



Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Engenharia de Energia

# **Aplicação de lignosulfonato extraído do bagaço da cana-de-açúcar no fluido de perfuração de petróleo**

**Autor: Pedro Henrique Rego Figueiredo**  
**Orientadora: Maria Del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF**  
**2023**



Pedro Henrique Rego Figueiredo

## **Aplicação de lignosulfonato extraído do bagaço da cana-de-açúcar no fluido de perfuração de petróleo**

Monografia submetida ao curso de graduação em (Engenharia de Energia) da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em (Engenharia de Energia).

Universidade de Brasília - UnB

Faculdade UnB Gama - FGA

Orientadora: Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Brasília, DF

2023

---

Pedro Henrique Rego Figueiredo

Aplicação de lignosulfonato extraído do bagaço da cana-de-açúcar no fluido de perfuração de petróleo/ Pedro Henrique Rego Figueiredo. – Brasília, DF, 2023-  
54 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientadora: Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA , 2023.

1. Lignosulfonato. 2. Fluido de perfuração. I. Maria Del Pilar Hidalgo Falla.  
II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Gama. IV. Aplicação de ligno-  
sulfonato extraído do bagaço da cana-de-açúcar no fluido de perfuração de petróleo

CDU 02:141:005.6

---

Pedro Henrique Rego Figueiredo

## **Aplicação de lignosulfonato extraído do bagaço da cana-de-açúcar no fluido de perfuração de petróleo**

Monografia submetida ao curso de graduação em (Engenharia de Energia) da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em (Engenharia de Energia).

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 06 de abril de 2023:

---

**Maria Del Pilar Hidalgo Falla**  
Orientadora

---

**Professor Felipe Chagas Storti**  
Convidado 1

---

**Professora Patricia Regina Sobral  
Braga**  
Convidado 2

Brasília, DF  
2023

# Agradecimentos

Aos meus pais e minha irmã que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, sempre me apoiando em tudo que necessitei. Em específico ao meu pai por ter cortado parta da cana-de-açúcar, a minha mãe por ter ido atrás de ajuda em equipamentos que pudesse ajudar, minha avó pela presença na defesa da tese e minha irmã por sempre me fazer rir independente do momento.

A minha filha Elisa, por todos momentos de carinho e risadas durante esse processo que me ajudaram a passar por esse processo. A Dani por toda compressão e incentivo durante este processo.

A minha melhor amiga, Laura que se ofereceu para me ajudar a fazer correções, sempre ter me apoiado e estar no dia da minha defesa.

Aos meus grandes amigos João Vitor e Paulo Eduardo que tanto estiveram ao meu lado diariamente e ajudaram nos dias de alegrias e no dias de complicações.

Ao meu amigo Familiar por ser um professor quanto ao uso do Overleaf e ter me ajudado em todos momentos que necessitei. A minha amiga Mariana que foi responsável por fazer uma conexão tão importante para o trabalho e por entender a dificuldade que ambos estávamos passando. A Rauena por todo o suporte e incentivo neste caminho. A minha amiga Letycia pela presença no dia da minha defesa e ajuda na preparação. Ao meu amigo Allecsander por todos os momentos que passamos juntos na faculdade, todos os momentos de felicidade e sofrimento.

A Dascicana, pois sem sua ajuda eu não teria jamais finalizado este trabalho, a sua contribuição foi uma virada de chave para o andamento e finalização deste.

A professora Pilar que foi sempre tão compressível quanto as situações que passei, sempre me incentivou falando que iria dar certo e sempre buscou alternativas para que pudesse funcionar. Tem um coração enorme e não conseguiria sem.

A todos os outros amigos que não estão citados, mas que passaram e foram importantes nessa minha jornada.

A empresa júnior Matriz que foi tão importante no meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Sobradinho, meu clube querido.

Ao Flamengo, SRN.

*“Nós não desistimos.  
Nós não nos escondemos.  
Nós não corremos.  
Nós suportamos e conquistamos.  
(Kobe Bean Bryant)*

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivo</b>	<b>14</b>
1.1.1	Geral	14
1.1.2	Específico	14
<b>1.2</b>	<b>Justificativa</b>	<b>14</b>
<b>1.3</b>	<b>Organização do Trabalho</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Cana-de-Açúcar</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Celulose e Hemicelulose</b>	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Lignina</b>	<b>17</b>
<b>2.4</b>	<b>Lignosulfonato</b>	<b>18</b>
<b>2.5</b>	<b>Biorrefinarias de Materiais Lignocelulósicos</b>	<b>20</b>
<b>2.6</b>	<b>Fluido de Perfuração</b>	<b>20</b>
2.6.1	Propriedades do Fluido de Perfuração	25
<b>2.7</b>	<b>Técnica de Análise</b>	<b>26</b>
2.7.1	Espectroscopia FTIR	26
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b>	<b>28</b>
<b>3.2</b>	<b>Extração da Lignina</b>	<b>28</b>
<b>3.3</b>	<b>Sulfonação da Lignina</b>	<b>33</b>
<b>3.4</b>	<b>Formulação do fluido de perfuração</b>	<b>35</b>
<b>3.5</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>36</b>
3.5.0.1	Viscosidade Aparente	37
3.5.0.2	Viscosidade Plástica	37
3.5.0.3	Limite do Escoamento	37
3.5.0.4	Força Gel	37
3.5.1	Curva de Fluxos	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>50</b>

**REFERÊNCIAS** ..... 51

# Resumo

O Trabalho de Conclusão de Curso 2 propõe produzir o lignosulfonato desde a extração da lignina do bagaço, para em sequência ser aplicado como aditivo no fluido de perfuração. A cana-de-açúcar, matéria-prima abundante no mercado não é utilizada para a fabricação de produtos de valor agregado. Para tal foi realizado um processo de extração da lignina do bagaço pela utilização de hidróxido de sódio e em sequência um processo de sulfonação tendo como base o sulfito de sódio, formaldeído e peróxido de hidrogênio. Após a formulação de um fluido de perfuração o lignosulfonato foi adicionado em uma amostra e foram realizados estudos de espectroscopia e cálculo de parâmetros reológicos. A espectroscopia caracterizou o lignosulfonato identificando suas bandas característica de C=C, S=O e C-S respectivamente nos comprimentos de onda de 1650, 1200 e 550  $\text{cm}^{-1}$ . Para os parâmetros reológicos foram calculados a viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel. Nos resultados dos testes reológicos, observou-se uma redução da viscosidade de até 1 cP no fluido de perfuração contendo lignosulfonato, validando a característica de redutor de viscosidade. Enquanto que a força gel aumento o dobro, dado que o aditivo também tem uma função de dispersante. Desta forma concluiu-se que o trabalho atingiu os objetivos, dado que foi possível sintetizar e caracterizar o lignosulfonato a partir do bagaço de cana, e finalmente aplicar como aditivo em fluidos de perfuração, conforme mencionado na referência bibliográfica.

**Palavras-chaves:** Lignina. Lignosulfonato. Fluido de perfuração.

# Abstract

The Course Completion Work 2 proposes to production of lignosulfonate from the extraction of lignin from the bagasse, to be subsequently applied as an additive in the drilling fluid. Sugarcane is an abundant raw material in the market, it's not used as value-added products. For this purpose, a process of extraction of lignin from bagasse was carried out using sodium hydroxide and then a sulfonation process based on sodium sulfite, formaldehyde and hydrogen peroxide. After formulating a drilling fluid, lignosulfonate was added to a sample, a spectroscopy studie and calculation of rheological parameters were performed. Spectroscopy characterized the lignosulfonate by identifying its characteristic bands of C=C, S=O and C-S respectively at wavelengths of 1650, 1200 and 550. For the rheological parameters, were calculated apparent viscosity, plastic viscosity, yield strength and gel strength. According to the theoretical framework, on the firste three parameters there was an average reduction of one house in the values, validating the parameter reducer characteristic of the lignosulphonate. While the gel strength doubles, as the additive also has a dispersant function. In this way, the work was successfully concluded, since it was possible to characterize the lignosulfoant and it acted as expected in the theoretical framework.

