médio, M_w	Peso molecular numérico médio, M_n	Polidispersão M_w/M_n
Guar Splits	1.6000.000	1.310.000	311.000	4,20
Jaguar 6003 VT	171.000	231.000	69.900	3,31
Jaguar 8000	166.000	301.000	65.200	4,62

Exemplo 3

Neste exemplo, a despolimerização de goma guar e de *guar splits* foi realizada para proporcionar um fluido de fraturamento de poço de óleo útil.

Vários tipos diferentes de guar e de derivados de guar, a saber, *guar splits*, Jaguar 8000 (HPG) e Agent AT-2001 base foram selecionados e despolimerizados. (Agent AT-2001 base é o corrente produto contendo guar convencionalmente despolimerizado por peróxido de hidrogênio para aplicações em campo de óleo antes da despolimerização). De acordo com a Material Safety Data Sheet para Agent AT-2001 base, Agent AT-2001 base contém mais do que 85% de goma de 2-hidróxi-propil-éter-guar, menos do

que 3% de hidróxido de sódio e o restante sendo água. Estas amostras foram embaladas em sacos plásticos com uma espessura menor do que a espessura efetiva do feixe de elétrons e então foram irradiadas com uma dose de 3,8 Mrad usando um gerador de 3 feixes de elétrons de 4,5 MeV. Os pesos moleculares das amostras foram então analisados dias após a irradiação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Todas as amostras de *guar splits*, Jaguar 8000 e Agent AT-2001 base foram bem sucedidamente despolimerizadas para a faixa desejada. Nenhuma discrepância foi encontrada dentre 4 amostras paralelas de Agente AT-2001 base e entre 2 amostras paralelas de *guar splits*. Foi verificada reprodutibilidade excelente. Bons valores de polidispersão (<3) foram encontrados para todos os guar e seus derivados despolimerizados em comparação com o guar corrente despolimerizado com H_2O_2 . Uma polidispersão típica correntemente observada para o processo químico está entre 3 e 5. Contudo, houve diferenças ligeiras no peso molecular dos produtos individuais, o que pode ser facilmente mirado pelo ajuste do nível de radiação. Isto é provavelmente devido à variação na composição dos produtos iniciais de *guar splits*, Jaguar 8000 e Agente AT-2001 base.

Tabela 4. Reprodutibilidade da despolimerização por feixe de elétrons.

Amostra	Peso molecular de pico, M_p	Peso molecular ponderal médio, M_w	Peso molecular numérico médio, M_n	Polidispersão M_w/M_n
Agent AT-2001 base: # 1	118.000	138.000	52.800	2,57
# 2	116.000	133.000	54.600	2,43
# 3	113.000	132.000	51.600	2,56
# 4	114.000	130.000	52.700	2,48
Média	115.250	132.750	52.925	2,51
Desvio Padrão % (n-1)	1,9	1,9	2,3	2,7
Jaguar 8000	138.000	185.000	68.700	2,69
Agent AT-2001 base -splits inchados com água	100.000	117.000	49.000	2,39
<i>Guar Splits</i> #1	185.000	238.000	94.500	2,52
<i>Guar Splits</i> #2	194.000	264.000	99.200	2,66

Exemplo 4

Neste exemplo, a capacidade de reticulação do Agent AT-2001 base foi investigada.

5 As viscosidades de soluções separadas de Agent AT-2001 base e de Jaguar 8000 em água destilada foram determinadas e foi verificado que estavam dentro da faixa esperada baseada no peso molecular.

2,5% Agent AT-2001 base, 3,8 Mrad: 14,5 mPa.s a 511/s e 24°C

2,5% Jaguar 8000, 3,8 Mrad: 40 mPa.s a 511/s e 24°C.

O corrente Agent AT-2001 base é usado na aplicação de campo de óleo em formas reticuladas. É importante garantir que o Agent AT-2001 base irradiado com feixe de elétrons também possa ser reticulado. Este teste também auxiliará na determinação de se há quaisquer mudanças de grupo funcional significativas acompanhando a despolimerização por irradiação. Assim, uma solução a 2,5% de Agent AT-2001 base, despolimerizado de Agent AT-2001 base por irradiação, foi misturada com agente reticulante bórax e NaOH para aumentar o pH. Dentro de uns poucos segundos, a solução de polímero se tornou um gel. Este teste confirma que o Agent AT-2001 base irradiado com feixe de elétrons pode ser reticulado com agentes reticulantes bórax.

Exemplos 5-7

Os Exemplos 5-7 descrevem a despolimerização de Agent AT-2001 base em testes piloto.

Os testes piloto foram realizados em instalação piloto de IBA em Long Island, New York. As amostras foram posicionadas em bandejas de plástico de 19 cm x 19 cm x 5 cm como uma camada fina, e cobertas com uma cobertura plástica. A profundidade do material foi determinada pelo peso, pela densidade e pela área. As bandejas foram então irradiadas sobre uma mesa móvel. A dose de superfície, a energia dos elétrons e a espessura das amostras foram variadas. Materiais de lotes diferentes de Agent AT-2001

base também foram examinados.

