
Modificação de celulose de sisal (*Agave sisalana*) com poli(álcool vinílico) e a sua avaliação em sistema água-óleo pesado

Modification of sisal cellulose (*Agave sisalana*) with poly(vinyl alcohol) and its evaluation in a water-heavy oil system

Schiliene Moreno¹, Renata Strappa¹, Denes Carlos Santos da Graça^{1*}, Giselia Cardoso¹

Received: 2023-01-03 | Accepted: 2023-02-05 | Published: 2023-02-13

RESUMO

A celulose é um polímero natural, atóxico e biodegradável que pode ter a sua estrutura modificada para lhe conferir propriedades desejadas. Este estudo teve por objetivo modificar a celulose de sisal (*Agave sisalana*) a partir do seu xantato com o poli(álcool vinílico) (PVA) e, avaliar a sua ação viscosificante no comportamento de escoamento de sistema água-óleo pesado de produção de petróleo, em bancada de laboratório. O processo de modificação foi realizado por grafatização e monitorado por FTIR. O potencial viscosificante foi avaliado por medida de viscosidade intrínseca e a ação da celulose de sisal modificada (CSM) no sistema água-óleo pesado foi avaliada por viscosidade aparente, nas temperaturas de 25°C e 60°C, por meio de viscosímetro brookfield. Os espectros de FTIR confirmaram a modificação pelo aparecimento da banda de número de onda 880 cm⁻¹, indicando a ocorrência da reação de substituição de grupos [-OH] do C-6 da estrutura da celulose. A viscosidade do sistema água-óleo pesado com a CSM foi igual à viscosidade do óleo pesado, com igual energia de ativação de fluxo (E_a) no valor de 66,509 kJ/mol, o que conferiu potencial de uso da CSM na correção de perfil de escoamento do sistema em estudo.

Palavras-chave: Celulose (*Agave sisalana*); Modificação de celulose; FTIR; PVA; Produção de petróleo

ABSTRACT

Cellulose is a natural, non-toxic and biodegradable polymer that can have its structure modified to give it the desired properties. This study aimed to modify sisal cellulose (*Agave sisalana*) from its xanthate with poly(vinyl alcohol) (PVA) and to evaluate its viscosifying action on the flow behavior of a water-heavy oil system for petroleum production, on a laboratory bench. The modified process was carried out by graphitization and monitored by FTIR. The viscosifying potential was evaluated by measuring intrinsic degrees and the action of modified sisal cellulose (CSM) in the water-heavy oil system was gradually evaluated, at temperatures of 25°C and 60°C, using a brookfield viscometer. The FTIR spectra confirmed the modification by the appearance of the wavenumber band 880 cm⁻¹, indicating the occurrence of the substitution reaction of [-OH] groups of the C-6 of the cellulose structure. The rate of the water-heavy oil system with the CSM was equal to the graduation of the heavy oil, with the same flow activation energy (E_a) in the amount of 66,509 kJ/mol, which gave potential use of the CSM in the correction of the profile of result of the system under study

Keywords: Cellulose (*Agave sisalana*); Cellulose modification; FTIR; PVA; Petroleum production

¹ Universidade Federal de Sergipe.

*E-mail: dagracadcs@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

As buscas, nas últimas décadas, por fontes de matéria-prima de origem renovável, gera motivação por pesquisas sobre desenvolvimento de novos materiais e tecnologias (GRIEBLER, *et al.* 2022; CAMPOS e ASSIS, 2022).

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta, atóxico e biodegradável, que pode ter a sua estrutura modificada para lhe conferir propriedades distintas e que no Brasil obteve produção de cerca de 21 milhões de toneladas em 2020 (IBÁ, 2021).

A celulose pode ser modificada por meio da introdução de moléculas na cadeia principal que alterem as suas propriedades físico-químicas e a habilite à obtenção de novos produtos e as reações de modificação mais comuns são: esterificação, oxidação, grafitação e ligações cruzadas (ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013).

Uma via conveniente que introduz novas propriedades químicas e físicas à celulose é a modificação por grafitação, por meio de xantato de celulose, que pode ser obtida pela reação de um substrato orgânico contendo hidroxila com dissulfeto de carbono em meio alcalino (BAILEY *et al.*, 1999), utilizada para tornar a molécula de celulose mais reativa, deixando-a propícia a reações de modificação com o PVA.

