

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

SCHILIENE DE OLIVEIRA MORENO

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE DE SISAL (*Agave sisalana*) COM O
POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE ÓLEO PESADO**

São Cristóvão (SE)

(2018)

SCHILIENE DE OLIVEIRA MORENO

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE DE SISAL (*Agave sisalana*) COM O
POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE ÓLEO PESADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Gisélia Cardoso

São Cristóvão (SE)
(2018)

SCHILIENE DE OLIVEIRA MORENO

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE DE SISAL (*Agave sisalana*) COM O
POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE ÓLEO PESADO**

Dissertação aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 31 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Gisélia Cardoso - Orientadora
(PEQ/UFS)

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela- Examinador 1
(DEQ/UFS)

Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos - Examinador 2
(PEQ/UFS)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela perseverança, saúde, força e amparo em cada momento crucial em minha vida, por ter me guiado nesta trajetória.

Aos meus pais Elizabete Moreno e Terenço Moreno, pelos exemplos de pessoas que foram em minha vida, direcionando-me para onde estou hoje.

A minha família pelo carinho e incentivo nos momentos de dificuldade.

A minha orientadora Prof^ª. Dr^ª Gisélia Cardoso pela orientação, e pelos ensinamentos indispensáveis na construção dessa dissertação.

Aos companheiros e amigos de laboratório Renata Strappa, Denes da Graça e George Rocha, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração, que me ajudaram na árdua tarefa de nunca desistir dos meus sonhos.

Aos companheiros de residência Tiago Magnago, Dayene Ribeiro e Luan Flores, que se tornaram essenciais para manutenção da minha lucidez, fizeram com que esses anos, apesar das dificuldades, se tornassem prazerosos.

Aos meus amigos de Macapá por suas amizades, companheirismo e ajuda que sempre recebi durante essa jornada, que apesar da distância física permaneceram perto, prestativos, sempre com uma palavra de incentivo e consolo.

Aos companheiros das intermináveis filas do RESUN, uma hora para almoçar se tornaram uma hora de conversas descontraídas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe (PEQ/UFS) pela oportunidade de realização da pesquisa.

Ao Laboratório de Química Industrial/DEQ-UFS e ao Laboratório Multiusuário/PPGQ-UFS, pelos materiais e equipamentos utilizados neste estudo.

A CAPES pelo apoio financeiro indispensável à realização desta pesquisa.

Todas as vitórias ocultam uma abdicação

Simone de Beauvoir

RESUMO

A celulose é um polímero natural, renovável, atóxico, biodegradável, mais abundante no planeta e que pode ter a sua estrutura modificada para adquirir propriedades distintas da celulose pura. A injeção de fluidos contendo aditivos para correção do perfil de escoamento de óleo pesado representa uma das diversas técnicas que permitem a melhoria do ambiente de escoamento de hidrocarboneto na indústria de petróleo, da rocha reservatório ao tanque de armazenamento. Este estudo teve como objetivo modificar a celulose de sisal (*Agave sisalana*), a partir do xantato de celulose, com o poli (álcool vinílico) (PVA) e avaliar o seu desempenho no comportamento da viscosidade de óleo pesado, na forma de emulsão água óleo (A/O), em bancada de laboratório. A caracterização físico-química da celulose de sisal, antes e após a modificação, foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Assim como, avaliação do comportamento da viscosidade intrínseca (potencial viscosificante). A viscosidade aparente cisalhante e a energia de ativação de fluxo viscoso foram determinadas por meio de medidas reológicas. Os espectros de FTIR confirmaram a modificação da celulose de sisal pelos aparecimentos das bandas de absorção nos números de onda 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} , que evidenciaram a presença do grupo -O-C(=S)-S , advindo da xantação da celulose, comprovada pelo aparecimento de uma nova banda de número de onda 880 cm^{-1} , que indicou a ocorrência da reação de substituição em grupos -OH do C-6 da celulose. A adição da CSM em água evidenciou por meio do aumento da sua viscosidade aparente, o poder viscosificante do CSM crescente com o aumento da sua concentração e ligeira alteração do caráter de fluido Newtoniano para não-Newtoniano. O comportamento reológico do petróleo pesado, em estudo, na presença da CSM, foi igual ao do óleo pesado puro, isto é, de um fluido não-Newtoniano, do tipo pseudoplástico, mesmo em condições de meio salino. A adição do CSM nas amostras de petróleo em estudo, sem e com sais, não alterou de forma significativa a sua energia de ativação de fluxo, permanecendo esta na faixa de 64,86 a 66,51 kJ/mol, donde se concluiu que a CSM possui potencial de uso para a garantia de escoamento de petróleo pesado em campos maduros.

Palavras-chave: celulose de sisal; modificação; petróleo; reologia.

ABSTRACT

Cellulose is a natural, renewable, non-toxic, biodegradable, more abundant polymer on the planet and can have its structure modified to acquire properties other than pure cellulose. Injection of fluids containing additives for correction of the heavy oil flow profile represents one of several techniques that allow the improvement of the hydrocarbon flow environment in the oil industry, from the reservoir rock to the storage tank. The aim of this study was to modify sisal cellulose (*Agave sisalana*) from cellulose xanthate with polyvinyl alcohol (PVA) and to evaluate its performance in the viscosity behavior of heavy oil in the form of water emulsion oil (A / O) on laboratory bench. The physico-chemical characterization of sisal cellulose, before and after the modification, was performed by absorption spectroscopy in the infrared region by Fourier Transform (FTIR). As well as, evaluation of the behavior of the intrinsic viscosity (viscosifying potential). The shear apparent viscosity and the viscous flow activation energy were performed by means of rheological measurements. The FTIR spectra confirmed the modification of sisal cellulose by the appearance of the absorption bands at the 1154 cm^{-1} and 965 cm^{-1} wave numbers, which evidenced the presence of the $-\text{OC}(=\text{S})-\text{S}$ group, resulting from the xantation of cellulose, proved by the appearance of a new 880 cm^{-1} wave number band, which indicated the occurrence of the substitution reaction in the $-\text{OH}$ groups of cellulose C-6. The addition of CSM to water evidenced by increasing its apparent viscosity increase, increasing viscosity of CSM with increasing concentration and slight change from Newtonian to non-Newtonian fluid character. The rheological behavior of the heavy oil under study in the presence of CSM was the same as pure heavy oil, ie a non-Newtonian fluid, of the pseudoplastic type, even under saline conditions. The addition of CSM in the oil samples under study, without and with salts, did not significantly change its flow activation energy, remaining in the range of 64.86 to 66.51 kJ / mol, where it was concluded that the CSM has potential of use to guarantee the flow of heavy oil in mature fields.

Keywords: sisal cellulose; modification; Petroleum; rheology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição elementar média do petróleo.....	14
Tabela 2- classificação do petróleo de acordo com sua composição química. (S = saturados; P = parafinas; N = Naftênicos; AA = aromáticos + resinas + asfaltenos).....	15
Tabela 3- Composição da salmoura sintética.....	34
Tabela 4- teor de água na amostra de óleo em estudo.....	39
Tabela 5- Parâmetros reológicos das emulsões segundo o modelo de Lei de Potência.....	42
Tabela 6- Parâmetros reológicos das emulsões em salinidade, segundo o modelo de Lei de Potência.....	44
Tabela 7- Parâmetros das emulsões, sem e com salinidade, segundo o modelo de Arrhenius.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração da melhor eficiência de varrido devido à injeção de polímeros.....	19
Figura 2- Os métodos para a síntese de copolímeros de enxerto.....	22
Figura 3- Estrutura química da celulose.....	23
Figura 4- Esquema ilustrativo da obtenção do PVA.....	25
Figura 5- Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.....	27
Figura 6- Representação esquemática do mecanismo de deshidroxilação da celulose, considerando o DS igual a 1.....	31
Figura 7- Representação esquemática do mecanismo da xantatização da celulose.....	31
Figura 8- Representação esquemática do mecanismo proposto para a modificação da celulose a partir de xantato de celulose de sisal com PVA.....	32
Figura 9- Espectro de infravermelho da celulose de sisal pura (CS), do PVA e da celulose modificada (CSM).....	37
Figura 10- Variação da viscosidade reduzida com a concentração de CSM em solução.....	38
Figura 11- Viscosidade aparente da solução aquosa da celulose modificada com PVA em diversas concentrações em função da velocidade de rotação.....	40
Figura 12- Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM (A) 25°C (B) 60°C.....	40
Figura 13- Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM (A) 25°C (B) 60°C.....	41
Figura 14- Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM em salmoura (A) 25°C (B) 60°C.....	42
Figura 15- Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM em salmoura (A) 25°C (B) 60°C.....	43
Figura 16- Viscosidade aparente em função da temperatura em diferentes concentrações de CSM (A) em salmoura(B).....	44
Figura 17- ln da Viscosidade aparente em função do inverso da temperatura em diferentes concentrações de CSM (A) em salmoura(B).....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Petróleo	14
3.2 Recuperação Avançada de Petróleo (<i>Enhanced Oil Recovery</i> -EOR).....	16
3.2.1 Métodos térmicos	17
3.2.2 Métodos miscíveis.....	17
3.2.3 Métodos biológicos	18
3.2.4 Métodos químicos	18
3.3 Injeção de Polímeros.....	19
3.4 Síntese de polímeros	20
3.5 Celulose	22
3.6 Poli (álcool vinílico) (PVA).....	24
3.7 Reologia de polímeros	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.2 Métodos	30
4.2.1 Modificação química da celulose.....	30
4.2.2 Caracterização físico-química da celulose	32
4.2.3 Caracterização da amostra de óleo em estudo.....	34
4.2.4 Preparação da salmoura sintética	34
4.2.5 Caracterização reológica	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36

5.3 Grupos funcionais presentes no sistema	36
5.2 Solubilidade	37
5.3 Medida da viscosidade intrínseca	38
5.4 Caracterização da amostra de óleo em estudo	39
5.5 Caracterização reológica.....	39
5.5.1 Influência da concentração de CSM no comportamento reológico	39
5.5.2 Comportamento reológico do petróleo puro com CSM.....	40
5.5.3 Efeito da salinidade sobre o comportamento reológico	42
5.5.4 Determinação da Energia de ativação de Fluxo	44
6 CONCLUSÕES.....	47
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ocupa uma posição relevante na matriz energética mundial e nacional e de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética ocupará durante muito tempo. A oferta interna brasileira de petróleo e derivados retraiu 7,2%, no ano de 2015, ocasionando uma redução de oferta interna de energia de 2,1% (EPE, 2016).

A maioria dos campos de exploração de petróleo do Brasil encontra-se em declínio, caracterizados como campos maduros (MME, 2017). As incertezas de novas descobertas para aumento das reservas de petróleo proporcionam uma busca por eficiência na exploração nos campos existentes, objetivando um crescimento da produção ou aumento da vida útil do mesmo.

Com o crescente aumento da demanda energética mundial, faz-se necessário que as companhias de petróleo procurem intensificar a exploração *offshore*, onde os reservatórios são localizados abaixo do fundo do mar. Associado a esse fato, o petróleo produzido em águas profundas geralmente apresenta uma composição molar com fração de pesados elevada. Também são crescentes as buscas por técnicas de aprimoramento da produção do petróleo, sendo que a extração e a manutenção da produção de óleo pesado é hoje o grande desafio da indústria de petróleo. Nesse cenário, surge a importância da injeção de polímeros como método químico de recuperação avançada, método este indicado para reservatórios com alta razão de mobilidade entre água e óleo, caracterizada como desfavorável.

A injeção de fluidos contendo aditivos poliméricos para correção do perfil de escoamento de óleo representa uma das diversas técnicas que permitem a melhoria do ambiente de escoamento de hidrocarbonetos na indústria de petróleo, da rocha reservatório ao poço. Esse método tem como princípio aumentar a viscosidade do fluido injetado mediante a dissolução de polímeros na água, fazendo com que a viscosidade do fluido deslocante se assemelhe à do deslocado, aumentando assim a área de varrido do reservatório. Faz-se necessário uma pequena quantidade de polímero para aumentar substancialmente a viscosidade da solução.

Polímeros como goma xantana, poliacrilamidas e biopolímeros polissacarídeos são amplamente utilizados para este fim. O desafio principal da injeção de polímeros é o desenvolvimento de materiais mais resistentes às condições de reservatório, a fim de garantir maior viscosidade à fase aquosa e reduzir o efeito causado pelos sais disponíveis na formação

rochosa. Diversos polímeros estão sendo modificados para melhor aplicação na recuperação avançada de óleo pesado.

A celulose é um dos polímeros orgânicos mais comuns, podendo ser modificada objetivando-se propriedades distintas da celulose pura, através da introdução de novas funções químicas na molécula, que podem alterar suas propriedades físico-químicas. Uma via conveniente que introduz novas propriedades químicas e físicas à celulose é a modificação por enxertia, por meio de xantato de celulose. A xantação da celulose é um método altamente conhecido na produção de viscose, obtida pela reação de um substrato orgânico contendo hidroxila com dissulfeto de carbono em meio alcalino (BAILEY *et al.*, 1999), utilizada para tornar a molécula de celulose mais reativa, deixando-a propícia a reações futuras.

O estudo de correção do perfil de escoamento de óleo, através da injeção de fluidos contendo aditivos poliméricos é imprescindível para redução dos custos e aumento da disponibilidade de petróleo no mercado.