**Key-words:** Lignin. Lignosulfonate. Perfuration Fluid.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Fluxograma do Trabalho . . . . .	13
Figura 2 – Estrutura da Celulose . . . . .	16
Figura 3 – Estrutura da Hemicelulose(NASCIMENTO et al., 2014) . . . . .	17
Figura 4 – Estrutura das Ligninas(AGUIAR N. V. V.; VIEIRA, 2020) . . . . .	18
Figura 5 – Estrutura do Lignosulfonato(XU; FERDOSIAN, 2017) . . . . .	19
Figura 6 – Lâminas de Argila(MELO, 2008) . . . . .	22
Figura 7 – Bentonita(BARBOSA; AMORIM; FERREIRA, 2007) . . . . .	22
Figura 8 – Polímeros utilizados como aditivos em fluidos de perfuração de petróleo(MELO, 2008) . . . . .	23
Figura 9 – Curva de Fluxo de Fluidos(EPEQ, 2021) . . . . .	24
Figura 10 – Circulação de fluido de perfuração(Laranja, 2013) . . . . .	24
Figura 11 – Ultrassom(Kondentech, 2013) . . . . .	29
Figura 12 – Autoclave(Stermax, 2021) . . . . .	30
Figura 13 – Licor Negro obtido após os processos de filtração . . . . .	30
Figura 14 – Fluxograma Extração da Lignina . . . . .	32
Figura 15 – Sistema de Refluxo(PNG, 2019) . . . . .	33
Figura 16 – Fluxograma Sulfonação da Lignina . . . . .	34
Figura 17 – Misturador Industrial . . . . .	35
Figura 18 – Viscosímetro . . . . .	36
Figura 19 – Bagaço da cana . . . . .	39
Figura 20 – Lignina . . . . .	40
Figura 21 – Lignosulfonato . . . . .	40
Figura 22 – Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho FTIR . . . . .	41
Figura 23 – Espectroscopia FTIR do Bagaço de Cana-de-Açúcar . . . . .	41
Figura 24 – Espectroscopia FTIR da Lignina . . . . .	42
Figura 25 – Espectroscopia FTIR do Lignosulfonato . . . . .	43
Figura 26 – Espectroscopia FTIR dos Fluidos de Perfuração . . . . .	44
Figura 27 – Fluido de perfuração com Lignosulfonato . . . . .	45
Figura 28 – Fluido de perfuração sem Lignosulfonato . . . . .	45
Figura 29 – Curva de fluxo do fluido com lignosulfonato . . . . .	46
Figura 30 – Curva de fluxo do fluido sem lignosulfonato . . . . .	47

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação de ligninas . . . . .	17
Tabela 2 – Tipos de água presente nas composição de fluidos de perfuração . . . . .	21
Tabela 3 – Reagentes utilizados . . . . .	28
Tabela 4 – Equipamentos utilizados . . . . .	28
Tabela 5 – Composição do fluido de perfuração . . . . .	35
Tabela 6 – Bandas do Bagaço da Cana-de-açúcar . . . . .	42
Tabela 7 – Bandas da Lignina . . . . .	42
Tabela 8 – Bandas do Lignosulfonato . . . . .	43
Tabela 9 – Valores viscosímetro amostra sem lignosulfonato . . . . .	46
Tabela 10 – Valores viscosímetro amostra com lignosulfonato . . . . .	46
Tabela 11 – Valores dos parâmetros em relação a Petrobras . . . . .	48

# Lista de abreviaturas e siglas

NaOH	Hidróxido de Sódio
Si	Silício
Na	Sódio
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
OH	Hidróxido
Ca	Cálcio
NaCl	Cloreto de Sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
FGA	Faculdade do Gama
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

# 1 Introdução

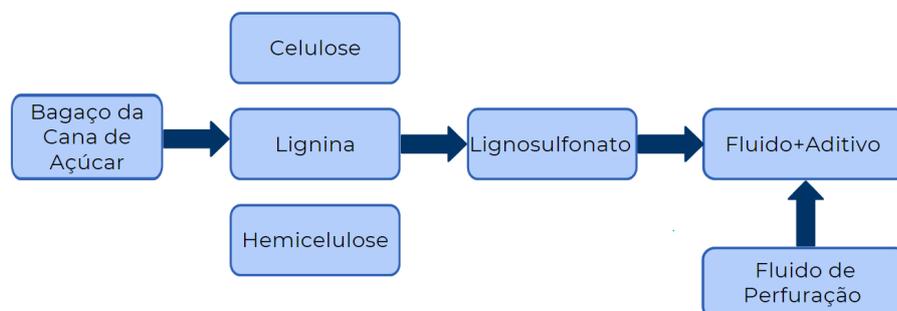
A parte de combustíveis dentro do curso de engenharia de energia é de muito interesse, porém é difícil de ser explorada dentro de Brasília, por não ter um mercado bem desenvolvido neste local. Portanto buscando um maior desenvolvimento desta área, buscou-se um projeto de extensão sobre a utilização da celulose do bagaço da cana-de-açúcar, entretanto em busca de um caminho não muito explorado e que trouxesse uma aplicação diferente, foi utilizado a lignina.

A cana de açúcar é responsável por 38,6% da produção mundial de etanol e gera como subproduto o bagaço que representa 15% da cana, sendo assim uma abundante fonte de matéria prima. Entretanto não há uma grande utilização do bagaço como um produto com valor de mercado. Além disso a escolha do mercado de petróleo se dá pela necessidade de uma introdução da utilização da biomassa dentro da área em busca de uma sustentabilidade maior para o setor.

O processo foi separado em 3 etapas, sendo a primeira a extração da lignina do bagaço, processo que apresenta muitas complicações dado a necessidade de alcançar uma pressão e temperatura específica. Em sequência foi feito o processo de sulfonação, que tem como principal agente o sulfito de sódio e por fim foi feita a formulação do fluido de perfuração e foi adicionado o lignosulfonato obtido.

Com o objetivo de caracterizar o lignosulfonato, foi feita uma espectroscopia FTIR que identificou as ligações presentes em sua estrutura química, assim como os espectros do bagaço e a lignina extraída no processo de pré-tratamento. O produto é então adicionado ao fluido de perfuração, formulado e realizado os testes de viscosidade para calcular seus parâmetros reológicos.

Figura 1 – Fluxograma do Trabalho



## 1.1 Objetivo

### 1.1.1 Geral

O objetivo principal deste trabalho foi produzir o lignosulfonato desde a extração da lignina do bagaço, para em sequência ser aplicado como aditivo no fluido de perfuração.

### 1.1.2 Específico

Além do principal, outros objetivos vêm atrelado como: extração da lignina usando hidróxido de sódio, sulfonação da lignina, caracterização do lignosulfonato usando FTIR, cálculo dos parâmetros reológicos e viabilidade do lignosulfonato como aditivo quando comparado a aditivos já utilizados.

## 1.2 Justificativa

A principal justificativa para a realização deste trabalho é a utilização de um produto que possui grandes quantidades no mercado, sabe-se que o bagaço representa 15% da cana-de-açúcar, mas que não é utilizado em grandes quantidades em produtos de valor agregado. Desta forma é factível produzir no Brasil lignosulfonato como produto intermediário a partir do bagaço, com interessante aplicação sustentável em fluidos de perfuração de petróleo.

## 1.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho foi estruturado em cinco capítulos, sendo estes: introdução, referencial teórico, metodologia, resultados e discussão e conclusão. No primeiro capítulo foi informado o que foi feito no trabalho, o que se busca com este e a motivação para tal. Em sequência esta o referencial teórico aonde é explicado todas partes que compõe a proposta do trabalho. Após, é apresentado a forma como foi desenvolvido todos os processos que serão aplicados para cumprimento do objetivo do trabalho. No capítulo de resultados é apresentado os valores e gráficos finais dos testes feitos com o material estudado. Finalmente é apresentado as conclusões do trabalho.

## 2 Referencial Teórico

### 2.1 Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar tem origem na Índia, em sua origem era tratada como um artigo de luxo voltada a medicina. Chegou ao Brasil somente no século 16 por meio de Martin Afonso que importou mudas vindo da ilha da madeira. Para que pudesse haver evolução da produção da cana, foi necessário o desenvolvimento de espécies híbridas, advindas de cruzamentos que se iniciaram em 1887. (CESNIK, 2007)

No Brasil após um grande fluxo de importação de híbridos, houve a proliferação de doenças nas plantações e para combater tal houve a necessidade da criação do Serviço de Defesa da Cana. Já no início do século XX houve uma conferência no Brasil que definiu a necessidade de comissões de estudo que fossem para países do exterior aprender sobre o cruzamento da cana. A partir deste momento foi criado em território nacional espaços dedicados a pesquisa de sementes canavieiras, sendo o mais importante o projeto conduzido por Frederico de Menezes entre 1946 e 1972. Os cruzamentos advindos do seu projeto ocuparam todas as partes do Brasil. (CESNIK, 2007)

Mesmo com estes grandes avanços na plantação a cana tinha como finalidade quase exclusiva a produção de açúcar até que em 1970 foi implementado o programa Pró-álcool no Brasil. Com tal programa houve um crescimento substancial na produção de álcool anidro e hidratado advindo da cana. Além de ter impulsionado a produção de veículos movido a álcool para consumir essa nova produção. As propostas disponibilizadas pelo governo na época eram de grande vantagem, pois englobavam boa parte dos custos para a implementação da produção do álcool e ofereciam juros abaixo da inflação da época. Além do impacto positivo na economia brasileira houve um impacto ambiental, pois, a adição do álcool além de aumentar a octanagem do combustível diminuiu a poluição do ar. Estudos mostraram que na década de 70 e 80 houve uma redução de 75% na concentração de chumbo no ar de São Paulo.(SACHS; MAIMOM; TOLMASQUIM, 1987)

Quanto a localização das produções canavieiras, no cenário atual a maior parte do cultivo se encontra no estado de São Paulo. Entretanto vem ocorrendo uma migração para a região Centro-Oeste. Atualmente os estados de São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Paraná representam 86,6% do cultivo total. Sendo que a produção total em território brasileiro foi de 753 milhões de toneladas no ano de 2019 com grande parte desta sendo exportada.(Embrapa, 2021)