A celulose, antes do processo de xantatização, é submetida à moagem para diminuição da granulometria e favorecer a sua interação na reação de modificação, que neste estudo foi feito com o uso do PVA, polímero sintético, biodegradável, hidrossolúvel, atóxico, anfifílico, com uma estrutura química simples, possível de sofrer modificações por meio de reações químicas simples e resistente à maioria dos compostos e solventes orgânicos. (HASSAN e PEPPAS, 2000; LEWIS e HEAYSMAN, 2013).

A injeção de fluidos contendo aditivos poliméricos para correção do perfil de escoamento de óleo pesado é uma das diversas técnicas que permitem a melhoria do ambiente de escoamento no processo de produção de petróleo, com o objetivo de aumentar a viscosidade da água de formação no sistema água-óleo pesado, fazendo com que a viscosidade da água de formação se assemelhe à do óleo pesado. O maior desafio é o desenvolvimento de um polímero resistente às condições de poço, frente à temperatura e aos sais disponíveis na água de formação.

A viscosidade de soluções poliméricas diluídas pode ser determinada utilizando-se viscosímetros. Os fluidos poliméricos, na sua maioria, apresentam comportamento pseudoplástico, com viscosidades que tendem a diminuir com o aumento da tensão cisalhante, devido as macromoléculas poliméricas tenderem a se orientar ao longo da direção do fluxo, o que causa significativa diminuição no nível de emaranhamento das suas cadeias, diminuindo a resistência ao escoamento. A influência do grau de orientação na diminuição da viscosidade com

a taxa de cisalhamento é bem menor em soluções poliméricas diluídas, o que faz com que estas se comportem como fluidos newtonianos (LUCAS *et al.*, 2001).

Diante desse cenário, o presente estudo buscou modificar a celulose de sisal (*Agave sisalana*), polímero de origem vegetal, na correção do perfil de escoamento em sistema água-óleo pesado, contribuindo para melhorias de práticas operacionais em produção de petróleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

CS - Celulose de sisal (*Agave sisalana*), PVA - poli (álcool vinílico) de peso molecular entre 31.000 e 50.000 (Sigma-Aldrich®), ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, dissulfeto de carbono e acetona; todos da VETEC®, com grau de pureza analítico, usados sem purificação adicional.

Métodos

A celulose foi utilizada na forma particulada de 250 μm e sua modificação ocorreu em duas etapas: obtenção do xantato de celulose e grafitação do xantato de celulose.

Etapal: a obtenção do xantato de celulose foi realizada seguindo a metodologia descrita por Hirano *et al.*(1997).

Etapla 2: antes da grafitação do xantato de celulose, o PVA foi sulfonado em solução aquosa de ácido sulfúrico 1% (v/v), a 70°C, por 1 hora, sob agitação e posteriormente adicionado ao xantato de celulose e mantida a solução em temperatura ambiente sob agitação durante 3 horas. Em seguida à solução foi adicionado acetona, para finalização da reação de grafitação.

A constatação da grafitação do xantato de celulose foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Nicoletti S10, com varredura na faixa do número de onda de 4000 – 400 cm^{-1} , aplicando 64 scans de varredura e resolução de 1 cm^{-1} .

Medida da viscosidade intrínseca $[\eta]$ – Foi realizada por meio do procedimento descrito por Pawcenis *et al.* (2016), utilizando o viscosímetro capilar de Ostwald-Fenske, imerso em banho termostatizado a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Para tal, foram preparadas, em triplicata, seis soluções aquosas de CSM, nas concentrações: 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,3 e 0,1 g/L. A viscosidade intrínseca foi determinada a partir do coeficiente linear da curva das viscosidades reduzidas em função das concentrações das soluções.

Medida da viscosidade aparente – A ação viscosificante da CSM foi verificada por meio do comportamento da viscosidade do sistema água-óleo pesado nas concentrações de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 g/L, utilizando viscosímetro Brookfield, modelo DV-III ULTRA, acoplado a banho

termostatizado, nas temperaturas ambiente e de poço, 25°C e 60°C, respectivamente, na ausência e presença de sais.

As condições do pré-sal em bancada de laboratório, em relação ao teor de sal presente na água de formação, foram simuladas por meio de salmoura sintética preparada com base em dados de estudos de poços em teste de longa duração (TLD), como mostrado na Tabela 1 (ASA, 2011; SANTOS et al., 2016) e utilizada na formação da emulsão água (salmoura)/óleo pesado na proporção 20/80% em massa.

