



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

CLÉCIO MARTINHO DO ROSÁRIO SANTOS

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE E AVALIAÇÃO DA SUA AÇÃO NO FENÔMENO
DE PARAFINAÇÃO EM PETRÓLEO**

SÃO CRISTÓVÃO (SE)

2015

CLÉCIO MARTINHO DO ROSÁRIO SANTOS

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE E AVALIAÇÃO DA SUA AÇÃO NO FENÔMENO
DE PARAFINAÇÃO EM PETRÓLEO**

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

Orientadora: Prof. Dr^a. Gisélia Cardoso

SÃO CRISTÓVÃO (SE)

2015

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237m Santos, Clécio Martinho do Rosário
Modificação da celulose e avaliação da sua ação no fenômeno de parafinação em petróleo / Clécio Martinho do Rosário Santos ; orientador Gisélia Cardoso. – São Cristóvão, 2015.
70 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Celulose. 2. Petróleo - aditivos. 3. Indústria petrolífera. 4. Petroquímica. 5. Cera de parafina. I. Cardoso, Gisélia, orient. II. Título.

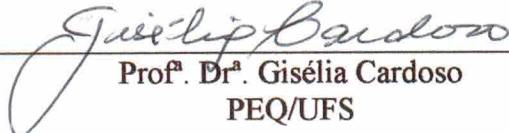
CDU 665.6:661.728

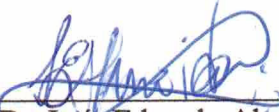
CLÉCIO MARTINHO DO ROSÁRIO SANTOS

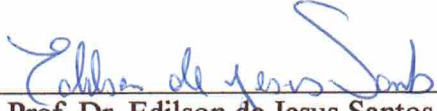
MODIFICAÇÃO DA CELULOSE E AVALIAÇÃO DA SUA AÇÃO NO
FENÔMENO DE PARAFINAÇÃO EM PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
(PEQ) da Universidade Federal de Sergipe em 04 de agosto de 2015.

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Gisélia Cardoso
PEQ/UFS


Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida
P²CEM/UFS


Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos
PEQ/UFS

Dedico esta dissertação aos meus pais pelos valores transmitidos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ensinar a ser persistente e paciente.

Aos meus pais João Batista Santos e Maria das Dores do Rosário Santos e as minhas irmãs Cleciana e Ana Lúcia pelo apoio, coragem e determinação que me transmitiram ao longo dos meus estudos.

À minha amiga, namorada e noiva, Regina Luana Santos de França por ter estado ao meu lado ao longo dessa caminhada e que com suas batalhas muito me tem ensinado.

À professora Gisélia Cardoso pelas orientações na realização desse trabalho assim como pelos ensinamentos passados através da sua doação à vida acadêmica.

Aos colegas de mestrado, Polena, Livia, Viviane, Tito, Leonardo, Carlos Wagner, Ana Amélia, Patrícia, Raimundo, Augusto, Kryslaine, Thiago e Marcos pelos momentos de estudo.

Aos colegas do laboratório de Desenvolvimento e caracterização de materiais, Patrícia, Denes, Ana Amélia, Carlos Wagner, Robson e Rosiane pelos momentos de trabalho e descontração.

Aos colegas de residência, Vinícius e Adriano pelas conversas e músicas.

Aos departamentos de Engenharia Química, Química, Tecnologia de Alimentos e Engenharia de Materiais pelos equipamentos e materiais cedidos para a realização desse trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química (PEQ).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa.

RESUMO

A celulose é uma substância natural, macromolecular, não-tóxica, de origem renovável e biodegradável. Com o aumento da atenção mundial aos problemas ambientais, a modificação química da celulose tem sido avaliada com crescente aplicabilidade em diversos setores industriais dentre eles, a indústria de extração e produção de petróleo. A estrutura química da celulose pode sofrer modificações através da substituição das hidroxilas presentes na sua macromolécula por diferentes espécies químicas, e assim, obter produtos com variadas propriedades de uso. Este estudo teve por objetivo desenvolver uma rota tecnológica para obtenção de celulose modificada de interesse para indústria de petróleo, e avaliar a sua ação na precipitação e deposição de parafinas na presença de água de formação com salinidade do cenário dos campos petrolíferos pré-sal. Para tal, a partir de xantatos celulósicos de sisal (*Agave sisalana*) modificado com álcool láurico, uma nova substância anfifílica foi obtida, caracterizada quimicamente por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-ir) quanto à presença da inserção do modificante na macromolécula celulósica. Os resultados da referida análise mostram que o processo de modificação empregado foi efetivo e as análises químicas subsequentes mostraram que o processo de modificação realizado conferiu boa dispersão e solubilidade do produto, e baixo grau de saponificação em meio aquoso. A avaliação, em bancada de laboratório, da concentração micelar crítica, do produto obtido, realizada por meio da condutividade elétrica e a da sua ação no fenômeno de parafinação em petróleo pesado, por meio da medida de temperatura de iniciação de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) e da energia de ativação de fluxo, mostraram que este não promoveu reduções nos valores de TIAC, mas promoveu reduções na energia de ativação de fluxo; e o comportamento reológico do petróleo pesado foi mantido, de um fluido não-newtoniano.

Palavras chave: Celulose; modificação química; parafinação; petróleo; aditivo.

ABSTRACT

Cellulose is a natural substance, macromolecular, non-toxic, renewable and biodegradable source. With increasing worldwide attention to environmental problems, the chemical modification of cellulose has been evaluated with increasing applicability in various industries among them the mining industry and oil production. The chemical structure of cellulose may be modified by replacing the hydroxyls present in their macromolecule, for different chemical species, and so obtaining products with varying properties of use. This study aimed to develop a technological route to obtain modified cellulose of interest to the oil industry, and assess its effect on precipitation and deposition of paraffins in the presence of formation water with salinity of the pre-salt oilfields scenario. For that, xanthates from cellulosic sisal (*Agave sisalana*) modified with lauric alcohol, a new amphiphilic substance obtained was chemically characterized by absorption spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy (FT-IR) for the presence of the insert of modifier in the cellulosic macromolecule. The analysis results show that the employed modification process of was effective. Subsequent chemical analysis showed that the modification process performed gave good dispersion and solubility of the product, and low degree of saponification new product aqueous medium. The evaluation in lab bench, the critical micelle concentration of the product, performed by means of electric conductivity and of its action on the waxing phenomenon in heavy oil by means of measurement paraffin crystals appear initiation temperature (WAT) and flow activation energy show that this did not cause decreases in WAT values, but reduced the flow activation energy; and the rheological behavior of the heavy oil was kept in a non-Newtonian fluid, ideal plastic type.

Keywords: Cellulose; chemical modification; waxing; petroleum; additive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de celulose com anidrido succínico.....	18
Figura 2. Fluxograma de tratamento e modificação da fração amorfa celulósica.....	29
Figura 3. Forma esquemática do mecanismo da reação de modificação da celulose monosubstituída.	30
Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção e modificação dos xantatos celulósicos a partir de celulose microcristalina e de sisal.	31
Figura 5. Representação esquemática da reação de deshidroxilação da celulose.	32
Figura 6. Representação esquemática da xantatização da celulose.	32
Figura 7. Representação esquemática do mecanismo de sulfonação do álcool láurico (Etapa 1).....	32
Figura 8. Representação esquemática do mecanismo de modificação da celulose a partir de xantato de celulose de sisal com álcool láurico	33
Figura 9 Amostra da celulose de sisal: (a) antes do processo de modificação; (b) modificada após o processo de liofilização.	39
Figura 10 Fotografia do produto obtido: (a) a partir da celulose microcristalina modificado, (b) a partir da celulose de sisal modificada.	39
Figura 11 Espectrograma de infravermelho da celulose de sisal pura e da celulose de sisal modificada	40
Figura 12 Difratoograma de raios-x da fração de Celulose Extraída (FCP)	41
Figura 13 Espectrograma de infravermelho da celulose microcristalina e da microcristalina modificada	42
Figura 14 Difratoograma de raios-X para celulose microcristalina pura e microcristalina modificada..	43
Figura 15 Espectrograma de infravermelho da celulose de sisal bruta, Modificada e do agente modificante.....	44
Figura 16 (a) Solução aquosa de celulose de sisal modificada com adição de cloreto de bário, após o tratamento de remoção do íon sulfato; (b) Solução aquosa de celulose de sisal após remoção do íon sulfato.....	45
Figura 17 Espectrograma de infravermelho para celuloses: (a) celulose de sisal bruta (b) celulose mod. com sulfato (c) celulose mod. sem sulfato de sisal	46
Figura 18 Comportamento da condutividade com a concentração para a celulose de sisal modificada a partir do xantato.	48
Figura 19. Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o óleo parafínico puro e na presença de água deionizada com aditivo celulósico e sem aditivo celulósico: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm (c) óleo parafínico + AD 500ppm (d) óleo parafínico + AD 750ppm (e) óleo parafínico + AD 1000ppm	50
Figura 20 Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o óleo parafínico puro e na presença de salmoura sintética com aditivo celulósico e sem aditivo celulósico: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + sal. sintética (c) óleo parafínico + AD 250ppm (d) óleo parafínico + AD 500ppm (e) óleo parafínico + AD 750ppm (f) óleo parafínico + AD 1000ppm.	51
Figura 21 Comportamento da viscosidade em função da temperatura na forma linearizada.....	52
Figura 23 Comportamento térmico para o óleo parafínico com aditivo celulósico.	55
Figura 24. Curva de resfriamento para o óleo parafínico puro; Aditivado a 250ppm.....	56
Figura 25. Curva de aquecimento para o óleo parafínico puro; Aditivado a 250ppm	56
Figura 26. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 25°C: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura	58

Figura 27. Comportamento viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 25°C: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura.....	58
Figura 28. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 40°C: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura	59
Figura 29. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 40°C: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) óleo parafínico+ AD 500ppm em salmoura	60
Figura 30. Comportamento viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 60°C: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) óleo parafínico + AD 500ppm em água (d)óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura	591
Figura 31. Comportamento viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 60°C: (a) óleo parafínico puro (b) óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura.....	60
Figura 32. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo parafínico com 750 ppm de aditivo celulósico na presença de salmoura sintética: (a) na temperatura de 26°C e (b) na temperatura de 60°C	61
Figura 33. Comportamento da viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo parafínico com 750 ppm de aditivo celulósico na presença de salmoura sintética: (a) na temperatura de 26°C e (b) na temperatura de 60°C.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Volume da solução de celulose modificada e dos solventes utilizados.....	35
Tabela 2. Volumes das soluções de referência.....	36
Tabela 3 Composição da salmoura sintética	38
Tabela 4 Parâmetros de solubilidade.....	47
Tabela 5 Dados de concentração e condutividade para a celulose modificada	47
Tabela 6 Valores de TIAC para o óleo parafínico puro e aditivado.....	52
Tabela 7 Valores de TIAC para o óleo parafínico puro e aditivado na presença de sal.....	53
Tabela 8 Valores da energia de ativação de fluxo antes da TIAC para o petróleo parafínico puro e aditivado	54
Tabela 9 Valores da energia de ativação de fluxo antes da TIAC para o óleo parafínico aditivado em salmoura	54
Tabela 10 Valores da energia de ativação de fluxo depois da TIAC para o óleo parafínico aditivado.	54
Tabela 11 Valores da energia de ativação de fluxo depois da TIAC para o óleo parafínico aditivado em salmoura	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral	15
1.2	Objetivos Específicos	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Escoamento de óleo pesado.....	19
2.2	Medidas de parâmetro de solubilidade em sistema multifásico.....	21
2.3	Celulose.....	23
2.4	Modificação de celulose.....	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	Materiais.....	28
3.2	Métodos.....	30
3.2.1	Tratamento e modificação da celulose de sisal	30
3.2.2	Determinação do parâmetro de solubilidade	35
3.2.2	Caracterização físico-química da celulose	36
3.2.3	Avaliação da ação da celulose modificada no fenômeno de parafinação em petróleo pesado	37
3.2.4	Preparação da salmoura.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.2	Caracterização por FT-ir da fração celulósica pura e modificada.....	40
4.3	Espectroscopia por FT-ir da celulose de sisal modificada a partir de xantato de celulose.....	43
4.4	Remoção do íon sulfato.....	44
4.5	Determinação do parâmetro de solubilidade	46
4.6	Concentração micelar crítica (cmc) da celulose modificada.....	47

4.7	Avaliação da ação da celulose modificada no fenômeno de parafinação em petróleo com salinidade do cenário pré-sal.....	49
4.7.1	Determinação da temperatura de iniciação da cristalização (T_{iac}) e da energia de ativação de fluxo (E_a) por reologia	49
4.7.2	Temperatura de iniciação da cristalização (T_{iac}).....	55
4.7.3	Comportamento reológico do petróleo parafínico puro e com celulose modificada.....	57
5	CONCLUSÃO	63
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país possuidor de grande volume de biomassa, decorrente da sua larga extensão territorial com diversidade de fauna e flora, o que lhe possibilita a exploração sistemática destes recursos, de forma economicamente viável.

A celulose, substância existente em grande quantidade nas plantas, é utilizada de diversas formas há séculos pelo homem, principalmente na forma de fibras, goma, e na produção de papel. Contudo, nas últimas décadas, a celulose vem sendo modificada quimicamente com o intuito de produzir novos materiais e substâncias aditivas para processos industriais, visando substituir produtos de uso convencionais, advindos de derivados de petróleo (LI *et al.* 2008); (GALLEGO *et al.* 2013); (LIU *et al.* 2009); (DENG *et al.*, 2014).

A descoberta de grande reserva petrolífera pré-sal no Brasil, no ano de 2006, impôs à sua empresa de exploração e produção de petróleo, PETROBRAS, grandes desafios decorrentes das adversidades sistêmicas encontradas nos novos reservatórios, em virtude da maioria dos referidos campos petrolíferos se encontrarem em regiões *offshore*. O petróleo existente nesses reservatórios apresenta grandes concentrações de sais na sua água de formação, que com a variação de pressão e temperatura ao longo do processo de produção, favorecem ao aparecimento de fenômenos de parafinação e de precipitação de compostos inorgânicos (carbonatos, sulfatos e hidretos) o que fazem com que haja necessidade de desenvolvimento de novas substâncias aditivas inibidoras dos referidos fenômenos, e consequentemente facilitadoras da produção de petróleo no novo cenário.

O fenômeno da parafinação em petróleo envolve variações das condições termodinâmicas de pressão e temperatura, na composição do petróleo. O início do fenômeno de parafinação ocorre pela aproximação entre cadeias longas de hidrocarbonetos cujas interações se dão por forças intermoleculares que por consequência da diminuição da temperatura favorece a formação do núcleo da parafina e posteriormente precipitação na forma de cera. Um dos métodos utilizados para a inibição da deposição de parafinas é o método preventivo onde se emprega aditivos químicos que tem a capacidade de perturbar o crescimento de cristais, alterarem a sua morfologia de forma a impedir a deposição progressiva da cera de parafinas.

Diante do exposto, estudos sobre modificação de celulose e avaliação da sua ação na precipitação e deposição de parafinas, na produção de petróleo, na presença de água de

formação, com salinidade dos campos petrolíferos pré-sal vêm sendo desenvolvidos (KANG *et. al.*, 2015); (MOTOKAWA *et. al.*, 2015).

A modificação da celulose, com o intuito de obter aditivo que atue como inibidor de precipitação e deposição de parafinas em o petróleo pesado deve atribuir à sua estrutura química característica surfactante. Contudo, uma característica das substâncias surfactantes é a formação de espumas, o que é indesejável no processo de produção de petróleo.

As substâncias com atividade surfactante possuem moléculas anfifílicas, constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar) e uma porção hidrofílica (polar). Essas substâncias atuam na superfície dos líquidos reduzindo-lhes a tensão superficial. Para que os efeitos da tensão superficial sejam significativos, deve-se utilizar a substância com atividade surfactante em concentrações abaixo da sua concentração micelar crítica, uma vez que ao utilizar concentrações acima da concentração micelar crítica, a formação de micelas impede a atuação do surfactante na tensão superficial e esse perde a sua atividade. Um dos desafios encontrados na aplicação de substâncias surfactantes na indústria de petróleo é a formação de espumas.

A espuma resulta de agrupamento de moléculas surfactantes na interface água-óleo. A formação e a estabilidade da espuma é uma característica que depende das propriedades dos grupos polar e apolar presentes na estrutura do surfactante (Xiao *et.al.*, 2015). Deste modo, um dos desafios no presente estudo foi medir o grau de saponificação das celulosas modificadas; avaliar a sua ação de saponificação e solubilidade em emulsão água/óleo pesado, que pode ser realizado pela determinação do número de hidroxila não substituída no processo de modificação da celulose (XIAO *et. al.*, 2015).

O presente trabalho em pesquisa trata dos estudos realizados sobre a obtenção de substâncias surfactantes a partir da modificação de frações celulósicas amorfas extraídas da celulose de sisal (*Agave sisalana*).

Modificação de xantatos celulósicos com o álcool láurico, a partir de celulose microcristalina e de sisal, e a avaliação, em bancada de laboratório, das suas ações na inibição de parafina em óleo pesado, na presença de água de formação com salinidade na concentração e composição do cenário pré-sal.

1.1 Objetivo geral

Modificar a estrutura química da celulose de sisal (*Agave sisalana*) e celulose microcristalina comercial.