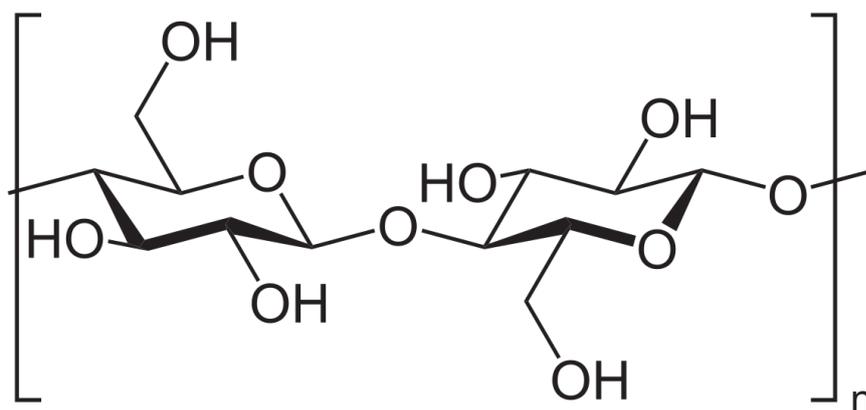
Em busca de um aproveitamento maior desta matéria-prima começou-se a buscar produtos que pudessem ser feitos a partir do seu bagaço. Este apresenta uma composição

de 50% de celulose e 25% de hemicelulose e lignina, cada. Analisando a sua composição química é possível identificar uma presença de cinzas na quantidade de 2,4% valor abaixo de outras biomassas advindo do arroz e trigo, que apresentam 17,5% e 11%, respectivamente. Portanto o bagaço é mais vantajoso quando se trata de utilização em processos de bioconversão envolvendo culturas microbianas.(PANDEY et al., 2000)

## 2.2 Celulose e Hemicelulose

A celulose está presente em todos os vegetais e representa 40% das suas reservas de carbono. É definida como um homopolissacarídeo composto por unidades de d-glicose que são ligadas por ligação glicosídica. Como pode ser observado na Figura (2). (OGATA, 2013)

Figura 2 – Estrutura da Celulose

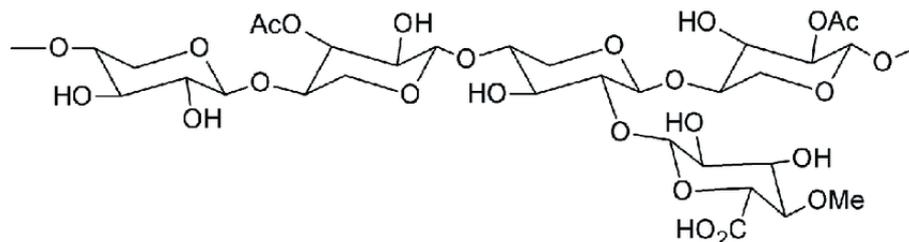


Estas são ligadas entre si por ligações de hidrogênio, formando fibrilas que fazem com que o conjunto seja resistente a tensão e insolúvel em grande parte dos solventes. O seu comprimento varia de acordo com algumas características como: origem, grau de maturação, tempo de envelhecimento e processamento por qual passaram. (SILVA, 2010)

A forma de classificação das celuloses se baseia em dois fatores, seu grau de polimerização e seu índice de cristalinidade. O primeiro pode ser definido pela quantidade média de monômeros e peso muscular, já o segundo trata da reatividade da substância. (ESTEVEZ, 2011)

Já as hemiceluloses são polissacarídeos heterogêneos de baixa massa molecular que representam de 15% a 35% da parede celular. São classificados de acordo com o resíduo de açúcar principal presente. Dentro da célula tem função de auxiliar na parede celular e ademais podem ter a função de armazenar energia. Sua estrutura pode ser observada na figura(3). (OGATA, 2013)

Figura 3 – Estrutura da Hemicelulose(NASCIMENTO et al., 2014)



## 2.3 Lignina

A lignina tem sua natureza definida como sendo aromática e complexa, tem uma presença de 15% a 36% nas plantas e varia a sua estrutura de acordo com tipo de planta. Esta variação tem relação com a polimerização desidrogenativa dos álcoois.(FENGEL; WEGENER, 2011)

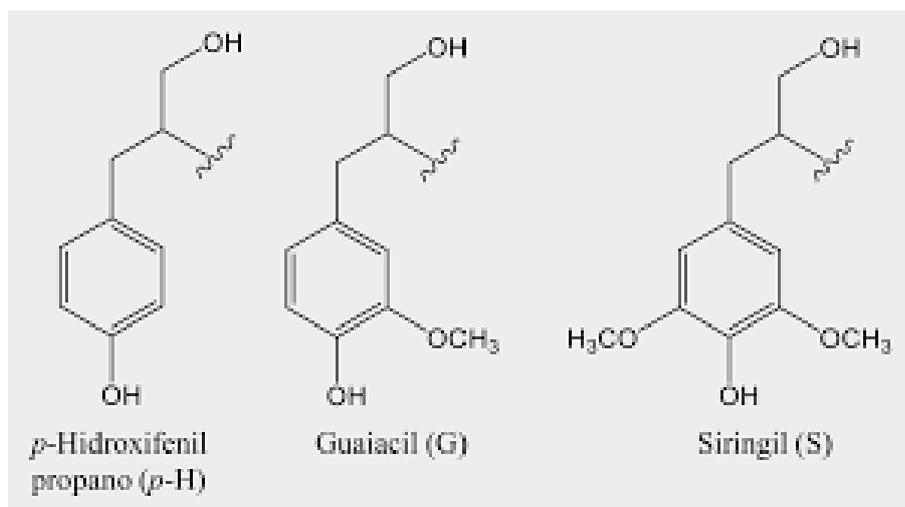
Apresenta papel fundamental compondo a parede celular e auxiliando no transporte de água e nutrientes. É um produto secundário na produção celulósica, porém menos de 2% é utilizado como produto de mercado. Sua maior utilização é como fonte de energia tendo como base o licor negro extraído dessa, por meio de processos como Kraft ou sulfito de polpação.(SILVA, 2009)

Suas funcionalidades se baseiam nas propriedades dispersantes e adesivas que podem ser usadas em produtos como pigmentos, produtos cerâmicos, pesticidas e aditivo em concreto e cimento. A lignina pode ser classificada com base na espécie vegetal da qual é advinda como é visto na tabela 1 e visualizado na figura 4. (LIN; DENCE, 2012)

Tabela 1 – Classificação de ligninas

Origem	Característica	Nome
Coníferas	Mais homogênea	Lignina-G
Folhosas	Equivalência entre guaicila e siringila	Lignina-GS
Gramínea	Maior quantidade de p-hidroxifenila	Lignina-GSH

Figura 4 – Estrutura das Ligninas(AGUIAR N. V. V.; VIEIRA, 2020)



O comportamento químico da lignina depende do grupo funcional presente na macromolécula podendo este ser ésteres, álcool alifático ou benzílico, fenóis e carbonila. Para que haja a determinação de qual grupo está presente pode ser feita uma espectroscopia em ultravioleta ou infravermelho, ressonância magnética nuclear ou espectrometria de massas. (FENGEL; WEGENER, 2011)

## 2.4 Lignosulfonato

O lignosulfonato é produzido como subproduto dos processos de polpação sulfito, esse é solúvel em água e em soluções de pH ácido devido ao seu baixo pKa. Além de serem solúveis em solventes orgânicos polares. A sua origem interfere diretamente na sua composição, sendo que os advindos de plantas folhosas têm uma massa molar maior dos que advém de coníferas. Mesmo tendo a mesma origem, os lignosulfonatos têm estruturas bastante variadas que complicam a determinação com precisão da sua massa molar.(EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009)

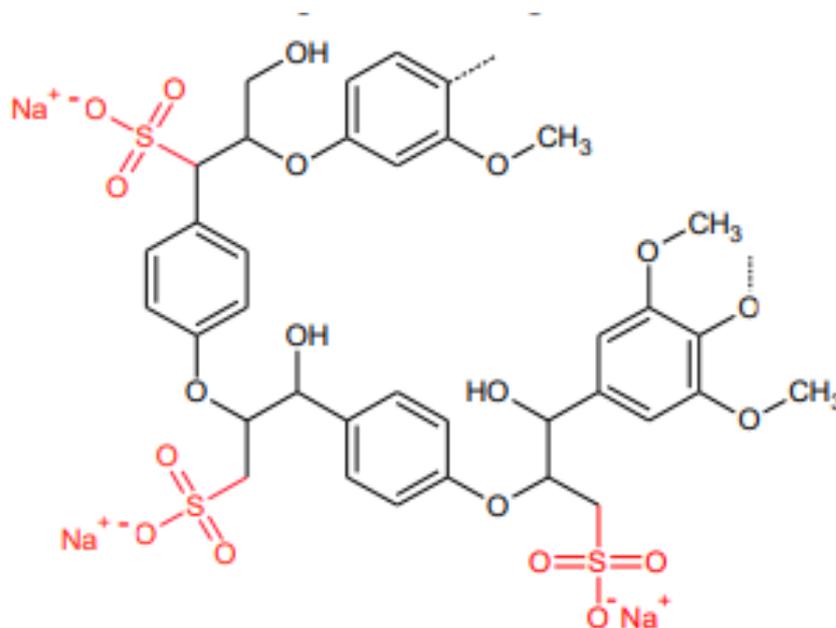
Tal composto advindo de licores de polpação sulfito pode ser extraído de algumas formas. Sendo os dois mais comuns o Howard que chega a 95% de eficiência e o Pekilo que atinge uma porcentagem de 90%. O método Howard é uma forma de tratamento que envolve a utilização de CaO e em seguida uma alcalinização para que por fim possa ser filtrado e recuperado o lignosulfonato. Já no Pekilo é feito uma fermentação utilizando fungi filamentoso para remover açúcar e em sequência há um processo de ultrafiltração.(ARO; FATEHI, 2017) Entretanto o processo utilizado comercialmente se trata da ultra filtração, que apresenta bons resultados por ter como base a diferença de massa molar entre o lignosulfonato e os outros componentes do licor negro.(HEINZ, 2022)

O licor negro se trata de um subproduto da extração do bagaço da cana-de- açúcar

onde a sua maior parte é constituída de 60% de matéria orgânica e 40% de matéria inorgânica. Na sua formação está presente a lignina que vai ser utilizada no processo.