Tabela 1 – Composição da salmoura sintética.

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

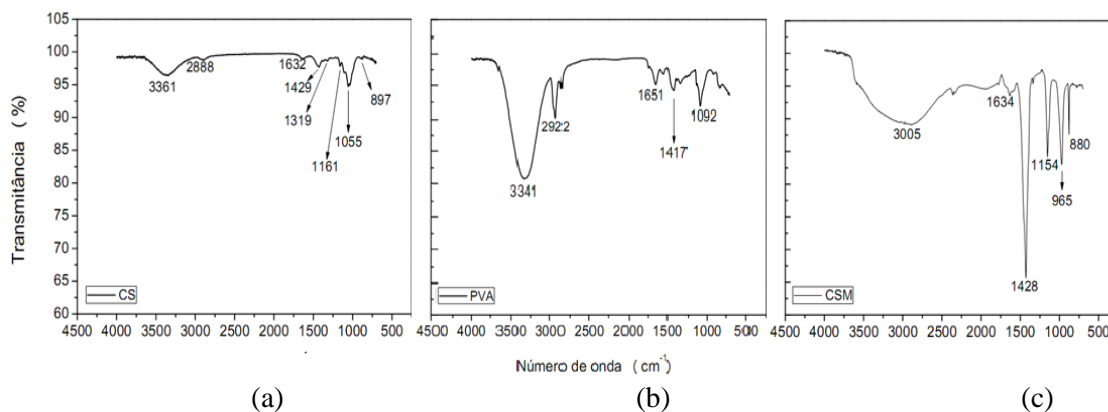
Fonte: ASA, 2011.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Modificação química da celulose

Os espectros de FTIR da celulose de sisal (CS), do PVA e da CSM são mostrados na Figura 1 (a, b, c).

Figura 1 – Espectro de infravermelho da celulose de sisal pura (CS), do PVA e da celulose modificada (CSM).



Na Figura 1(a), espectro da amostra de CS, observa-se a presença da banda de número de onda 3361 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento -OH; a banda de número de onda 2888 cm^{-1} , relacionada à deformação axial de C-H; as bandas de número de onda 1429 cm^{-1} e 1319 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação -CH₂, respectivamente, a banda de número de onda 1161 cm^{-1} , que pode ser atribuída à deformação angular de ligações C-O; o número de onda 1055 cm^{-1} , atribuído à banda de absorção das ligações C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose; e, o número de onda 897 cm^{-1} referente à ligações β-glicosídicas do anel de glicose da celulose, todos característicos da celulose (PAVIA et al., 1996; ALENDAR e SAIN, 2008; LI e RENNECKAR, 2011; NASCIMENTO et al., 2016).

Na Figura 1(b), espectro do PVA, observa-se a banda de número de onda 3341 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo -OH. Observa-se também, as bandas de número de onda 2922 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} e 1091 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento assimétrica -CH, alongamento de carbonila C=O, vibração de flexão C-H de -CH₂ e estiramento C-O dos grupos acetila, respectivamente (BHAT et al., 2005; KHATUA et al., 2015; VO et al., 2018).

Na Figura 1(c), o espectro da CSM mostra a banda de número de onda 3005 cm^{-1} atribuída à vibração de alongamento do grupo -OH presente na estrutura tanto da celulose quanto do PVA. Seu alargamento e perda de intensidade pode ser atribuído à perda de hidroxilas durante a reação de modificação e combinação de grupos -OH com CS₂; observa-se também a banda de número de onda 1634 cm^{-1} corresponde aos grupos C=O, de número de onda 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} fornecem a evidencia de exibição do grupo -O-C(=S)-S. Observa-se uma nova bando no número de onda 880 cm^{-1} que pode ser atribuída à substituição em grupos -OH do C-6 da xantana celulósica pelo PVA, e, a banda de número de onda 1428 cm^{-1} relacionada à dobra simétrica de -CH₂, com aumentou de largura e altura, confirmando que a reação de substituição nos grupos -OH do C-6 (PILLAI et al., 2013; XIA et al., 2014; ZHENG e MENG, 2016; WANG et al., 2018).