Diante desse cenário, o estudo proposto se justifica por contribuir, através da avaliação e utilização de polímero de origem vegetal, renovável, para a minimização dos problemas causados pela alta razão de mobilidade entre água e o óleo existente nos reservatórios de petróleo, promovendo a elaboração de projetos de escoamento mais adequados e práticas operacionais mais econômicas.

O presente trabalho trata da obtenção de um aditivo polimérico, a partir da modificação da celulose de sisal com o poli (álcool vinílico) (PVA), e a avaliação em bancada de laboratório, das suas ações no escoamento de óleo pesado, na presença de água de formação com salinidade na concentração e composição do cenário pré-sal.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Incorporar a molécula do PVA na estrutura da celulose de sisal (*Agave sisalana*) por meio de modificação química a partir de xantato de celulose e avaliar o desempenho da celulose de sisal modificada (CSM) no melhoramento de escoamento de óleo pesado tipo emulsão água/óleo (A/O).

2.2 Objetivos específicos

- a) Definir o mecanismo, o processo químico e realizar a modificação da celulose de sisal (*Agave sisalana*);
- b) Caracterizar a celulose antes e após modificação quanto à inserção do agente modificador por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR);
- a) Avaliar a hidrossolubilidade da celulose modificada (CSM) e viscosidade intrínseca;
- b) Caracterizar a amostra de petróleo em estudo quanto a sua densidade, quantitativo de água emulsificadora e o seu grau API;
- c) Avaliar a atividade da celulose modificada quanto a sua ação viscosificante;
- d) Avaliar o comportamento reológico do óleo aditivado sem e com a presença de sais dissolvidos (salmoura sintética);
- e) Avaliar a energia de ativação de fluxo viscoso do petróleo em estudo aditivado com CSM sem e com a presença de sais dissolvidos (salmoura sintética).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Petróleo

O petróleo ocupa uma posição privilegiada sobre os recursos consumidos pela sociedade moderna, pois é um componente básico de inúmeros itens, como por exemplo, a parafina, plásticos, gás natural, querosene, solventes, GLP, produtos asfálticos, nafta petroquímica, óleos combustíveis, óleos lubrificantes, óleo diesel e combustível de ativação, tendo sua produção voltada em grande parte para obtenção de combustíveis (THOMAS, 2004).

Segundo Speight (2014), o petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, de ocorrência natural, composto em sua maioria de hidrocarbonetos, e também nitrogênio, oxigênio, enxofre, e em menor quantidade constituintes metálicos. A Tabela 1 mostra a composição elementar média básica do petróleo.

Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo.

Elemento	Fração mássica (%)
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
oxigênio	0,1-2
Metais	>0,3

Fonte: Adaptado de THOMAS, 2004.

Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo são classificados de acordo com Speight (2014), nos seguintes tipos:

- Parafinas: hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificados, mas sem qualquer estrutura de anel;
- Cicloparafinas (naftenos): hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis, cada um dos quais pode ter uma ou mais cadeias laterais de parafina (mais corretamente conhecidas como hidrocarbonetos alicíclicos);

- Aromáticos: hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos aromáticos, tais como sistemas de anéis de benzeno, naftaleno e fenantreno que podem ser ligados a anéis de naftaleno (substituído) ou a cadeias laterais de parafina.

De acordo com a finalidade que será dada ao petróleo, ele terá distintas classificações. A classificação mais aceita pela indústria petroquímica, que é voltada à composição química ou propriedades físicas do petróleo, é a proposta por Tissot e Welte (1984), que realizaram um estudo com cerca de 550 diferentes tipos de amostras de petróleo. Os autores propuseram uma nova classificação, com base nos teores de hidrocarbonetos presentes nas amostras, levando em conta também o teor de enxofre. Esta classificação pode ser visualizada na Tabela 2, onde são mostrados os seis grupos de petróleo.

Tabela 2 – classificação do petróleo de acordo com sua composição química. (S = saturados; P = parafinas; N = Naftênicos; AA = aromáticos + resinas + asfaltenos).

Tipo de petróleo	Concentração no petróleo (>210°C)		Teor de enxofre no óleo
Parafínicos	P > N e P > 40%	S > 50% AA < 50%	< 1%
Parafínicos-Naftênicos	P ≤ N e P ≤ 40%		
Naftênicos	N > P e N > 40%		
Aromáticos intermediários	P > 10%	S ≤ 50% AA ≥ 50%	> 1%
Aromáticos asfálticos	P ≤ 10% e N ≤ 25%		
Aromáticos Naftênicos	P ≤ 10% e N ≥ 25%		Geralmente < 1%

Fonte: Adaptada de TISSOT e WELTE, 1984.

Outra classificação muito utilizada se baseia na propriedade física da densidade do petróleo, o grau API (°API), criado pelo American Petroleum Institute (API). O °API leva em consideração a densidade (ρ^*) dos óleos analisados, como demonstrado pela Equação 1.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho^*} - 131,5 \quad (1)$$

O °API maior significa um óleo mais leve, sendo os mais eficientes em termos de escoamento, porém, em termos econômicos, são os mais caros. De acordo com o °API, o petróleo pode ser classificado como:

- *Petróleo leve*: com °API maior que 30;
- *Petróleo médio*: com °API entre 22 e 30;

- *Petróleo pesado*: com °API menor que 22

O conhecimento da composição e do °API do óleo auxilia na escolha da aplicação de métodos de recuperação de petróleo. Quanto mais pesado o óleo, maior será a dificuldade de escoamento do mesmo por métodos convencionais, fazendo-se assim necessária a aplicação de métodos avançados para a recuperação do óleo.

3.2 Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery*-EOR)

Métodos convencionais de extração de petróleo ocasionam grandes quantidades de hidrocarbonetos residuais nas jazidas, sendo os hidrocarbonetos a fonte de energia mais importante e atualmente indispensável para as necessidades e desenvolvimento da sociedade. Desta forma, há uma busca constante por métodos mais eficientes, que aumentem a vida útil e rentabilidade dos poços petrolíferos.

Métodos de recuperação avançada objetivam mobilizar o óleo remanescente nos pontos onde o processo convencional de recuperação foi falho ou não teria êxito caso fosse empregado. A limitação de um método convencional de injeção de fluidos é advinda por três principais fatores: alta viscosidade do óleo do reservatório, forças capilares e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Os métodos EOR aumentam o deslocamento do óleo promovendo a redução da viscosidade do óleo ou reduzindo as forças capilares ou a tensão interfacial (SATTER e THAKUR, 1994).

Os processos de EOR podem ser definidos pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório remediando a eficiência reativamente baixa relacionando-se com o processo de produção de petróleo. Frequentemente estes processos envolvem a injeção de mais de um fluido, os quais deslocam o óleo e interagem com o sistema rocha/óleo ou com o fluido deslocante para criar condições favoráveis à recuperação do óleo (LAKE, 1989; GREEN e WILLHITE, 1998).

Os custos dos fluidos (num caso típico uma pequena quantidade de um fluido caro é deslocado com uma quantidade maior de um fluido mais barato) a serem injetados e os custos operacionais da extração do petróleo são altos para a maioria dos métodos especiais empregados na recuperação do óleo. Por isso, o reservatório candidato à aplicação de um método EOR precisa de um estudo minucioso de sua reologia para determinar a viabilidade técnica e econômica. Um estudo de simulação numérica deve ser empregado, testes laboratoriais e implantação de um projeto piloto são sugeridos para melhor confiabilidade na

validade do método a ser utilizado no reservatório (GREEN e WILLHITE, 1998; ROSA *et al.*, 2006).

Os métodos de EOR conhecidos atualmente podem ser classificados nas seguintes categorias: métodos térmicos; métodos miscíveis; métodos biológicos; e, métodos químicos.

3.2.1 Métodos térmicos

Como ponto de partida tem-se que o óleo ao ser aquecido tem sua viscosidade substancialmente reduzida. Para que este aquecimento seja alcançado alguns métodos foram desenvolvidos, diferenciando-se na maneira como é feito o aquecimento:

- ❖ Injeção de fluidos aquecidos: calor produzido na superfície, onde se utiliza a água como meio para transportar o calor da superfície até o reservatório, podendo estar na forma de vapor ou no estado líquido, tendo-se assim dois tipos de processo: injeção de vapor e injeção de água quente;
- ❖ Combustão *in situ*: calor gerado na formação, o fluido injetado aquecido é um dos reagentes envolvidos na reação exotérmica. A oxidação do óleo gera calor, que por sua vez intensifica a oxidação num processo crescente até atingir uma temperatura “ponto de ignição”, na qual se dá início à combustão. Posteriormente injeta-se ar frio para entrada de oxigênio e o processo prossegue (ROSA *et al.*, 2006);
- ❖ Aquecimento eletromagnético: consiste na transformação de energia elétrica em energia térmica pela interação entre o campo eletromagnético e as partículas eletricamente sensíveis do meio, onde esse processo se dá de três formas: por ondulação, rotação e por convecção (ROSA *et al.*, 2006).

3.2.2 Métodos miscíveis

A miscibilidade dos fluidos é a propriedade que permite que dois ou mais fluidos se misturem e formem um sistema homogêneo. Os métodos miscíveis são indicados quando se trata de baixas eficiências de deslocamento, ou seja, quando se tem altas tensões interfaciais, buscando diminuir ou eliminar essas tensões (LAKE *et al.*, 2014).

Os métodos baseiam-se na injeção de fluidos que sejam ou venham a se tornar miscíveis com o óleo do reservatório, agindo nas tensões interfaciais. Os fluidos em destaque para serem utilizados nesses métodos são o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio.

3.2.3 Métodos biológicos

Os métodos consistem na adição de microorganismos com a água de injeção, onde os mesmos reagem com o petróleo e são capazes de quebrar cadeias longas de hidrocarbonetos, resultando em um óleo mais leve, menos viscoso e facilitando assim seu deslocamento do reservatório.

Jack *et al.* (1985) sugeriram usar microorganismos para promover a repressurização do reservatório através da produção *in situ* de gases, assim como a produção de ácidos, solventes e surfactantes provenientes da fermentação anaeróbica de carboidratos, promovendo um desprendimento de óleo da rocha.

3.2.4 Métodos químicos

Nessa categoria estão classificados os métodos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e os fluidos presentes no reservatório. Estes métodos apresentam área de atuação ampliada em comparação com os outros métodos, devido aos agentes químicos terem distintos objetivos e meios de atuação. São eles:

- ❖ Injeção de polímeros: a adição de polímero na água de injeção aumenta sua viscosidade e também pode diminuir a permeabilidade efetiva, com isso, ela se desloca no meio poroso com a mobilidade próxima do óleo, assim auxiliando numa melhor difusão do fluido pelo reservatório, melhorando a eficiência de varrido através da redução da razão de mobilidade (ROSA *et al.*, 2006);
- ❖ Injeção de solução de tensoativos: o tensoativo também conhecido como surfactante ao ser adicionado à água de injeção tem como objetivo reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento, porém, esta injeção funciona como se estivesse fazendo um deslocamento miscível com água. Como normalmente as soluções têm viscosidades bem menores que a do óleo ocorre uma baixa eficiência de varrido;
- ❖ Injeção de microemulsão: também conhecida como solução micelar, vem com o objetivo de corrigir a deficiência que ocorre na injeção de tensoativos. Busca obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido, preocupa-se com a miscibilidade e com o controle da viscosidade;

- ❖ Injeção de solução alcalina: a solução alcalina que se adiciona ao fluido de injeção geralmente é a soda cáustica (NaOH), com o objetivo de produzir dentro do próprio reservatório certa quantidade de substâncias tensoativas através de reação com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos.

3.3 Injeção de Polímeros

A injeção de polímeros é um método EOR, classificado como um método químico, com a finalidade de aumentar a viscosidade da água injetada e diminuir a mobilidade da água no meio poroso. Geralmente é aplicado em reservatório moderadamente heterogêneo com crescente produção de água e razão de mobilidade entre 5 e 40 (maior razão de mobilidade, menor a eficiência de deslocamento do fluido), ocasionando o aumento da eficiência de varrido, redução de água injetada e consequentemente produzida. A Figura 1 ilustra o efeito da injeção de polímeros (LAKE, 1989; ROSA *et al.*, 2006).

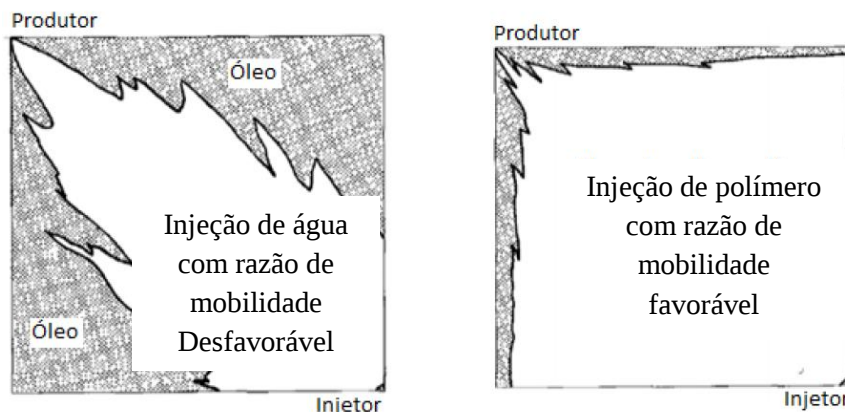


Figura 1- Ilustração da melhor eficiência de varrido devido à injeção de polímeros.
Fonte: Adaptada de SORBIE, 1991.