O desenvolvimento de pesquisas para maior utilização do lignosulfonato está diretamente ligado com as biorrefinarias, onde a lignina seria o principal componente a ser utilizado. Fato que é explicado pelos pontos positivos deste componente que são: alta disponibilidade, alto poder calorífico e fonte sustentável de composto fenólico e aromático. Entretanto seus pontos negativos como a estrutura não ser uniforme e ser complexa explica que no Brasil a produção industrial ainda é limitada, precisando de fornecedores externos para adquirir tal produto. Apesar de limitada, existem empresas no como Suzano e Klabin que estão investindo na valorização da lignina, para a obtenção de produtos com maior valor agregado como o lignosulfonato. A estrutura do lignosulfonato pode ser observada na figura (5).

Figura 5 – Estrutura do Lignosulfonato(XU; FERDOSIAN, 2017)



Lignosulfonato tem aplicações em diversas áreas como no armazenamento de resinas onde este evita o envelhecimento e aumenta em 600% a sua estabilidade de armazenamento. Na área de produção de briquetes de carvão para peletização de ração animal onde o composto tem uma função de aglutinante, diminuindo a energia requerida e aumentando a taxa de peletização. Ainda há a utilização na parte cosmética devido a capacidade antioxidante e por não causar irritação na pele e nos olhos o lignosulfonato é utilizado em produtos como protetor solar. Porém a sua maior utilização é na indústria do concreto, pois esse utiliza da sua capacidade dispersante para reduzir o teor de água no concreto além de dispersar os flocos de cimento. Tal capacidade dispersante também pode ser utilizada para uso nos fluidos de perfuração de petróleo e dispersantes em tintas. (HEINZ, 2022)

## 2.5 Biorrefinarias de Materiais Lignocelulósicos

A utilização de materiais lignocelulósicos nas biorrefinarias de biomassa é crescente nos tempos atuais. Dado a quantidade de cana-de-açúcar produzida no Brasil, atrelado ao fato de que 15% desta quantidade se mantém no pátio fabril como bagaço, a sua utilização como biomassa em biorrefinarias é uma alternativa viável.(CARPIO; SOUZA, 2017)

Entretanto por conta da estrutura complexa da parede celular lignificada, esse processo é dificultado por demandar uma maior qualidade de tecnologia. Entretanto já é possível visualizar uma alta quantidade desse processo nas operações de 1ª geração que geram sacarose, vapor e eletricidade. (CHANDEL et al., 2021)

Já as operações de 2ª geração que buscam a produção dos monossacarídeos para gerar o etanol, necessita de uma tecnologia que apesar de estar em uso no mundo ainda está pouco difundida no Brasil. Em ambos os processos a lignina presente no bagaço apresenta um importante papel para gerar vapor e eletricidade,além disso essa pode ser utilizada em cadeias de produção de insumos químicos aumentando assim o retorno financeiro. (CHANDEL et al., 2021)

Apesar de não estarem em pleno desenvolvimento ainda as biorrefinarias de base lignocelulósica agregam aplicações versáteis, produtos químicos diferentes e diminuem a dependência de combustíveis fósseis. Inclusive se feito em conjunto a produção de 1ª e 2ª geração a cadeia como um todo terá resultados melhores.(HEINZ, 2022)

## 2.6 Fluido de Perfuração

O fluido de perfuração pode ser definido como uma mistura complexa de sólidos, líquidos e até gases que do ponto de vista químico podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão.(THOMAS, 2001) Os primeiros usos do fluido de perfuração tinham como função servir de meio para a remoção dos sedimentos e controlar a pressão do poço para prevenir o blowout. Naquele tempo era composto basicamente de água e terra e era denominado lama. Entretanto com os avanços das tecnologias e dos estudos na área, foram se criando diversas aplicações para o fluido e uma complexidade química se tornou crucial no processo.(CAENN; DARLEY; GRAY, 2015)

Os fluidos podem ser divididos em 3 categorias diferentes tendo como forma de classificação a base utilizada para sua produção. Primeiramente, temos os pneumáticos que utilizam como base ar, gás ou névoa. São utilizados em locais que contém rocha dura e tem como característica uma rápida penetração que acarreta uma menor quantidade de cascalhos. (NETO, 2002)

Em seguida há os fluidos contendo base de óleo que são compostos por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos que tem características diferentes dos fluidos com base de

água que favorecem sua utilização. São essas a sua baixa solubilidade nas formações de sal, resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de atrito, alto intervalo de variação de massa e inibe corrosão. Porém sua utilização está em queda devido a presença de diesel e óleo que resultam em poluição além de ter um alto custo.(DUARTE, 2004)

Por fim existem os fluidos com base de água que é o mais utilizado principalmente devido ao seu preço. Este contém uma fase dispersa que contém seus aditivos, que tem a função de adaptar o fluido para cada poço específico. Já a fase dispersante é a água que pode ser composta de três formas. Como pode ser visto na tabela (2).

Tabela 2 – Tipos de água presente nas composição de fluidos de perfuração

<b>Tipo</b>	<b>Característica</b>	<b>Observação</b>
Água Doce	Menos de 1000 ppm de NaCl	Não necessita de tratamento
Água Dura	Presença de Ca e Mg	Pode alterar características dos aditivos químicos
Água Salgada	Mais de 1000 ppm de NaCl	Pode ser salgado artificialmente

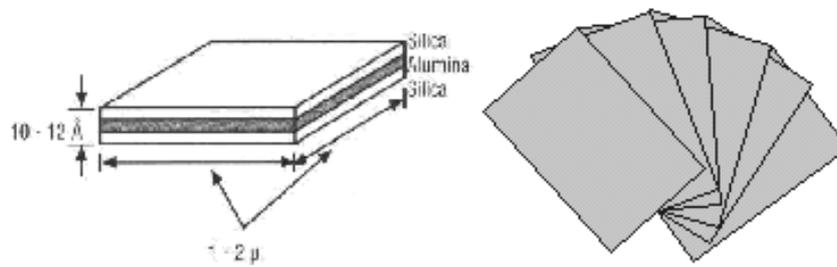
A classificação dos fluidos com base de água em algumas categorias. Primeiro há os fluidos de abertura que apresentam a função de limpar os detritos presentes no poço para que possa haver a inserção do tudo condutor. A betonita que aumenta as propriedades reológicas do fluido, mas que deve ser tratada antes de ser utilizada para que diminua o risco de contaminação. Os fosfatos têm a função de serem dispersantes dos fluidos, porém tem seu uso restrito por se tornarem instáveis a temperaturas mais altas. O fluido gel-químico também tem função dispersante, porém diferente do fosfato podem ser utilizados em alta temperatura e contem lignosulfonato presente em sua mistura. Além disso há o polímero não dispersante que remove sólidos dispersos utilizando o método de floculação, apresentam alta taxa de penetração de fluido na rocha e podem desintegrar quimicamente altas concentrações de sólidos argilosos. Por fim há os fluidos salinos que estabilizam perfurações onde a rocha é salina. (LUMMUS; AZAR, 1986)

Para alterar os fluidos de perfuração que tem como base a água, são utilizado aditivos. Esse teve sua primeira utilização datada em 1921 e são utilizados para controlar suas propriedades. Os exemplos mais comuns são: argilas, polímeros, sais e tensoativos. (CAENN; DARLEY; GRAY, 2011)

Os adensantes alteram a densidade do fluido e são comumente formados por bari-tas, que usualmente são formados por sulfato de bário. O inibidor de argila possui baixo custo e alto conjunto de ações, porém alteram a densidade e a viscosidade do fluido.