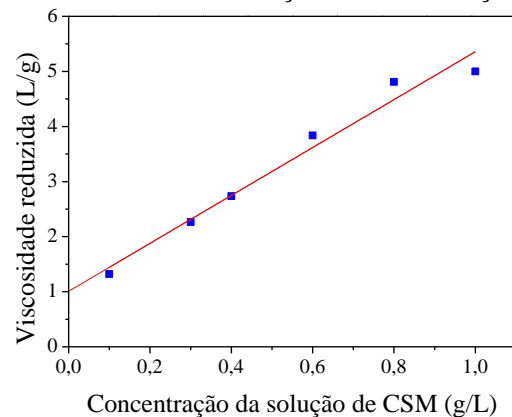
Solubilidade da CSM

A celulose modificada apresentou-se solúvel em água a frio (25°C), tendo sua total solubilização, sem formação de dispersão no meio. A perda de hidroxilas, tanto da celulose quanto do PVA, possibilitou uma maior interação entre a molécula do polímero e água, devido à diminuição das forças intramoleculares. Com o rompimento das ligações de hidrogênio, a molécula do polímero tornou-se livre para se hidratar e formar pontes de hidrogênio com a água.

A viscosidade intrínseca exprime o efeito de uma partícula isolada (sem influências de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente. Observa-se na Figura 2 um comportamento linear dos valores da viscosidade reduzida na região de baixas concentrações de CSM em solução aquosa ($R^2 = 0,9723$), onde o baixo valor do coeficiente de determinação pode ser atribuído à presença, no radical PVA inserido na celulose, de grupo acetato residual,

essencialmente hidrófobo, fazendo com que este se encontre parcialmente hidrolisado. Através da extrapolação do gráfico da viscosidade reduzida, determinada pela Equação 12, em função da concentração das soluções de CSM representado na Figura 9, obtém-se a viscosidade intrínseca da solução pelo coeficiente linear de reta igual a 1,0084 L/g.

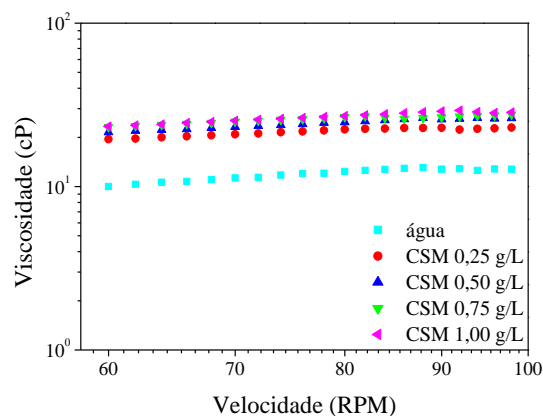
Figura 2 – Variação da viscosidade reduzida em função da concentração de CSM em solução.



Influência da concentração de CSM, da temperatura e da salinidade no comportamento reológico do sistema água-óleo pesado

A Figura 3 mostra o comportamento da viscosidade aparente em função da velocidade de rotação, obtido utilizando reômetro Brookfield, modelo DV-III ULTRA para a CSM em solução aquosa, na temperatura ambiente. Observa-se comportamento não linear e um aumento da viscosidade aparente com o aumento da concentração de CSM, comprovando ação de aditivo viscosificante, como desejado.

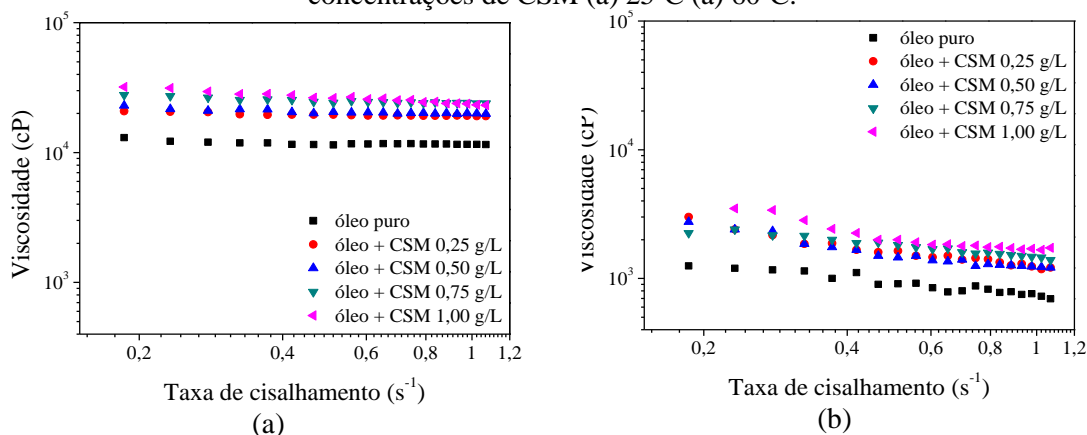
Figura 3 – Viscosidade aparente da solução aquosa da celulose modificada com PVA em diversas concentrações em função da velocidade de rotação.