Para todas as amostras tratadas, a cor intensificada com a dosagem, e a sombra de radiação foram observadas próximas a pelo menos um lado de cada bandeja. Mais do que 90% da viscosidade (a máxima) foi observado dentro de 3 minutos, e alcançou um platô dentro de 10-15 minutos. Por esta definição, 100% é definido como hidratação completa. A viscosidade dos materiais irradiados, foi medida, e o protocolo descrito nas seção anterior ou adotado. Esta viscosidade foi usada como uma alternativa para a análise do grau de despolimerização. Pesos moleculares foram determinados por cromatografia de permeação em gel apenas para amostras seletivas.

A extensão da despolimerização do Agent AT-2001 base irradiado foi examinada pela medição da viscosidade imediatamente após a irradiação (dentro de duas (2) horas) e vários dias mais tarde. Os dados foram coletados após a hidratação completa do polímero com água. Foi mostrado que a despolimerização continuou após a interrupção da irradiação (veja a Tabela 5). Este fenômeno é comum para toda a irradiação realizada no estado sólido, visto que as espécies ativas podem ser facilmente aprisionadas nas redes dos materiais irradiados. Estas espécies causam reação adicional e podem durar de segundos a dias - até mesmo anos - dependendo da temperatura, dos conteúdos de solvente, e do próprio material. Exame adicional dos fenômenos para Agent AT-2001 base é descrito abaixo.

Tabela 5. Diminuição da viscosidade com o tempo após a irradiação.

Energia (MeV)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	3	3	3
Dose (Mrad)	3	4	5	6	7	8	6	6	5	4
Espessura (cm)	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,20	1,52	1,52	1,53
Viscosidade	105	66	46	26	24	18	26	19	23	33
Viscosidade	34	28	31	32	12	11	13	14	20	26
Viscosidade	35	29	32	32	13	11	14	24	21	26

O Exemplo 5 refere-se ao efeito de diferentes doses de irradiação sobre a despolimerização do polímero.

Amostras de Agent AT-2001 base foram posicionadas sobre uma badeja com uma espessura correspondendo à espessura efetiva da energia

de elétron especificada. A irradiação foi feita com várias doses e em três níveis de energia, 1,2 MeV (com 0,2 MeV para a perda de energia da embalagem), 1,5 MeV e 3,0 MeV. Para 1,2 MeV, 90 gramas de amostra foram espalhados no lado interno da bandeja (espessura de 3,6 mm a $d = 0,7$), e então irradiados incrementalmente a 1 Mrad para obter várias doses. Para 1,5 MeV, 160 gramas de amostra (6,4 mm a $d = 0,7$) foram usados para cada teste, as amostras receberam uma dose inicial de 4 Mrad, e então foram irradiadas incrementalmente a 1 Mrad para dar 5 Mrad, 6 Mrad e 7 Mrad. Uma passagem de irradiação foi usada para toda a irradiação feita a 3,0 MeV. A viscosidade foi checada com um viscosímetro Fann 35 da Baroid em Houston, Texas, a 300 rpm com 2,5% de material ativo, ao mesmo tempo assumindo que a umidade foi considerada como $\sim 10\%$ (veja a Tabela 6). Uma viscosidade de 23-28 mPa.s foi tida como alvo para o propósito da realização dos testes de aplicação.

Tabela 6. Despolimerização de Agent AT-2001 Base

Dose (Mrad)	Viscosidade (mPa.s)		
	1,2 MeV/0,36 cm	1,5 MeV/0,64 cm	3,0 MeV/1,52 cm
1	3.800	-	-
2	96	-	-
3	35	-	-
4	29	36	26
5	32	34	21
6	10	27	14
7	13	22	-
8	11	-	-

Os resultados mostram claramente que o polímero foi despolimerizado. A viscosidade diminui à medida que a dose aumenta para todos os três níveis de energia de elétrons. Os pesos moleculares de amostras seletivas foram determinados por GPC e são mostrados na Tabela 7 e na Figura 4. Correlação linear muito boa de PM-dose, (D, Mrad) é observada para ambos os peso molecular ponderal médio (M_w) e peso molecular numérico médio (M_n):

$$\text{Log}(M_w) = 5,6906 - 0,7881 \log(D), \text{ coeficiente de correlação} = -0,9979.$$

$\text{Log}(M_n) = 5,2894 - 0,7176 \log(D)$, coeficiente de correlação = -0,9987.

A polidispersão destas amostras varia de 2,1 a 2,6 (veja a Tabela 7), que é melhor do que daquelas previamente observadas. Estes valores de polidispersão desejáveis poderiam resultar de uma espessura mais uniforme e menos materiais sendo submetidos à irradiação fora da espessura efetiva. O efeito da espessura será discutido abaixo.

A experiência tem mostrado que uma dose de superfície ligeiramente maior é necessária com energia de elétrons menor. Isto poderia ser devido à perda de energia antes de os elétrons entrarem nos materiais e pelas variações no perfil de profundidade-dose para diferente energia de elétrons. O último determina a dose acumulativa ou a energia liberada pelos elétrons.

Tabela 7. Despolimerização de Agent AT-2001 base com várias doses.