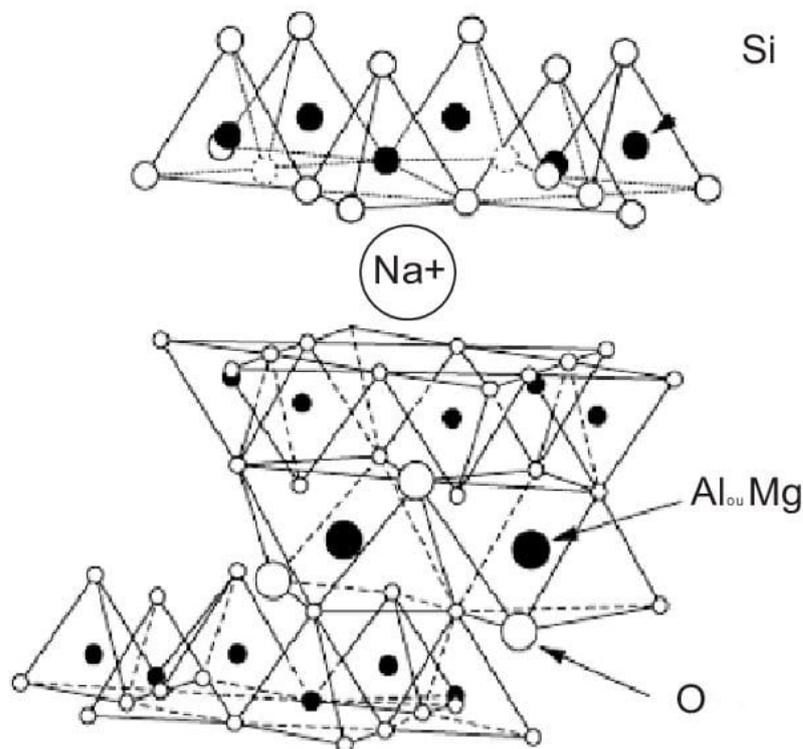
Os viscosificantes alteram a viscosidade do fluido, um exemplo seria a argila que é utilizada em pacotes laminares e ao entrar em contato com a água se espalha e resulta em um efeito de gelo. Tais lâminas podem ser vistas na figura (6).

Figura 6 – Lâminas de Argila (MELO, 2008)



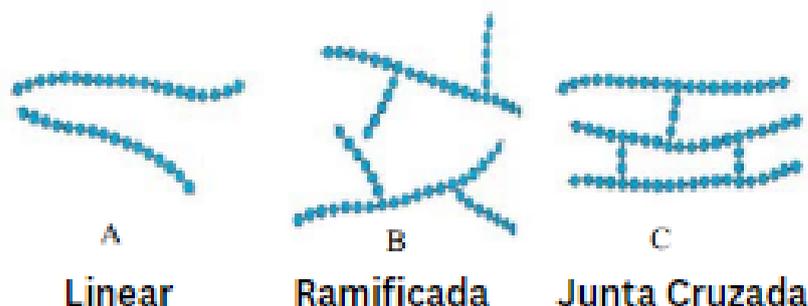
A mais comum de usar é a bentonita que possui alto poder de inchamento ocupando assim mais espaços. Agregando força de cisalhamento que influencia nas placas citadas anteriormente exercendo uma função de quebrar suas ligações e absorvem água aumentando a viscosidade e mantendo a estabilidade. A estrutura da bentonita pode ser observada na figura (7).

Figura 7 – Bentonita (BARBOSA; AMORIM; FERREIRA, 2007)



Os polímeros são utilizados como controlador de filtrações, podem ser classificados de duas formas quanto a sua forma na natureza. Sendo a natureza: natural, modificado ou sintético. A forma pode ser linear, ramificada ou junta cruzada, como pode ser observado respectivamente na figura (8). (PERREIRA, 2008)

Figura 8 – Polímeros utilizados como aditivos em fluidos de perfuração de petróleo (MELO, 2008)



Nos naturais o mais comum de ser utilizado é o amido, que por ter características hidrofílicas tem a capacidade de controlar a perda dos filtrados. Enquanto os biopolímeros auxiliam no controle reológico e melhoram o poder de carregamento de cascalho. Já os modificados por exemplo a carboximetilcelulose tem a função de aumentar a viscosidade do fluido. O sintético pode advim do próprio petróleo e dependendo do seu peso molecular pode atuar com afinadores, desfloculantes, e controlador de parâmetro reológico. (ARAÚJO et al., 2005)

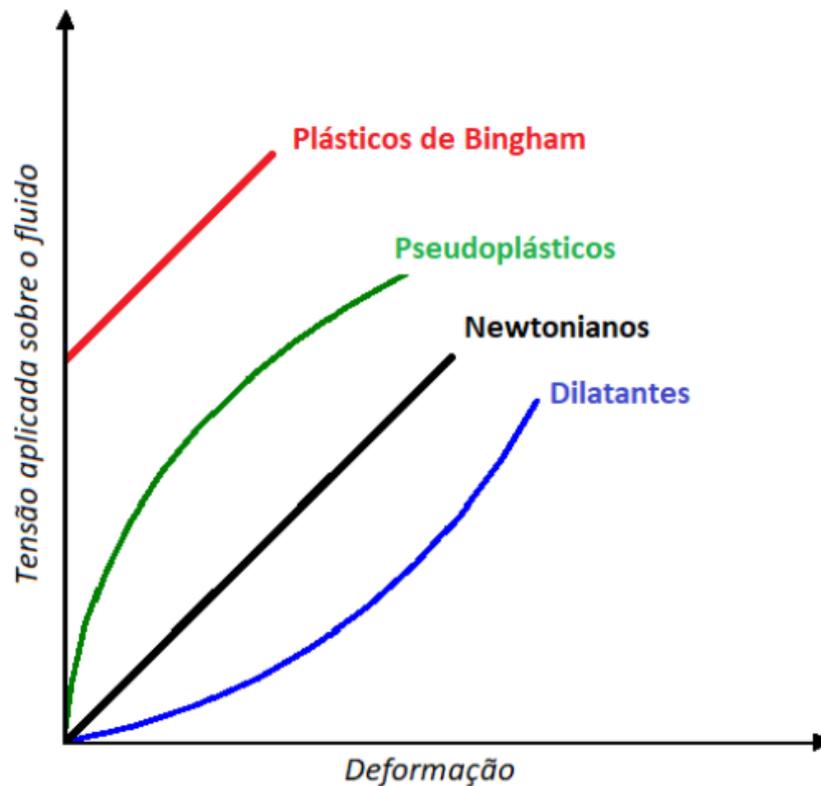
A escolha do fluido correto e a manutenção das suas propriedades enquanto ocorre a perfuração influenciam diretamente nos custos totais do poço. Sua composição é constituída de sólido, químicos e gás, que podem assumir aspecto coloidal ou de emulsão com base no estado físico dos componentes. É um fluido considerado não-newtoniano como pode ser observado na figura (9), pois não apresenta uma taxa de cisalhamento e deformação constante. (COMMITTEE et al., 2011)

Todo dia que há perfuração do poço, é feito um relatório referente ao fluido de perfuração. Neste estão listadas todas as propriedades testadas pelos especialistas em fluido. Este relatório permite que os especialistas ajustem as propriedades do fluido para otimizar seu funcionamento. (CAENN; DARLEY; GRAY, 2015)

As propriedades dos fluidos alteradas pelos especialistas podem controlar:

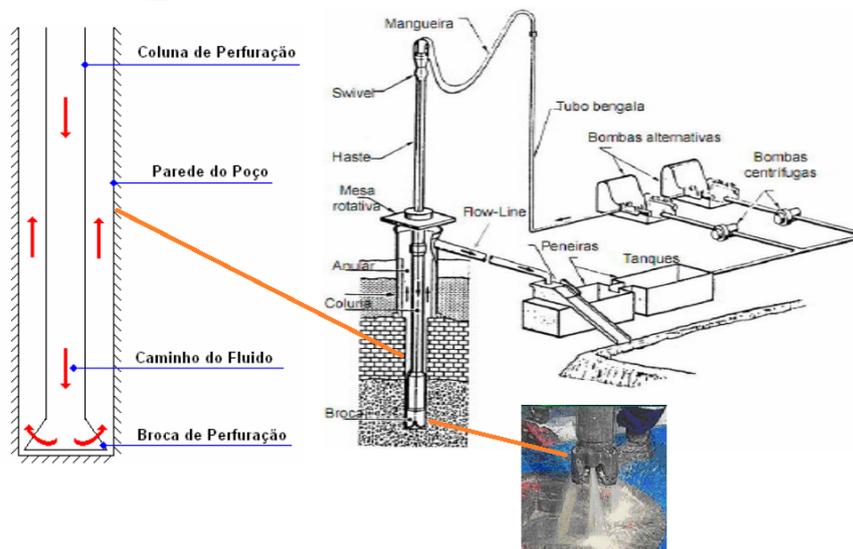
- Peso do fluido = densidade
- Viscosidade = mudança de reologia, espessamento
- Perde de fluido = reforço do poço, perda de circulação
- Reatividade química = alcalinidade, pH, lubrificação, floculação, controle de contaminação

Figura 9 – Curva de Fluxo de Fluidos(EPEQ, 2021)



O fluido apresenta um ciclo contínuo, onde ele inicia o processo entrando pelo pesço do ganso para entrar no *swivel* e descer pelos tubos de perfuração até seu fim saindo pela broca. Na sua subida pela espaço anular levando consigo os cascalhos resultantes do processo de perfuração ao chegar na superfície passa por processos como a desgaseificação, por peneiras entre outros para que este possa ser utilizado novamente. Esse ciclo pode ser observado na figura (10). (MELO, 2017)