A razão de mobilidade (M) é definida como a razão de mobilidade da água em relação ao óleo. Pode ser calculada a partir da Equação 2 (NEEDHAM e DOE, 1987):

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{K_w/\mu_w}{K_o/\mu_o} = \frac{K_w\mu_o}{K_o\mu_w} \quad (2)$$

Na qual M é a razão de mobilidade da água (w) em relação ao óleo (o), λ é a mobilidade, K é a permeabilidade e μ é a viscosidade.

A injeção de polímeros pode melhorar a razão de mobilidade reduzindo a permeabilidade do meio poroso à água (K_w) ou elevando a viscosidade da água (μ_w), ocasionando a diminuição da razão de mobilidade e consequentemente melhorando a

eficiência de varrido. Quando M apresenta um valor igual a 5, por exemplo, implica que a capacidade da água fluir é 5 vezes maior que a do óleo e, conseqüentemente, a água tende a se mover através do óleo na direção dos poços produtores, deixando parte da área do reservatório sem ser varrida. Dessa forma, as maiores eficiências de varrido são alcançadas com razões de mobilidade baixas (NEEDHAM e DOE, 1987; ROSA *et al.*, 2006).

Os polímeros são sensíveis à degradação mecânica, química, térmica e microbiológica. A degradação pode ser prevenida ou minimizada utilizando técnicas especiais (CHANG, 1978). Testes de laboratório usando amostras de testemunhos e fluidos do reservatório podem dar uma indicação do controle de mobilidade, perdas por adsorção e das tendências de tamponamento (ROSA *et al.*, 2006).

Tipos de polímeros usados em EOR que são amplamente utilizados para melhorar a recuperação de petróleo incluem polímeros sintéticos e biopolímeros. Os polímeros mais utilizados atualmente são: poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), os polímeros naturais modificados e o polissacarídeo biológico Goma Xantana. Os polímeros naturais e seus derivados incluem: hidroxil-etil-celulose (HEC), carboximetilcelulose de sódio (CMC) e carboxi-metil-hidroxi-etil-celulose (CMHEC).

Devido à distinta estrutura helicoidal, a rigidez e às cadeias isentas de carga, os biopolímeros geralmente apresentam tolerância superior a sais e temperatura, o que confere excelente capacidade de espessamento e estabilidade ao biopolímero em reservatórios de condições adversas (PU *et al.*, 2018).

3.4 Síntese de polímeros

Carothers em 1929 foi o primeiro a classificar os polímeros em polímeros de condensação e de adição, baseando-se na diferença entre a composição dos monômeros e do polímero resultante. Os polímeros de condensação são obtidos por diversas reações de condensação da química orgânica de monômeros com a eliminação de pequenas moléculas, podendo não ocorrer essa eliminação, desde que apresente grupos funcionais na sua cadeia principal, como por exemplo, amida, uretana, éster, etc. (ODIAN, 2004).

Polímeros de adição são obtidos a partir de monômeros sem a perda de moléculas pequenas. Os principais polímeros de adição são formados a partir da polimerização de monômeros contendo dupla ligação entre os carbonos, como o monômero vinílico, sem a eliminação de pequenas moléculas. Com isso a unidade de repetição (mero) tem a mesma composição que a do monômero, diferindo dos polímeros de condensação (ODIAN, 2004).

A polimerização é a reação química ou um conjunto de reações em que moléculas simples reagem entre si para formar polímeros, podendo ocorrer através de dois mecanismos: polimerização em etapas e polimerização em cadeia (CANEVAROLO Jr., 2006).

A polimerização em etapas ocorre através da condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos monômeros, que podem possuir apenas um tipo de grupo funcional ou dois tipos de grupos funcionais diferentes, aumentando o tamanho das moléculas até estas atingirem o tamanho de uma cadeia polimérica. Não há distinção do início da formação do polímero, o crescimento e a terminação da cadeia polimérica nessa polimerização. O monômero é consumido rapidamente no início da reação, o crescimento da cadeia é lento e alto grau de polimerização (DP) é obtido somente no final da reação (> 98% de conversão), ou seja, alta massa molar (ODIAN, 2004).

O grau de polimerização é dado pela Equação de Carothers, que relaciona DP com a taxa de conversão do monômero (p) (Equação 3).

$$DP = \frac{1}{1 - p} \quad (3)$$

A polimerização em cadeia consiste na formação de uma cadeia polimérica completa a partir da instabilidade da dupla ligação de um monômero e sua reação sucessiva com outras ligações duplas de outras moléculas de monômeros. Diferentemente da polimerização por etapas, na polimerização em cadeia há distinção na iniciação, propagação e terminação da reação. (MANO e MENDES, 2004).

A iniciação de molécula por polimerização em cadeia via radicais livres se dá normalmente através do uso de iniciadores termicamente instáveis. O persulfato de potássio (KPS) é um exemplo. Na propagação, o centro ativo é transferido de monômero a monômero, o crescimento da cadeia ocorre a uma alta velocidade e baixa energia de ativação, alto grau de polimerização é obtido desde o início da reação, ocasionando pouca variação da massa molar do polímero durante a reação. A terminação ocorre através da desativação da cadeia propagante contendo o sítio ativo (MANO e MENDES, 2004; CANEVAROLO Jr., 2006).

Dentre os vários métodos utilizados para modificação dos polímeros, o processo de copolimerização via graftização possibilita aumentar o controle da graftização ou enxertia e produzir polissacarídeo funcional com propriedades físico-químicas melhoradas. As cadeias dos polímeros podem ser enxertadas nas cadeias dos polissacarídeos (por exemplo, celulose) através de três principais estratégias: *grafting through*, *grafting to* e *grafting from* (Figura 2). *Grafting through* envolve a copolimerização do polissacarídeo com um macromonômero

vinílico, com grupo funcional terminal. *Grafting to* envolve a adição de cadeias laterais previamente preparadas à cadeia principal, com interação entre o grupo funcional terminal do polímero e os grupos funcionais da cadeia principal do polissacarídeo. Esta é uma estratégia limitada, devido ao polímero apresentar um único sítio reativo para a graftização na superfície do polissacarídeo. *Grafting from* é a polimerização de cadeias laterais a partir de uma cadeia principal contendo um macroiniciador. Uma das principais vantagens dessa estratégia de graf é que uma alta densidade de graf pode ser atingida, devido ao fácil acesso dos grupos reativos nas cadeias poliméricas em crescimento. Cada uma dessas estratégias permitem controlar diferentes parâmetros estruturais, incluindo composição química, densidade de enxerto, grau de polimerização das cadeias laterais e grau de polimerização da cadeia principal (CARLMARK *et al.*, 2012).

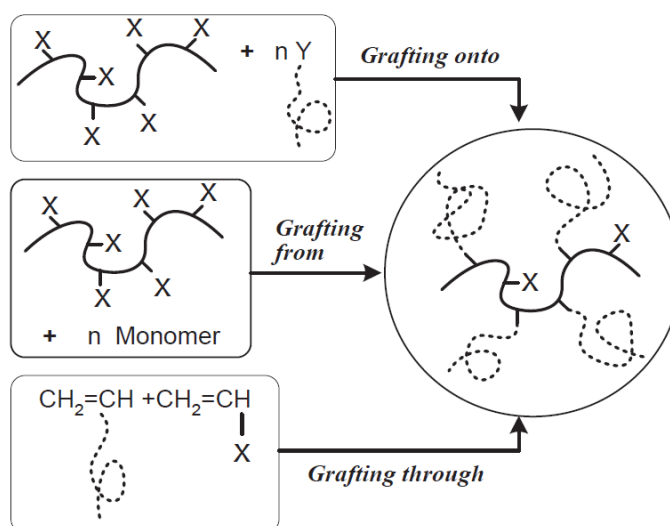


Figura 2- Os métodos para a síntese de copolímeros de enxerto
Fonte: KANG *et al.*, 2015.

3.5 Celulose

A celulose é o polímero natural, renovável e biodegradável mais abundante no planeta e que constitui cerca de 33% da matéria de todas as plantas (KLEMM *et al.*, 1998a). As unidades presentes na cadeia da molécula de celulose possuem três grupos hidroxilas livres (ligados aos carbonos 2, 3 e 6), como mostra a Figura 3 (KIRK e OTHMER, 1967; KLEMM *et al.*, 1998a).

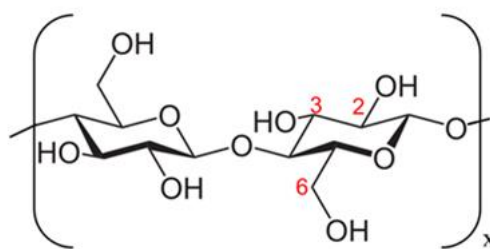


Figura 3- Estrutura química da celulose.

Os três grupos hidroxila presentes em cada unidade de anidro glucose conferem à celulose uma estrutura altamente ordenada (região cristalina) com forte ligação molecular que torna a celulose insolúvel em água e nos solventes orgânicos mais comuns, sendo também difícil hidrolisá-la com ácidos ou outros produtos químicos mesmo em temperaturas mais altas (KLEMM *et al.*, 1998a). O grau de cristalinidade da celulose depende de sua origem e pré-tratamento, geralmente variando entre 40 e 60% (COSERI, 2017). Essa estrutura supramolecular tem um comportamento complexo em sua reatividade, dividindo os grupos hidroxila da celulose em altamente reativos, correspondendo aqueles que estão disponíveis, localizados em regiões amorfas, e, não reativos sendo aqueles presentes nas regiões cristalinas, que são quase inacessíveis (KLEMM *et al.*, 1998b).

A celulose pode ser modificada objetivando-se propriedades distintas da celulose pura, através da introdução de novas funções químicas na molécula que podem alterar suas propriedades físico-químicas. Estudos têm sido realizados para a modificação química da celulose para uso em: materiais sensores, (UMMARTYOTIN e MANUSPIYA, 2015), adsorventes (SUHAS *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018), aprimoramento de propriedades termomecânicas (YUE *et al.*, 2018) e imobilização de enzimas (SHARIFI *et al.*, 2018).

Os produtos de reações de modificações de celulose são denominados “derivados de celulose”. As reações de derivatização mais comuns são: esterificação, eterificação, oxidação, grafitização por copolimerização e ligações cruzadas. Um dos derivados da celulose mais comum é a carboximetilcelulose (CMC), a qual é atribuída qualidades de solubilidade e viscosidade em solução.

Uma via conveniente que introduz novas propriedades químicas e físicas à celulose é a modificação por enxertia por meio de xantato de celulose. A xantação da celulose é um método altamente conhecido na produção de viscose, obtida pela reação de um substrato orgânico contendo hidroxila com dissulfeto de carbono em meio alcalino (BAILEY *et al.*, 1999). Esta reação é utilizada para tornar a molécula de celulose mais reativa, deixando-a propícia a reações futuras.

A graftização ou enxertia da celulose tem atraído a atenção dos pesquisadores, devido às suas propriedades e por apresentar possibilidade de melhorar e aumentar a funcionalidade em sua estrutura química. A presença de grupos reativos OH, permite diversas alterações estruturais, que resultam em novas propriedades físico-químicas e ampliação da sua aplicabilidade.

Silva *et al.* (2018) modificaram quimicamente a celulose através da adição do agente fosforilante, ácido metafosfórico, para obtenção de um novo material (MPCel) com maiores propriedades adsorptivas. A celulose modificada e a pura foram testadas para adsorção de corante verde brilhante e ambos adsorventes mostraram-se eficientes, mas o MPCel foi mais eficiente para o propósito, quando comparado com a celulose pura.

Shang *et al.* (2016) estudaram a utilização de celulose modificada como sorvente adequado para adsorver óleo de derramamento. Para isso, utilizaram o anidrido succínico para modificar a celulose de banana em líquido iônico de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio. A celulose de banana modificada teve uma alta capacidade de adsorção de óleo.

Agustin *et al.* (2018) modificaram nanofibras de celulose de madeira, por esterificação, utilizando quatro diferentes tipos de ésteres (acetil; miristoil; benzoíla e pivaloílo) com diferentes graus de substituição, almejando a melhoria da estabilidade térmica da celulose. Os ésteres benzoíla e pivaloílo proporcionaram maior estabilidade térmica do que os ésteres acetil e miristoil. A estabilidade térmica da celulose à base de madeira após benzoilação em um grau de substituição (DS) ótimo foi equivalente à da celulose bacteriana altamente cristalina e pura.

Existem alguns estudos de celulose amorfa na estabilização de emulsões de água em óleo (A / O) e óleo em água (O / A) como nanopartículas na indústria de alimentos (JIA *et al.*, 2013; JIA *et al.*, 2015). Estes estudos indicam que a celulose amorfa pode ser aplicada para estabilizar emulsões na indústria do petróleo.