1.2 Objetivos específicos

- Definir o mecanismo e o processo químico a ser aplicado na modificação da celulose de sisal (*Agave sisalana*) e celulose microcristalina;
- Caracterizar as celulosas a serem modificadas antes e após sofrerem modificação quanto à presença do agente modificador por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-ir) e determinar o parâmetro de solubilidade das celulosas modificadas;
- Determinar a concentração micelar crítica por meio da condutividade elétrica;
- Determinar o grau de saponificação da celulose modificada, e também;
- Avaliar a ação da celulose modificada no fenômeno de parafinação de petróleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre os desafios da garantia do escoamento de petróleo no cenário pré-sal, está o controle do processo de inibição da precipitação e/ou deposição de compostos orgânicos (parafinas, asfaltenos e resinas) que em decorrência do desequilíbrio termodinâmico, resultante da grande variação de temperatura e pressão do óleo, da rocha reservatório até a linha de produção induz o aparecimento da precipitação de compostos orgânicos e inorgânicos.

Na busca de impedir o aparecimento de precipitado de compostos orgânicos na produção de petróleo, estudos envolvendo desenvolvimento de aditivos e avaliação do seu desempenho na garantia de escoamento de petróleo vem sendo realizados por vários pesquisadores, empregando como matéria prima compostos orgânicos macromoleculares naturais e sintéticos com potencial de atividade surfactante (WEI *et. al.* 2008); (CUNHA *et. al.*, 2014).

As substâncias com atividade química surfatantes possuem moléculas anfifílicas, constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar) e uma porção hidrofílica (polar) e atuam na superfície dos líquidos reduzindo-lhes a tensão superficial. Algumas substâncias surfactantes apresentam como porção apolar uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Por apresentarem grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, as substâncias surfatantes tendem a se distribuírem nas interfaces, entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade que os tornam adequadas para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases.

Atualmente, as substâncias com atividade surfatante disponíveis comercialmente são não biodegradáveis e obtidas a partir de derivados de petróleo Machado *et al.* (2001). Entretanto, a preocupação com a preservação ambiental e o atendimento às legislações de controle do meio ambiente motiva os pesquisadores e as indústrias de desenvolvimento de produtos a realizarem estudos sobre a obtenção de substâncias biodegradáveis, com atividade surfatante, a partir de fontes naturais renováveis (MODOLON *et. al.*, 2009).

A utilização eficiente da biomassa lignocelulósica para a produção de produtos químicos e combustíveis possui alto significado do ponto de vista da criação de uma sociedade sustentável. A transformação seletiva de celulose, componente principal de biomassa lignocelulósica, em produtos químicos, pode ser uma rota promissora (DENG *et al.*, 2014).

A celulose é composta de cadeias de polímeros glicosídicos lineares polidispersas que formam estruturas superamolecular por meio de inúmeras ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares (Wei *et al.* 2013). Segundo Klemm *et al.* (2005) cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas de celulose é extraída anualmente da biomassa, o que faz desta uma fonte segura para o atendimento de novas demandas de uso, por meio de desenvolvimento de produtos ambientalmente compatíveis.

A macromolécula celulósica apresenta várias frações com atividades químicas distintas, dentre elas destacam-se: a fração alfa, denominação usada para designar a porção da celulose que é insolúvel em solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 20°C, e se constitui na fração de alta massa molecular; fração beta que corresponde à porção da celulose solúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 20°C, e que precipita quando a solução é acidificada; a fração gama que corresponde à porção da celulose que é solúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 20°C, mas que não precipita quando a solução é acidificada, tem como constituinte principal a hemicelulose que por apresentar estrutura amorfa é responsável pela flexibilidade atribuída às fibras celulósicas.

A complexa estrutura física da celulose é responsável por suas reações não uniformes e, também, por apresentarem algumas propriedades singulares. Sendo assim, a reatividade da celulose é governada pela presença na sua estrutura molecular de grupos hidroxilas que podem reagir por mecanismo de adição, substituição e oxidação; grupos acetais que podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido como em meio alcalino e grupos aldeídicos terminais que podem ser reduzidos a grupos álcoois, que oxidados se transformam em grupos carboxílicos, ou, quando na presença de álcali, se rearranjam para formar grupos terminais alcoólicos ou carboxílicos.

A Figura 1 mostra de forma ilustrativa a reação de modificação da celulose com anidrido succínico.

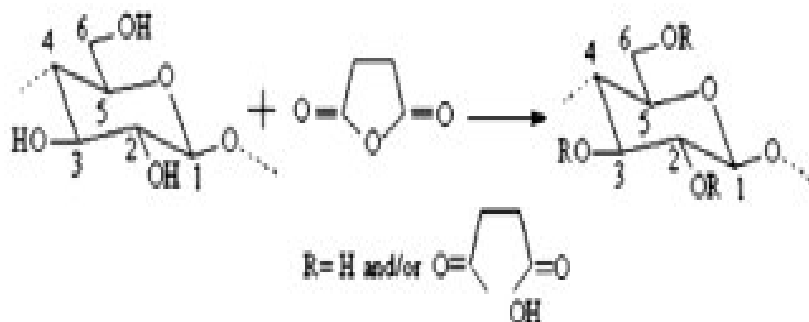


Figura 1. Reação de celulose com anidrido succínico

Fonte: LI *et. al.*, 2009

Observou-se que a inserção da molécula de anidrido succínico aumenta o volume hidrodinâmico da macromolécula da celulose e atribui a esta caráter hidrossolúvel que pode ser utilizado no processo de exploração de petróleo.

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos saturados formados por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos), e aromáticos, além de impurezas, como sais inorgânicos, areia e água.

As parafinas são essencialmente misturas de cadeias longas de hidrocarbonetos, na maior parte, de n-alcanos (C_nH_{2n+2}), numa faixa de número de carbono entre C_{20} e C_{60} (COTO *et al.* 2008)

As cadeias longas de hidrocarbonetos presentes no petróleo, durante o escoamento deste, tendem a se aproximarem uma das outras por atrações intermoleculares, e quando a temperatura decresce, estas se nucleam e precipitam na forma de cristais (GENTILI *et al.* 2004).

A temperatura de início de precipitação de cristais de parafina é conhecida como ponto de névoa ou temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). À medida que o óleo continua sendo resfriado, espécies de peso molecular mais baixo também se cristalizam, juntando-se por difusão à fração sólida existente, aumentando assim a razão massa/volume do produto precipitado levando à deposição. Daí, a cristalização da parafina ser controlada pela variação de temperatura, contudo essa também dependente da variação de pressão e por consequente da variação da composição do petróleo.

A cristalização não homogênea presente no fenômeno de parafinação de petróleo é uma função complexa que envolve taxa de resfriamento, ponto do escoamento ao longo da tubulação onde ocorrem as supersaturações de moléculas parafínicas, forças de cisalhamento

geradas pelo escoamento, tipo de solvente natural presente no petróleo, número de átomos de carbono nos compostos orgânicos alifáticos e aromáticos presentes, e impurezas.

Muitos pesquisadores estudam o mecanismo da precipitação e deposição de parafina por meio da difusão molecular, difusão Browniana, dispersão por cisalhamento e deposição gravitacional (DANTAS NETO, *et al.* 2009); (GALEANA E HAMMAMI, 2000).

2.1 Escoamento de óleo pesado

Considerados de grande importância na indústria de petróleo, os óleos pesados constituem maior parte da reserva nacional, e mundial de petróleo, a ser explorada e produzida (NETO E COSTA, 2007).

Dentre os desafios associados ao processo de escoamento de óleo pesado, está o controle do processo de inibição da precipitação e/ou deposição de compostos orgânicos (parafinas, asfaltenos e resinas) que em decorrência do desequilíbrio termodinâmico resultante da grande variação de temperatura e pressão do óleo, da rocha reservatório até a linha de produção induz o aparecimento da precipitação de compostos orgânicos.

Na busca de impedir o aparecimento de precipitado de compostos orgânicos na produção de petróleo e entender o processo de escoamento de óleos pesados, estudos vêm sendo realizados por vários pesquisadores, tais como os estudos realizados por Gentili *et al.* (2004) que buscou desenvolver um novo aditivo químico de base polimérica, obtido pela reação de éster fosfórico de cadeia longa e aluminato de sódio, de modo a gerar uma molécula de peso molecular relativamente alto e características anfifílicas, e avaliou a sua ação como modificador da cristalização de parafinas de petróleo. Ensaio reológicos, calorimétricos, cromatográficos e de microscopia óptica e eletrônica de varredura evidenciaram a ação do aditivo como modificador da cristalização de parafinas.

Wei *et al.* (2008) estudou modificação de celulose microcristalina com o intuito de obter um material com características anfifílicas para atuar como surfactante não tóxico ou como agente de interação com polímero. Para isso, a celulose microcristalina sofreu uma modificação por meio de reação de esterificação através das suas hidroxilas obtendo como modificantes ésteres com comprimento de cadeia C₈, C₁₂, C₁₈. Em seguida os ésteres de celulose foram submetidos à nova modificação através das hidroxilas não substituídas pelos grupos ésteres, com ácido clorosulfônico na presença de NaOH como reagente. A celulose

anfífila resultantes dessas modificações foi caracterizada quanto aos efeitos do comprimento hidrofóbico na tensão superficial e da concentração micelar crítica. Os resultados mostraram que o valor da concentração de micelar crítica diminuiu 0,08 % e a tensão superficial aumentou de 44 para 55 mN/m quando o comprimento da cadeia dos ésteres mudou de C₈ para C₁₈.

Taraneh *et al.* (2008) estudaram a influência de inibidores de parafinas no ponto de fluidez e nas propriedades reológicas do óleo iraniano parafínico. O inibidor utilizado foi o copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) como facilitador de fluxo com diferentes faixas de massa molar. Foram analisadas a viscosidade e o ponto de fluidez de cinco óleos brutos parafínicos, diferentes teores de asfaltenos, assim como o teor de asfalteno no empenho do etileno acetato de vinila. Os dados reológicos abrangeram uma faixa de temperatura de 5 a 40°C e indicaram que o desempenho do etileno acetato de vinila era dependente do peso molecular e do teor de asfaltenos. Para o petróleo bruto com maior teor de asfaltenos o facilitador de fluxo com maior massa molar mostrou-se mais eficiente enquanto que para petróleo bruto com alto teor de asfaltenos a etileno acetato de vinila mostrou-se mais eficiente.

Machado *et al.* (2001) estudaram a influência do teor de acetato de vinila (EVA) sobre a viscosidade e o ponto de fluidez de um óleo bruto brasileiro, assim como a correlação entre essas propriedades. O comportamento de fase e o parâmetro de solubilidade do etileno-co-acetato de vinila, foram analisados em diferentes solventes em concentrações variadas, juntamente com a avaliação da eficiência deste copolímero como depressor do ponto de fluidez para duas diferentes amostras de óleo bruto para isso, copolímeros de etileno acetato de vinila contendo 20, 30, 40 e 80% em massa foram utilizados em ensaios reológicos com petróleo bruto nas concentrações de 50, 500, 1000 e 500ppm de acetato de vinila.

Os resultados mostraram que a viscosidade e o comportamento do ponto de turvação não apresentaram uma boa correlação haja vista a influência significativa da massa molar e da polidispersividade no ponto de fluidez. Por outro lado, confirmou-se que o aditivo tem uma solubilidade reduzida a uma temperatura próxima ao ponto de turvação. Isto, no entanto, não é um fator que determina a eficácia do aditivo como inibidor de deposição de parafinas.

Soni *et al.* (2010) estudaram a modificação de cristais de parafina durante o transporte e processamento de petróleo bruto a baixa temperatura por meio da síntese, caracterização e desempenho de diésteres poliméricos em forma de “pente” utilizados como facilitadores de escoamento de petróleo bruto por meio da avaliação da diminuição do ponto de fluidez. Esses aditivos são conhecidos por diminuir o ponto de fluidez do óleo bruto

através da atuação por diferentes mecanismos de modificação de cristais de parafina. Os diésteres foram sintetizados a partir de copolímeros de anidrido maleico com diferentes ésteres insaturados e em seguida foram submetidos reação com alcoóis graxos insaturados. Todos os produtos forma caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTir) e cromatografia de permeação em gel (GPC). As propriedades reológicas de petróleo bruto revelaram que o aditivo a base de ácido oléico foi avaliado como bom redutor do ponto de fluidez.

2.2 Medidas de parâmetro de solubilidade em sistema multifásico

O comportamento de sistema multifásico do tipo água-petróleo pode ser descrito de forma simplificada como um conjunto formado por dois componentes. Quando uma pequena quantidade de substâncias macromoleculares com atividade surfactante é dissolvida em qualquer solvente, as interações entre substância-solvente dependem da natureza química de seus componentes. Daí os fatores que afetam a solubilidade das substâncias, são: a natureza química do solvente e do soluto, a sua massa molar, o tipo de célula cristalina unitária, dentre outras.

Para que haja interação entre os componentes de uma solução líquida que apresentam forças intermoleculares diferentes, é necessária uma introdução de energia que leve a variação da energia livre de Gibbs da mistura resultante da transferência de moléculas do soluto para a solução não-ideal, essa variação de energia livre, para o caso de soluções não ideais como soluções de macromoléculas com atividade surfactante, pode ser determinada pela equação (1).

$$\Delta G_{mistura} = \Delta H_{mistura} - T\Delta S_{mistura} \quad (1)$$

A variação da entalpia e da entropia da mistura pode ser determinada, respectivamente pelas equações (2) e (3).

$$\Delta H_{mistura} = Z \cdot (N_1 + N_2 \cdot x) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \Delta E \quad (2)$$

$$\Delta S_{mistura} = -R \cdot (n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2) \quad (3)$$

Onde,

Z = representa o número de moléculas vizinhas;

N_1 e N_2 = o número de moléculas do solvente e o número de moléculas do soluto (polímero) respectivamente;

x = a razão entre os volumes do solvente e do soluto respectivamente;

ΔE = energia requerida para o polímero formar contato com o solvente;

ϕ_1 e ϕ_2 = a fração volumétrica dos componentes;

R = A razão entre a constante dos gases ideais e o número de moléculas totais;

n_1 e n_2 = o número de moléculas dos componentes (solvente/polímero) em relação ao número de moléculas totais.

Substituindo as expressões do $\Delta H_{mistura}$ e do $\Delta S_{mistura}$ representadas pelas equações (2) e (3) na equação (1), obtém-se a equação global para a determinação da variação da energia livre de Gibbs para soluções macromoleculares, equação (4).

$$\Delta G_{mistura} = RT \cdot [N_1 \cdot \ln \phi_1 + N_2 \cdot \ln \phi_2 (N_1 + N_2 \cdot x) \cdot \chi_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2] \quad (4)$$

Onde χ_{12} corresponde ao parâmetro de solubilidade de Flory-Huggins, definido pela equação (5).

$$\chi_{12} = Z \cdot \frac{\Delta E}{RT} \quad (5)$$

Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente, no referido sistema, a variação de energia de Gibbs (ΔG_m) tem que ser negativa (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER & AZEVEDO, 1999). Para os casos que envolvem mais de um solvente no sistema, o parâmetro de solubilidade da macromolécula pode ser obtido através da equação de Hildebrand para mistura apresentado na equação (6).

$$\delta_M = \frac{\sum \delta_i \cdot V_i \cdot X_i}{\sum V_i \cdot X_i} \quad (6)$$

Onde: δ_i corresponde ao parâmetro de solubilidade do solvente i .

X_i corresponde a fração molar do solvente i .

V_i corresponde ao volume molar do solvente i .

O valor do parâmetro de solubilidade da macromolécula é adotado como sendo o valor máximo de inchamento do polímero ao sistema de solvente ao qual teve maior afinidade (VILLA *et. al.*, 2011).

2.3 Celulose

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais, sendo o composto orgânico mais abundante e disponível na biosfera. A celulose está presente na parede celular dos vegetais e cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas de celulose é extraída anualmente da biomassa, o que faz desta uma fonte segura para o atendimento de novas demandas de utilização de celulose em produtos ambientalmente biocompatíveis. Numerosas aplicações da celulose tiram vantagem de sua biocompatibilidade e quiralidade para imobilização de proteínas, anticorpos, heparina e na separação de moléculas enantioméricas assim como também na formação de compósitos de celulose com polímeros sintéticos e biopolímeros (KLEMM *et al.*, 2005).

As moléculas de celulose são completamente lineares e tem forte tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Essas moléculas se agregam em regiões altamente ordenadas (cristalinas) formando as microfibrilas que se alternam em regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem fibras celulósicas. Como consequência a estrutura fibrosa da celulose a torna resistente à tração e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.

As moléculas de celulose apresentam elevada massa molecular, e, assim como os polímeros sintéticos, o tamanho da sua molécula é expresso em grau de polimerização (GP). Em média os valores encontrados para o grau de polimerização da molécula da celulose estão entre 1000 e 15000, que corresponde às massas molares de 162.000 e 2.430.000 gmol^{-1} . (DUPONT *et. al.*, 2007).

A estrutura molecular da celulose lhe confere propriedades característica tais como: hidrofiliabilidade, degradabilidade e ampla variedade química que é conferida pela alta reatividade dos grupos hidroxila. Estes grupos são a base para extensas redes de ligações de

hidrogênio e faz com que a celulose possua uma estrutura parcialmente cristalina e de diferentes formas (OGEDA E PETRI, 2010).

2.4 Modificação de celulose

As modificações químicas de materiais como as celuloses são normalmente realizadas para obter polímeros com diferentes propriedades físico-químicas, a exemplo do acetato de celulose e a carboximetilcelulose entre outros. Vários são os grupos de pesquisa em todo mundo que têm se interessado nas últimas décadas pela modificação deste material de baixo custo e muitos são os trabalhos encontrados na literatura que relatam versáteis transformações químicas da celulose (CORTI, 2004); (JIA *et al.* 2013);(OKORO E EJIKE 2007).