Figura 10 – Circulação de fluido de perfuração(Laranja, 2013)



A grande parte dos problemas que podem ocorrer durante a fase de perfuração advém do fluido, pois pode ocorrer uma instabilidade do poço devido ao processo de atravessamento dos folhelos. As causas para tal acontecimento pode ser: aprisionamento da coluna, encerramento de brocas, desmoronamento de brocas, desmoronamento das paredes, redução do diâmetro do poço ou dispersão do cascalho. (M.R.ANNIS, )

Para impedir tais acontecimentos é importante que o fluido consiga estabilizar as paredes do poço quimicamente e fisicamente, consiga manter sólidos em suspensão quando em repouso, não causar danos as paredes e por fim não corroer a coluna. (THOMAS, 2001)

### 2.6.1 Propriedades do Fluido de Perfuração

O fluido deve ser projetado para que a pressão exercida pela coluna de fluido evite o influxo de fluido para o poço. O peso da coluna de fluido balanceia a pressão da formação. (CAENN; DARLEY; GRAY, 2015)

Portanto a densidade tem papel fundamental na estabilidade das paredes e a concentração do fluido nas formações. Essa pode variar tendo como máximo o valor que seja equivalente a pressão de fratura.

Suas propriedades reológicas demonstram o comportamento do fluxo do fluido em circunstâncias diferentes. Por ocorrer tamanhos e formas diferentes dentro do poço, deve haver um estudo para prever seu comportamento. Os parâmetros que alteram esse modelo reológico é o cálculo de perdas de cargas na tubulação e a velocidade de transporte de cascalhos. (VALE et al., 2017) As principais propriedades reológicas são:

- Viscosidade aparente
- Viscosidade plástica
- Limite de escoamento
- Força gel

A viscosidade aparente é uma viscosidade específica dos fluidos não newtonianos pois depende do cisalhamento que está sendo aplicado ou do seu tempo de aplicação. Sendo assim seu valor depende da resposta do fluido à uma taxa ou tempo de cisalhamento. (G.BARRA, 2017) Já a viscosidade plástica se trata da resistência interna de um fluido ao escoamento, dado interações com sólidos presentes, sendo assim é uma medida da fricção do choque de partículas. Portanto dependendo da concentração de sólidos no fluido, seguindo uma lógica diretamente proporcional. (AMORIM et al., 2002)

O limite de escoamento é definido como a tensão cisalhante mínima que deve ser imposta no fluido para que este possa escoar. Sendo assim, também pode ser considerado como uma medida das forças eletroquímicas presentes no fluido. (ROGERS, 1948)

O fluido tem uma característica singular onde enquanto em repouso fica em estado semirrígido já em movimento apresenta fluidez e por isso pode ser denominado um tixotrópico. Tal característica é medida pela força-gel, que é representada pelo grau de interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel é resultante da diferença entre a força gel inicial e a final. A inicial é definida pela tensão necessária para colocar o fluido em movimento após este ser agitado e em seguida ser mantido em repouso por 10 segundos. Já na final, o fluido passa por um repouso de 10 minutos. Por fim é encontrado um valor que representa o grau de tixotropia do fluido, ou seja, a capacidade deste se gelificar. (VALE et al., 2017)

Buscando o equilíbrio da pressão dentro do poço o fluido seria obrigado a constantemente invadir as formações, porém esse tem uma característica que o permite preencher tais espaços com partículas sólidas presentes. Porém se a quantidade de fluido que invadir a formação for maior que o necessário podem ocorrer problemas como:

- Desmoronamento
- Avaliação equivocada da formação
- Redução do diâmetro do poço

## 2.7 Técnica de Análise

### 2.7.1 Espectroscopia FTIR

A espectroscopia é uma técnica de muita importância na análise química qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. Para a análise, a amostra é submetida à radiação infravermelha que é limitada pelo número de ondas entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , localizada entre a região visível e micro-ondas do espectro. Um feixe de radiação é incidido no interferômetro, que ao passar pelo espelho semi-prateado, percorre dois caminhos. Metade é transmitido e o restante refletido. Em sequência são passados para a célula de ATR. Com o feixe incidindo na amostra, é direcionado ao um detector fotossensível que ao passar pela transformada de Fourier apresenta o espectro. (SOUZA; LIMA; OLIVEIRA, 2014). Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. (SILVERSTEIN et al., 1991).

Ao analisar a espectroscopia do lignosulfonato podemos observar algumas bandas características. Na ordem de 3300  $\text{cm}^{-1}$  está presente uma deformação axial simétrica das hidroxilas característica dos grupos alcoólicos e água, já entre 2940 e 2890  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a deformação axial da ligação C-H advinda do metileno. Na frequência na faixa 1595-1660  $\text{cm}^{-1}$  as bandas correspondem a deformação do anel aromático. A banda

de  $1363\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular da ligação C-H advindo da metila enquanto que na faixa de  $1174\text{-}1222\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento do grupo sulfônico (S=O). A banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-O em lignosulfonatos. As bandas em  $825$  e  $757\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as deformações angulares de C-H, sendo a primeira ligação orto-para e a segunda ligação orto-orto. Finalmente a banda em  $655\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibração do grupo sulfônico (C-S).

## 3 Metodologia

### 3.1 Materiais

Para a realização do trabalho foram utilizados os reagentes apresentados na tabela 3 e água destilada.

Tabela 3 – Reagentes utilizados

Reagentes	Fórmulas
Hidróxido de Sódio	NaOH
Ácido Clorídrico	HCl
Peróxido de Hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Sulfito de Sódio Anidro	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Formaldeído	CH <sub>2</sub> O

Os equipamentos do laboratório utilizados na parte experimental são apresentados na tabela 4

Tabela 4 – Equipamentos utilizados

Equipamento	Fabricante
Balança Analítica	Ohaus
Estufa	Solidstead
Agitador Magnético	Biovera
Bomba à Vácuo	Vacuubrand
Autoclave	Stermax
Ultrassom	Kondortech
Misturador Mecânico	Hamilton Beach
Viscosímetro Rotativo	Fann 35 <sup>a</sup>
Espectro Infravermelho	Thermo Scientific

### 3.2 Extração da Lignina

A rota apresentada a seguir baseia-se na metodologia proposta por (SILVA, 2014), contudo foram feitas algumas adaptações para obter uma maior eficiência no processo.

Primeiramente foi realizado um pré-tratamento com bagaço de cana-de-açúcar (BCA) onde este sofreu um processo de lavagem com água destilada e depois um processo de secagem ao sol durante 24 horas. A lavagem tem como objetivo principal retirar impurezas como cinzas, resto de terra, fuligem e excesso de sacarose. Já o processo de secagem tem um papel fundamental, pois o ideal é que tenha a menor quantidade possível

de umidade no bagaço para que haja um aproveitamento maior da quantidade de lignina extraída.

Em sequência o bagaço já seco foi batido no liquidificador buscando o menor tamanho possível, pois desta forma haverá maior área de contato na etapa de pré tratamento da extração da lignina. O que resultará em uma maior eficiência ao fim do processo.

Com o bagaço seco ao sol e triturado foi medido a sua massa e em sequência este foi levado para a estufa onde permanecerá por 4 horas em uma temperatura de 100° C. Ao final deve ser conferida novamente sua massa para que possa ser calculado o teor de umidade presente. Baseado na equação (3.1) :

$$\left( Umidade = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100\% \right) \quad (3.1)$$

- M1 = Massa do béquer vazio
- M2 = Massa do BCA + M1
- M3 = Massa do BCA seco + M1

Após tal processo, foi iniciado o tratamento do bagaço, primeiramente prepara-se uma solução de NaOH de concentração 1% e adicionou-se ao bagaço. Com objetivo de homogenizar a amostra, esta foi colocada no ultrassom (Figura 11) e aquecida a 60 graus por 30 minutos.

Figura 11 – Ultrassom(Kondentech, 2013)



Em seguida, a mistura deve ser colocada dentro da autoclave (Figura 12) por um período de tempo de aproximadamente 1 hora para que haja a formação da mistura licor e fibra. A amostra é então colocada na estufa à 160° C por uma hora e então resfriada a temperatura ambiente.

Figura 12 – Autoclave (Stermax, 2021)



Tendo o licor em mãos, este foi lavado duas vezes com uma solução de NaOH de 1% e então foi colocado em um sistema de filtração à vácuo para que possa haver a separação da polpa (celulose e hemicelulose) do licor (lignina). Como pode ser visto na figura 13.