3.6 Poli (álcool vinílico) (PVA)

O poli (álcool vinílico) (algumas vezes abreviado como PVOH, PVA ou PVAL) é um polímero sintético, biodegradável, hidrossolúvel, atóxico, anfifílico, com uma estrutura química simples e passível de sofrer modificações por meio de reações químicas simples e resistente à maioria dos compostos e solventes orgânicos. A obtenção do PVA ocorre em duas etapas: a polimerização radicalar do monômero de acetato de vinila para poli (acetato de

vinila) (PVAc) e a hidrólise dos grupos acetato do poli (acetato de vinila), como pode ser observado na Figura 4 (HASSAN e PEPPAS, 2000; LEWIS e HEAYSMAN, 2013).

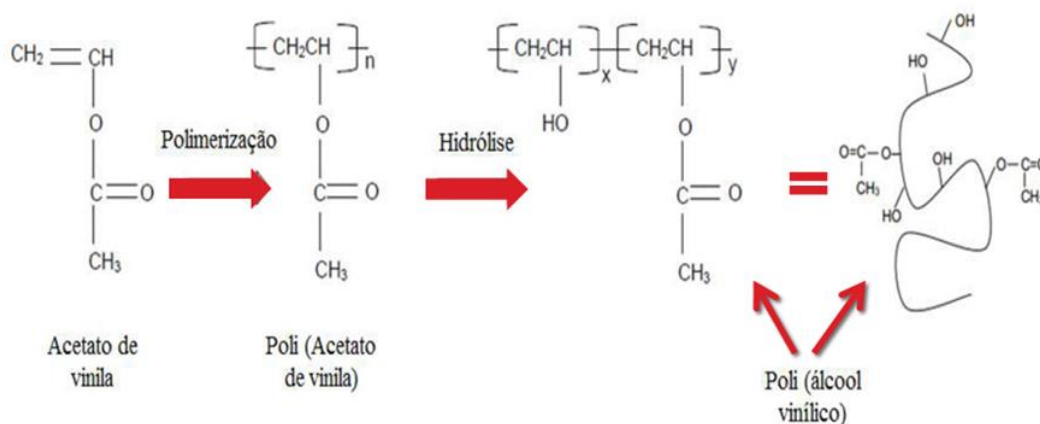


Figura 4- Esquema ilustrativo da obtenção do PVA.
Fonte: Extraído de HASSAN e PEPPAS, 2000.

A reação de hidrólise pode não ser completa, resultando em copolímeros de PVA e PVAc, polímeros com graus de hidrólise (relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final e o número inicial de grupos acetila) dependendo da extensão da reação. Isto faz com que o PVA seja disponível comercialmente com diferentes distribuições de massa molar e vários graus de hidrólise (HASSAN e PEPPAS, 2000).

Diante da diversidade de produtos comerciais, o PVA é classificado em relação ao grau de hidrólise em parcialmente hidrolisado e completamente hidrolisado. Em relação à massa molar (grau de polimerização), o PVA é classificado como de baixa viscosidade (5 cp), média viscosidade (20-30 cp) e de alta viscosidade (40-80 cp) (MANSUR *et al.*, 2004).

O grau de hidrólise e o grau de polimerização conferem diferentes propriedades aos diversos tipos de PVA, afetando a viscosidade intrínseca, a solubilidade em água e a cristalinidade. Por exemplo, um aumento da massa molar e do grau de hidrólise ocasiona: aumento a resistência à água, diminuição da solubilidade, aumento da viscosidade e aumento da resistência à tração do PVA (HASSAN e PEPPAS, 2000).

Além do grau de hidrólise e do grau de polimerização, a temperatura também influencia a solubilidade do PVA em água. O aumento da temperatura leva ao aumento da solubilidade devido à redução das forças intra e intermoleculares, com o rompimento das ligações de hidrogênio. No entanto, o aumento da temperatura pode quebrar também as ligações de hidrogênio com a água, diminuindo a solubilidade (HASSAN e PEPPAS, 2000). Assim, para solubilizar PVAs com elevados graus de hidrólise, requerem-se temperaturas mais elevadas, pois assim se obtém energia suficiente para romper as ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas. De acordo com Hassan e Peppas (2000), faz-se necessário o uso de

temperaturas superiores a 70°C para que ocorra a dissolução de PVA com elevado grau de hidrólise na água.

3.7 Reologia de polímeros

A reologia é a ciência que descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões, ou seja, estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão externa, englobando conceitos como viscosidade, plasticidade, elasticidade, entre outros (STEIN, 1986). O estudo das propriedades reológicas tem uma enorme e crescente importância tecnológica em muitos processos industriais, tais como os de produção de borracha, plásticos, tintas, têxteis, alimentos, cosméticos, plásticos, entre outros.

Substâncias que se deformam continuamente sob a ação de uma força de cisalhamento são denominadas fluidos, podendo ser classificados de forma geral como newtonianos (fluidos perfeitos) ou não newtonianos. Quando fluidos newtonianos são deformados a tensão de cisalhamento gerada é diretamente proporcional à taxa de deformação. A constante de proporcionalidade é uma propriedade do fluido, sendo denominada viscosidade newtoniana (μ), como se refere à resistência que um determinado fluido oferece ao escoamento, determinada pela equação de Newton da viscosidade (Equação 4) (STEEFE, 1996).

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (4)$$

Na qual: τ = tensão de cisalhamento (Pa) e γ = taxa de deformação (s^{-1}).

Fluidos não newtonianos constituem a maior parte dos fluidos, e são aqueles cuja tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, assim tendo um comportamento reológico mais complexo. Esses fluidos são classificados em três tipos, fluidos com comportamento independente do tempo, fluidos dependentes do tempo e fluidos viscoelásticos. Fluidos com comportamento independente do tempo são denominados pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham e Herschel-Bulkley. A Figura 5 ilustra o comportamento desses fluidos.

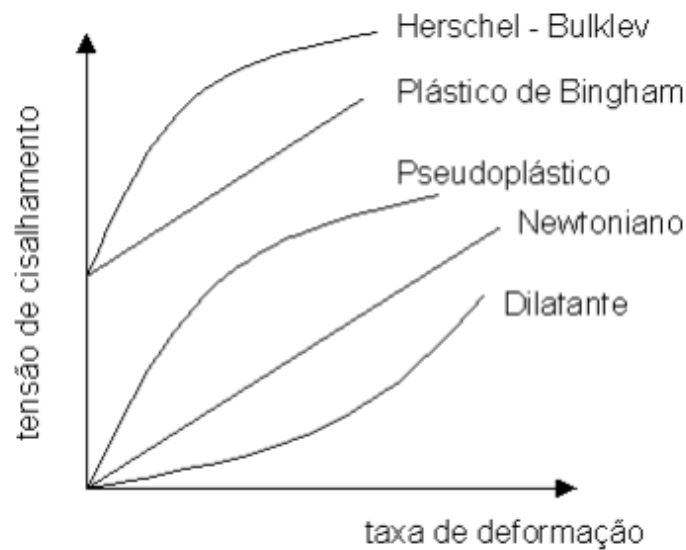


Figura 5 - Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.
Fonte: BRETAS e D'ÁVILA, 2005.

Alguns modelos são utilizados na literatura para prever o comportamento dos fluidos, sendo o modelo de Lei de Potência, Equação 5, o mais proposto. Neste modelo, quando o fluido é newtoniano, o parâmetro n equivale a 1, para n inferior a 1 o fluido é considerado pseudoplástico, e para n superior a 1, o fluido é denominado dilatante.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Na qual: τ é a tensão de cisalhamento (Pa); K o índice de consistência (cP); $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação (s^{-1}) e n o índice de comportamento de fluxo do fluido.

Fluidos poliméricos em sua maioria apresentam comportamento pseudoplástico ($n < 1$), com viscosidade que tende a diminuir com o aumento da tensão cisalhante, pois quando submetidas a uma tensão cisalhante, as macromoléculas que compõem as cadeias poliméricas tendem a se orientar ao longo da direção do fluxo. Essa orientação das macromoléculas causa uma diminuição significativa no nível de emaranhamento das cadeias, diminuindo a resistência ao escoamento do material polimérico até um valor mínimo, a partir do qual a viscosidade passa a ter comportamento independente do aumento da taxa de cisalhamento. A contribuição do grau de orientação para a viscosidade diminui consideravelmente com a diluição; ou seja, o efeito da taxa de cisalhamento é bem menor em soluções poliméricas diluídas. Dessa forma, as soluções poliméricas diluídas se comportam usualmente como fluidos newtonianos (LUCAS *et al.*, 2001).

A fluidez de uma solução polimérica é afetada por fatores como a massa molar, a concentração, a rigidez das cadeias, a interação entre o polímero e o solvente, etc. Entre as várias definições de viscosidade em solução, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é a mais aplicável por ser proporcional à massa molar, o seu valor é uma medida indireta da massa molar do polímero, de tal forma que quanto maior é a viscosidade intrínseca maior é o tamanho das cadeias moleculares. A viscosidade intrínseca de uma solução polimérica está relacionada com a massa molar viscosimétrica média, por meio da equação de Mark-Houwink aplicada a um polímero não fracionado na forma apresentada na Equação 6 (STEVENS, 1990; SHAW, 1992).

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}^a \quad (6)$$

Na qual: K é uma constante de unidade L/g e a é chamado de expoente de Mark- Houwink-Sakurada, sendo ambas constantes com valores característicos de cada sistema polimérico, ou seja, dependem do polímero, solvente e temperatura, e $\bar{M}$ é a massa molar viscosimétrica média (STEVENS, 1990).

Vários fatores podem influenciar a viscosidade de um sistema polimérico, como: a massa molar média, o índice de polidispersão, a taxa de cisalhamento, a temperatura e a natureza do solvente. É importante ressaltar que a viscosidade de uma solução polimérica aumenta exponencialmente com a massa molar do polímero e concentração do material, sendo por isso usada para caracterizar o grau de polimerização de vários produtos.

O escoamento de um líquido é um processo em que as moléculas devem exceder determinado nível de energia para se movimentar, e a energia de ativação de fluxo (E_a) é um parâmetro que indica a magnitude dessa energia devido à mudança de temperatura, de maneira que, quanto maior a energia de ativação de fluxo, maior será a susceptibilidade térmica do material (ATKINS e JONES, 2006). Desta forma, a energia de ativação de fluxo é a energia mínima a ser fornecida ao sistema para estabelecer as condições necessárias e garantir a fluidez do mesmo. O efeito da temperatura sobre a viscosidade pode ser modelado por uma relação tipo Arrhenius conforme a Equação 7:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

Na qual: η = viscosidade aparente (cP); A = constante pré-exponencial (cP); E_a = energia de ativação do fluxo (J/mol); R = constante do gás ideal (8,31 J/mol.K); T = temperatura absoluta (K). A equação (7) pode ser reescrita na forma da Equação 8:

$$\ln \eta = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

Um gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ fornece uma reta em que o coeficiente angular é igual à razão $\left(\frac{E_a}{R}\right)$ e $\ln A$ é a ordenada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- Celulose de sisal (*Agave sisalana*) (CS) doada pela fabrica de papel SUZANO;
- Poli (álcool vinílico) (PVA) (Sigma-Aldrich[®]): com massa molar de 31.000-50.000 e com grau de hidrolise de 99%, usado como modificante;
- Ácido sulfúrico (VETEC): usado para sulfonação do PVA;
- Hidróxido de sódio (VETEC): usado para promover a desidroxilação da celulose;
- Dissulfeto de carbono (VETEC): usado para termino da reação de formação do xantato;
- Acetona (Merck[®]): usada para terminação da reação de modificação da celulose;
- Resina de troca iônica doada pela FAFEN/SE: usada para retirada do íon sulfato;
- Cloreto de sódio (Synth), cloreto de cálcio dihidratado (Fmaia), cloreto de magnésio hexahidratado (Synth), cloreto de potássio (Fmaia), bicarbonato de sódio (Fmaia), sulfato de sódio (NEON): sais utilizados na preparação da salmoura sintética;
- Amostra de óleo de campos maduros do nordeste brasileiro, doada pela Petrobras UO-SEAL: material teste da ação do aditivo de celulose modificada.

Todos os produtos químicos foram de grau analítico, usados sem purificação adicional.

4.2 Métodos

4.2.1 Modificação química da celulose

A modificação da celulose foi realizada em duas etapas: (i) obtenção do xantato celulósico e (ii) inserção do PVA na celulose de sisal a partir do xantato celulósico.

A celulose, antes do processo de xantatização, foi submetida à moagem em moinho de bolas, alimentado com 60% da sua capacidade de carga, por um período de oito horas, para diminuição da granulometria e favorecer a sua interação na reação de modificação. O tamanho médio de partícula utilizada foi de 250 μm .

(i) *Processo de xantatização da celulose de sisal*

Na obtenção do xantato, utilizou-se uma adaptação da metodologia de Hirano *et al.* (1997). Realizou-se o tratamento alcalino da celulose com solução de NaOH 20% (m/v) durante 4 horas, para dissolução das frações amorfas de interesse presente na amostra, por meio da deshidroxilação da celulose (Figura 6). A fração solúvel foi filtrada e colocada para reagir com 2 ml de dissulfeto de carbono durante 2 horas, que propiciou a finalização do processo de xantação (Figura 7). Todo o processo de xantatização foi realizado em temperatura ambiente e sob agitação magnética.