Gallego *et. al.*, 2013 estudaram a modificação de metilcelulose com HMDI (hexametileno diisocianato) para modular as propriedades de espessamento do óleo de mamona, inicialmente foi realizada uma incorporação seletiva de grupos isocianatos reativos à cadeia da metilcelulose, a fim de que esse grupamento promovesse uma ação espessante quando este aditivo fosse adicionado ao óleo de mamona resultando em dispersões do tipo gel, essas dispersões têm potenciais aplicações como lubrificantes graxos verdes formulados a partir de recursos renováveis. As metilceluloses modificadas foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de próton, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica. As respostas térmicas e reológicas dos óleos géis preparadas por meio da dispersão destes polímeros em óleo de mamona foram estudadas por meio de análise térmica e cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. A evolução da viscoelasticidade linear funções com frequência do oleogel contendo metil-celulose com baixa funcionalidade em isocianato é bastante semelhante ao encontrado para lubrificantes graxos tradicionais de lítio. Foi observado em relação a estabilidade a longo prazo destes óleo géis, que os valores de funções viscoelásticas aumentaram significativamente durante o primeiros 7 dias de envelhecimento e, em seguida, permaneceram praticamente constantes.

Liu *et. al.*, 2009 estudaram a modificação homogênea de celulose em líquido iônico com anidrido succínico usando n-bromossuccinimida com catalisador, a modificação química da celulose com anidrido succínico foi analisada em um sistema de solventes contendo cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e dimetilsulfóxido, utilizando n-bromosuccinimida como

catalisador. Os resultados mostraram que houve um aumento no grau de substituição quando comparado com produtos sem quaisquer catalisadores indicando que o novo catalisador n-bromosuccinimida foi um catalisador eficiente para a succinilação da celulose em líquidos iônicos. As caracterizações por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética de carbono RMN¹³C também evidenciaram a succinilação.

Okoro e Ejike 2007 estudaram a modificação de polpa celulósica a fim de obter um material que absorvesse óleo bruto, para isso, as celulosas foram modificadas com diferentes grupamentos sendo que somente os melhores resultados encontrados foram para o toluenodiisocianato de celulose, toluenodiisocianato de celulose entumecido e celulose modificada com benzoíla. Através de caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-ir), verificou-se que esses absorventes de óleo bruto possuem o mesmo grupo funcional a carbonila que aparece em torno do número de onda 1425 cm⁻¹, 1533 cm⁻¹ e 1535 cm⁻¹ celulose modificada com benzoíla, toluenodiisocianato de celulose e toluenodiisocianato de celulose entumecido respectivamente. A ordem crescente de absorvidade foi à seguinte: toluenodiisocianato de celulose entumecido, celulose modificada com benzoíla e toluenodiisocianato de celulose.

Li *et. al.*, 2008 estudaram a fabricação de materiais hidrofóbicos a base de celulose através de um processo de solubilização por imersão. Esse processo envolveu um conjunto de ligações de hidrogênio e um processo de policondensação.

Inicialmente uma solução de silanol foi preparada através da reação de metilsiliconato de potássio em meio aquoso na presença de CO₂ a temperatura ambiente, em seguida 4,2 g solução aquosa metilsiliconato de potássio foi adicionado a uma dispersão de 2,1 g de tecido de algodão juntamente com 300 ml de água, foi borbulhado CO₂ através da mistura para promover a redução do pH de 12,5 para 8,5. A partir dessas condições, obteve-se o siliconato de metilo e o silanol que foram condensados lentamente dando origem a siloxano oligomérico e polimérico resultante da reação de policondensação entre celulose presente no tecido de algodão e silanol. Os materiais de celulose hidrofóbicos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, termogravimetria e análise de superfície. Além dessas caracterizações, foram realizadas caracterizações analíticas que revelaram que o material apresentava uma superfície rugosa na ordem da nano escala, transformando assim a celulose em superhidrofóbica com um ângulo de contato de 157°. Os revestimentos hidrofóbicos foram satisfatórios no que diz respeito tanto a durabilidade química e mecânica, e devido à transparência dos revestimentos de tecido de algodão nativo não apresentado nenhuma

alteração no que diz respeito a qualquer morfologia ou a cor. A disponibilidade dos materiais e simplicidade deste método tornou-se conveniente para a produção em massa.

Sun *et al.* (2007) estudaram a modificação homogênea da celulose do bagaço de cana com anidrido succínico utilizando o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AmimCl). Os parâmetros investigados foram a razão molar de anidrido succínico (SA)/unidade da anidroglicose (AGU) na celulose de 2:1 a 14:1, tempo de reação (de 30 a 160 min) e temperatura de reação (entre 60 e 110°C). A celulose derivada foi preparada com grau de substituição (DS) numa faixa de 0,071 a 0,22. Os produtos foram caracterizados por FT-ir, espectroscopia de RMN ¹³C no estado sólido e análises térmicas. Os autores concluíram que com o aumento da temperatura de reação, razão molar SA/AGU na celulose e tempo de reação há um aumento no número de substituintes das amostras de celulose. A cristalinidade da celulose foi totalmente rompida no sistema do líquido iônico nas condições dadas. A modificação da celulose com anidrido succínico utilizando cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio como solvente resultou na produção de um monoéster celulósico e a estabilidade térmica da celulose derivada decresceu com a modificação química.

Jin *et al.* (2007) estudaram a dissolução direta da celulose na solução aquosa NaOH/tiouréia, NaOH/uréia e NaOH/uréia/tiouréia. Dois tipos de celulose não tratada foi dissolvida na solução aquosa NaOH/tiouréia/uréia, os componentes desse solvente não podem dissolver a celulose por eles mesmos e a interação entre NaOH/uréia, como também NaOH/tiouréia, tem suma importância na dissolução da celulose. Foram realizadas também dissoluções em NaOH/tiouréia, NaOH/uréia. Através do espectro de RMN, os autores concluíram que NaOH/tiouréia/uréia se ligaram à celulose o que traz as moléculas de celulose para a solução aquosa em uma certa extensão e previne as macromoléculas de celulose de se associarem.

Song *et al.*, (2008) estudaram a modificação da celulose com acrilamida em solução aquosa de NaOH/uréia. Uma série de polieletrólito de celulose, contendo grupos hidroxila e carboxila, foi obtido de forma homogênea. A estrutura e propriedades da solução dos polieletrólitos foram analisadas por FT-ir, RMN, viscosimetria e medidas do potencial zeta. Os autores verificaram que a quantidade de nitrogênio e o grau total de substituintes (DS) dos derivados aumentaram com o aumento da razão molar de acrilamida para a unidade de anidroglicose e a concentração da celulose. O DS dos grupos carboxil dificilmente mudaram devido à similaridade da reação e as condições da hidrólise, enquanto o DS dos grupos acilamino cresceram com o aumento do valor total dos produtos do DS. Os polieletrólitos são

solúveis em água num DS total mais baixo que 0,36 e os valores do potencial zeta em água pura foram em cerca de -15 a -25mV.

Liu *et al.*, (2010) analisaram a modificação da celulose com anidrido succínico catalisada com iodo em líquido iônico. O líquido iônico utilizado foi o 1-butil-3-metilimidazólio. Os resultados mostraram que todos os derivados tiveram grau de substituição na faixa de 0,56-1,54, o que aumentou notavelmente comparado com os produtos sem catalisadores indicando que o iodo foi um catalisador eficaz para a succinolação da celulose em líquido iônico. Para a realização de tal experimento, isolou-se a celulose a partir do bagaço de cana.

Modolon *et al.*, (2009) estudaram a auto-associação do dodecilsulfato de sódio com o polímero hidrofobicamente modificado Etil(hidróxiletil)celulose. Para promover auto-associação entre o dodecilsulfato de sódio e o polímero, foram preparadas inicialmente soluções aquosas do polímero, estas soluções foram utilizadas como meio para a dissolução do dodecilsulfato. Foram analisadas a tensão superficial a viscosidade reduzida e a condutividade para diferentes concentrações das soluções aquosa polímero/dodecilsulfato. A partir das técnicas utilizadas, pôde-se concluir que o processo de autoassociação entre polímero modificado e dodecilsulfato é fortemente cooperativo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

Celulose de sisal (*Agave sisalana*) doada pela fábrica de papel SUZANO.

Celulose microcristalina da *synth*.

Álcool láurico da VETEC como modificante.

Ácido sulfúrico da VETEC como agente catalisador.

Hidróxido de sódio da VETEC usado na deshidroxilação da celulose a ser modificada.

Dissulfeto de carbono da VETEC usado como finalizador de deshidroxilação da celulose.

Éter etílico da VETEC usado como solvente no processo de sulfonação do álcool láurico.

Resina de troca iônica doada pela FAFEN/SE e cedida pelo laboratório de química industrial usada na remoção do íon sulfato.

Álcool etílico da VETEC usado na determinação do parâmetro de solubilidade da celulose modificada.

Petróleo parafínico de Castanhal gentilmente doado pela Petrobras/UO-SEAL – material teste da ação do aditivo de celulose modificada.

O fluxograma apresentado na Figura 2 mostra de forma resumida o processo de extração e modificação da fração celulósica extraída.

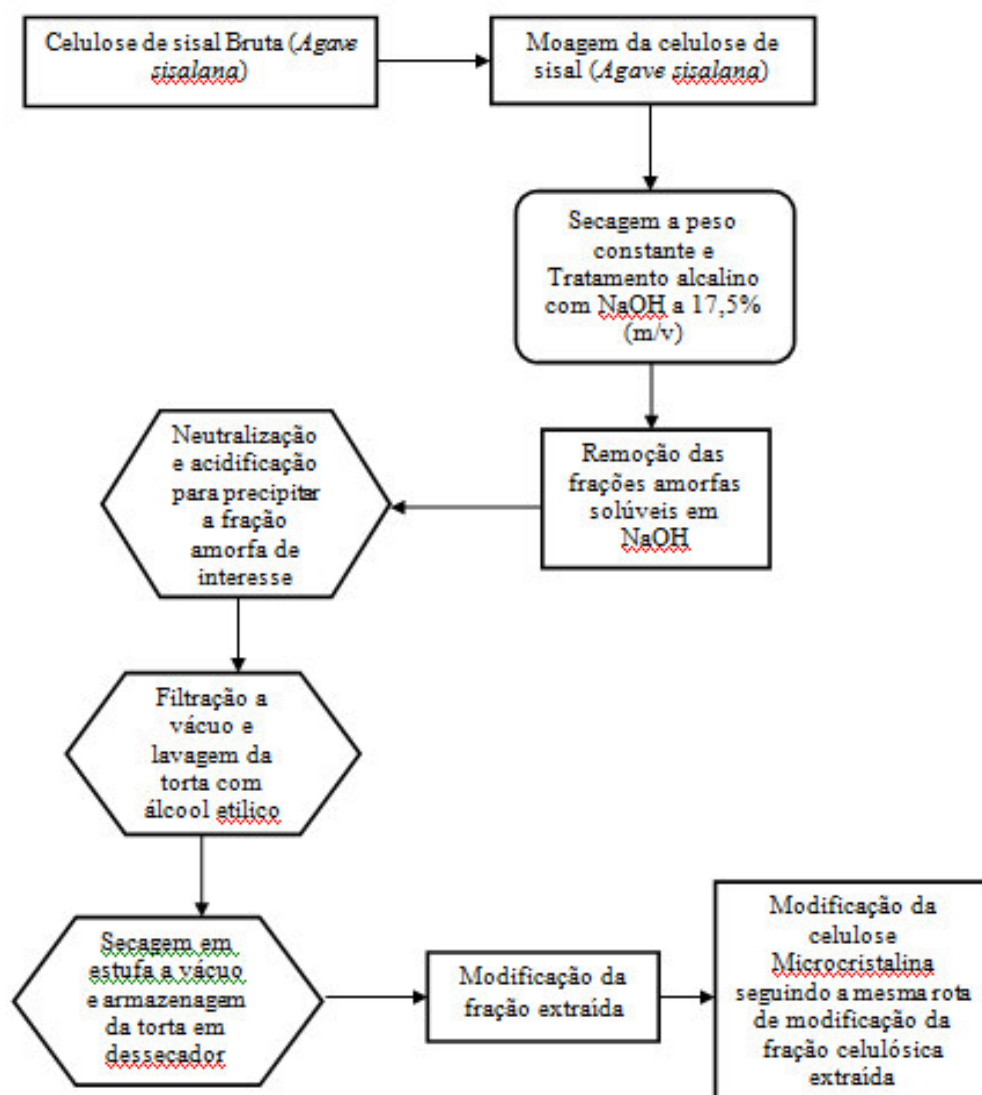


Figura 2. Fluxograma de tratamento e modificação da fração amorfa celulósica

3.2 Métodos

3.2.1 Tratamento e modificação da celulose de sisal

Moagem e secagem: Inicialmente amostra de celulose de sisal foi submetida a um processo de moagem e secagem a peso constante, em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 100°C, e em seguida, submetida a tratamento alcalino.

Extração das frações amorfas da celulose de sisal por tratamento alcalino: O tratamento alcalino da celulose de sisal foi realizado na presença de solução aquosa de NaOH, 17,5 % (m/v), por um período de 24 h, para dissolução das possíveis frações amorfas, de interesse, presente na amostra. O licor resultante do processo de tratamento (frações celulósicas amorfa e hidróxido de sódio) foi neutralizado, em seguida acidificado com sulfúrico concentrado para precipitar as frações celulósicas de interesse, que em seguida foram separadas por filtração à vácuo, por meio de funil de buchner, cuja torta foi lavada com álcool etílico, para extração do hidróxido de sódio residual, secas em estufa à vácuo por 24h e armazenadas em vaso dessecador.

Mecanismo de modificação da fração amorfa da celulose de sisal: A fração amorfa extraída da celulose de sisal foi submetida à modificação, por reação de substituição, em processo de reação em massa de grupos hidroxilas, em meio alcoólico, catalisada por ácido sulfúrico, na temperatura de 70°C, sob agitação mecânica, durante 2 horas.

A Figura 3 mostra de forma esquemática o mecanismo da reação de modificação da celulose monosubstituída, contudo, é possível a substituição de mais de uma hidroxila, por tratar-se de uma reação de substituição aleatória.

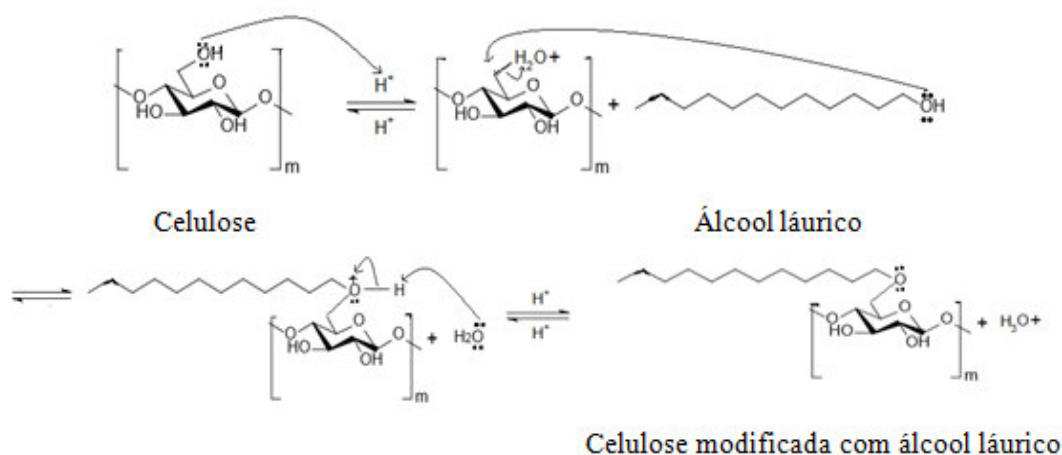


Figura 3. Forma esquemática do mecanismo da reação de modificação da celulose monosubstituída.

Mecanismo de obtenção do xantato celulósico: O fluxograma da Figura 4 mostra os procedimentos empregados no processo de obtenção e modificação dos xantatos celulósicos.

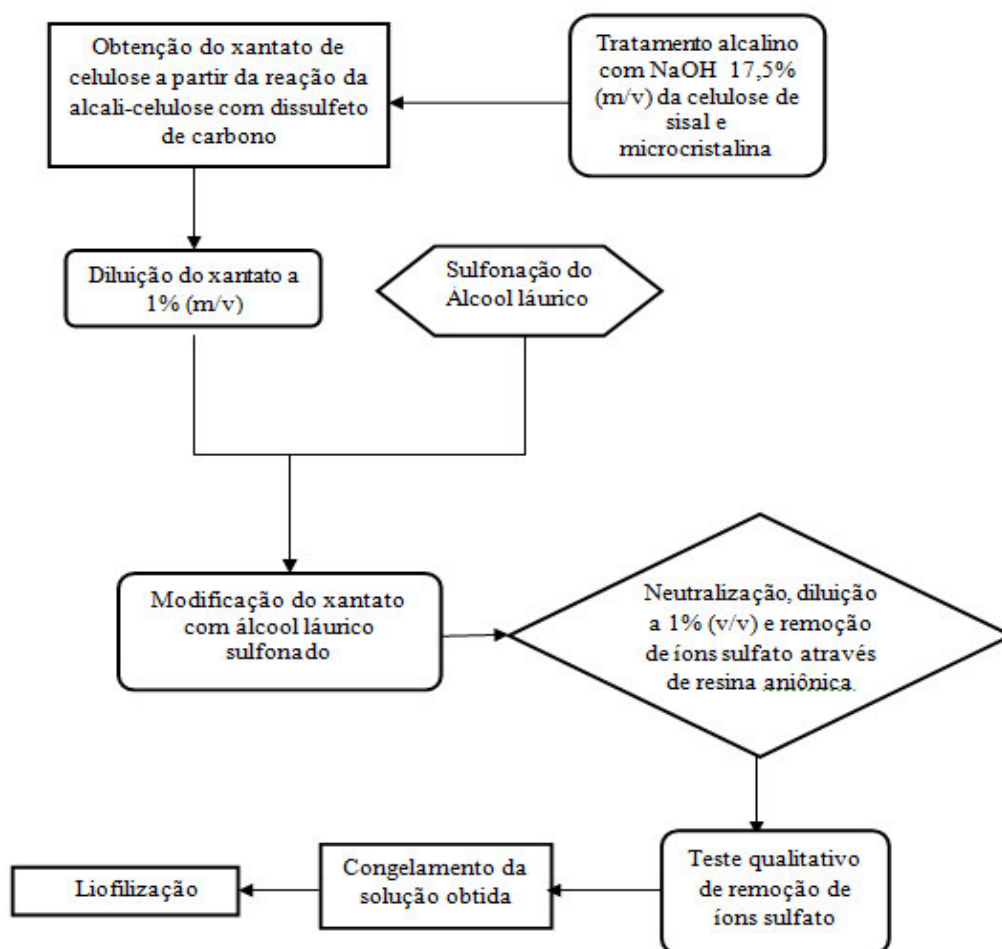


Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção e modificação dos xantatos celulósicos a partir de celulose microcristalina e de sisal.