Dose(Mrad) / Energia (MeV)	Viscosidade mPa.s	Peso molecular de pico, M_p	Peso molecular ponderal médio, M_w	Peso molecular numérico médio, M_n	Polidispersão M_w/M_n
1/1,2	3.800	368.000	504.000	195.000	2,59
3/1,2	35	163.000	194.000	87.500	2,22
6/1,2	19	116.000	119.000	56.200	2,12
7/1,2	13	101.000	110.000	46.600	2,37
4/3,0	26	129.000	150.000	60.000	2,46
5/3,0	21	115.000	153.000	60.000	2,55

O Exemplo 6 refere-se ao efeito da espessura da amostra do material (Agente AT-2001 base) sendo irradiada sobre o peso molecular e a polidispersão.

A irradiação foi feita com 1,2 MeV de energia de elétron em uma dose de 6 Mrad. Várias quantidades de amostras foram espalhadas no lado interno da bandeja. Após a irradiação, as amostras foram esfriadas por pelo menos um dia e então analisadas. A viscosidade e o peso molecular foram coletados na mesma maneira que a descrita acima (veja a Tabela 8). Com o propósito de obter uma polidispersão estreita, a irradiação foi feita dentro de espessura efetiva para garantir uma distribuição mais homogênea da

dose ao longo do percurso (espessura efetiva = 0,36 cm para guar ou 0,25 g/cm² a 1,0 MeV). Nas figuras 5 e 6 é claramente mostrado o efeito da espessura da amostra sobre os pesos moleculares e a polidispersão, respectivamente. Dentro da espessura efetiva, tanto os pesos moleculares quanto a polidispersão permanecem quase constantes. Aumentam exponencialmente quando se aumenta o tamanho da amostra para acima da espessura efetiva. A espessura efetiva varia com a energia do feixe em MeV.

Tabela 8. Despolimerização de Agent AT-2001 Base com várias espessuras de amostra*

Dose(Mrad)	Viscosidade mPa.s	Peso molecular de pico, M_p	Peso molecular ponderal médio, M_w	Peso molecular numérico médio, M_n	Polidispersão M_w/M_n
0,12	14	116.000	111.000	50.400	2,20
0,28	15	116.000	119.000	56.200	2,12
0,36	19	122.000	125.000	56.600	2,21
0,52	36	126.000	210.000	66.700	3,15
0,71	2.500	135.000	467.000	89.100	5,24

* Irradiação a 1,2 MeV com dose de superfície de 6 Mrad.

O Exemplo 7 refere-se ao efeito do uso de lotes diferentes de Agent AT-2001 base.

O Agent AT-2001 base é fabricado a partir de goma de guar por hidróxipropilação na presença de hidróxido de sódio. Tanto a natureza da goma guar quanto a próprio processamento de hidróxipropilação tendem a causar variações em lotes diferentes de Agent AT-2001 base. É sabido que estas variações podem mudar sua reatividade com peróxido de hidrogênio, resultando deste modo em níveis diferentes de despolimerização. Contudo, como demonstrado acima no Exemplo 1, o método de irradiação da invenção produz despolimerização para pesos moleculares pré-selecionados dentre guar, pó de guar e hidróxi-propil-guar. Conseqüentemente, não foi esperado que variação em lotes diferentes de Agent AT-2001 base causasse qualquer diferença observável no grau de despolimerização obtido sob irradiação. Como uma checagem, quatro lotes diferentes de Agent AT-2001 base foram

irradiados dentro da espessura efetiva a 5 Mrad, e a viscosidade da solução foi medida como descrito acima. Nenhuma folha plástica cobriu as amostras. Com a espessura da amostra variando de 0,76 cm a 1,27 cm, menor do que a espessura efetiva de 1,52 cm na e energia de feixe de 2,2 MeV, a discrepância na espessura de amostra foi reduzida para um mínimo com o propósito de se avaliar as variações em lotes diferentes. Como mostrado na Tabela 9, as amostras irradiadas tiveram uma faixa de viscosidade de 11 mPa.s a 15 mPa.s, bem dentro do erro experimental. A viscosidade média foi de 13,4 mPa.s e o desvio padrão (n-1) foi de 1,13. Nenhuma despolimerização total sob irradiação em lotes diferentes foi observada.

Tabela 9. Despolimerização em vários lotes de Agent AT-2001 Base *

Lote #	Peso, g	Espessura, cm	Viscosidade, mPa.s
H0210-997A	317	1,27	12,8
H0210-071CR	297,1	1,19	14,4
H0210-071AR	297	1,19	15
H0210-997HR1	284,4	1,14	12,6
H0210-071DR	269,8	1,08	13,6
H0210997HR	270	1,08	14
H0210997HR	320	1,28	13,6
H0210997HR	190	0,76	11,4

* Irradiação a 2,2 MeV.

Exemplos 8-12

Os Exemplos 8-12 referem-se à despolimerização de Agent AT-2001 base em testes de fábrica.

Nestes exemplos, as irradiações foram conduzidas a 2,2 MeV em fábrica de produção de Gaithersburg de IBA. De acordo com os dados obtidos previamente, uma dose de 4 Mrad e uma carga de 0,79 g/cm², isto é, 6,4 kg/bandeja (8000 cm²) são os parâmetros alvo com o objetivo de produzir um produto com peso molecular de cerca de 200.000 Daltons. A carga na bandeja correspondeu à espessura efetiva do feixe. A dose de radiação, a espessura e os lotes foram examinados. Os resultados dos testes realizados estão listados na Tabela 10. As amostras foram pesadas sobre a bandeja, espalhadas e niveladas manualmente. Houve variação considerável na

espessura visto que nenhuma nivelção mecânica estava disponível. Amostras foram retiradas de todos os testes. A viscosidade foi medida em Fann 35 após dissolução de 5,55 g de material irradiado com 1,5 g de monofosfato de sódio em água na temperatura ambiente. Os resultados são dados na Tabela 9.