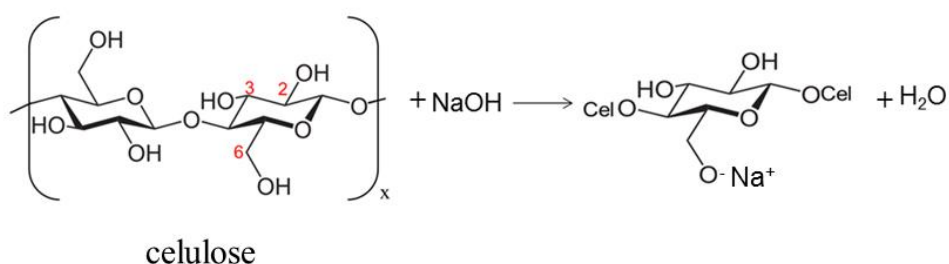


Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de deshidroxilação da celulose, considerando o DS igual a 1.

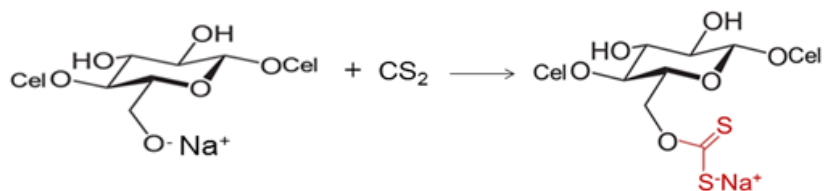


Figura 7- Representação esquemática do mecanismo da xantatização da celulose.

(i) *Modificação da celulose de sisal a partir do xantato celulósico*

Paralelamente à reação de xantatização, o PVA foi solubilizado em solução aquosa de ácido sulfúrico 1% (v/v), a 70°C, por 1 hora, com agitação magnética, para manter a homogeneização do meio e assim, introduzir na cadeia do PVA o grupo sulfato, abandonador, advindo do ácido sulfúrico no processo de reação de obtenção da celulose de sisal modificada (CSM). A esta solução foi adicionada a solução de xantato, onde, através do grupo sulfato abandonador presente no PVA, introduz-se o PVA na celulose, com liberação de sulfato de sódio. Todo o processo ocorreu durante 3 horas, à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi vertida em acetona, finalizando a reação. A Figura 8 apresenta, de forma ilustrativa, a reação de modificação da celulose.

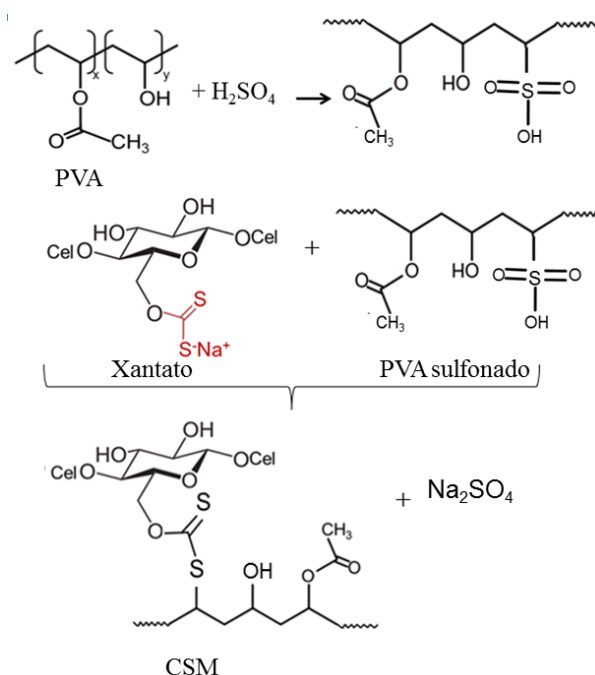
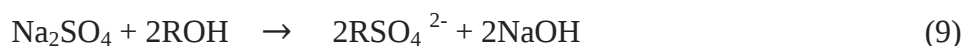


Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo proposto para a modificação da celulose a partir de xantato de celulose de sisal com PVA.

A remoção do íon sulfato, resultante do processo de modificação, presente na forma de sulfato de sódio, foi realizada por meio da adição de resina de troca iônica DOWEX MARATHON no meio reacional, no final do processo. O íon sulfato é adsorvido na superfície da resina, de acordo com a Equação 9.



Após dez minutos, a resina foi retirada por filtração e o líquido resultante da síntese foi levado ao ultrafreezer ($-80^\circ C$) por 4 horas, para congelamento e, em seguida, ser seco em liofilizador, modelo L101, com temperatura de câmara de $-56^\circ C$ e vácuo de $379 \mu mHg$.

4.2.2 Caracterização físico-química da celulose

Grupos funcionais presentes no sistema: a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR) foi utilizada para identificação da inserção do agente modificante na cadeia da celulose, por meio do equipamento da marca *Thermo Scientific*, modelo Nicoletti S10, com varredura na faixa do número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, aplicando 64 scans de varredura, com resolução de 1 cm^{-1} , tomando o ar como background.

Solubilidade: A solubilidade em água foi avaliada adicionando-se 10 mg da CSM em 2 mL do solvente a frio (25°C). A avaliação da solubilidade foi realizada visualmente, através da observação de formação ou não de dispersão no meio.

Viscosidade intrínseca: A viscosidade de soluções poliméricas diluídas pode ser obtida em comparação à viscosidade do solvente puro, utilizado na preparação das soluções. Assim, para se determinar a viscosidade destas soluções, utilizou-se o método de determinação da viscosidade capilar, que se baseia na lei de Poiseuille. Esta lei permite estabelecer uma relação entre o tempo de fluência e a viscosidade de um líquido através de um capilar: sua maior vantagem surge de sua instrumentação simples e barata (PAWCENIS *et al.*, 2016)

Na determinação da viscosidade foi utilizado o procedimento de Pawcenis *et al.* (2016), utilizando um viscosímetro capilar de Ostwald-Fenske, imerso em banho termostatizado a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Foram preparadas seis soluções de celulose de sisal modificada com água destilada sob diluição infinita (concentrações baixas de soluto), nas concentrações de 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,3 e 0,1 g/L. O tempo de escoamento das soluções e do solvente (água) foi cronometrado três vezes para cada solução. Para garantir a reprodutibilidade Dos ensaios foi usado o mesmo volume de solução para todas as medidas.

Com o tempo de escoamento da solução ($t_{\text{solução}}$) e do solvente (t_{solvente}) cronometrados, determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}), dada pela Equação 10:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t_{\text{solução}}}{t_{\text{solvente}}} \quad (10)$$

Em seguida, foi calculada a viscosidade específica (η_{sp}) pela Equação 11 e, posteriormente, a viscosidade reduzida (η_{red}) pela Equação 12, e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ pela Equação 13, na qual C é a concentração do polímero em solução.

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (11)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} \quad (12)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad (13)$$

A partir da regressão linear das viscosidades reduzidas em função das concentrações das soluções, o coeficiente linear encontrado é dado como a viscosidade intrínseca do polímero $[\eta]$.

4.2.3 Caracterização da amostra de óleo em estudo.

Determinação de umidade da amostra de óleo: o teor de umidade do óleo foi medido num titulador Karl-Fischer modelo KF-1000. Este método é um processo de determinação da umidade baseado em reações que ocorrem na presença de água. O reagente Karl Fischer (RKF) é constituído por uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol. Durante a titulação, ocorre uma reação onde o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre na presença de água e, quando toda a água é consumida, a reação cessa.

Determinação do grau API: a densidade da amostra de óleo foi medida com o auxílio de um picnômetro. Com esse valor conhecido, o grau API foi determinado de acordo com a Equação 1.

4.2.4 Preparação da salmoura sintética

Para simular as condições do pré-sal em bancada de laboratório, em relação ao teor de sal presente na água de formação, foi preparada inicialmente uma salmoura com base nos dados de estudos de poços em TLD (teste de longa duração) no pré-sal, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Composição da salmoura sintética.

Componentes	Concentração (g/L)
NaCl	168,6
CaCl ₂ .2H ₂ O	64,09
MgCl ₂ .6H ₂ O	19,63
KCl	0,78
NaHCO ₃	0,35
Na ₂ SO ₄	0,15

Fonte: ASA, 2011.

A Salmoura sintética preparada foi utilizada na formação da emulsão água (salmoura)/óleo na proporção 20/80% em massa.

4.2.5 Caracterização reológica

Os parâmetros reológicos foram obtidos a partir de ensaios realizados em um reômetro Brookfield, modelo DV-III ULTRA, acoplado a um banho termostaticado, por meio de medida de tensão de cisalhamento e de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, viscosidade em função da temperatura, nas condições de salinidade e temperatura do pré-sal. Foram analisadas amostras nas concentrações de 250, 500, 750 e 1000 ppm de aditivo polimérico, na proporção 20/80% em massa, por serem as mais utilizadas industrialmente, em temperatura ambiente de 25°C e em temperatura média de poço de 60°C (EL-HOSHOUDY *et al.*, 2017).

Avaliação do comportamento da CSM em soluções aquosas: foi utilizado um spindle modelo RV, tipo 1, capaz de mensurar a baixa viscosidade da água. A condição de varredura de velocidade de rotação escolhida para tal análise levou em consideração o limite de confiança de medida do aparelho (torque mínimo de 10% e máximo de 90%).

Avaliação do comportamento da CSM em emulsão água (salmoura)/óleo: foi utilizado um sensor do tipo cilindros coaxiais SC21, também respeitando o limite de confiança de medida do aparelho (torque mínimo de 10% e máximo de 90%).

O modelo da Lei da Potência foi testado nos reogramas obtidos e os valores do índice de consistência (K) e do índice de comportamento de fluxo do fluido (n) foram determinados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 Grupos funcionais presentes no sistema

Os espectros de absorção da celulose de sisal pura (CS), PVA e CSM são mostrados na Figura 9. No espectro da CS, nota-se a banda ampla e intensa a 3361 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento -OH, a deformação axial de C-H assimétrico e simétrico em 2888 cm^{-1} , flexão simétrica de $-\text{CH}_2$ de anel de piranose a 1429 cm^{-1} e 1319 cm^{-1} , deformação angular de ligações C-O de álcoois primários em 1161 cm^{-1} , banda de absorção das ligações C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose em 1055 cm^{-1} e ligações β -glicosídicas do anel de glicose da celulose em 897 cm^{-1} , que são bandas características da celulose (PAVIA *et al.*, 1996; ALENDAR e SAIN, 2008; LI e RENNECKAR, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2016).

No espectro do PVA, a forte banda de absorção a cerca de 3341 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento do grupo -OH. As principais bandas em torno de 2922 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} são atribuídas à vibração de estiramento assimétrica -CH, alongamento de carbonila C=O, vibração de flexão C-H de $-\text{CH}_2$ e estiramento C-O dos grupos acetila, respectivamente (BHAT *et al.*, 2005; KHATUA *et al.*, 2015; VO *et al.*, 2018).

No espectro da CSM, a banda de absorção em 3005 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento do grupo -OH presente na estrutura tanto da celulose quanto do PVA. Seu alargamento e perda de intensidade se deu devido à perda de hidroxilas nos dois polímeros durante a reação de modificação e combinação de grupos -OH com CS_2 . A banda em 1634 cm^{-1} corresponde aos grupos C=O, as bandas em 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} fornecem a evidência da presença do grupo -O-C(=S)-S vindo da xantação. O surgimento de uma banda em 880 cm^{-1} indica que ocorreram reações de substituição em grupos -OH de C-2, C-3 ou C-6, enquanto que a banda a 1428 cm^{-1} , relacionada à dobra simétrica de $-\text{CH}_2$, aumentou de largura e altura, confirmando que a reação de substituição ocorreu principalmente nos grupos -OH de C-6 (PILLAI *et al.*, 2013; XIA *et al.*, 2014; ZHENG e MENG, 2016; WANG *et al.*, 2018).

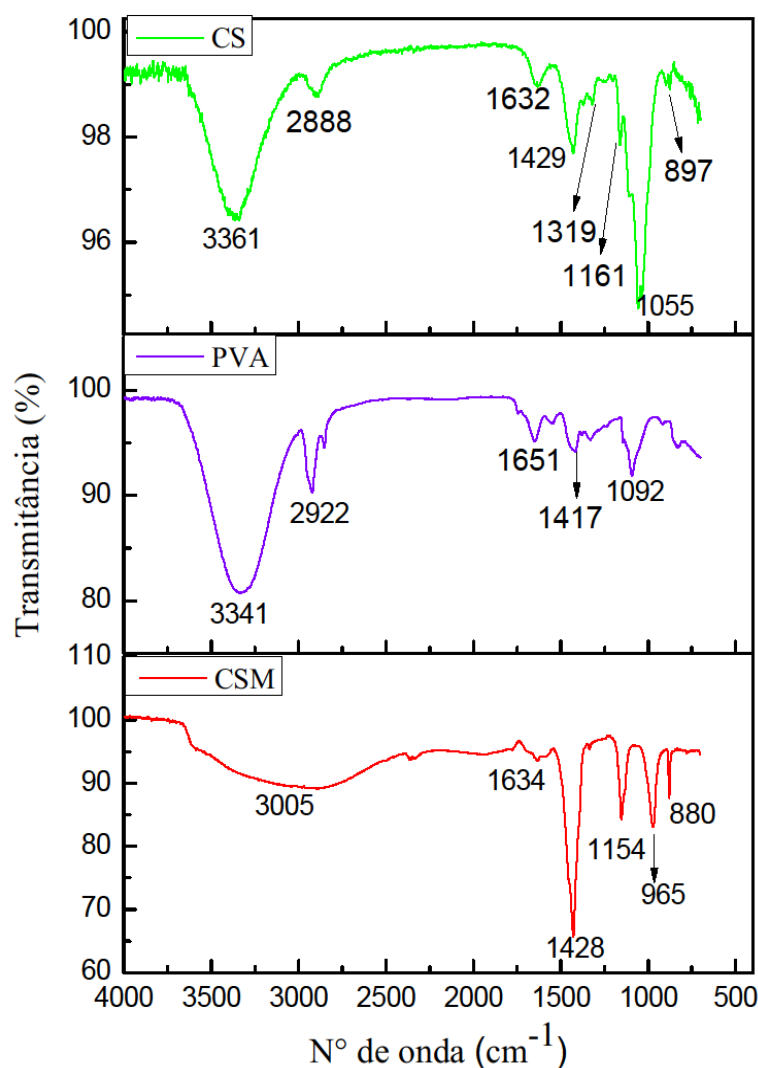


Figura 9 – Espectro de infravermelho da celulose de sisal pura (CS), do PVA e da celulose modificada (CSM).