O processo de xantatização de amostra de celulose de sisal foi realizado segundo Hirano *et al.* 1997. Neste trabalho de dissertação, foi utilizada a concentração de NaOH 17,5% (m/v) o que conferiu uma maior substituição das hidroxilas. Para produção do xantato, a celulose de sisal foi submetida a um processo de moagem com o auxílio de um moinho de bolas por um período de 2 dias para deixá-la na forma de pó e favorecer a interação com a solução de NaOH e posteriormente a um tratamento alcalino na presença de uma solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/v), por um período de duas horas sob agitação mecânica. Em seguida, adicionou-se 2% (v/v) de dissulfeto de carbono como agente finalizador do processo de reação.

As Figuras 5 e 6 ilustram, de forma esquemática, os mecanismos de reação de deshidroxilação da celulose e de xantatização da celulose de sisal.

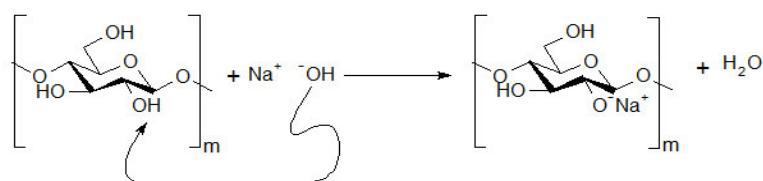


Figura 5. Representação esquemática da reação de deshidroxilação da celulose.

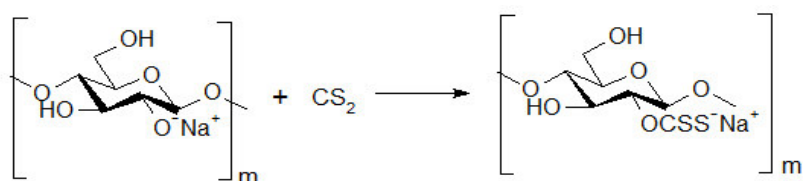


Figura 6. Representação esquemática da xantatização da celulose.

Mecanismo de modificação da celulose de sisal a partir do xantato celulósico: O xantato obtido foi diluído a 1% (v/v) e submetido a um processo de modificação, realizado em duas etapas, tendo como agente modificante o álcool láurico. Na etapa 1, submeteu-se o álcool láurico a tratamento ácido na presença de ácido sulfúrico na temperatura ambiente, por um período de 2 minutos sob agitação mecânica, tendo como solvente o éter etílico, com a finalidade de introduzir o grupo sulfato abandonador no processo de reação de obtenção do xantato modificado.

A Figura 7 mostra, de forma esquemática, o mecanismo do processo de reação realizado na etapa 1.

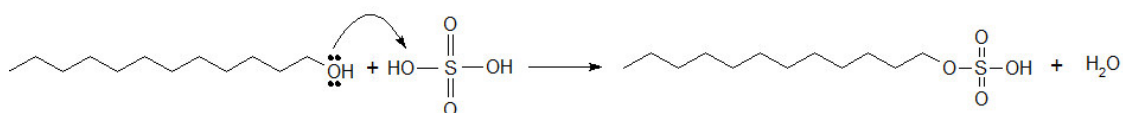


Figura 7. Representação esquemática do mecanismo de sulfonação do álcool láurico (Etapa 1)

Na etapa 2, adicionou-se o álcool láurico sulfonado à solução diluída de xantato, onde através do grupo sulfato abandonador, presente no álcool láurico, introduziu-se a cadeia carbônica do modificador ao xantato, com liberação de sulfato de sódio.

A Figura 8 mostra, de forma esquemática, o mecanismo do processo de reação do xantato de celulose com o álcool láurico sulfonado (Etapa 2).

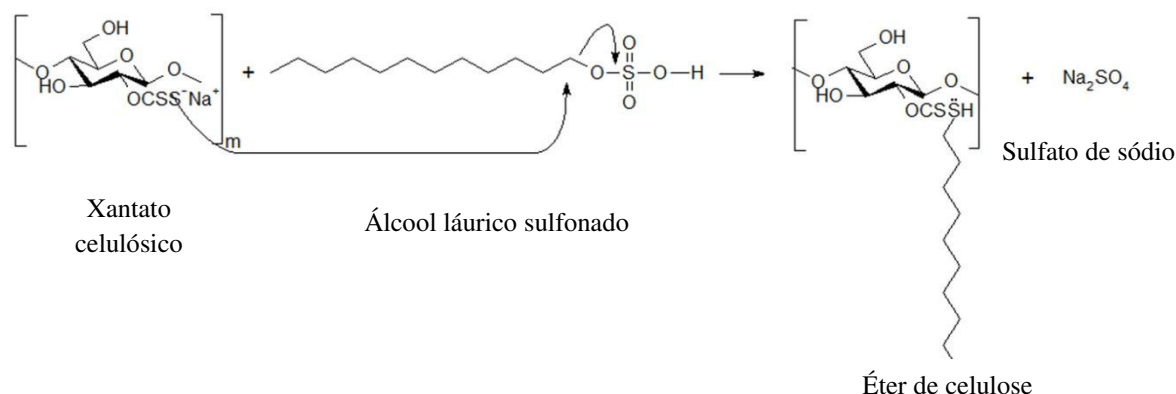


Figura 8. Representação esquemática do mecanismo proposto para a modificação da celulose a partir de xantato de celulose de sisal com álcool láurico

Durante o processo de modificação da celulose a partir do xantato de celulose observou-se que quando este adivinha da celulose microcristalina formava-se grande quantidade de espumas enquanto que o processo de modificação de celulose advindo da celulose de sisal não formava espuma.

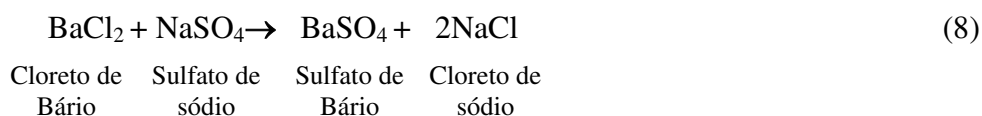
Mecanismo de remoção de íons sulfato: O xantato de celulose ao passar pelo processo de modificação proposto no presente estudo é apresentado no subitem 3.2.1 na etapa 2, libera o sal sulfato de sódio (Na_2SO_4) conforme demonstrado no mecanismo apresentado na Figura 8. A presença de íons sulfato em soluções aquosas, processo de extração e produção de petróleo, pode levar a formação de sais insolúveis que se precipitam e depositam-se nas paredes da tubulação aumentando a energia de ativação de fluxo, diminuindo assim a capacidade do seu escoamento. Assim, para que a celulose modificada possa atuar de forma eficiente como inibidor da parafinação, sem gerar subproduto indesejável, faz-se necessário a remoção de íons sulfato na finalização do processo de modificação da celulose.

A remoção do íon sulfato resultante do processo de modificação, presente na forma de sulfato de sódio, foi realizada por meio da adição da resina de troca iônica DOWEX MARATHON doada pela FAFEN/SE e cedida pelo laboratório de química industrial no meio reacional, no final do processo, que devido a sua capacidade de troca iônica, adsorve o íon sulfato, na sua superfície e, conjuntamente precipitam no meio reacional.

A equação química 7 mostra, de forma esquemática, a reação de remoção do íon sulfato.



A verificação da eficiência do processo de remoção do íon sulfato Foi realizada por método analítico qualitativo, por meio de teste titulométrico, de identificação da presença de sulfato, empregando como titulante solução de cloreto de bário 10% (m/v) em solução aquosa de 1% (v/v) de celulose modificada, antes e após o tratamento de remoção de sulfato, visualizando a formação ou não de sulfato de bário, por meio da turvação do meio titulado. A equação química 8 mostra de forma simplificada a possível formação de sulfato de bário no sistema em estudo.



3.2.2 Determinação do parâmetro de solubilidade

O parâmetro de solubilidade está relacionado à afinidade química de um soluto a um solvente ou a um sistema de solventes. Em virtude das dificuldades encontradas nas medições das funções termodinâmicas, descritas no modelo de Flory-Huggins apresentada na equação 7, foi adotada uma metodologia que relaciona o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (HILDEBRAND E SCOTT, 1962) apresentado na equação 9, com a viscosidade intrínseca da celulose modificada, sendo determinada por meio da equação 10.

$$\delta_M = \frac{\delta_1 \cdot V_1 \cdot X_1 + \delta_2 \cdot V_2 \cdot X_2}{V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2} \quad (9)$$

$$\eta = \{2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})\}^{1/2} / c \quad (10)$$

Para mensurar os valores de viscosidade intrínseca e do parâmetro de solubilidade, foram preparadas soluções de celulose modificada a 10% (m/v) em água e diluído em álcool etílico comercial conforme as proporções em volume apresentadas na Tabela 1. E comparado com os valores medidos a partir do sistema de solventes água/álcool etílico sem o aditivo celulose modificada apresentado na Tabela 2.

Tabela 1. Volume da solução de celulose modificada e dos solventes utilizados

Solução	Volume da Solução (mL)	Volume de Água (mL)	Volume de Etanol (mL)
1	5	0	45
2	5	10	35
3	5	20	25
4	5	30	15
5	5	40	5

Tabela 2. Volumes das soluções de referência

Solução	Volume de Água (mL)	Volume de Etanol (mL)
1	5	45
2	15	35
3	25	25
4	35	15
5	45	5

3.2.2 Caracterização físico-química da celulose

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: com Transformada de Fourier (FT-IR) para identificação da inserção do agente modificante à cadeia da celulose essa verificação foi através da verificação do aparecimento de número de onda no espectro de absorção de componente(s) do agente modificante inserido à cadeia celulósica realizada no equipamento da marca *Thermo Scientific* modelo Nicoletti S10 utilizando ATR.

Difratometria de raios X – foi utilizada para verificação das possíveis frações amorfas extraídas da celulose de sisal (*Agave sisalana*). A caracterização por difratometria de raios X (DRX) das frações celulósicas puras foi realizada por meio do equipamento miniflex II da Rigaku, dotado de tubos de raios X com ânodo de cobre utilizando-se um filtro de níquel. A tensão e a corrente utilizadas foram de 30 KV e 15 mA, respectivamente.

Toda a análise foi conduzida utilizando-se uma faixa de 5 a 60°, a um passo de 0,02 graus por minuto.

Medida de parâmetro de solubilidade - foi aplicado para determinação da solubilidade do material modificado através do aumento de massa resultante da interação com o solvente.

Medida do Grau de Saponificação- foi acompanhada através do grau de substituição das hidroxilas presentes na estrutura celulósica, estabelecido através do tempo de reação estabelecido na metodologia.

Determinação da concentração micelar crítica- A determinação da concentração micelar crítica foi realizada a partir da medida de condutividade eletroquímica molar, em meio aquoso, à temperatura ambiente, da celulose modificada em diferentes concentrações.

As medidas da condutividade eletroquímica molar específica em função da concentração de surfactante foram realizadas adicionando-se pequenas quantidades de celulose modificada a um volume conhecido de água deionizada, medindo-se cada valor de condutividade de

equilíbrio, por meio do equipamento Marconi – CA150, com solução padrão de referência de KCl previamente termostatzada a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.2.3 Avaliação da ação da celulose modificada no fenômeno de parafinação em petróleo pesado

Determinação da TIAC por Medida Reológica - A aditivação de celulose modificada em petróleo parafínico foi realizada adotando valores de concentrações abaixo da concentração micelar crítica determinada por condutivimetria. A avaliação da sua atuação foi realizada por meio de medidas reológicas dinâmicas de viscosidade e de tensão de cisalhamento por meio do Reômetro *brookfield*, na temperatura ambiente e de poço (60°C). Também foi realizada, por reologia, a determinação da temperatura de início de cristalização (TIAC), e a energia de ativação de fluxo através de equação tipo Arrhenius conforme equação (11).

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde: μ_0 (Pa.s) : constante fortemente dependente da energia de ativação de fluxo;

E_a (kJ/mol): energia de ativação de fluxo viscoso;

R (kJ/mol): constante universal dos gases;

T (K): temperatura absoluta.

Determinação da TIAC por calorimetria exploratória diferencial (DSC) - a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada na identificação da ação do aditivo obtido no fenômeno da parafinação da amostra de petróleo em estudo.

3.2.4 Preparação da salmoura

A avaliação da atuação da celulose modificada no fenômeno de parafinação em petróleo foi realizada por medidas reológicas dinâmicas de viscosidade e de tensão de cisalhamento em condições semelhantes às do pré-sal no que diz respeito à temperatura e concentração de sais. Para simular condições pré-sal em relação ao teor de sal presente na água de formação em bancada de laboratório, foi preparada inicialmente uma salmoura com

base nos dados de trabalhos divulgados de estudos de poços em TLD (teste de longa duração) no pré-sal (ASA, 2011).

A Tabela 3 apresenta as concentrações dos sais utilizados na preparação da salmoura.

Tabela 3 Composição da salmoura sintética.

Fonte: (ASA, 2011)

Componentes	Concentrações (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

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 9 (a) e (b) mostram respectivamente a celulose de sisal antes da modificação e modificada após sofrer liofilização. Enquanto as Figuras 10 (a) e (b) mostram, respectivamente, fotografias dos produtos celulósicos modificados a partir do xantato da celulose microcristalina e de sisal, respectivamente.



Figura 9 Amostra da celulose de sisal: (a) antes do processo de modificação; (b) modificada após o processo de liofilização.

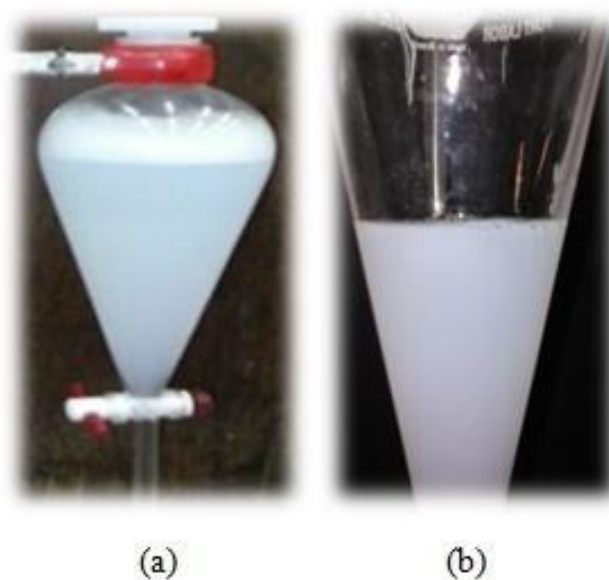


Figura 10 Fotografia da celulose modificada: (a) a partir da celulose microcristalina modificado, (b) a partir da celulose de sisal (*Agave sisalana*) modificada.

Observa-se por meio das figuras apresentadas a nítida modificação do material quando apresentado em forma de pó com características físicas diferentes da celulose bruta, isto é, na forma de pó homogêneo, de cor branca após a modificação, e a boa dispersão/solubilidade quando este se apresenta em solução aquosa após a modificação.

4.2 Caracterização por FT-ir da fração celulósica pura e modificada

A análise comparativa dos espectros das frações celulósicas puras e modificadas diretamente, respectivamente, FCP e FCM, apresentadas na Figura 11 não apresentam nenhum pico característico de alteração da estrutura química do material, sinalizando a não modificação das frações celulósicas pelo processo realizado.