5 Tabela 10.

Teste #	Dose Mrad	kg/bandeja	Lote #
1	3	6,4	H0303221AR
2	4	6,4	H0303221AR
3	5	6,4	H0303221AR
4	4	7,5	H0303221AR
5	4	5,2	H0303221AR
6	4	6,4	H0303192CR
7	4	6,4	H0212269KR
8	6	6,4	H0303221AR

O Exemplo 8 refere-se à medição de viscosidades durante o tempo de Agent AT-2001 base produzido no teste descrito.

10 Uma amostra do Teste 2 (bandeja # 17, 4 Mrad, 6,4 kg/bandeja, Lote H0303221AR) foi obtida cerca de 15 minutos após a irradiação. A viscosidade foi medida depois, e então medida após 1,5 h e 1 dia (veja a Tabela 11). A viscosidade de todas as amostras do teste também foi medida 20 a 90 minutos e 1 dia após a irradiação (veja a Tabela 12). Algumas amostras mostraram variação de viscosidade significativa entre as medições feitas imediatamente (20-90 minutos após a irradiação) e 1 dia mais tarde.

15 Esta variação é provavelmente atribuível à queda rápida logo após a irradiação, visto que o tempo entre a irradiação e a medição de viscosidade foi diferente para cada amostra individual. A Tabela 12 mostra claramente a queda rápida dentro da período de tempo. Este resultado indica que um mínimo de uma hora é requerido após a irradiação antes de a viscosidade se

20 estabilizar. Nos exemplos seguintes a viscosidade após um dia é usada para comparação quando nenhuma queda é observada.

Tabela 11. Mudança de viscosidade com o tempo.

Tempo (h)	Viscosidade (mPa.sP)
0,25	47
1,5	35
24	29

No Exemplo 9, amostras de produto produzidas no Teste 2 descrito acima foram testadas para uniformidade de Agente AT-2001 base.

No Teste 2 (4 Mrad, 6m4 kg/bandeja, Lote H0303221AR), três amostras foram tiradas de localizações diferentes em uma única bandeja e outras três amostras foram tiradas de bandejas diferentes. Houve variação considerável dentro de uma bandeja e entre bandejas (veja a Tabela 12). Dado que a viscosidade dos materiais está totalmente estabilizada após um dia, a média de três amostras dentro de uma bandeja é de $34,6 \pm 12,1$ e que de seis amostras de quatro bandejas diferentes é de $33,9 \pm 12,0$. Estas variações são mais provavelmente causadas pelas variações de espessura, que será descrito no exemplo seguinte.

Tabela 12. Viscosidade das amostras.

Teste #	1	2	2	2	2	2	2	4	5	6	7	3	8
Lote ID	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A
Dose (Mrad)	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
Peso (kg/bandeja)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4								6,4
Espessura (cm)	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,33	0,93	1,13	1,13	1,13	1,13
Bandeja #			3		5	7	8						
Amostra		A	B	C									
Viscosidade ¹	72	23	34	46	44	47	44	44	26	24	37	34	18
Viscosidade ²	44	17	26	43	37	29	45	40	24	22	33	27	19
Viscosidade ³	45	18	26,6	43,6	38	30	47	41	26	23	34	29	20

¹ Viscosidade foi medida dentro de 2 horas de irradiação com um tempo de hidratação de 3 minutos.

² Viscosidade foi medida dentro de 1 dia de irradiação com um tempo de hidratação de 3 minutos.

³ Viscosidade foi medida dentro de 1 dia de irradiação com um tempo de hidratação de 15 minutos.

No Exemplo 10, o efeito da espessura do material sendo irradiado foi avaliado em termo de viscosidade de produto.

Testes 4 e 5 foram irradiados a 4 Mrad com intencionalmente 20% mais e 20% menos de materiais (Lote H0303221AR) sobre a bandeja respectivamente. Em comparação com o valor médio do Teste 2, a tendência é claramente vista (veja a Tabela 13). Visto que a bandeja não foi muito bem nivelada, a irradiação fora da espessura efetiva ocorreu mais provavelmente até mesmo com 20% menos do que a espessura efetiva. A viscosidade dada aqui é apenas uma média.

Tabela 13. Efeito da espessura.

Teste #	4	2 (média)	5
Peso (kg)/bandeja	7,5	6,4	5,2
Espessura (cm)	1,33	1,13	0,93
Viscosidade ¹	44	40	26
Viscosidade ²	40	33	24
Viscosidade ³	41	34	26

¹ Veja a Tabela 12.

² Veja a Tabela 12.

³ Veja a Tabela 12.

No Exemplo 11, o efeito da dose de irradiação sobre a viscosidade do produto foi avaliado.

O mesmo lote (H0303221AR) foi irradiado a 3, 4, 5, e 6 Mrad nos Testes 1, 2, 3 e 8 respectivamente. À medida que a dose aumenta, é esperada uma viscosidade menor. A tendência foi claramente vista quando comparada com o valor médio do Teste 2 (veja a Tabela 14).