5.2 Solubilidade

A celulose pura é insolúvel em água (BRANDRUP *et al.*, 1999), e o PVA utilizado na síntese (com grau de hidrólise de 99%) não é solúvel a frio, pois necessita de um acréscimo de temperatura como agente facilitador de sua solubilização. Essa característica é devido às ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares) presentes na celulose e no PVA, que dificultam as ligações com as moléculas de água (HASSAN e PEPPAS, 2000; COSERI, 2017). A celulose modificada se apresentou solúvel em água a frio (25°C), tendo sua total solubilização, sem formação de dispersão no meio. A perda de hidroxilas, tanto da celulose quanto do PVA, possibilitou uma maior interação entre a molécula do polímero e a água, devido à diminuição das forças intramoleculares. Com o rompimento das ligações de

hidrogênio, a molécula do polímero tornou-se livre para se hidratar e formar pontes de hidrogênio com a água.

5.3 Medida da viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca exprime o efeito de uma partícula isolada (sem influências de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente. Observa-se na Figura 10 um comportamento linear dos valores da viscosidade reduzida na região de baixas concentrações de CSM em solução aquosa ($R^2 = 0,9723$). O valor do coeficiente de determinação pode ser atribuído à presença, no radical PVA inserido na celulose, de grupo acetato residual, essencialmente hidrófobo, fazendo com que este se encontre parcialmente hidrolisado. Através da extrapolação do gráfico da viscosidade reduzida, determinada pela Equação 12, em função da concentração das soluções de CSM representado na Figura 10, obteve-se a viscosidade intrínseca da solução pelo coeficiente linear de reta igual a 1,0084 L/g. Este resultado concorda com o valor da viscosidade intrínseca da celulose solubilizada em hidróxido de cupramônio e cuprietenodiamina, à 25°C, obtido por Brandrup *et al.* (1999).

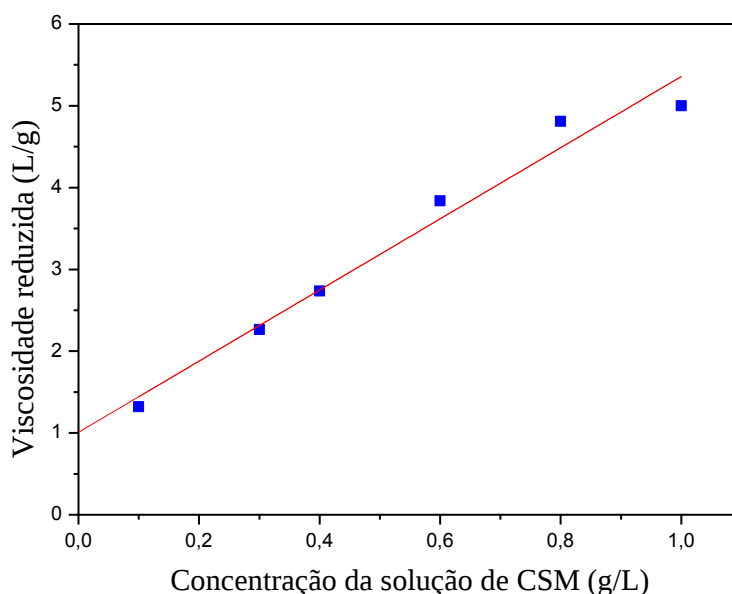


Figura 10 – Variação da viscosidade reduzida com a concentração de CSM em solução.

5.4 Caracterização da amostra de óleo em estudo

Os resultados de medidas do teor de água na amostra de petróleo realizadas por titulação Karl Firher são mostrados na Tabela 4. A diferença entre os percentuais de água se da pela dificuldade de uma total homogeneização do óleo, distintas alíquotas resultam em distintas quantidades de água presente. Observa-se que a amostra de óleo apresenta uma baixa quantidade de umidade.

Tabela 4 – teor de água na amostra de óleo em estudo.

Massa do óleo (g)	Teor de água (%)
0,2202	0,27
0,1596	0,43
0,0904	0,87
0,1140	0,69
Valor médio	0,565 ± 0,267

A densidade da amostra de óleo calculada pelo método do picnômetro foi de 0,9384 g/cm³. Aplicando-se esse valor à Equação 1, o grau API foi determinado em 19,28, um valor que o classifica como óleo pesado, de acordo com a classificação dada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

5.5 Caracterização reológica

5.5.1 Influência da concentração de CSM no comportamento reológico

A Figura 11 mostra o comportamento da viscosidade aparente com a velocidade de rotação (rpm), obtido por meio do reômetro Brookfield, modelo DV-III ULTRA para a CSM em solução aquosa, na temperatura ambiente. Observa-se um aumento da viscosidade aparente da solução em relação à viscosidade aparente da água e também um ligeiro aumento desta com o aumento da concentração de CSM, conferindo à CSM a função de aditivo viscosificante, como desejado. Observa-se o comportamento não linear da viscosidade aparente em relação à concentração de CSM em solução, com velocidades de rotação acima de 80 rpm. Esse comportamento é o esperado para polímeros de cadeias não lineares, já que estes, em altas concentrações, possuem difícil capacidade de desnovelamento, o que ocasiona

a não linearidade entre a viscosidade aparente com o aumento da concentração e velocidade. Neste estudo a molécula de enxerto (PVA) possui uma cadeia longa, com massa molar de 31.000-50.000 g/mol, propiciando assim o emaranhamento intermolecular da CSM.

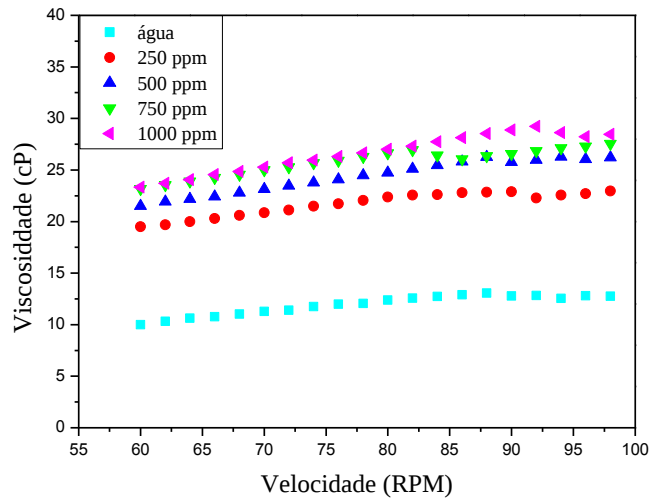


Figura 11– Comportamento da viscosidade aparente da solução aquosa da CSM em diferentes concentrações em função da velocidade de rotação.

5.5.2 Comportamento reológico do petróleo puro com CSM

A Figura 12 (A e B) mostra as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, obtidas para óleo puro e misturas de petróleo aditivado com solução aquosa de CSM, nas concentrações de 250ppm, 500ppm, 750ppm e 1000ppm, nas temperaturas de 25°C e 60°C, respectivamente. Observa-se que todas as misturas apresentaram comportamento de fluido não Newtoniano, visto que nenhuma curva passa pela origem.

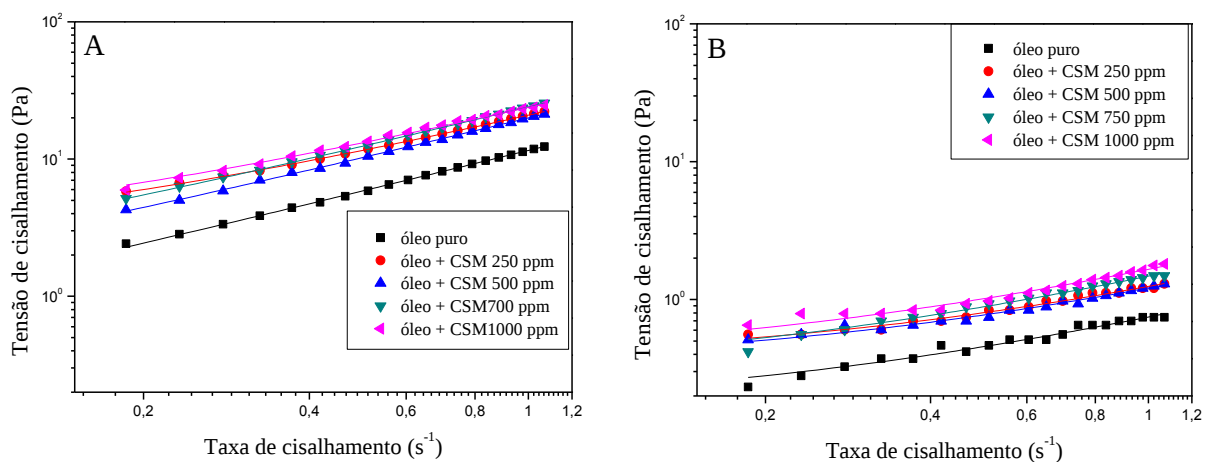


Figura 12 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM (A) 25°C (B) 60°C.

Observa-se na Figura 13 (A) que a viscosidade das amostras em estudo na temperatura de 25°C apresenta um comportamento próximo ao de plástico ideal (paralela ao eixo x). Isto é, a viscosidade apresenta um comportamento Newtoniano após uma tensão de cisalhamento inicial (τ_0). Contudo, a Figura 13 (B) mostra que todas as amostras apresentam um comportamento pseudoplástico, na temperatura de 60°C. A presença do aditivo promoveu um ganho de viscosidade aparente no sistema em ambas as temperaturas com relação ao óleo puro, sendo a concentração de 1000 ppm a que apresentou um maior crescimento da viscosidade aparente do sistema.

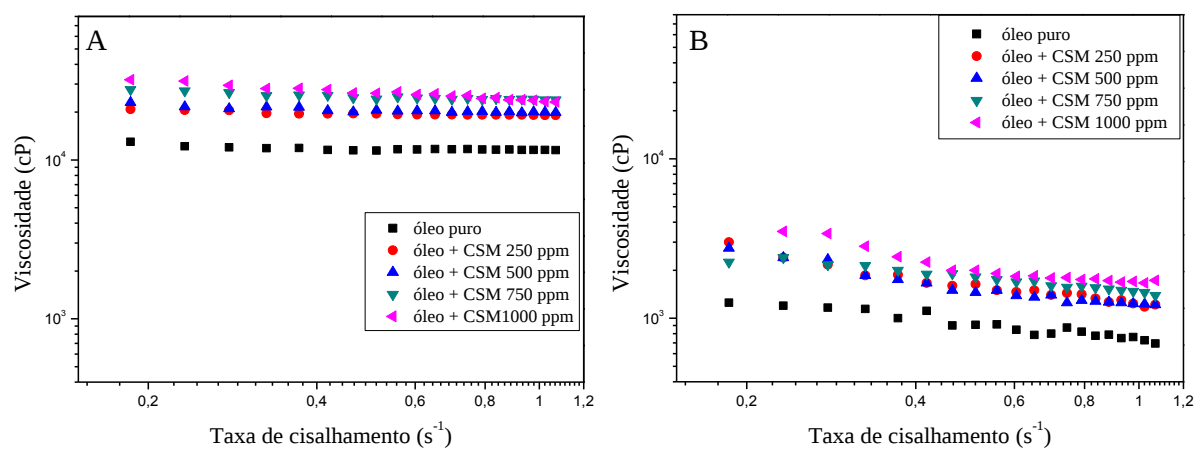


Figura 13 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM (A) 25°C (B) 60°C.

Os valores do índice de consistência (K), do índice de comportamento de fluxo do fluido (n) e R^2 estão dispostos na Tabela 5. Um aumento de temperatura diminuiu os valores do parâmetro K, o que é esperado, pois K é o número relacionado ao aspecto viscoso do fluido. Os valores do índice n inferiores a 1, caracterizam o óleo pesado e as misturas em estudo como fluidos pseudoplásticos, nos quais a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, o que pode ser atribuído à perda da linearização da cadeia das macromoléculas presentes no óleo (LAKE, 1989).

Tabela 5- Parâmetros reológicos das emulsões segundo o modelo de Lei de Potência.