Figura 13 – Licor Negro obtido após os processos de filtração



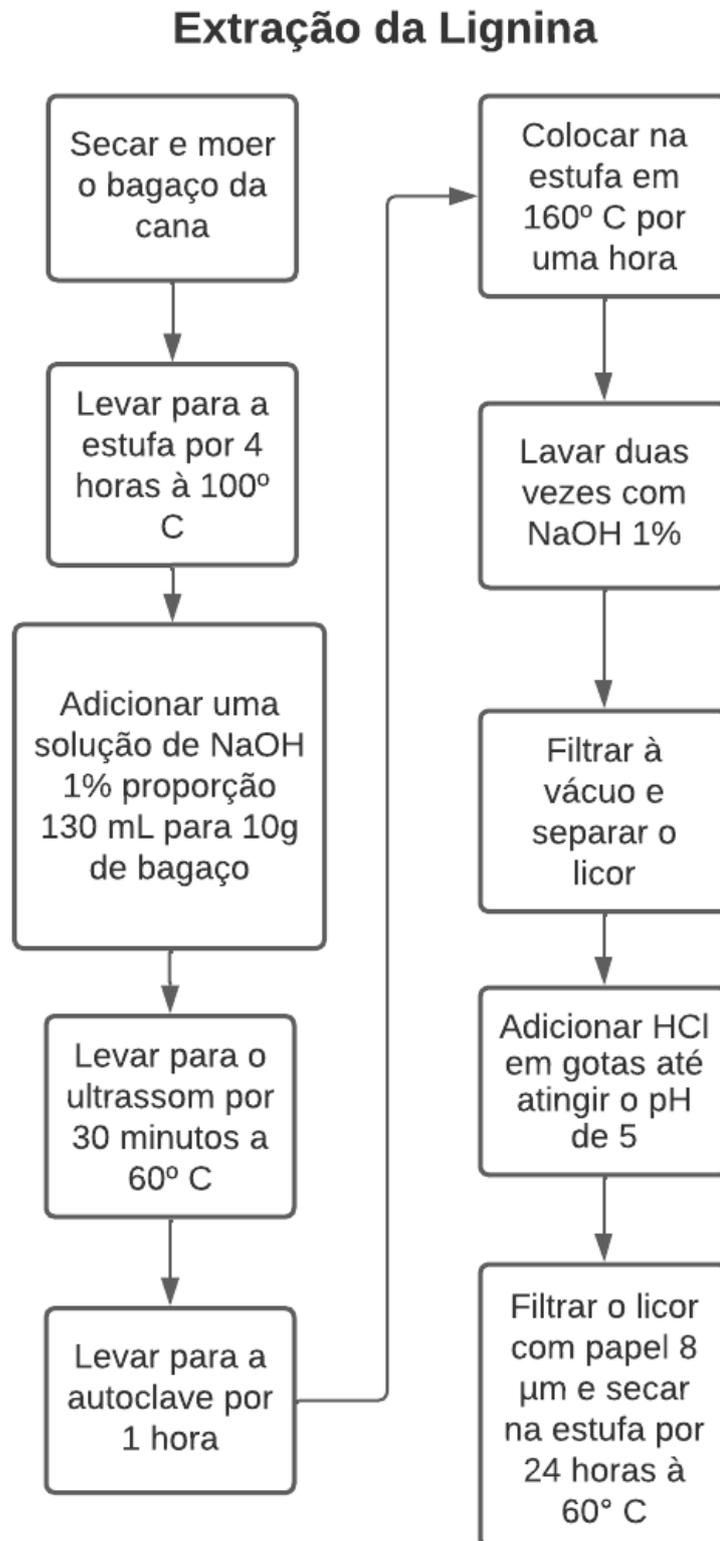
Foi adicionado ao licor gotas de HCl até haver uma aglomeração visual da lignina, que em sequência foi filtrado utilizando papel de filtro de 8  $\mu\text{m}$  e seco em estufa a 60° C

por 24 horas para a obtenção da lignina.

Duas alterações foram feitas em relação ao processo original que resultaram em uma maior eficiência na obtenção da lignina para prosseguir com o processo de sulfonação. As mudanças no processo foram principalmente aumentar o tempo de permanência na autoclave atingindo assim a temperatura onde a lignina se desprendesse dos outros componentes. Além disso, foi ajustado o pH do licor negro utilizando HCl a fim de aglomerar a lignina.

O processo pode ser melhor visualizado no fluxograma [14](#).

Figura 14 – Fluxograma Extração da Lignina



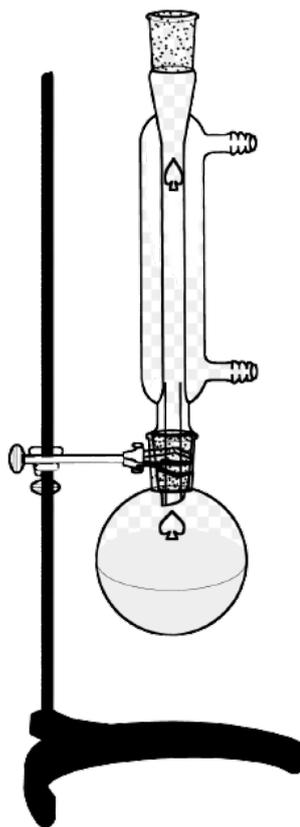
### 3.3 Sulfonação da Lignina

O processo de sulfonação apresentado a seguir, utilizou o trabalho (LEITAO et al., 2017) como referência, porém havendo alterações para que o processo pudesse ser realizado no laboratório da FGA .

Primeiramente a lignina extraída no processo anterior foi depositada em um balão de fundo chato e adiciona-se água destilada, numa proporção de 50 mL para cada 2,5 g de lignina. A solução que tem pH 5 foi ajustada até pH 10 utilizando uma solução NaOH 0,1 M; para verificar o pH foi utilizado fitas medidoras de pH.

Em sequência, o balão foi colocado em banho de água com agitação e acoplado a um sistema de refluxo (Figura 15 ), por um período de 30 minutos e à uma temperatura de 50° C.

Figura 15 – Sistema de Refluxo(PNG, 2019)

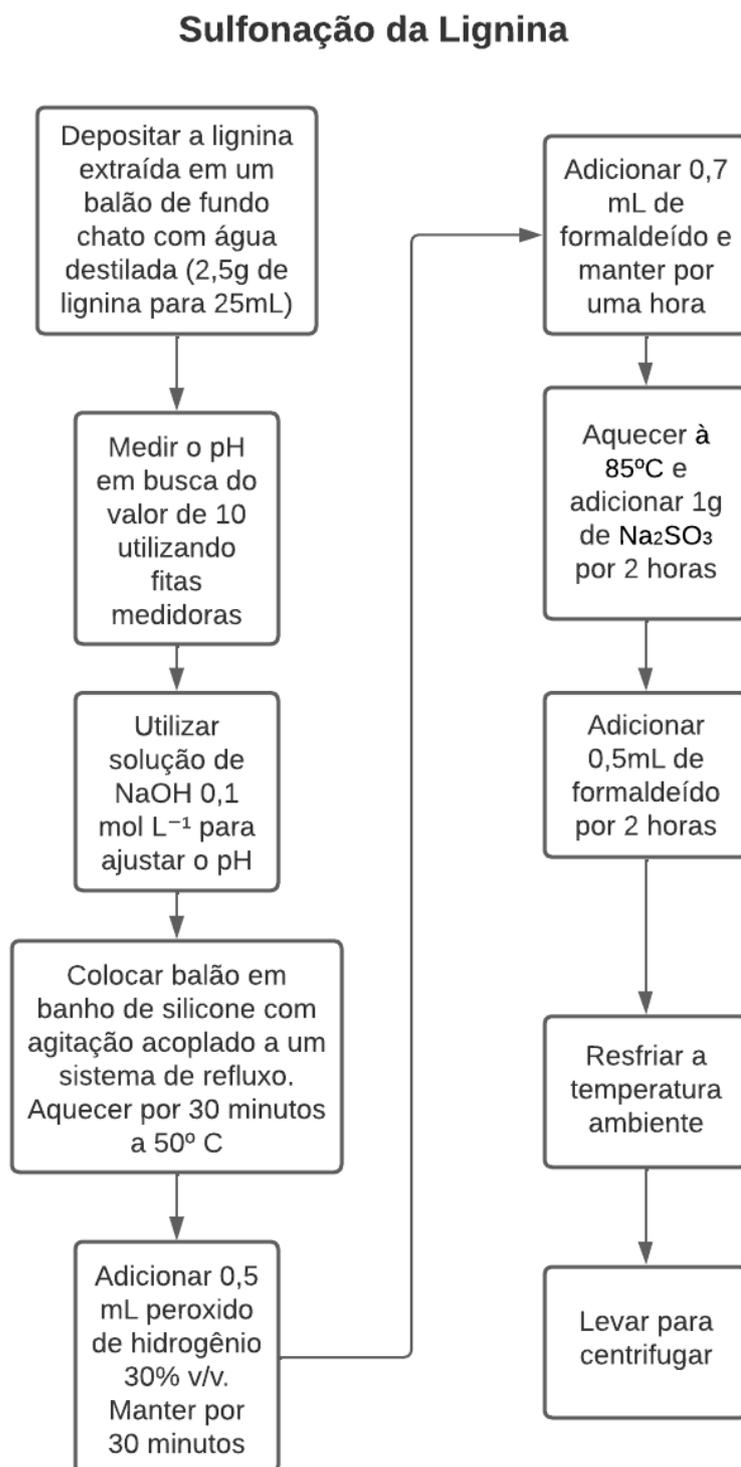


Para pré-oxidar a lignina se utiliza uma solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) por um período de 30 minutos. Logo após, adicionou-se 0,7mL de formaldeído por um período de uma hora para que possa haver a hidroximetilação da solução. Para que ocorresse a sulfonação, adicionou-se 1g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> anidro na solução, que ficou por duas horas a uma temperatura de 85°C. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de formaldeído por um período duas horas para que possa haver a copolimerização da lignina sulfonada. Por fim a solução é deixada para resfriar em temperatura ambiente e depois centrifugada para

separar o lignosulfonato obtido.