Tabela 14. Efeito da dose.

Teste #	1	2 (média)	3	8
Dose (Mrad)	3	4	5	6
Viscosidade ¹	72	40	34	18
Viscosidade ²	44	33	27	19
Viscosidade ³	45	34	29	20

¹ Veja a Tabela 12.

² Veja a Tabela 12.

³ Veja a Tabela 12.

No Exemplo 12, o efeito do uso de lotes diferentes de Agente AT-2001 base foi avaliado.

Três lotes diferentes 0303221AR, H0302192CR e H0212269KR foram irradiados sob as mesmas condições, isto é, 4 Mrad e 6,4

kg/bandeja. Nenhuma variação significativa foi observada em comparação com o valor médio do Teste 2. A variação observada parece provir principalmente do nivelamento da bandeja em vez da variação dos lotes (veja a Tabela 15). Na mesma dosagem, a viscosidade dos três lotes variou entre 24 mPa.s e 45 mPa.s. Visto que houve variação considerável de 18 mPa.s para 47 mPa.s no mesmo lote (veja o Teste 2, Lote A, 4 Mrad na Tabela 12), é difícil determinar quanto da variação é devido aos lotes diferentes e quanto é devido aos efeitos de amostragem.

Tabela 15. Variações dos lotes.

Lote ID	A (média)	B	C
Viscosidade ¹	40	24	37
Viscosidade ²	33	22	33
Viscosidade ³	34	24	34

¹ Veja a Tabela 12.

² Veja a Tabela 12.

³ Veja a Tabela 12.

Embora certas modalidades da presente invenção tenham sido descritas e/ou exemplificadas acima, várias outras modalidades serão evidentes para aquelas pessoas experientes na arte a partir da descrição acima. A presente invenção, portanto, não se limita às modalidades particulares descritas e/ou exemplificadas, mas é capaz de ser consideravelmente variada e modificada sem se desviar do escopo das reivindicações apendidas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de despolimerização de guar nativa (guar splits) para um peso molecular pré-selecionado menor do que 500.000 Daltons, medido por cromatografia de permeação em gel, e uma polidispersão menor do que 3,0, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de submeter as guar nativa (guar splits) à radiação consistindo essencialmente de feixes de elétrons.

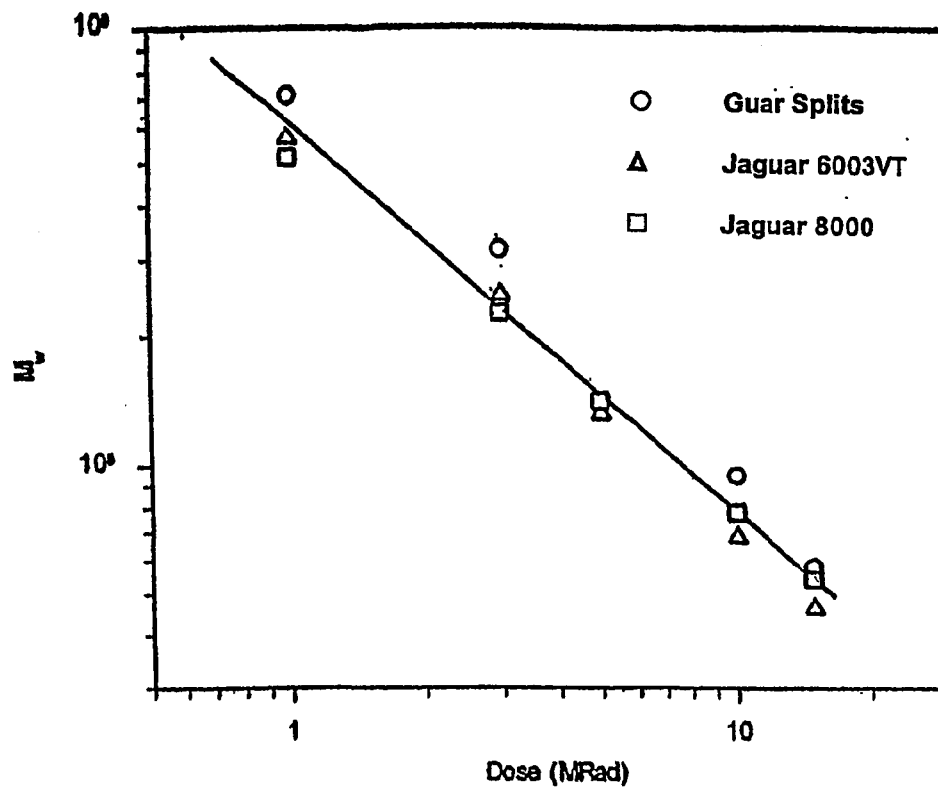
2. Método de despolimerização, caracterizado pelo fato de ser em um produto que contém pelo menos 85% de goma 2-hidroxi-propil-éter-guar, menos do que 3% de hidróxido de Sódio e água.