As Figuras 4 (a, b) mostram o comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento. Observa-se na Figura 4 (a) que a viscosidade aparente das amostras na

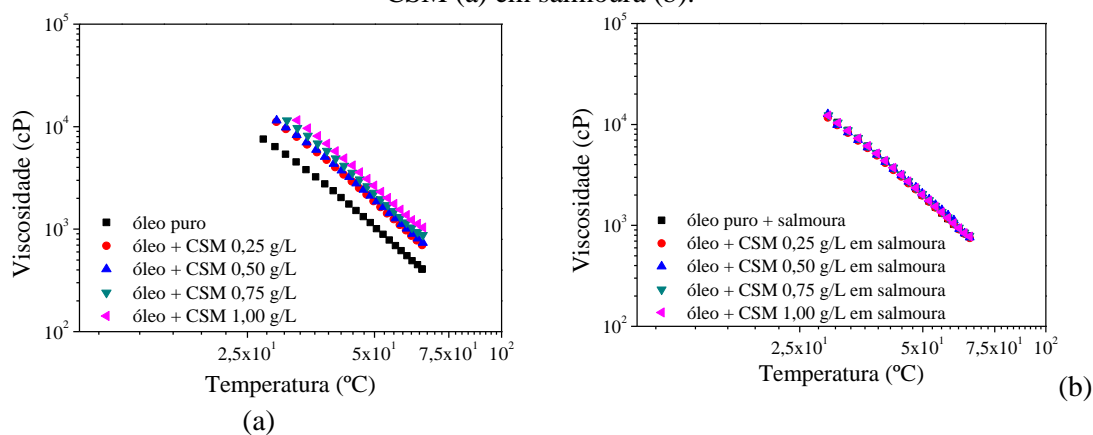
temperatura de 25°C apresenta um comportamento Newtoniano. Contudo, a Figura 4 (b) mostra que todas as amostras, na temperatura de 60°C, apresentam um comportamento não-Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento, com tendência a Newtoniano em altas taxas de cisalhamento. A presença do aditivo elevou a viscosidade aparente do sistema em ambas as temperaturas, em relação ao óleo puro.

Figura 4 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM (a) 25°C (a) 60°C.



Com o aumento da temperatura, ocorrem possíveis quebras da coesão intermolecular e de ligações de hidrogênio, na cadeia do CSM e do óleo, ocasionando a diminuição da viscosidade.

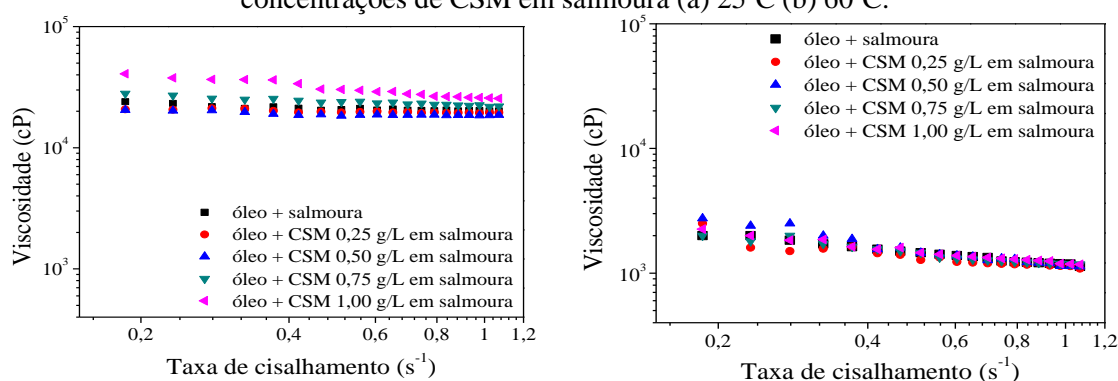
Figura 5 – Viscosidade aparente em função da temperatura em diferentes concentrações de CSM (a) em salmoura (b).