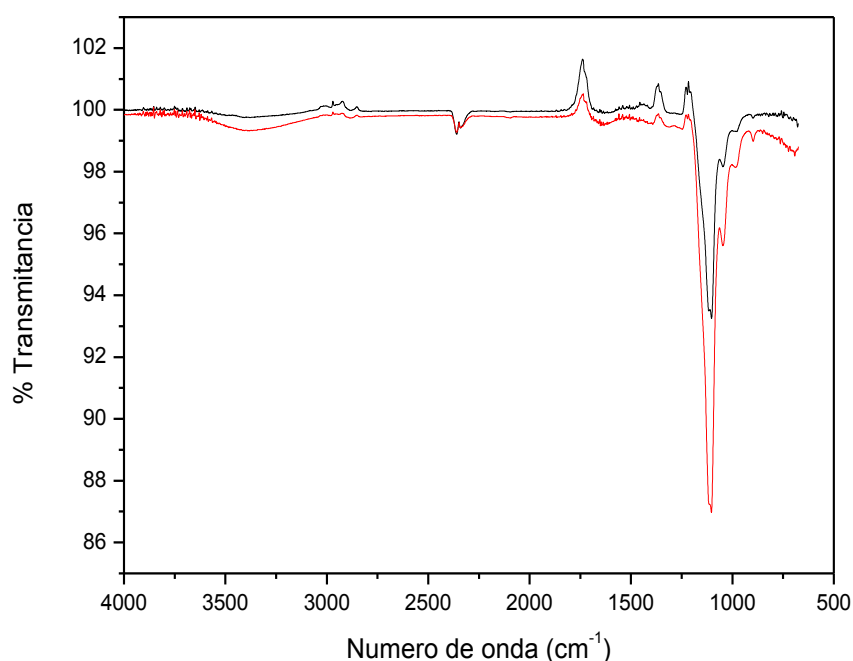


Figura 11 Espectros de infravermelho da celulose de sisal pura (—) e da celulose de sisal modificada (—)

O difratograma de raios X obtido para a fração de celulose extraídas, apresentado na Figura 12, mostra a presença de picos estreitos, sem variação de energia referente à linha base o que revela ter a fração celulósica extraída, uma estrutura cristalina extremamente organizada, que pode ser atribuída à forma como foi realizada a sua extração; isto é, a presença do ácido sulfúrico concentrado, utilizado agente extrator, favoreceu a remoção da fase cristalina da celulose de sisal utilizado no estudo, o que explica a dificuldade da ação do

agente catalisador, em abstrair a hidroxila presente na estrutura das frações celulósicas e inserir o agente modificante álcool láurico, por meio dos pares de elétrons disponíveis, presentes na sua molécula, conforme o mecanismo apresentado na Figura 2, concordando esse resultado com o obtido pela análise de FTIR apresentado no espectrograma apresentado na Figura 11.

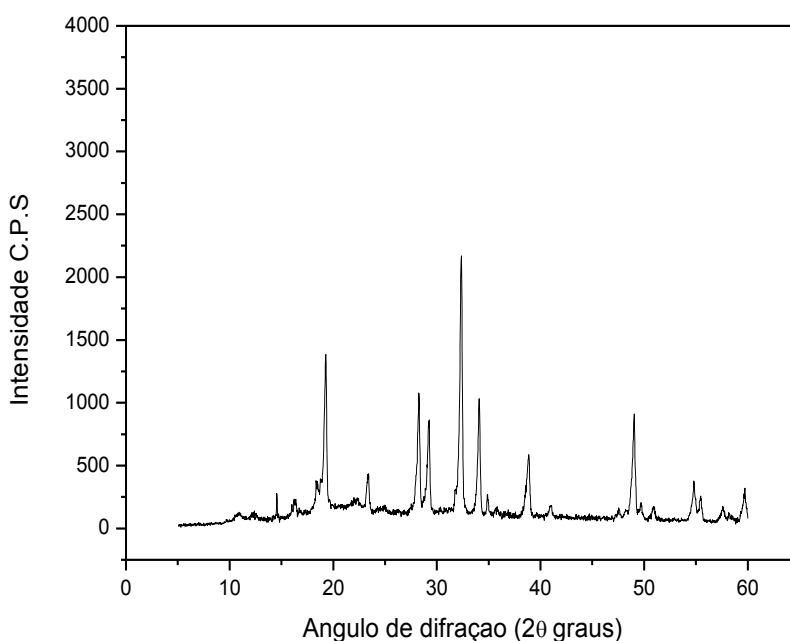


Figura 12. Difratograma de raios-x da fração de Celulose Extraída (FCP).

Com o intuito de confirmar os resultados obtidos da não modificação de celulose de sisal pelos motivos apresentados, amostra de celulose microcristalina comercial foi submetida ao mesmo processo de modificação e caracterização por FT-ir e DRX, cujos resultados são mostrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente, indicam com relação aos espectros de FT-ir que é possível inserir o agente modificante à cadeia da celulose, como demonstra a presença da banda no número de onda 2800 cm^{-1} , referente à deformação axial de C-H proveniente do agente modificante álcool láurico, a banda que aparece no número de onda 1735 cm^{-1} está relacionada ao grupamento carbonila (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

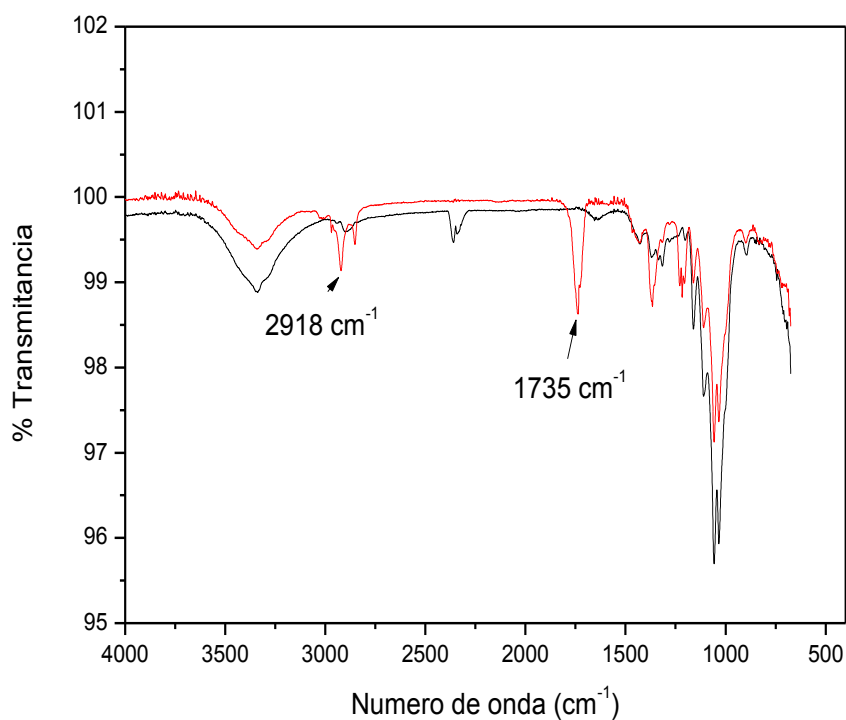


Figura 13 Espectros de infravermelho da celulose microcristalina (—) e da microcristalina modificada (—)

A Figura 14 mostra a caracterização por difratometria de raios X (DRX) da celulose microcristalina pura e modificada na qual se observa que o agente de modificação, o álcool láurico, não alterou a configuração cristalina da celulose. Observa-se também pelas características dos seus picos que o grau de cristalinidade do material é menor que o da fração de celulose de sisal mostrada nos resultados de análise por DRX apresentadas.

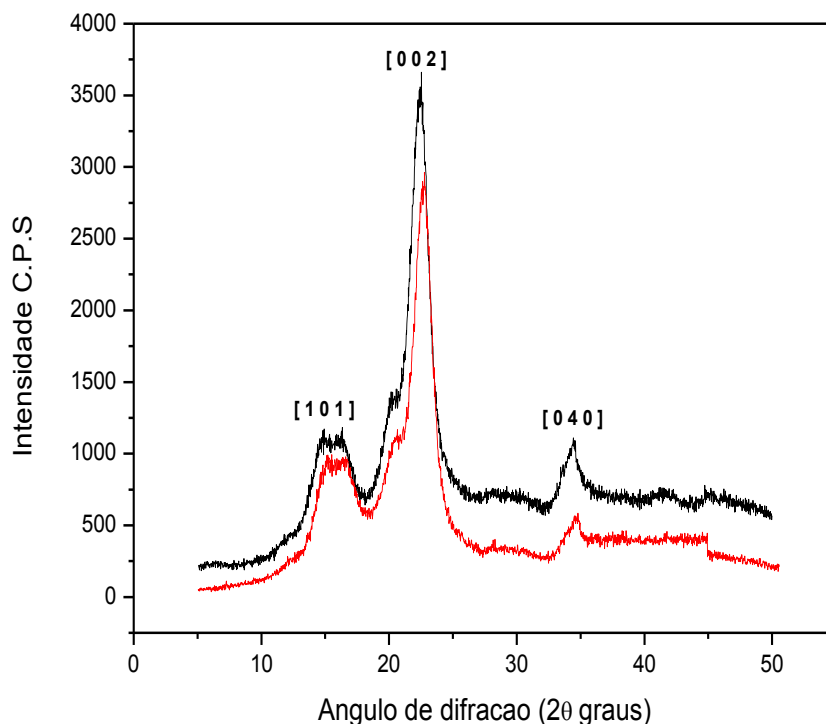


Figura 14 Difratoograma de raios X para celulose microcristalina pura (—) e microcristalina modificada (—).

Apesar da modificação da celulose microcristalina ter sido obtida, a avaliação da sua dispersão/solubilidade em meio aquoso foi baixa.

Com o intuito de superar as dificuldades de exposição das hidroxilas, um novo processo foi estabelecido para a modificação de celulose tanto de sisal como microcristalina comercial a partir da xantatização realizada por Hirano *et al.* 1997 descrita no item 3.2.1.

4.3 Caracterização por FT-ir da celulose de sisal modificada a partir de xantato de celulose

A análise comparativa dos espectros da Figura 15, mostra um deslocamento da banda de número de onda 1215 cm^{-1} característico da formação da tiocarbonila ($\text{C}=\text{S}$) proveniente da xantatização, a banda que aparece em torno de 2918 cm^{-1} , está relacionada à ligações C-H,

presentes em grande quantidade no álcool láurico utilizado como modificante e que aparece na celulose de sisal após sofrer modificação (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

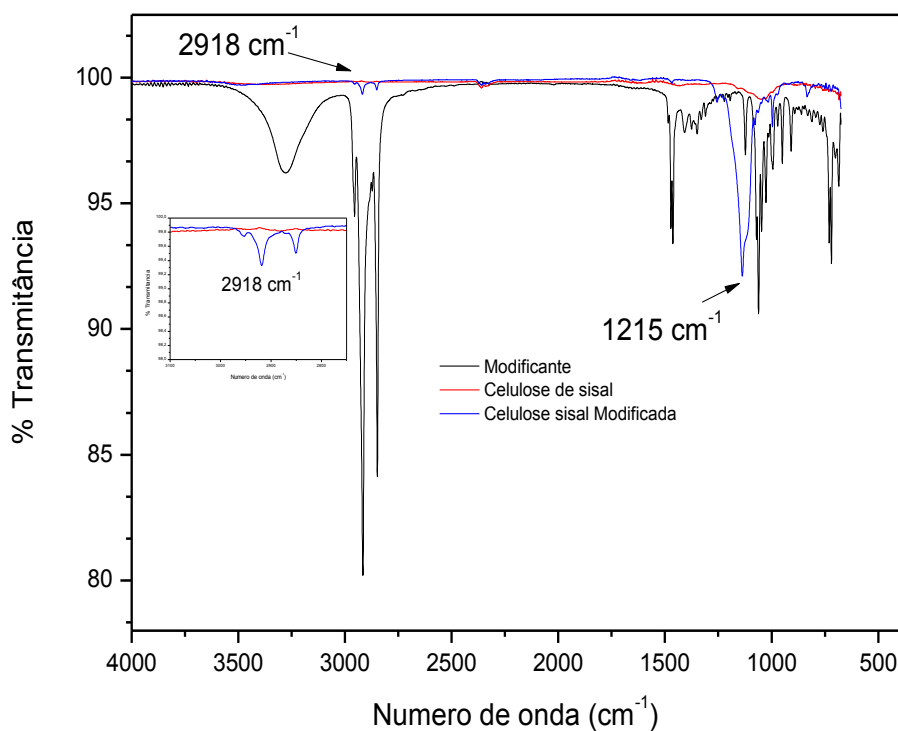


Figura 15 Espectros de infravermelho da celulose de sisal bruta (—) , Modificada (—) e do agente modificante (—)

4.4 Remoção do íon sulfato

Durante o processo de modificação de celulose a partir de xantato, ocorre a formação de sulfato de sódio, de difícil remoção direta, pois tanto o produto desejado como o sulfato de sódio encontram-se dissolvidos no meio aquoso do processo. Por se tratar de uma substância indesejável no processo de extração de petróleo, setor final objeto de uso do produto, remoção do íon sulfato foi realizado por filtração em meio granular formado por resina de troca iônica; cuja remoção do íon sulfato do produto obtido em meio filtrante de resina de troca iônica mostrou ser eficiente.

A verificação da remoção do íon sulfato se deu pelo processo adição de cloreto de bário seguida de observação de formação ou não de precipitado de sulfato de bário. As Figuras 16 (a) e (b) mostram o comportamento da solução aquosa na concentração de 1/100 (v/v) do produto obtido após adição de cloreto de bário, respectivamente (a) solução após

passar no meio filtrante e (b) antes de passar no meio filtrante de resina de troca iônica. Observa-se na Figura 16(b) a presença de precipitação do sulfato de bário, que torna o meio translúcido.

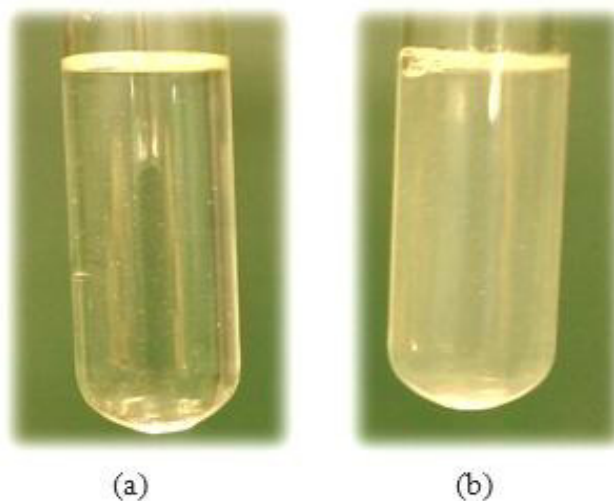


Figura 16 (a) Solução aquosa de celulose de sisal modificada com adição de cloreto de bário, após o tratamento de remoção do íon sulfato; (b) Solução aquosa de celulose de sisal antes da remoção do íon sulfato.

A caracterização por FT-ir da celulose de sisal xantatizada modificada após tratamento de remoção dos íons sulfato é apresentada na Figura 17. Observa-se que mesmo após o processo de remoção do sulfato de sódio, através da utilização da resina, a banda das ligações C-H que aparece em torno de 2918 cm^{-1} , presentes no álcool láurico, utilizado como modificante, permanece presente na celulose de sisal após sofrer modificação assim como a banda referente à formação da tiocarbonila (C=S) em 1215 cm^{-1} .

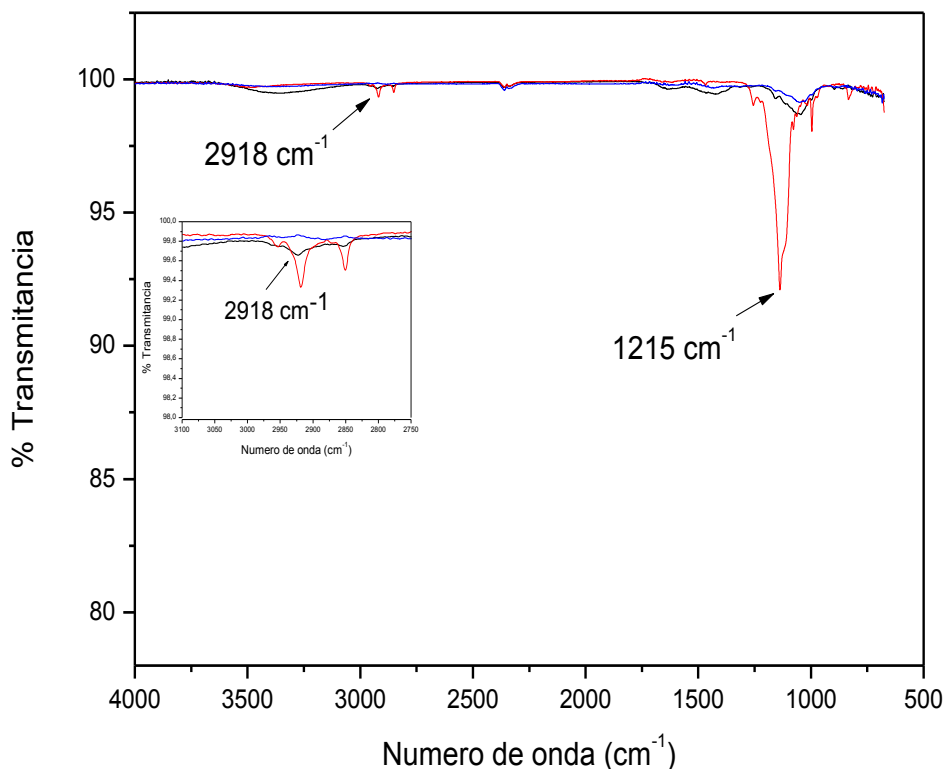


Figura 17 Espectro de infravermelho para celulosas: (a) (—) celulose de sisal bruta (b) (—) celulose mod. com sulfato (c) (—) celulose de sisal mod. sem sulfato.

4.5 Determinação do parâmetro de solubilidade

Os resultados encontrados para o parâmetro de solubilidade celulose modificado conforme descritos na metodologia estão apresentados na tabela 4. Os valores da viscosidade intrínseca calculados a partir da equação 10 assim como os valores dos parâmetros de solubilidade da celulose modificada nas misturas calculados a partir da equação 9, encontram-se descritos na Tabela 4. O parâmetro de solubilidade adotado para a celulose modificada foi $47 \text{ (MPa)}^{0,5}$ pois esse valor é o que mais se aproxima do parâmetro de solubilidade da água que é de $48 \text{ (MPa)}^{0,5}$ solvente em que a celulose modificada tem maior afinidade.