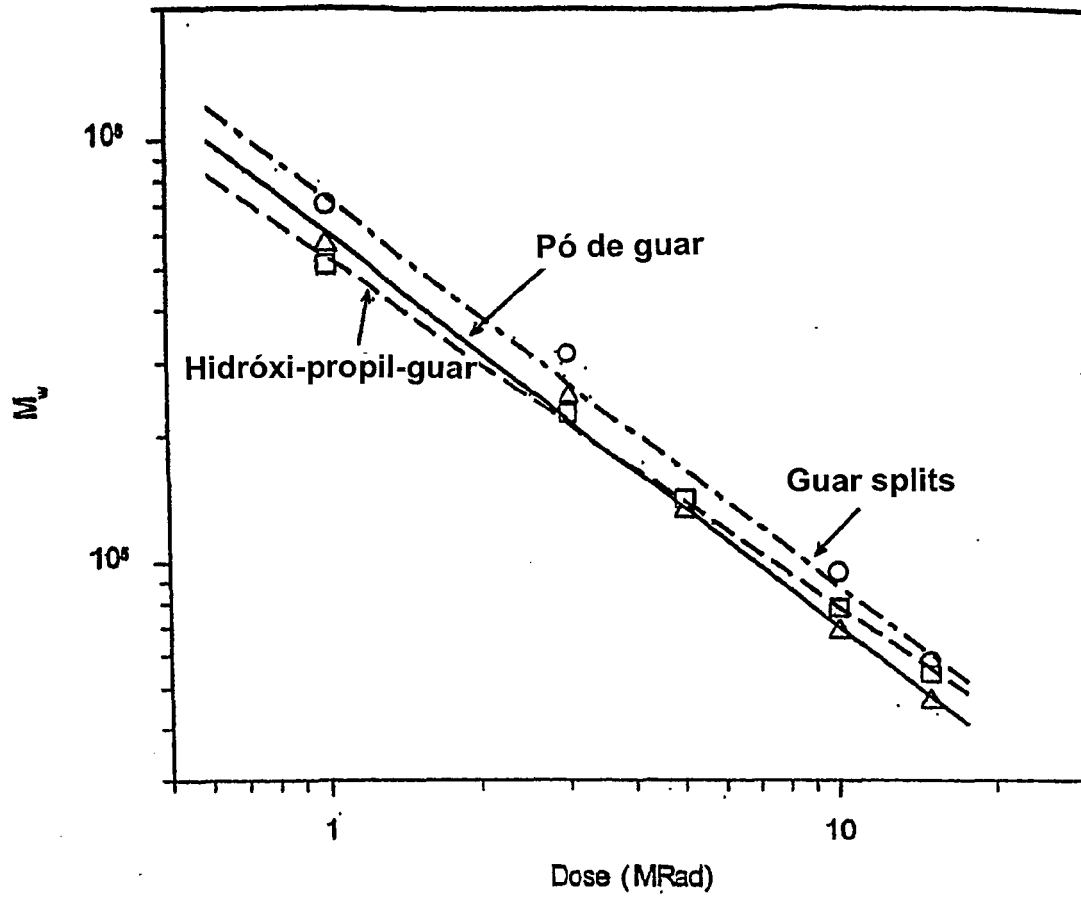
3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as guar nativas (guar splits) são despolimerizadas para um peso molecular menor do que 300.000 Daltons, conforme medida por cromatografia de permeação em gel.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a 2-hidroxi-propil-éter-guar é despolimerizada para um peso molecular menor do que 300.000 Daltons, conforme medida por cromatografia de permeação em gel.

5. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que as guar nativas (guar splits) são despolimerizadas para um peso molecular entre 100.000 Daltons e 250.000 Daltons, conforme medida por cromatografia de permeação em gel.

6. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a 2-hidroxi-propil-éter-guar é despolimerizada para um peso molecular entre 100.000 Daltons e 250.000 Daltons, conforme medido por cromatografia de permeação em gel.