Amostras	K (cP)		n		R ²	
	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C
Óleo puro	11455	780,4	0,96	0,55	0,9996	0,9709
Óleo + CSM 250 ppm	19079	1206	0,95	0,54	0,9997	0,9830
Óleo + CSM 500 ppm	19771	1164	0,93	0,54	0,9994	0,9841
Óleo + CSM 750 ppm	23735	1465	0,92	0,69	0,9996	0,9883
Óleo + CSM 1000 ppm	23592	1576	0,82	0,58	0,9965	0,9786

As emulsões a 25°C apresentaram índice de comportamento de fluxo próximas a 1, quase newtonianas. Xu *et al.* (2017), obtiveram o mesmo comportamento, avaliando suspensões de celulose nanocristalinas (CNC) em água deionizada até 3 % em peso.

5.5.3 Efeito da salinidade sobre o comportamento reológico

A Figura 14 (A e B) mostra o comportamento da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do petróleo puro e aditivado com CSM, na presença de sais, nas temperaturas de 25°C e 60°C, respectivamente.

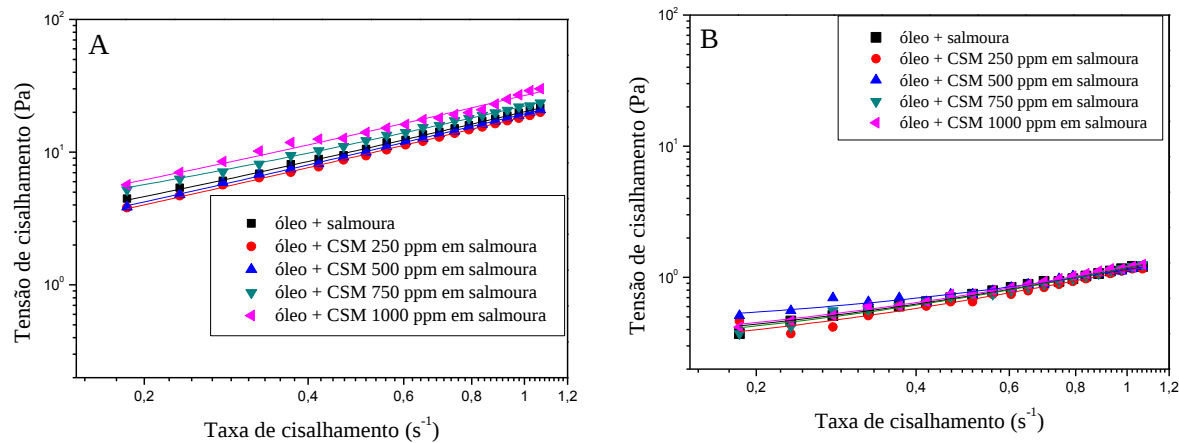


Figura 14 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM em salmoura (A) 25°C (B) 60°C.

A Figura 15 (A e B) mostra as curvas de viscosidade aparente, em função da taxa de cisalhamento, com aditivo na presença de sais. Observa-se na Figura 15(A) que todas as amostras mostraram um pequeno aumento no valor da viscosidade, em relação às amostras com aditivo CSM na ausência de sais e que todas as amostras apresentaram comportamento

pseudoplástico na temperatura de 25°C, sendo este mais acentuado com o aumento da concentração do aditivo. Observa-se também na Figura 15 (B) que todas as amostras também apresentaram comportamento pseudoplástico, com redução de viscosidade, quando comparada às mesmas amostras na ausência de sais, que pode ser atribuída à menor rigidez das macromoléculas presentes, causada pela presença dos sais, que facilita o desemaranhamento e reduz a viscosidade (XU *et al.*, 2017, ZHANG *et al.*, 2017).

A presença de íons cálcio e magnésio levam a uma redução na viscosidade efetiva da solução de inundação do polímero, resultando em redução acentuada do coeficiente de varredura do polímero e recuperação de óleo de qualquer projeto EOR em um determinado reservatório (SU *et al.*, 2012). Esse efeito não foi observado nas emulsões em estudo a uma temperatura de 25°C.

Xu *et al.* (2017) avaliaram a influência salina, variando a concentração de NaCl de 0 a 1 M, em suspensões de celulose nanocristalina em água deionizada, verificando que o aumento da salinidade promoveu um acréscimo de viscosidade aparente. Comportamento observado nas emulsões em estudo a 25°C.

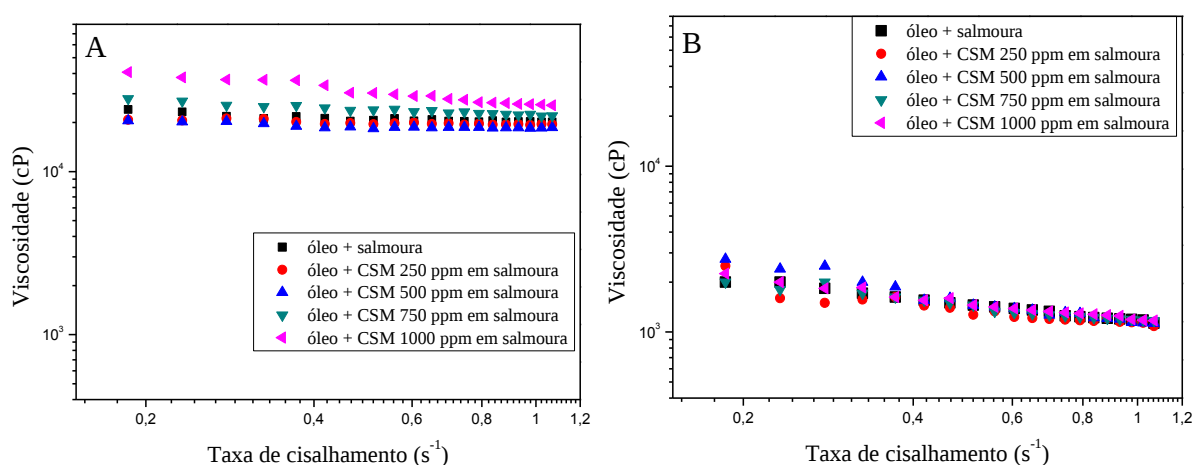


Figura 15 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM em salmoura (A) 25°C (B) 60°C.

A Tabela 6 mostra os valores dos parâmetros reológicos determinados pela Lei da Potência. Não houve expressiva mudança nos valores de n , permanecendo o comportamento de pseudoplasticidade do óleo pesado e das misturas em estudo. Quanto mais próximo de zero seu valor, maior a pseudoplasticidade do óleo pesado e das misturas em estudo.

Tabela 6 - Parâmetros reológicos das emulsões em salinidade, segundo o modelo de Lei de Potência.

Amostras	K (cP)		n		R ²	
	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C
Óleo puro + salmoura	19925	1163	0,92	0,66	0,9993	0,9935
Óleo + CSM 250 ppm em salmoura	19318	1091	0,95	0,66	0,9994	0,9818
Óleo + CSM 500 ppm em salmoura	18322	1109	0,94	0,48	0,9994	0,9759
Óleo + CSM 750 ppm em salmoura	22072	1155	0,87	0,66	0,9986	0,9921
Óleo + CSM 1000 ppm em salmoura	23502	1184	0,85	0,64	0,9823	0,9946

5.5.4 Determinação da Energia de ativação de Fluxo

O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente foi avaliado com e sem a presença de sais, a uma taxa de deformação constante de $7,3 \text{ s}^{-1}$, considerada a qual os fluidos estão expostos quando injetados no poço (AL-SABAGH *et al.*, 2016). Os dados obtidos estão dispostos na Figura 16 (A e B).

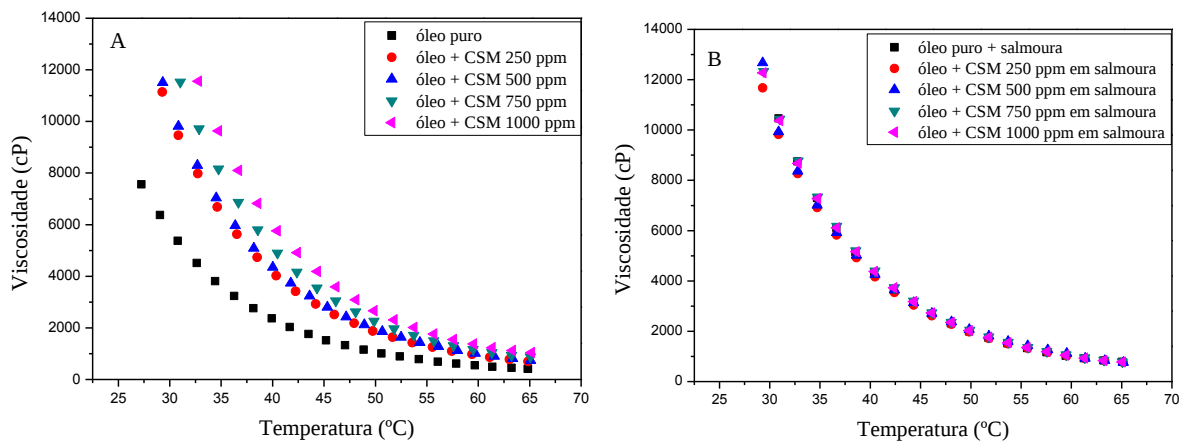


Figura 16 – Viscosidade aparente em função da temperatura em diferentes concentrações de CSM em água (A) em salmoura(B).

Pode-se perceber, através da Figura 16, o decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da temperatura, um comportamento esperado. Com o aumento da temperatura, há uma quebra da coesão intermolecular e a quebra de ligações de hidrogênio para a solução

polimérica, tanto a cadeia do polímero quanto do óleo tende a sofrer alinhamento, ocasionando assim a diminuição da viscosidade.

A determinação dos parâmetros da Equação de Arrhenius foi realizada a partir da linearização dos dados de $\ln \mu$ (cP) versus $1/T$ (K) (Figura 17) para as amostras analisadas. Os parâmetros são mostrados na Tabela 7.

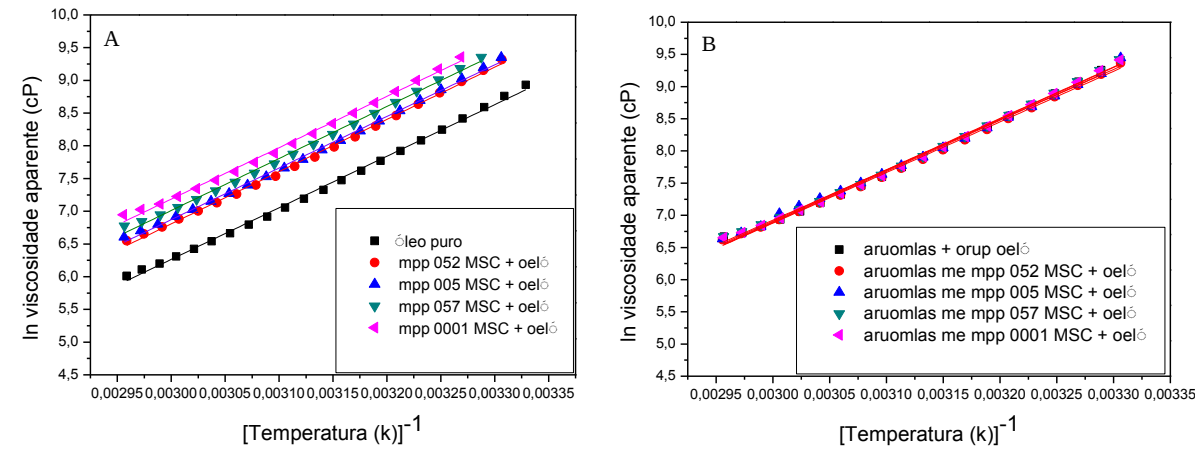


Figura 17 – $\ln$ da Viscosidade aparente em função do inverso da temperatura em diferentes concentrações de CSM em água (A) em salmoura (B).

Tabela 7 - Parâmetros das emulsões, sem e com salinidade, segundo o modelo de Arrhenius.

Amostra	A (cP)	E_a (kJ/mol)	R^2
Óleo puro	$2,882 \cdot 10^{-8}$	65,494	0,9977
Óleo + CSM 250 ppm	$3,598 \cdot 10^{-8}$	66,333	0,99818
Óleo + CSM 500 ppm	$5,128 \cdot 10^{-8}$	65,532	0,9982
Óleo + CSM 750 ppm	$4,935 \cdot 10^{-8}$	66,025	0,9973
Óleo + CSM 1000 ppm	$7,715 \cdot 10^{-8}$	65,269	0,9965
Óleo puro + salmoura	$4,217 \cdot 10^{-8}$	66,114	0,9963
Óleo + CSM 250 ppm em salmoura	$5,497 \cdot 10^{-8}$	65,357	0,9975
Óleo + CSM 500 ppm em salmoura	$6,875 \cdot 10^{-8}$	64,866	0,9971
Óleo + CSM 750 ppm em salmoura	$4,030 \cdot 10^{-8}$	66,306	0,9973
Óleo + CSM 1000 ppm em salmoura	$3,694 \cdot 10^{-8}$	66,509	0,9947

Em um sistema, altos valores de E_a indicam uma mudança mais rápida da viscosidade aparente com a temperatura. De modo geral, quanto maior for a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade (KHAN, 2017).

A E_a não sofreu expressiva mudança com a adição de CSM e aumento de sua concentração em emulsão. Sob a influência de sais, a E_a também se manteve praticamente constante, não ocorrendo efeito da salinidade sobre a mesma. A CSM não conseguiu diminuir a influência que a temperatura tem sobre a viscosidade.