Tabela 4 Parâmetros de solubilidade

Parâmetros de solubilidade (MPa ^{0,5})		Viscosidade intrínseca		Volume de Água(mL)	Volume de Etanol(mL)
δ_{m1}	27	η_{jntri1}	26×10^{-3}	5	45
δ_{m2}	30	η_{jntri2}	5×10^{-3}	15	35
δ_{m3}	33	η_{jntri3}	43×10^{-3}	25	25
δ_{m4}	42	η_{jntri4}	19×10^{-3}	35	15
δ_{m5}	47	η_{jntri5}	12×10^{-3}	45	5

4.6 Concentração micelar crítica (cmc) da celulose modificada

A concentração micelar crítica (CMC) para a celulose de sisal (*Agave sisalana*) modificada a partir do xantato, foi determinada por condutivimetria, para isso foram medidos valores de condutividade elétrica para soluções em diferentes concentrações conforme apresentado da Tabela 5.

Tabela 5 Dados de concentração e condutividade para a celulose modificada

Concentração (g/L)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
0	9,6
0,5	612,5
0,98	1085
1,44	1540
1,92	2080
2,4	2530
2,9	2690
3,38	3030
3,88	3320
4,38	3660
4,88	4000

Os dados apresentados na Tabela 4 foram representados na forma gráfica conforme é mostrado na Figura 18, revelando uma mudança na inclinação na curva de condutividade versus concentração em torno de 2,0 g/L. Esse valor está associado a CMC da celulose modificada uma vez que esta ao formar micelas altera o valor da condutividade.

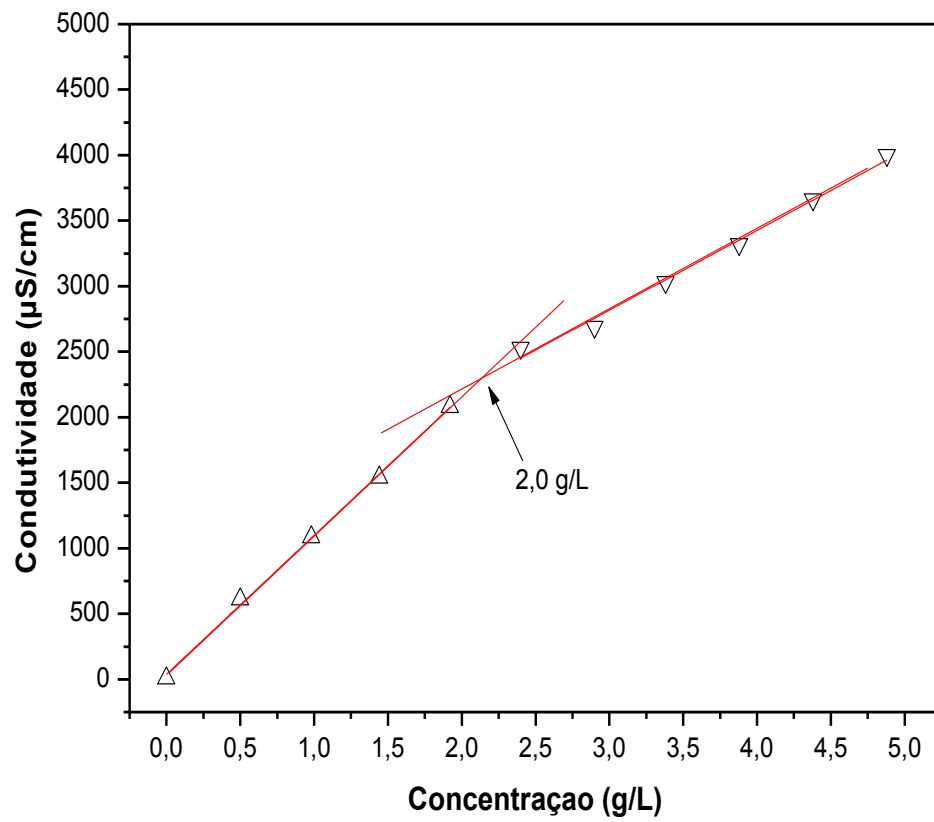


Figura 18 Comportamento da condutividade com a concentração para a celulose de sisal modificada a partir do xantato.

4.7 Avaliação da ação da celulose modificada no fenômeno de parafinação em petróleo

4.7.1 Determinação da temperatura de iniciação da cristalização (T_{iac}) e da energia de ativação de fluxo (E_a) por reologia

Na determinação da temperatura de iniciação da cristalização de parafinas do petróleo parafínico, foram preparadas inicialmente emulsões de água em óleo parafínico na proporção 20/80 com celulose modificada nas concentrações de 250, 500, 750 e 1000 ppm e emulsões de salmoura em óleo parafínico na mesma proporção e concentração de aditivo. Essas emulsões foram submetidas a ensaio de viscosidade em função da temperatura no reômetro *Brookfield*.

As figuras, 19 e 20, apresentam as curvas obtidas para tais emulsões e para o óleo parafínico puro. Conforme se pode observar, as curvas apresentam o comportamento esperado que seja a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. Observa-se também que a presença do aditivo não promoveu uma redução significativa na viscosidade do óleo parafínico.

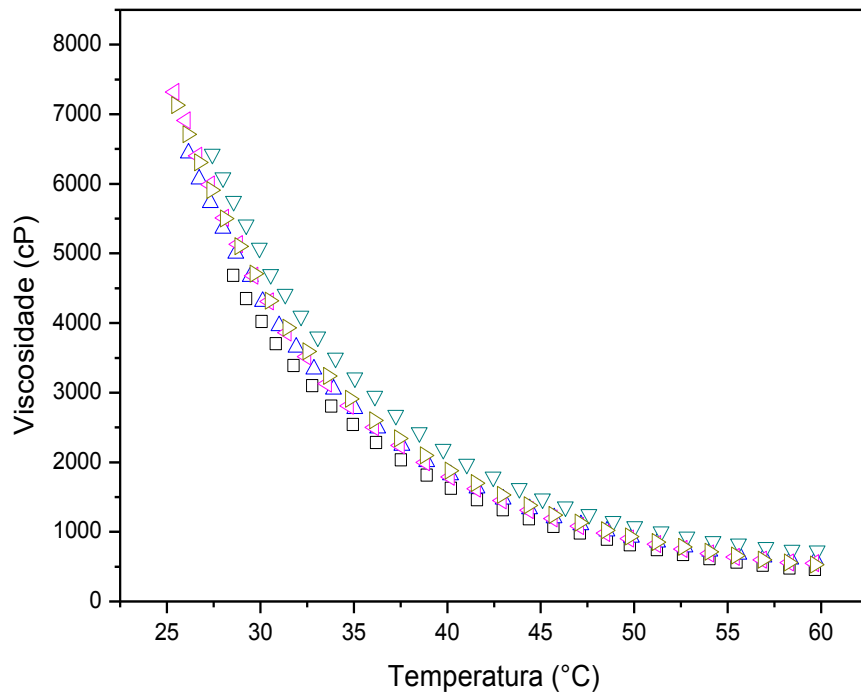


Figura 19. Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o óleo parafínico puro e na presença de água deionizada com aditivo celulósico. (a) $\square$ óleo parafínico puro (b) $\triangle$ óleo parafínico + AD 250ppm (c) $\triangleleft$ óleo parafínico + AD 500ppm (d) ∇ óleo parafínico + AD 750ppm (e) $\triangleright$ óleo parafínico + AD 1000ppm

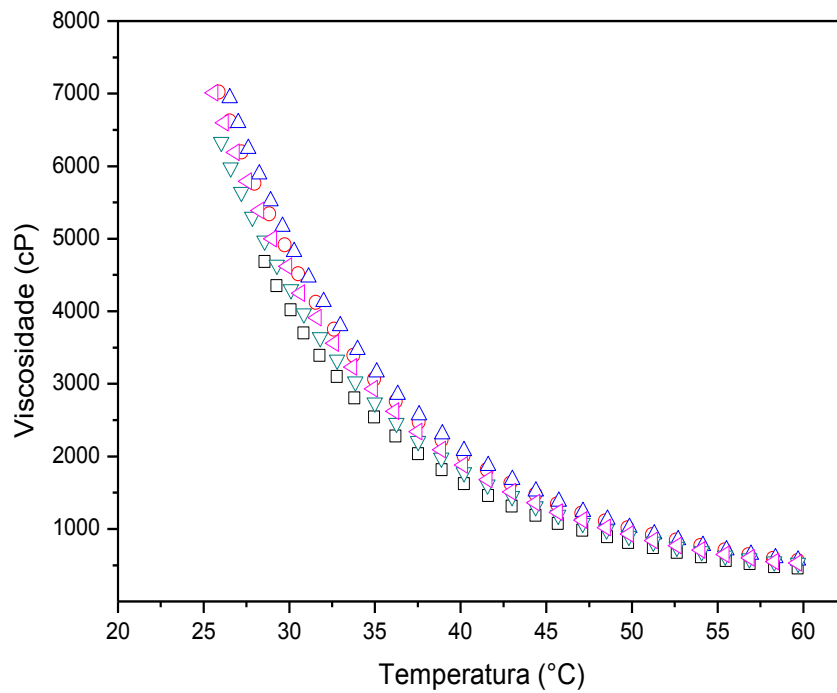


Figura 20 Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o óleo parafínico puro e na presença de salmoura sintética com aditivo celulósico e sem aditivo celulósico: (a) $\square$ óleo parafínico puro (b) $\circ$ óleo parafínico + sal. sintética (c) $\triangle$ óleo parafínico + AD 250ppm (d) ∇ óleo parafínico + AD 500ppm (e) $\triangleleft$ óleo parafínico + AD 750ppm (f) $\triangleright$ óleo parafínico + AD 1000ppm.

A Tabela 6 apresenta os valores das TIAC's para as emulsões de salmoura em óleo e de água em óleo com e sem celulose modificada obtidos pela Eq. 10. A Figura 21 mostra a curva da determinação da TIAC, pelo método reológico para o Óleo puro.

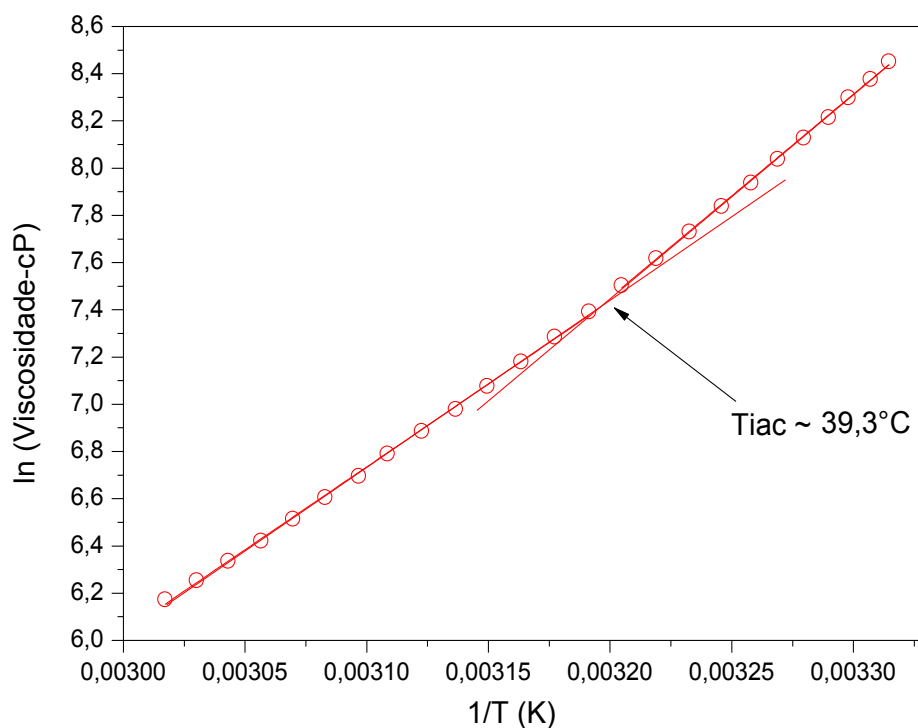


Figura 21 Comportamento da viscosidade em função da temperatura na forma linearizada.

As Tabelas 6 e 7 apresentam valores da TIAC para o óleo parafínico puro e aditivado com a celulose modificada nas concentrações de 250, 500, 750 e 1000 ppm, na ausência e presença de sal, respectivamente.

Tabela 6 Valores de TIAC para o óleo parafínico puro e aditivado.

	Óleo parafínico puro		Óleo com Aditivo		
Aditivo (ppm)	-	250	500	750	1000
TIAC (°C)	39	39	42	39	39

Tabela 7 Valores de TIAC para o óleo parafínico puro e aditivado na presença de sal.

	Óleo parafínico puro	Óleo com Aditivo			
Aditivo (ppm)	-	250	500	750	1000
TIAC (°C)	39	40	40	38	41

Além da determinação da temperatura de iniciação da cristalização, foram avaliados também os valores da energia de ativação de fluxo para os sistemas.

A energia de ativação de fluxo pode ser estimada a partir ao coeficiente angular da reta de $\ln(\text{viscosidade-cP})$ versus $1/T(K)$, calculada tomando como referência a TIAC, determinada seus valores para antes e depois da TIAC. A figura 22 mostra a determinação das energias de ativação antes e depois da TIAC para o óleo parafínico puro. As Tabelas 8 e 9 mostram os valores da energia de ativação para as demais amostras estudadas.

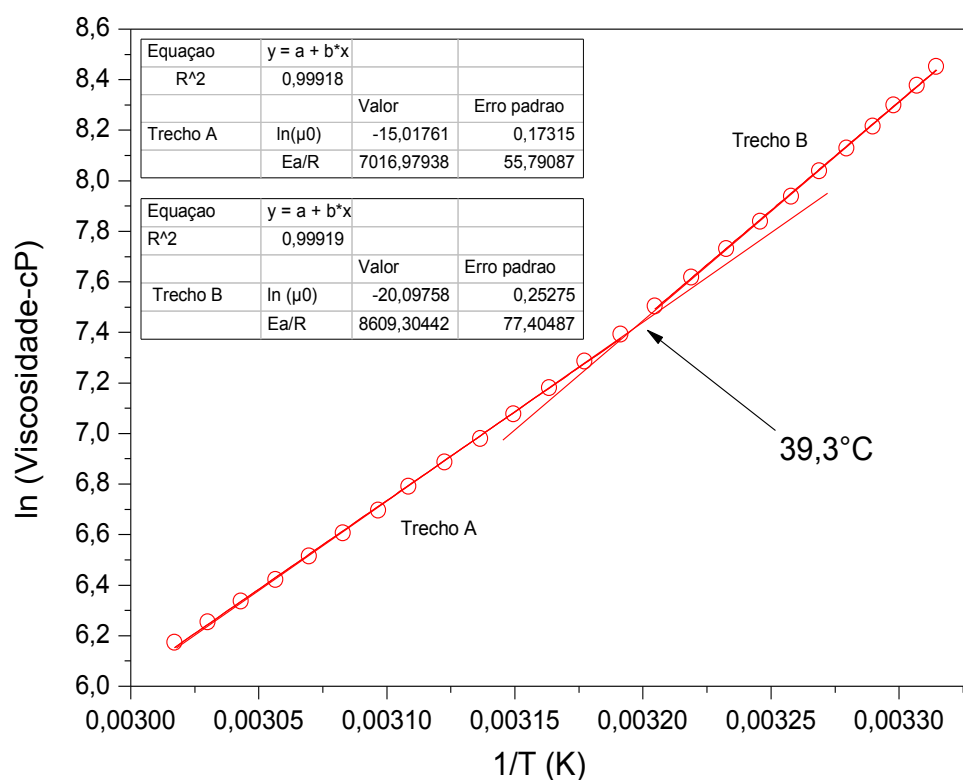


Figura 22 Determinação das energias de ativação de fluxo antes e após o valor da TIAC

Tabela 8. Valores da energia de ativação de fluxo antes da TIAC para o petróleo parafínico puro e aditivado

	Óleo parafínico puro	Óleo com Aditivo			
Aditivo (ppm)		250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm
E_a (kJ/mol)	58	58	51	56	58

Tabela 9 Valores da energia de ativação de fluxo antes da TIAC para o óleo parafínico aditivado em salmoura

	Óleo parafínico puro	Óleo com Aditivo			
Aditivo (ppm)		250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm
E_a (kJ/mol)	58	59	56	59	50

Tabela 10 Valores da energia de ativação de fluxo depois da TIAC para o óleo parafínico aditivado

	Óleo parafínico puro	Óleo com Aditivo			
Aditivo (ppm)		250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm
E_a (kJ/mol)	71	74	68	76	72

Tabela 11 Valores da energia de ativação de fluxo depois da TIAC para o óleo parafínico aditivado em salmoura

	Óleo parafínico puro	Óleo com Aditivo			
Aditivo (ppm)		250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm
E_a (kJ/mol)	71	68	70	72	68

Os resultados obtidos a partir dos dados reológicos mostraram que a presença do aditivo celulósico diminuiu a temperatura de iniciação da cristalização das parafinas presentes no óleo parafínico em média 2°C para a concentração de aditivo de 750 ppm em salmoura e uma diminuição de 7 kJ/mol na Energia de ativação de fluxo para o óleo parafínico na presença do aditivo na concentração de 500 ppm em água quando comparado com o petróleo parafínico puro.