**FIGURA 1**

**FIGURA 2**

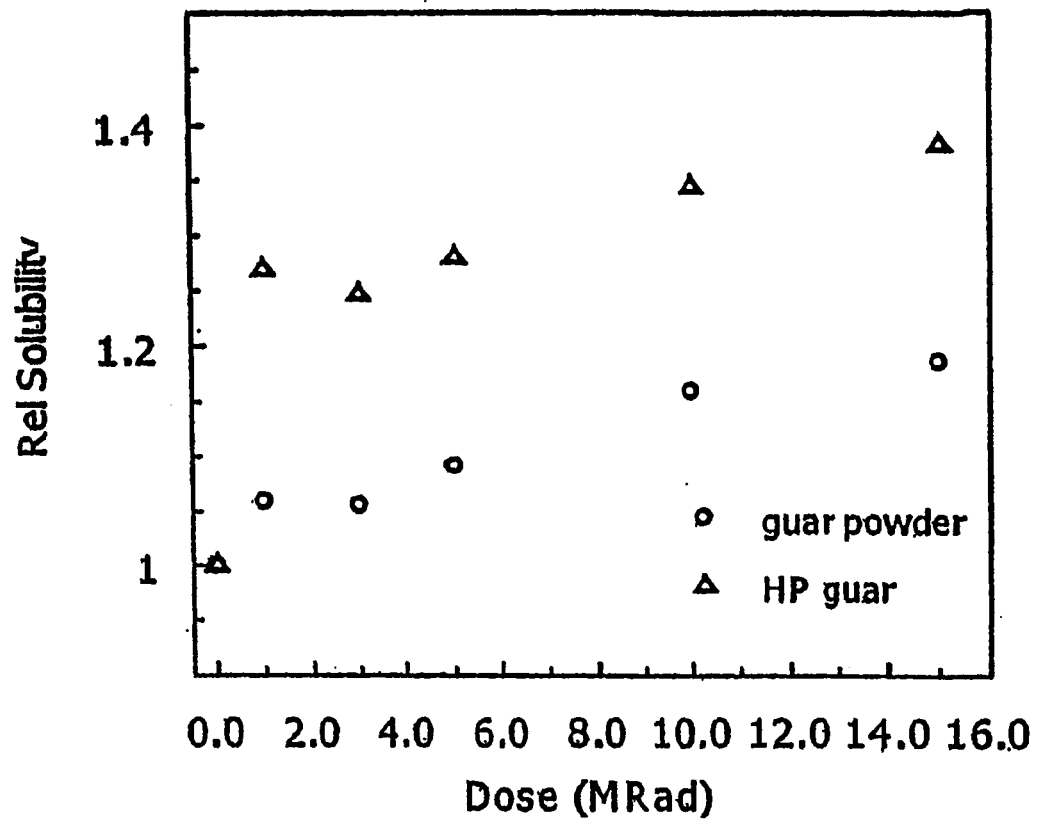
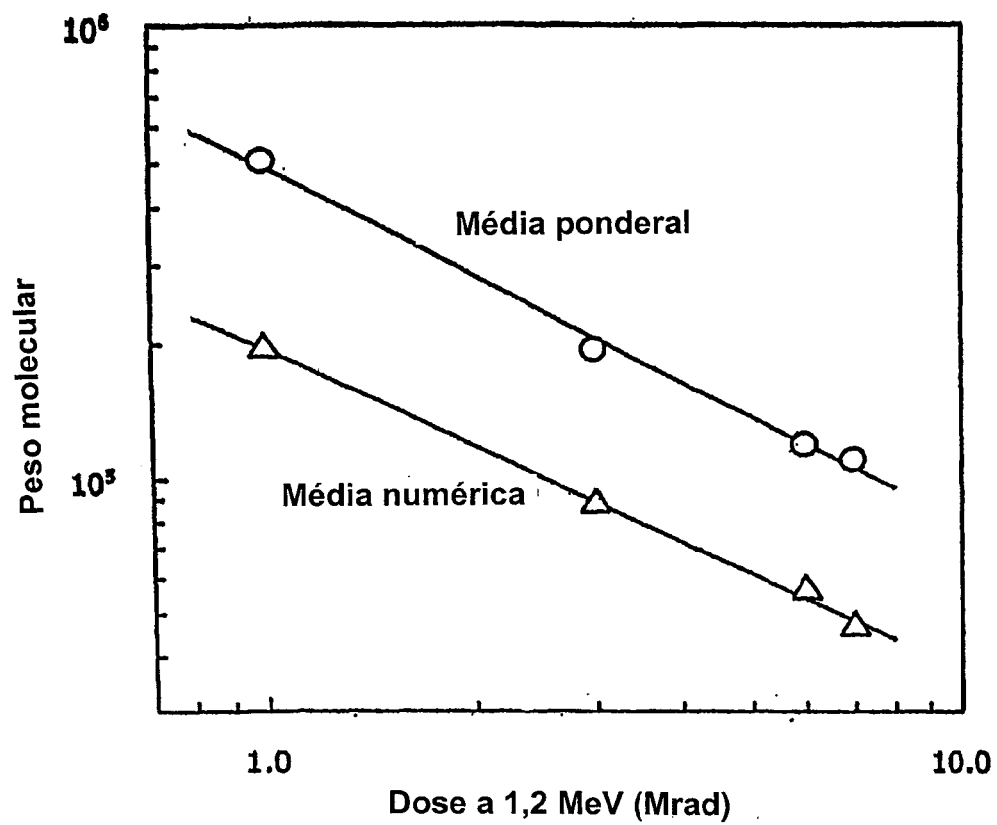
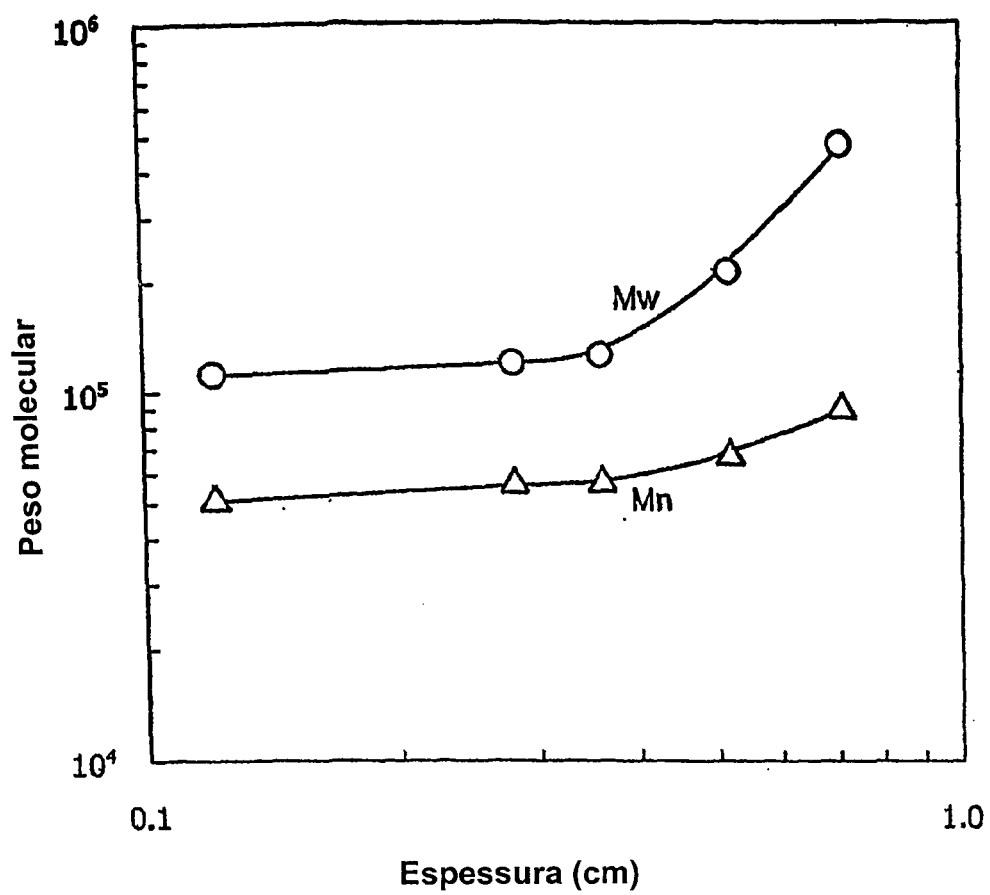
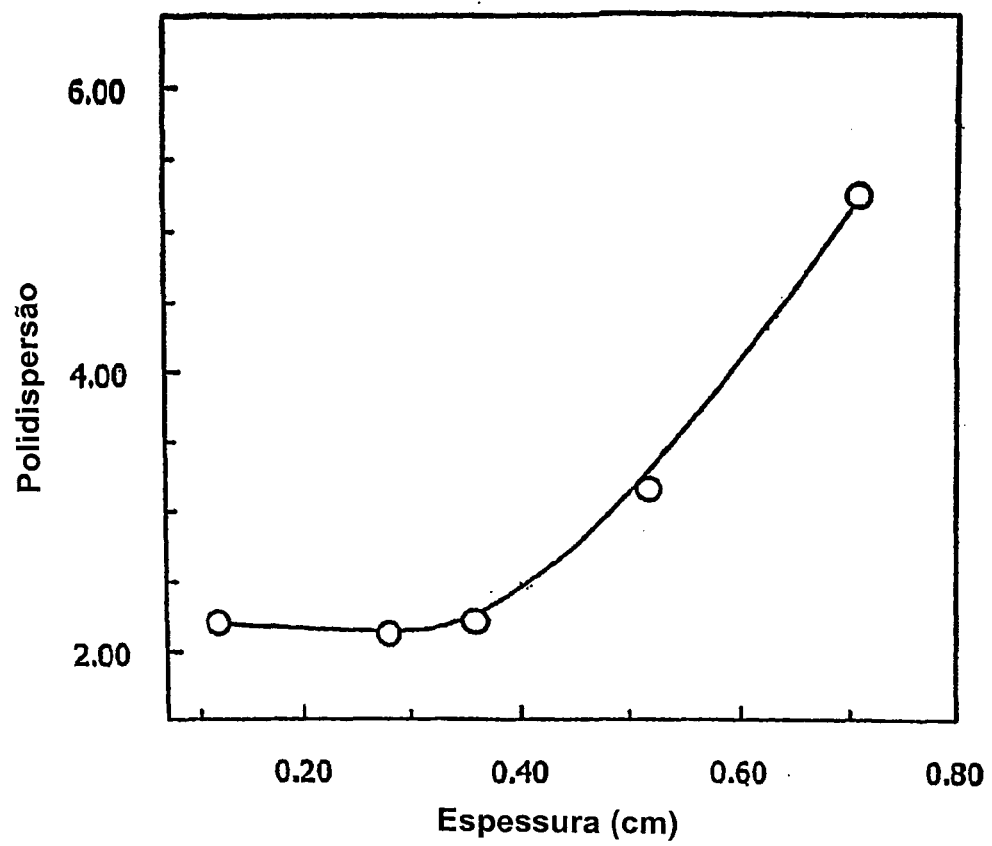


FIGURE 3.

**FIGURA 4**

**FIGURA 5**

**FIGURA 6**

RESUMO

"MÉTODO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS"

Um método de despolimerização de polímeros de polissacarídeos do tipo galactomanana e xantana, preferivelmente galactomananas, para um peso molecular inferior pré-selecionado por irradiação com feixes de elétrons de alta energia. As galactomananas preferidas para tratamento de acordo com este método são goma guar, guar nativa (guar splits) e hidropropil guar. Em uma forma de realização preferida, a goma guar é despolimerizada preferivelmente para um peso molecular de cerca de 150.000 Daltons a cerca de 200.000 Daltons. A guar despolimerizada tem uma polidispersão de menos que cerca de 3,0 e é útil no fraturamento de poço de óleo para melhorar a produção de óleo.