As Figuras 5 (a, b) mostram o comportamento da viscosidade aparente em função da temperatura, na presença e ausência de sais. Comparando-se as Figura 5 (a) e (b), observa-se que a adição da CSM na presença da salmoura aproximou a viscosidade aparente do sistema água óleo-pesado à viscosidade do óleo puro em toda a faixa de temperatura avaliada.

As Figuras 6 (a, b) mostram a viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM. Observa-se na Figura 6(a) que todas as amostras apresentam aumento no valor da viscosidade aparente, em relação às amostras com aditivo CSM na ausência de sais; e que apresentaram comportamento de fluido Newtoniano na temperatura de 25°C. Contudo, observa-se na Figura 6 (b) que todas as amostras tendem ao comportamento pseudoplástico, redução de viscosidade com a taxa de cisalhamento, que pode ser atribuída à orientação das moléculas causada pela presença dos sais, com elevado caráter covalente (XU *et al.*, (2017), ZHANG *et al.*, 2017), o que pode resultar aumento na recuperação do óleo pesado.

Figura 6 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em diferentes concentrações de CSM em salmoura (a) 25°C (b) 60°C.



CONCLUSÕES

A partir da análise de FTIR concluiu-se que é possível modificar a estrutura da celulose por meio da inserção de PVA na sua estrutura molecular. Para tanto, é preciso que inicialmente a celulose seja submetida ao processo de xantatização para tornar a sua estrutura molecular suscetível à modificação, por meio da sua fração amorfa e exposição das hidroxilas dos carbonos, C-2, C-3 e C-6.

Emulsão água – óleo pesado aditivada com celulose de sisal (*Agave sisalana*) modificada apresentaram comportamento de fluido Newtoniano na temperatura ambiente 25°C e de fluido pseudoplástico na temperatura de poço 60°C, na presença e ausência de sal.

A celulose de sisal modificada apresentou poder viscosificante significativo a 0,5 g/L e que o aumento da sua concentração até 1,0 g/L não aumentou o efeito viscosificante no sistema em estudo.

A celulose modificada com PVA apresentou potencial de viscosificação da água, na presença e ausência de sais, o que lhe conferiu potencial para desenvolvimento de aditivo para uso em escoamento de óleo pesado.

REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36 (1), p. 114-122, 2013.
- ALENDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues- Wheat straw and soy hulls. **Bioresource technology**, v. 99, p. 1664-1671, 2008
- ASA- Applied Science Associates South American. **Modelagem do Descarte de Efluentes a partir dos Projetos Piloto de Guará e Desenvolvimento da Produção de Iracema**, Bacia de Santos, 2011.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- BHAT, N. V.; NATE, M. M.; KURUP, M. B.; BAMBOLE, V. A.; SABHARWAL, S. Effect of g-radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 237, n. 34, p. 585-592, 2005.
- CAMPOS, A., & ASSIS, P. Biomassa: alternativa a curto prazo para a produção de aço com baixa emissão de CO₂. **Concilium**, 19(1), 2022. <https://doi.org/10.53660/CLM-234-244>.
- GRIEBLER, C. B.; MARQUES, G. DOS S.; FARIA, E. DE O; & PARENTE, H. T. Economia circular como oportunidade de crescimento para as pequenas empresas têxteis. **Concilium**, 22(5), 922–937, 2022. <https://doi.org/10.53660/CLM-470-559>.
- HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing / Thawing Methods. **Advances in Polymer Science**, v. 153, p. 38-62, 2000.
- HIRANO, S.; USUTA, A.; MIDORIKAWA, T. Novel fibers of IV-acylchitosan and its cellulose composite prepared by spinning their aqueous xanthate solutions. **Carbohydrate Polymers**. v. 33, p. 1-14, 1997.
- Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ. Relatório anual ano base 2019. IBRE/FGV, 2020. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>> Acesso em agosto 2022.
- KHATUA, C.; CHINYA, I.; SAHA, D.; DAS, S.; SEN, R.; DHAR. A modified clad optical fibre coated with pva/tio₂ nano composite for humidity sensing application. **International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems**, v. 8, n. 3, p. 1424-1442, 2015.
- LEWIS, A.; HEAYSMAN, C. **Biomedical Applications of Hydrogels: Poly(vinyl alcohol)- Based Hydrogels for Embolotherapy and Drug Delivery**. In: Lon, X. J.;

Scherman, O.A. (eds), Polymeric and self assembled hydrogels: from fundamental understanding to applications, chap. 10, Royal Society of Chemistry, 2013.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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