4.7.2 Temperatura de iniciação da cristalização (Tiac)

As curvas de DSC representados nas Figuras 23 e 24, respectivamente, mostram o comportamento térmico do petróleo parafínico puro e na presença do aditivo celulose modificado nas concentrações de 250 ppm e 500 ppm em salmoura e em água deionizada, sendo estas concentrações as mais utilizadas industrialmente. As análises foram realizadas no equipamento da marca NETZSCH modelo 200 F3 a taxa controlada de 5°C/min. Os resultados revelaram curvas com intervalos de cristalização de parafinas característicos. O início da cristalização foi determinado, a partir de uma linha base traçada sob as curvas de resfriamento de cada amostra. A Figura 25 apresenta os valores de temperatura de iniciação da cristalização (TIAC) para as amostras analisadas sendo que o melhor resultado encontrado foi para amostra de petróleo parafínico com aditivo a 250 ppm em salmoura. A análise das curvas de resfriamento obtidas por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC) revelou que não houve diminuição na temperatura de iniciação da cristalização para as concentrações de celulose modificada apresentadas.

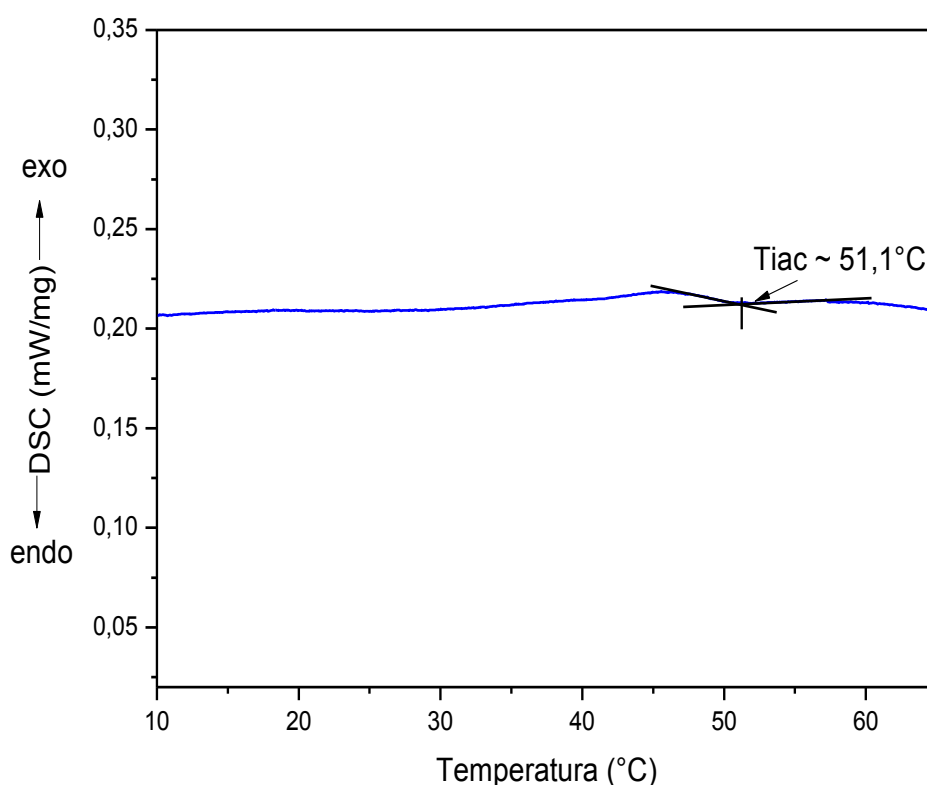


Figura 23 Comportamento térmico para o óleo parafínico com aditivo celulósico.

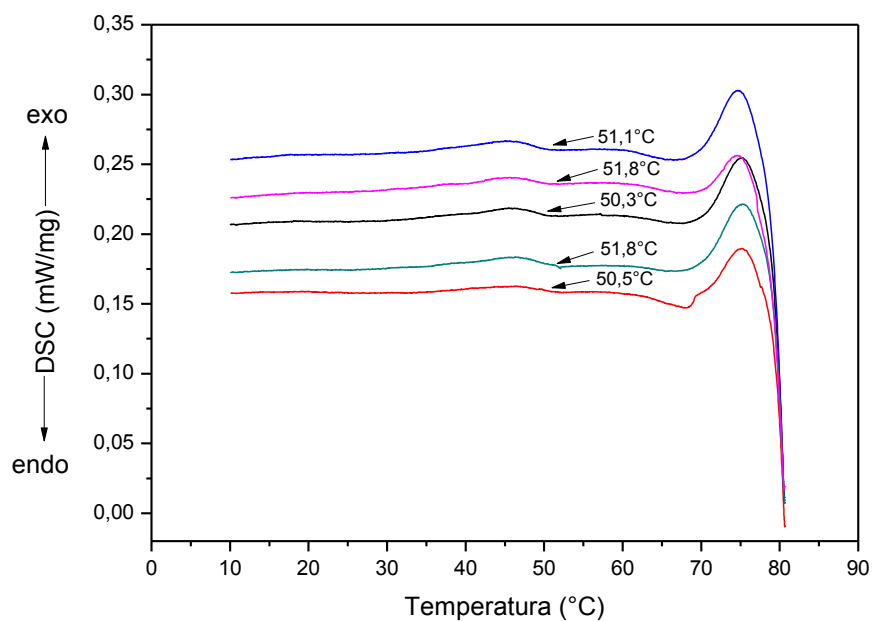


Figura 24. Curva de resfriamento para o óleo parafínico puro (—) Aditivado a 250ppm (—) Aditivado a 500ppm (—); Aditivado a 250ppm em salmoura (—) ; Aditivado a 500ppm em salmoura (—).

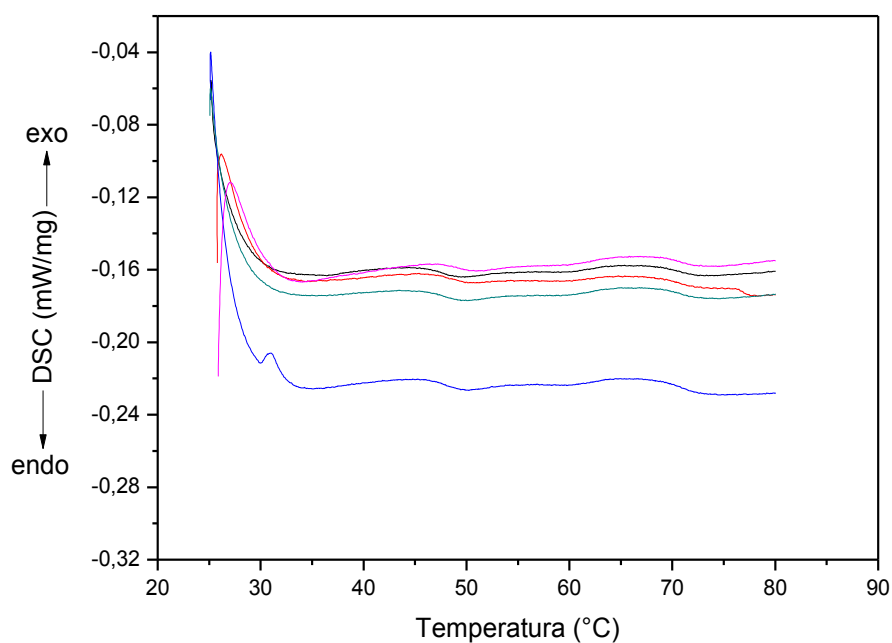


Figura 25. Curva de aquecimento para o óleo parafínico puro (—) Aditivado a 250ppm (—) ; Aditivado a 500ppm (—) ; Aditivado a 250ppm em salmoura (—) ; Aditivado a 500ppm em salmoura (—)

4.7.3 Comportamento reológico do petróleo parafínico puro e com celulose modificada

A classificação quanto ao tipo de fluido (newtoniano e não-newtoniano) para o petróleo parafínico puro e na presença de celulose modificada nas concentrações de 250 e 500ppm em salmoura e em água foi realizada por meio do viscosímetro da marca *Brookfield* modelo DVIII ultra.

Para obter essa classificação, foram avaliadas curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para todas as amostras nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. A classificação quanto ao tipo de fluido para as amostras analisadas realizada a partir da análise dos gráficos de tensão versus taxa e viscosidade versus taxa apresentados nas Figuras de 26 a 31, revelou que as amostras analisadas apresentaram características de fluidos não-newtonianos.

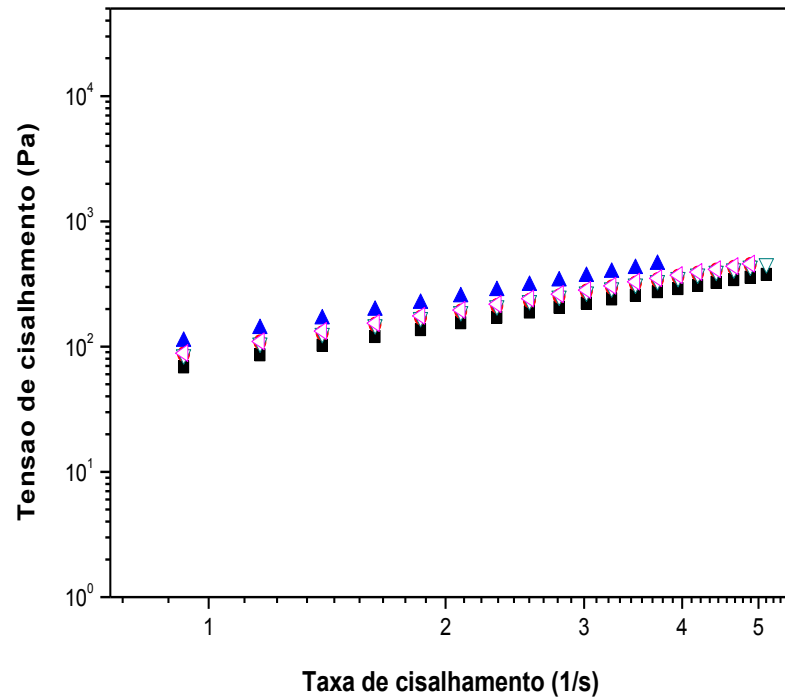


Figura 26. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 25°C: (a) ■ óleo parafínico puro (b) ● óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) ▼ óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) ▽ óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura

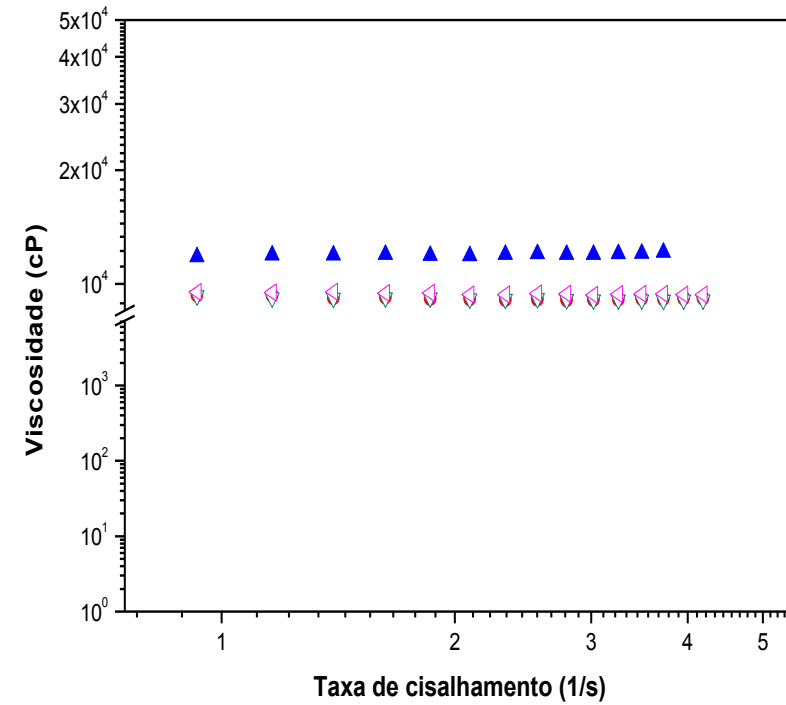


Figura 27. Comportamento viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 25°C: (a) ■ óleo parafínico puro (b) ● óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) ▼ óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) ▽ óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura

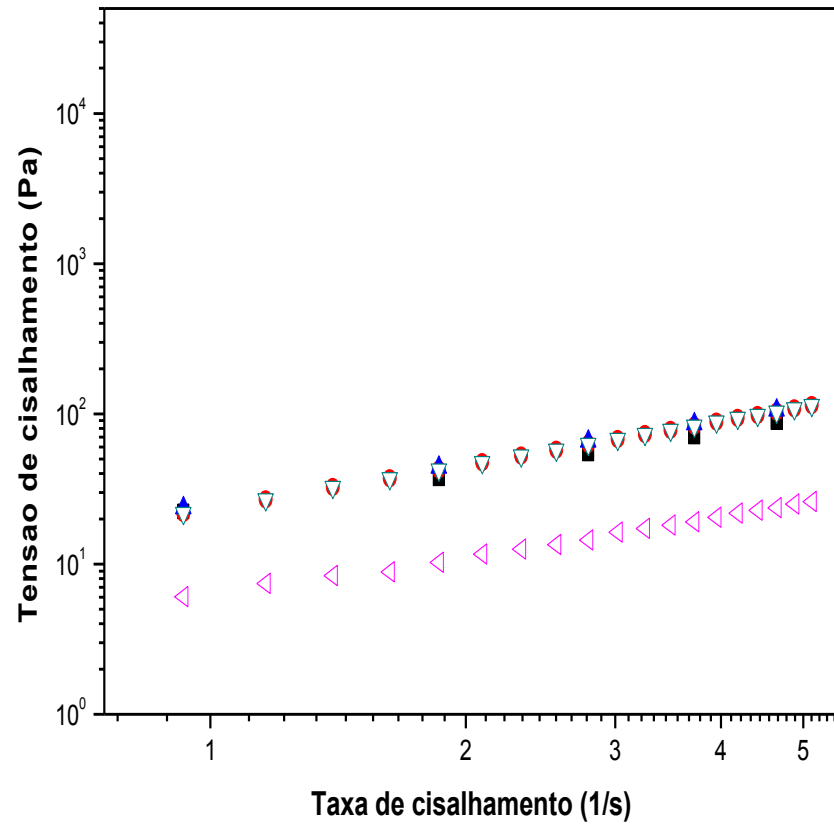


Figura 28. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 40°C: (a) ■ óleo parafínico puro (b) ● óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) ▼ óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) ◀ óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura

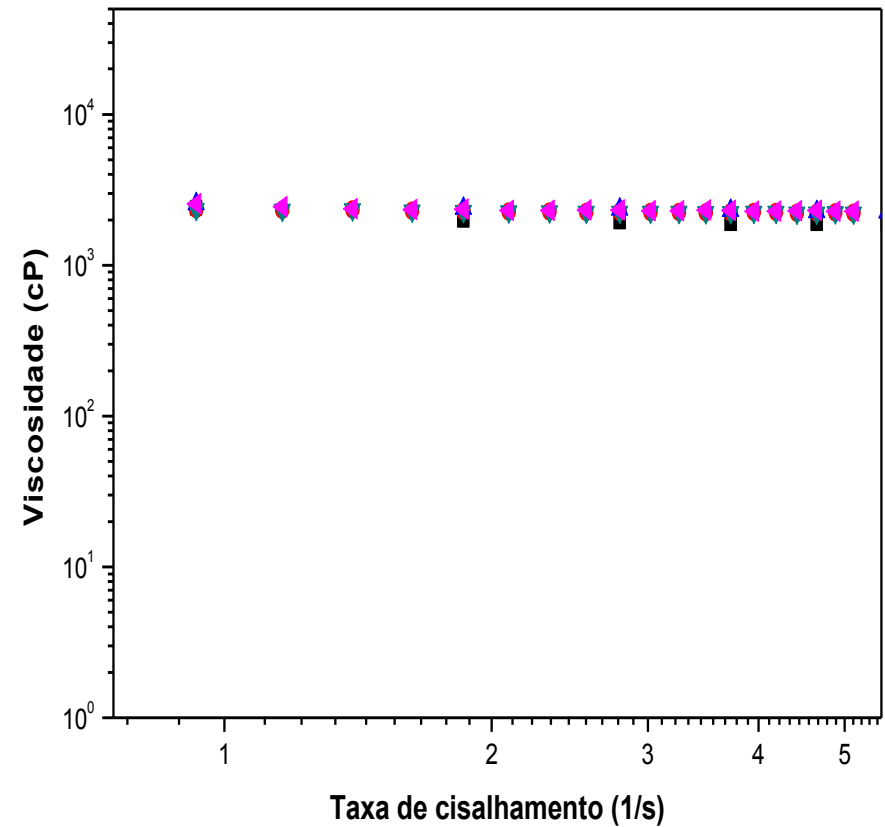


Figura 29. Comportamento viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 40°C: (a) ■ óleo parafínico puro (b) ● óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) ▼ óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) ◀ óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura

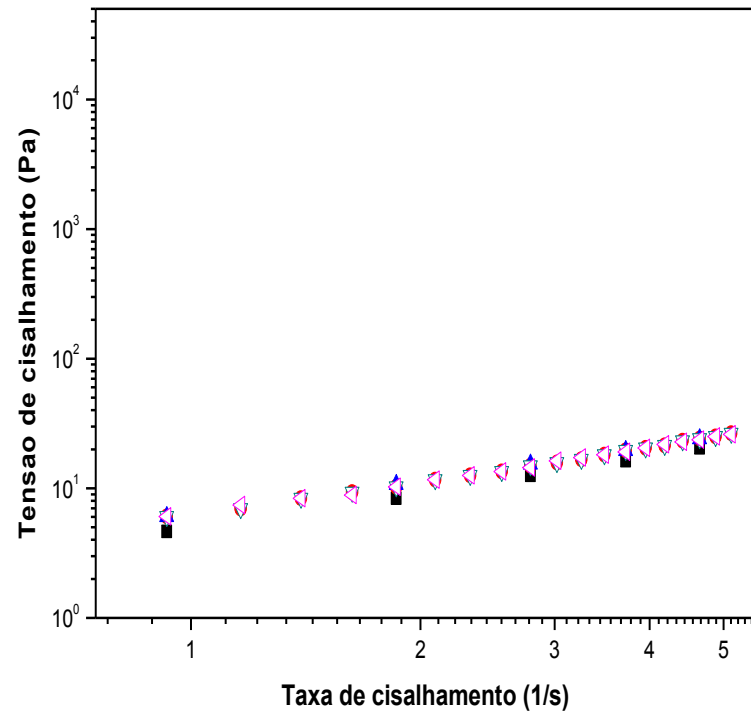


Figura 30. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 60°C: (a) ■ óleo parafínico puro (b) ● óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) ▼ óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura

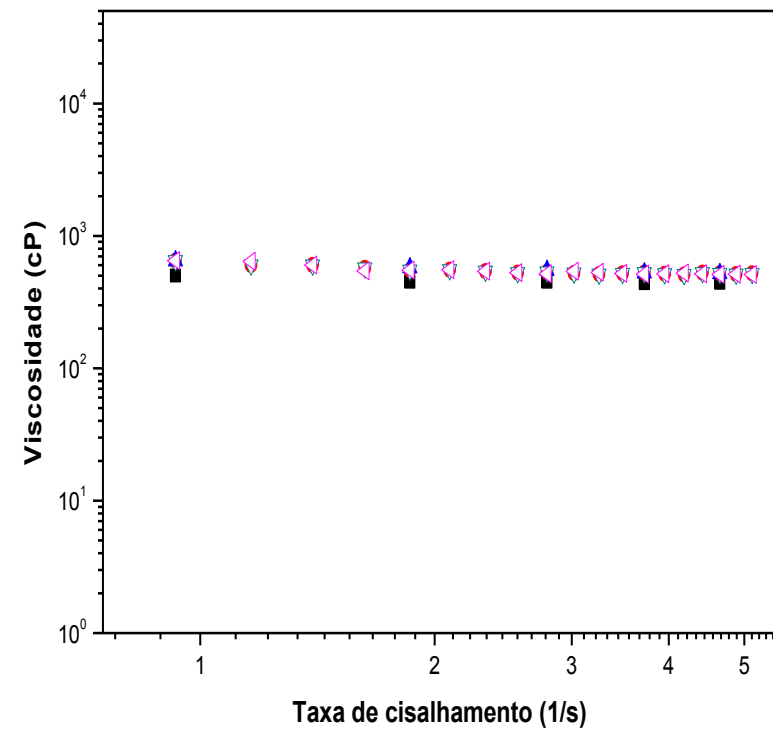


Figura 29. Comportamento viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo pesado a 60°C: (a) ■ óleo parafínico puro (b) ● óleo parafínico + AD 250ppm em água (c) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em água (d) ▼ óleo parafínico + AD 250ppm em salmoura (e) ▲ óleo parafínico + AD 500ppm em salmoura

Além da classificação quanto ao comportamento reológico tensão versus taxa e viscosidade versus taxa do petróleo parafínico puro e com celulose modificada nas concentrações de 250 e 500ppm em salmoura, sendo estas as de maior aplicação industrial, foi avaliado também o comportamento reológico para o petróleo parafínico puro com celulose modificada na concentração de 750ppm em salmoura nas temperaturas de 25°C e 60°C, pois esta concentração diminuiu o valor da TIAC em 2°C de acordo com a regressão linear dos dados de $\ln \eta$ (cP) e $1/T(K)$ cujo valor foi apresentado na Tabela 6. A análise do tipo de comportamento de fluido para o petróleo parafínico com o aditivo celulósico mostra característica de fluido não-newtoniano, pois de tensão de cisalhamento não inicia na origem do eixo. Isso significa que embora o aditivo tenha diminuído o valor da Tiac, ele não promoveu uma alteração no comportamento reológico analisado.

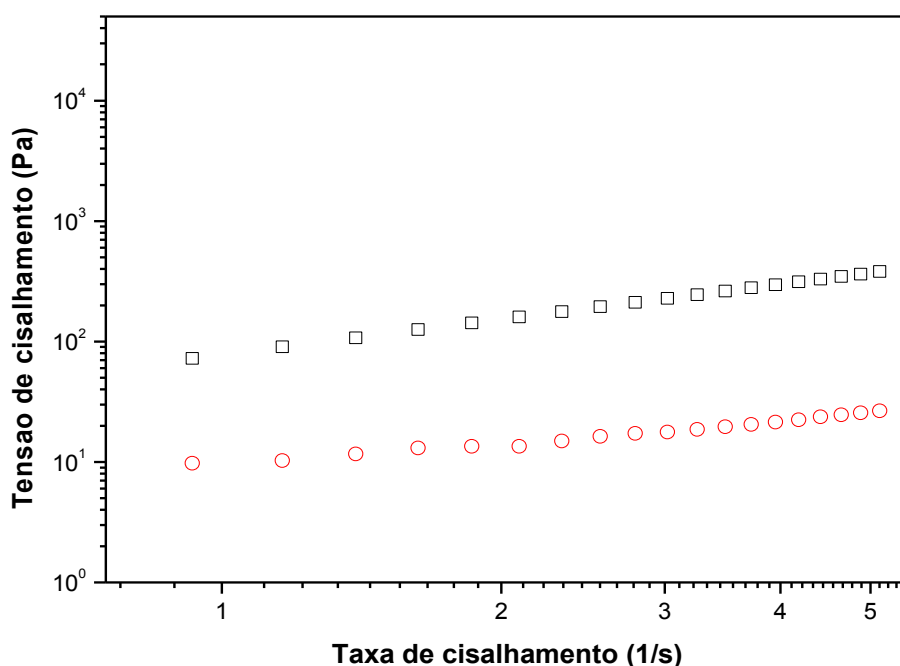


Figura 30. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do óleo parafínico com 750 ppm de aditivo celulósico na presença de salmoura sintética: (a) □ na temperatura de 25°C e (b) ○ na temperatura de 60°C

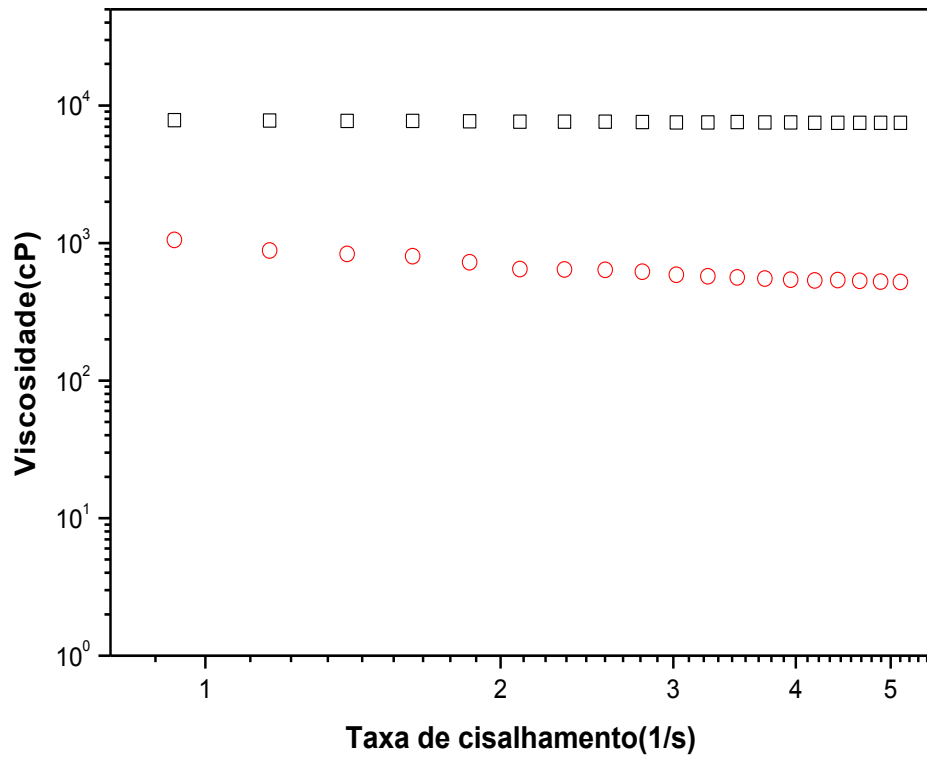


Figura 31. Comportamento da viscosidade com a taxa de cisalhamento do óleo parafínico com 750 ppm de aditivo celulósico na presença de salmoura sintética: (a) □ na temperatura de 25°C e (b) ○ na temperatura de 60°C

5 CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, concluiu-se que é possível obter substâncias surfactantes com baixo teor de saponificação a partir de modificação de celulose. Contudo é preciso inicialmente passar a celulose por um processo de xantatização para tornar a sua estrutura suscetível a modificação que atribua ao material característica anfifílica. A utilização da celulose microcristalina xantatizada e posteriormente modificada, levou à formação de grande quantidade de espumas quando em meio aquoso o que é indesejável para aplicação na indústria de petróleo; a presença de formação de espumas pode ser explicada pela baixa concentração de frações solúveis. Para minimizar a formação de espumas foi utilizada a celulose de sisal que submetida ao mesmo processo de modificação da celulose microcristalina apresentou baixa formação de espumas o que pode ser atribuído à grande concentração de frações solúveis na sua estrutura.

O aditivo obtido a partir da celulose de sisal apresentou as características desejadas para utilização como inibidor de precipitação e deposição de parafinas e, portanto facilitador do escoamento de petróleo. Estudo do comportamento do processo de parafinação em óleo pesado, em bancada de laboratório será realizado para avaliar o comportamento do produto obtido no processo de inibição de precipitação de parafina e consequentemente na facilitação e escoamento de óleo pesado na presença de concentração de sal do cenário do pré-sal.

As análises reológicas realizadas por meio do viscosímetro *brookfield* revelaram que maior redução na Tiac quando comparado com o óleo puro foi obtida a partir da aditivação no óleo parafínico com 750 ppm de celulose modificada em salmoura. As energias de ativação de fluxo avaliadas antes e após a cristalização das parafinas refletiram a perturbação na formação dos cristais e na aglomeração dos mesmos. A análise de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e viscosidade versus taxa de cisalhamento não revelou nenhuma alteração no comportamento permanecendo assim o óleo parafínico com caráter não-newtoniano.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) revelou por meio das curvas de resfriamento que a aditivação do óleo parafínico com celulose modificada nas concentrações de 250 e 500 ppm em salmoura e em água deionizada não promoveu nenhuma redução na temperatura de iniciação da cristalização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo reológico das dispersões/soluções de celulose modificada não-emulsionadas;
- Determinar o grau de substituição das hidroxilas presentes na celulose;
- Analisar a composição das frações celulósicas extraídas verificando a possível existência de minerais;
- Estudar uma rota de modificação da celulose com característica surfactante sem a obtenção de sulfato;
- Avaliar o desempenho da celulose modificada em petróleo oriundo de outras fontes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASA (Applied Science Associates South America). Modelagem do Descarte de Efluentes a partir dos Projetos Piloto de Guará e Desenvolvimento da Produção de Iracema, Bacia de Santos. Relatório Técnico, 2011.

CORTI, G. S. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14 n.5, p.313-317, 2004.

COTO B.; MARTOS C.; PENA J.L.; ESPADA J.J.; ROBUSTILLO M. D.A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oils by fractional precipitation. **Fuel** v.87 p. 2090–2094, 2008.

CUNHA A. G., MOUGEL J. B., CATHALA B., BERGLUND L. A., CAPRON I. Preparation of Double Pickering Emulsions Stabilized by Chemically Tailored Nanocelluloses. **Langmuir** v. 30, p. 9327–9335, 2014.

DANTAS NETO, A.A.; GOMES, E.A.S.; BARROS NETO, E.L.; DANTAS, T.N.C.; MOURA, C.P.A.M. Determination of wax appearance temperature (Wat) in paraffin/solvent systems by photoelectric signal and viscosimetry. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas** v. 3 n. 4 p. 149-157, 2009.

DENG, W; ZHANG Q.; WANG Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. **Catalysis Today**, v.234 p.31-41, 2014.

DUPONT A.L., EGASSE C., MORIN A., VASSEUR F. Comprehensive characterisation of cellulose- and lignocelluloses degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives. **Carbohydrate Polymers** v.68 p. 1–16, 2007.

GALLEGO R., ARTEAGA J.F., VALENCIA C. FRANCO J.M., Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil. **Cellulose** v. 20 p. 495–507, 2013.

GALEANA C. L., HAMMAMI A., Wax precipitation from petroleum fluids: a review. **Asphaltenes and Asphalts Developments in petroleum science**, 40B, 2000.

GENTILI, D.O; KHALIL, C.N; LUCAS, E.F. Avaliação de aditivos poliméricos à base de éster fosfórico como modificadores da cristalização de parafina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p.283-288, 2004.

HILDEBRAND, J., SCOTT, R. Regular Solutions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, S. J., 1962.

HIRANO S.; USUTA A. & AND 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.

JIA X., CHEN Y., SHI C., YE Y., WANG P., ZENG X., WU T., Preparation and Characterization of Cellulose Regenerated from Phosphoric Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v.61, p.12405–12414, 2013.

JIN, H.; ZHA, C.; GU, L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. **Carbohydrate Research**, v. 342, p.851-858, 2007.

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

KLEMM, D. HEUBLEIN, B. FINK, H.P. BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, **Angew and techemie International Edition**, v.44, p.3358-3393, 2005.

LIU, C. F. ZHANG, A.P, Li, W.Y. YUE, F.X. SUN, R.C. Homogeneous Modification of Cellulose in Ionic Liquid with Succinic Anhydride Using *N*-Bromosuccinimide as a Catalyst. **Journal Agricultural and Food Chemisty**. v. 57 p.1814–1820, 2009.

LIU, C. F. ZHANG, A.P, Li, W.Y. YUE, F.X. SUN, R.C. Succinolation of cellulose catalyzed with iodine in ionic liquid. **Industrial Crops and Products**. v.31(2) p.363-369, 2010.

LI S., ZHANG S.,WANG X., Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution-immersion process. **Langmuir** v.24, p. 5585-5590, 2008.

LI, W.Y. JIN, X. B. LIU, C.F. SUN, ZHANG R.C, A.P. KENNEDY, J.F. Homogeneous modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v.78 p.389-395 2009.

MACHADO A.L.C.; LUCAS E. F.; GONZALEZ G. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. **Journal of Petroleum Science and Engineering** v.32 p.159–165, 2001.

MODOLON M.S., BÓ D.G.A., FILIPPE C.A., MINATTI E., ZANETTE D. Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (sds) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (ehc). **Química Nova**, v. 32, p.2046-2050, 2009.

MOTOKAWA T., MAKINO M., ENOMOTO-ROGERS Y., KAWAGUCHI T., OHURA T., IWATA T., SAKAGUCHI M. Novel method of the surface modification of the microcrystalline cellulose powder with poly(isobutyl vinyl ether) using mechanochemical polymerization. **Advanced Powder Technology** v.26 p.1383–1390, 2015.

NETO J. B. O., COSTA A. J. D. A Petrobrás e a exploração de Petróleo Offshore no Brasil: um approach evolucionário. **RBE Rio de Janeiro** v. 61 n. 1 p. 95–109 Jan-Mar 2007.

OGEDA T. L. e PETRI D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, Vol. 33, p.1549-1558, 2010.

OKORO I.A., EJIKE E.N. Chemical modification cellulose pulp as crude oil absorbent. **Research Journal of Applied Sciences** v.2 (1) p. 75-76, 2007.

PRAUSNITZ J.M., LICHETENTHALER R.N., AZEVEDO E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Ed. Prentice Hall Nova Jersey Third Edition.

SILVERSTEIN; M. R. F. X WEBSTER; D. J. KIEMLE. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Ed.; LTC, Rio de Janeiro, 2007, Vol. único, 1-490

SONG, Y. JINPING, Z. ZHANG, L. WU, X. Homogenous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/Uréia aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.18-25, 2008.

SONI, H. P.; KIRANBALA, AGRAWAL K.S.; NAGAR A.; BHARAMBE D.P. Designing maleic anhydride- α -olifincopolymeric combs as wax crystal growth nucleators. **Fuel Processing Technology** v.91 p.997–1004, 2010.

SUN, L. C. F. R.C. ZHANG, A. P. J.L. WANG, X.A. QIN, M. H. CHAOD, Z.N. LUOD W. Homogeneous modification of surgacane bagasse cellulose with succinic anhydride using a liquid as reaction medium. **Carbohydrate Research**, v.342, p.919-926, 2007.

TARANEH J. B.; RAHMATOLLAH G.; HASSAN A.; ALIREZA D. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. **Fuel processing technology** v.89 p.973 – 977 2008.

VILLA R. D., OLIVEIRA A.P., NOGUEIRA R.F.P. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de hildebrand/hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo. **Quimica Nova**, v. 34, p.1501-1506, 2011.

WEI Y., CHENG F., HOU G., SUN S., Amphiphilic cellulose: Surface activity and aqueous self-assembly into nano-sized polymeric micelles. **Reactive & Functional Polymers** v. 68 p. 981–989, 2008.

WEI, X.,HAN Z., ZHANG D. Theoretical study on the mechanism of the side reaction of 1-butyl-3-methylimidazolium cation with D-glucose, **Carbohydrate Research** v.374 p. 40-44 2013.

XIAO D., YANG F., HAN H., LIU Z., ZHANG S., LI G. Preparation of oligosaccharide surfactant based on cotton cellulose and application in hydrophilic modification of docetaxel. **Colloids and Interface Science Communications** v. 4 p.10–13, 2015.