O mesmo comportamento foi observado por Santos *et al* (2016). Em seu estudo foi realizada a modificação da celulose, para obtenção de substância surfactante e posterior aplicação no fenômeno de parafinação em petróleo.

6 CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas, concluiu-se que é possível modificar a estrutura da celulose, através da inserção do PVA na sua molécula. Para tanto, é preciso inicialmente submeter a celulose a um processo de xantatização, para tornar a sua estrutura suscetível à modificação.

Os espectrogramas de FTIR confirmaram a modificação pelos aparecimentos das bandas de absorção nos números de onda 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} , que evidenciaram a presença do grupo -O-C(=S)-S , advindo da xantação da celulose, e uma nova banda em 880 cm^{-1} , indicando que ocorreram reações de substituição em grupos -OH do C-6 da celulose.

A CSM apresentou hidrosolubidade, observando-se sua total solubilização em água, sem formação de dispersão no meio. Sua viscosidade intrínseca foi determinada em 1,0084 L/g, concordando com o valor de viscosidade intrínseca da celulose solubilizada em hidróxido de cupramônio e cuprietenodiamina, à 25°C , obtido por Brandrup *et al.* (1999).

A amostra de óleo puro apresentou baixo percentual de umidade, um fator característico de óleo pesado. A classificação do petróleo em óleo pesado se confirmou pela determinação do grau API, obtendo-se o valor de 19,28.

As análises reológicas da CSM em solução aquosa, em temperatura ambiente, demonstraram um crescimento da viscosidade aparente das soluções, em relação à viscosidade aparente da água, com o aumento da concentração de CSM na solução.

As emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo bem representadas pelo modelo de Lei da Potência, mesmo em condições salinas, tendo a concentração de 1000 ppm, a 25°C , em presença de sais, apresentado o maior poder viscosificante.

Na presença de salinidade, à temperatura ambiente (25°C), houve um aumento de viscosidade, e, em temperatura de poço de petróleo, ocorreu um decréscimo na viscosidade, em comparação às emulsões isentas de sais. Como esperado, a presença de sais e a temperatura têm forte influência sobre a viscosidade aparente das emulsões.

A adição da CSM e o aumento de sua concentração em emulsão, sem e com salinidade, não ocasionou mudança expressiva nos valores de E_a das emulsões, significando que a presença do aditivo não conseguiu diminuir a influência que a temperatura tem sobre a viscosidade das emulsões. A modificação da celulose com o PVA atribuiu a mesma características promissoras para aplicação em EOR, tornando-a capaz de melhorar o perfil de escoamento de óleo pesado a partir da viscosificação da água.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento térmico e a capacidade da CSM de reduzir a Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC);
- Avaliar a capacidade da CSM atuar na estabilização e/ou desestabilização de emulsão O/A;
- Desenvolver uma nova rota de modificação da celulose, sem a formação de íon sulfato;
- Analisar a viabilidade econômica da produção e uso da CSM em escala industrial;
- Avaliar o desempenho da CSM em petróleo pesado oriundo de outros campos de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUSTIN, M.; NAKATSUBO, F.; YANO, H. Improving the thermal stability of wood-based cellulose by esterification. **Carbohydrate Polymers**. v. 192. p. 28-36, 2018.

ALENDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues- Wheat straw and soy hulls. **Bioresource technology**, v. 99, p. 1664-1671, 2008.

AL-SABAGH, A. M.; KANDILE, N. G.; EL-GHAZAWY, R. A.; NOOR EL-DIN, M. R.; EL-SHARAKY, E. A. Solution properties of hydrophobically modified polyacrylamides and their potential use for polymer flooding application. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 433-444, 2016.

ASA- Applied Science Associates South American. Modelagem do Descarte de Efluentes a partir dos Projetos Piloto de Guará e Desenvolvimento da Produção de Iracema, Bacia de Santos, 2011.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Guanabara Koogan, 2006.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BHAT, N. V.; NATE, M. M.; KURUP, M. B.; BAMBOLE, V. A.; SABHARWAL, S. Effect of g-radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 237, n. 34, p. 585-592, 2005.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. **Polymer Handbook**, 4 ed. New York: John Wiley e Sons, 1999.

BRETAS, R.S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 ed. São Carlo: edUFSCar, 2005.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed. São Paulo: artliber, 2006, 282 p.

CARLMARK, A.; LARSSON, E.; MALMSTROM, E. Grafting of cellulose by ring-opening polymerization – A review. **European polymer journal**. v. 48, p. 1646-1659, 2012.

CHANG, H. L. Polymer flooding technology yesterday, today and tomorrow. **Journal of Petroleum Technology**. , v. 30, n. 8, p. 1113-1128, 1978.

COSERI, S. Cellulose: to depolymerize... or not to?. **Biotechnology Advances**. v. 25, n. 2, p. 251-266, 2017.

EL-HOSHOUDY, A. N.; DESOUKY, S. E. M.; ALSABAGH, A. M.; BETIHA, M. A.; EL-KADY, M. Y.; MAHMOUD, S. Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate. **Egyptian Journal of Petroleum**. In press, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Plano nacional de energia 2030. Brasília: Ministério de Minas e Energia. Disponível em:
<www.epe.gov.br/PNE/Formes/Empreendimento.aspx>, consultado em 30/11/2016.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. **Enhanced oil recovery**. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME. Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX, 1998.

HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing / Thawing Methods. **Advances in Polymer Science**, v. 153, p. 38-62, 2000.

HIRANO, S.; USUTA, A.; MIDORIKAWA, T. Novel fibers of IV-acylchitosan and its cellulose composite prepared by spinning their aqueous xanthate solutions. **Carbohydrate Polymers**. v. 33, p. 1-14, 1997.

JACK, T. R.; LEE, E.; MUELLER, J. Anaerobic gas production from oil: controlling factors. In J. E. Zajic and E. C. Donaldson (ed.), *Microbes and oil recovery. Proceedings of the International Conference on Microbial Enhancement of Oil Recovery*. **Petroleum Bioresources**, El Paso, Tex, p. 167-180, 1985.

JIA, X.; CHEN, Y.; SHI, C.; YE, Y.; WHANG, P.; ZENG, X.; WU, T. Preparation and characterization of cellulose regenerated from phosphoric acid. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v. 61, n. 50, p. 12405-12414, 2013.

JIA, X.; XU, R.; SHEN, W.; XIE, M.; ABID, M.; JABBAR, S.; WHANG, P.; ZENG, X.; WU, T. Stabilizing oil-in-water emulsion with amorphous cellulose. **Food Hydrocolloids**. v. 43, p. 275-282, 2015.

KANG, H.; LIU, R.; HUANG, Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. **Polymer**, n. 70, p. A1-A16, 2015.

KHAN, M. B. Rheological behavior of polyacrylamide solution in the presence of cationic Gemini surfactants/conventional surfactants. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**. v. 12, n. 4, p. 671-678, 2017.

KHATUA, C.; CHINYA, I.; SAHA, D.; DAS, S.; SEN, R.; DHAR. A modified clad optical fibre coated with pva/tio2 nano composite for humidity sensing application. **International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems**, v. 8, n. 3, p. 1424-1442, 2015.

KIRK, R. E.; OTHMER D. F. **Cellulose, encyclopedia of chemical technology**. 2 ed. vol. 4, New York: John Wiley and Sons, 1967, p. 593-683.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998a, 251 p.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Volume 2: Functionalization of cellulose. Weinheim: Wiley-VCH, 1998b, 251 p.

LAKE, L. W. **Enhanced Oil Recovery**, University of Texas at Austin, Prentice Hall: New Jersey, USA, 1989.

LAKE, L. W.; JOHNS, R.; ROSSEN, B.; POPE, G. **Fundamentals of enhanced oil recovery**. Society of petroleum engineering, 2014.

LEWIS, A.; HEAYSMAN, C. Biomedical Applications of Hydrogels: Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels for Embolotherapy and Drug Delivery. In: Lon, X. J.; Scherman, O.A. (eds), **Polymeric and self assembled hydrogels: from fundamental understanding to applications**, chap. 10, Royal Society of Chemistry, 2013.

LI, Q.; RENNECKAR, S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 650-659, 2011.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução aos polímeros**. 2 ed , São Paulo: Edgard Bulcher, 2004, 208 p.

MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S.; ORÉFICE, R. L. Characterization of poly (vinyl alcohol)/ poly (ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 45, p. 7193-7202, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Boletim anual de exploração e produção de petróleo e gás natural. 4 ed (2017). Disponível em: www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html, consultado em 10/05/2018.

NASCIMENTO, D. M. D.; ALMEIDA, J. S.; VALE, M. D. S.; LEITÃO, R. C.; MUNIZ, C. R.; FIGUEIRÊDO, M. C. B. D.; MORAIS, J. P. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 66-75, 2016.

NEEDHAM, R. B.; DOE, P. H.; Polymer Flooding Review, SPE 17140. **Journal of Petroleum Technology**, p. 1503-1507, 1987.

ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. Universidade de Michigan: John Wiley & sons, 2004. 812 p.

PAVIA, D. L.; BASSER, G. M.; MORRILL, T.C. **Introduction to Spectroscopy**. 2 ed. New York: Saunder College, 1996.

PAWCENIS, D.; SYREK, M.; AKSAMIT-KOPERSKA, M. A.; LOJEWSKI, T.; LOJEWSKA, J. Mark–Houwink–Sakurada coefficients determination for molar mass of silk fibroin from viscometric results. SEC-MALLS approach. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 44, p. 38071-38078, 2016.

PILLAI, S. S.; DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; GIRIJA, N.; GEETHA, P.; JACOB, L.; KOSHY, M. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 98, p. 352-360, 2013.

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.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006. 808 p.

SANTOS, C. M. R.; GRAÇA, D. C. S.; CARDOSO, G. Modificação de celulose e avaliação da sua ação no fenômeno de parafinação em petróleo. **Scientia Plena**. v. 12, n. 5, 2016.

SATTER, A.; THAKUR, G. C. **Integrated Petroleum Reservoir Management: a team approach**, USA: Penn Well Publishing Company, 1994. 335 p.

SHANG, W.; SHENG, Z.; SHEN, Y.; AI, B.; ZHENG, L.; XU, Y. Z. Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**. v.141. p. 135-142, 2016.

SHARIFI, M.; ROBATJAZI, S. M.; SADRI, M.; MOSAABADI, J. M. Immobilization of organophosphorus hydrolase enzyme by covalent attachment on modified cellulose microfibers using different chemical activation strategies: Characterization and stability studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. In press, 2018.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid & surface chemistry**. 4 ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, 1992.

SILVA, F. C.; SILVA, M. M. F.; LIMA, L. C. B.; OSAJIMA, J. A.; FILHO, E. C. S. Modifying cellulose with metaphosphoric acid and its efficiency in removing brilliant green dye. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 114. p. 470 -478, 2018.

SORBIE, K. S. **Polymer- improved oil recovery**. 1 ed., New York :Springer Science & Business., 1991. 359 p.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and technology of petroleum**. 5 ed. Florida : CRC- Taylor e Frances group, 2014, 953 p.

STEIN, H. N. **Rheological behavior of suspensions, Encyclopedia of fluid mechanics**, v. 5, 7 ed, New York: john wiley & sons, 1996, 757 p.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. Michigan State University: Freeman Press, 1996, 428 p.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 2 ed. New York: Oxford University Press, 1990, 633 p.

SU, B.; DOU, M.; GAO, X.; SHANG, Y.; GAO, C. Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding. **Desalination**. v. 297, p. 30-37, 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2004.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2. Ed. Rev. e aum. Berlin: Springe - Verlag, 1984. p. 375-423.

SURAS; GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Trchnology**, v. 216, p. 1066-1076, 2016.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA. H. A critical review on cellulose: From fundamental to na approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 41, p. 402- 412, 2015.

VO, T. K.; PARK, H. K.; NAM, C. W.; KIM, S. D.; KIM, J. Facile synthesis and characterization of γ -AlOOH/PVA composite granules for Cr(VI) adsorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, p. 485-492, 2018.

WANG, C.; WANG, H.; GU, G. Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb(II) sorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 182, p. 21-28, 2018.

XIA, L.; HU, Y. X.; ZHANG, B. H. Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine. **Transations of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, p. 868-875, 2014.

XU, Y.; ATRENS, A. D.; STOKES, J. R. Rheology and microstructure of aqueous suspensions of nanocrystalline cellulose rods. **Journal of Colloid Interface Science**. v. 496, p. 130-140, 2017.

YUE, L.; MAIORANA, A.; KHELIFA, F.; PATEL, A.; RAQUEZ, J. M.; BONNAUD, L.; GROSS, R.; DUBOIS, P.; ZLOCZOWER, I. M. Surface-modified cellulose nanocrystals for biobased epoxy nanocomposites. **Polymer**. v. 134, p. 155-162, 2018.

ZHANG, R.; HE, X.; CAI, S.; LIU, K. Rheology of deluted and semi-diluted partially hydrolyzed polyacrylamide solutions under shear: experimental studies. **Petroleum**. v. 3, p. 258-265, 2017.

ZHENG, L.; MENG, P. Preparation, characterization of corn stalk xanthates and its feasibility for Cd (II) removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 391-400, 2016.