O processo pode ser melhor visualizado no fluxograma 16.

Figura 16 – Fluxograma Sulfonação da Lignina



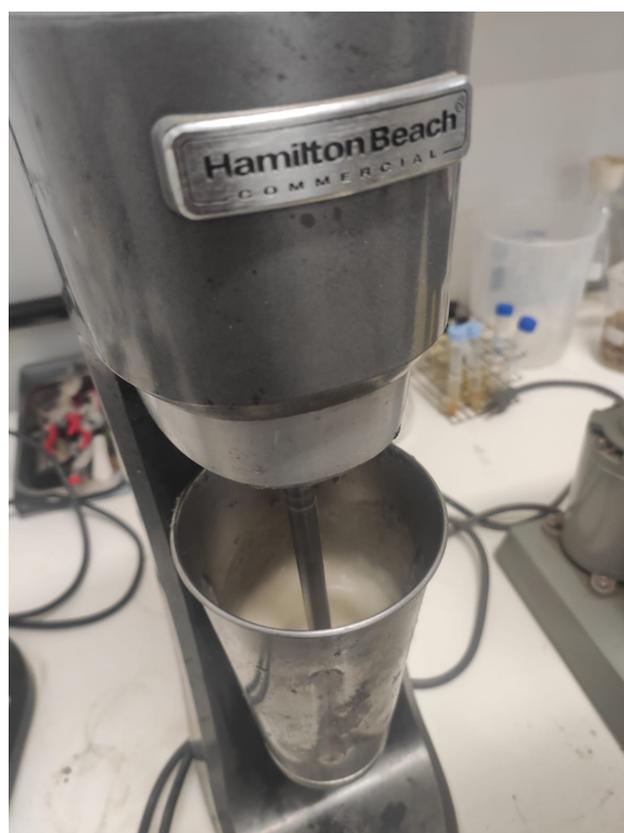
### 3.4 Formulação do fluido de perfuração

O fluido de perfuração foi preparado tendo como base os estudos de (LOPES, 2018), os componentes utilizados podem ser visualizados na tabela 5. Estes foram depositados no misturador Hamilton Beach N936, figura 17 por 20 minutos.

Tabela 5 – Composição do fluido de perfuração

Produto	Quantidade	Especificação
Água Destilada	200mL	Base
Barrilha Leve	0,4g	Controlador de pH
SM PAC HV	0,25g	Eleva viscosidade e controle de filtrado
Lignosulfonato	0,25g	Desfloculante, redutor de propriedade reológicas
SM BAC GREEN	5 gotas	Bactericida

Figura 17 – Misturador Industrial



Para se determinar as propriedades reológicas os fluidos foram analisados em viscosímetro da marca FANN modelo 35 A, como visto na figura 18.

Figura 18 – Viscosímetro



O equipamento foi acionado na velocidade de 600 rpm durante 2 min e efetuado a leitura. Logo após, a velocidade foi mudada para 300 rpm e efetuada a leitura. Em seguida, mudou-se a velocidade para 200 rpm e esperou-se estabilizar para efetuar a leitura. O mesmo procedimento foi utilizado para as velocidades de 100 rpm, 6 rpm e 3 rpm. Para obtenção da força gel inicial, agitou-se o fluido na velocidade de 600 rpm durante 15 s, mudou-se a velocidade para 3 rpm e deixou o fluido em repouso durante 10 s e fez-se a leitura obtendo o valor da força gel inicial. Em seguida, para obtenção da força gel final, o fluido foi deixado em repouso durante 10 min e efetuado a leitura na velocidade de 3 rpm, de acordo com a Petrobras N-2604,1998.

### 3.5 Parâmetros

Com o lignosulfonato pronto aplica-se este como aditivo do fluido de perfuração. Com base no exposto sobre fluido de perfuração, é possível verificar que requer-se calcular alguns parâmetros reológicos para fazer a comparação entre o fluido com e sem o aditivo. Estes parâmetros serão: viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel.

### 3.5.0.1 Viscosidade Aparente

Para fazer tal cálculo, utiliza-se um viscosímetro (Figura 18) e aplica-se o fluido a 600 rpm por um tempo dois minutos. Após verificar a leitura dividimos por 2 para achar o resultado em centipoise (cP).

$$\left( VA = \frac{\theta_{600}}{2} \right) \quad (3.2)$$

### 3.5.0.2 Viscosidade Plástica

É utilizado o viscosímetro nas velocidades 600 rpm e 300 rpm, é calculado a diferença entre os valores. O resultado é obtido em centipoise (cP)

$$(VP = \theta_{600} - \theta_{300}) \quad (3.3)$$

### 3.5.0.3 Limite do Escoamento

Seu valor é determinado pela diferença do valor do fluido no viscosímetro a 300 rpm e o valor da viscosidade plástica.

$$(LE = \theta_{300} - VP) \quad (3.4)$$

### 3.5.0.4 Força Gel

A força gel é calculado de acordo com a equação abaixo.

$$(FG = FG_f - FG_i) \quad (3.5)$$

## 3.5.1 Curva de Fluxos

Para formular as curvas de fluxo deve se definir uma referência, neste caso será utilizado a norma N-2605 da Petrobras, que tem como base a velocidade do viscosímetro e o valor de cada leitura. O eixo vertical é a tensão de cisalhamento que é encontrado multiplicando o valor da leitura por 0,51.

$$(\tau = 0,51 \times \theta) \quad (3.6)$$

Já o eixo horizontal é a taxa de cisalhamento que é encontrada pelo valor da velocidade do viscosímetro por 1,703.

$$(\gamma = 1,703 \times N) \quad (3.7)$$

Por se tratar de um fluido não newtoniano o gráfico apresenta uma reta curvilínea e não uma linear como seria para casos de fluidos newtonianos.

## 4 Resultados e Discussão

A amostra do bagaço após ser submetida ao processo de lavagem e trituração apresenta forma de fibras finas e de tamanhos heterogêneos, como pode ser visto visualmente e é mostrado na figura 19.

Figura 19 – Bagaço da cana



A lignina sólida extraída como visto na figura 20 ,apresentou uma umidade de 9% e então foi aplicado o processo de sulfonação.

Figura 20 – Lignina



Após a lignina ser submetida ao processo de sulfonação, foi obtido o lignosulfonato, tal como mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Lignosulfonato



As análises de espectroscopia no FTIR são realizadas utilizando o equipamento

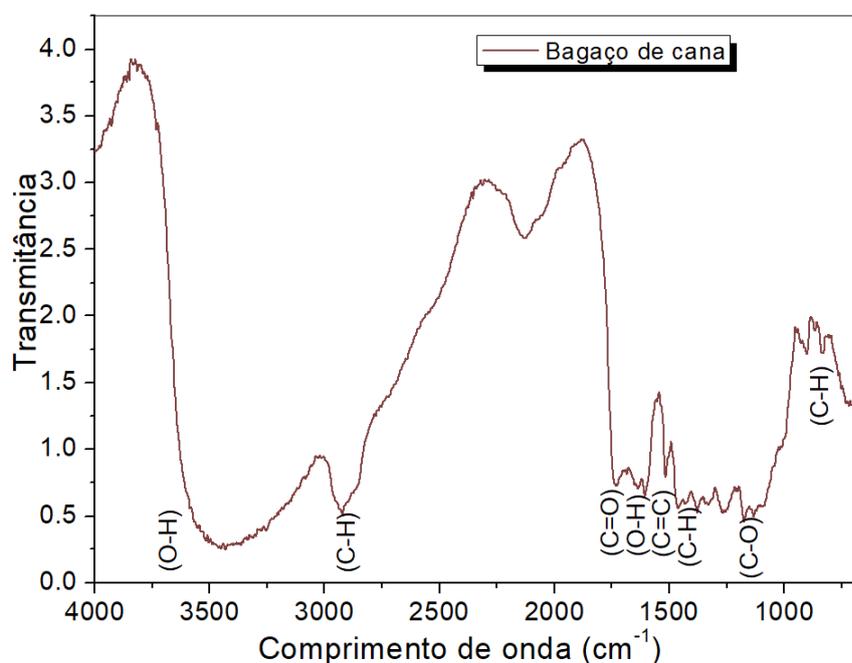
Nicolet™ ISTM 10 FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific, e acessório do aparelho para análises de amostras sólidas DRIFT (acessório de refletância difusa) 22, no Laboratório N-TEC(UnB-Gama).

Figura 22 – Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho FTIR



Os espectros obtidos do bagaço, lignina e lignosulfonato são apresentados a seguir. Primeiramente é possível verificar a espectroscopia do bagaço de cana-de-açúcar na figura 23. As bandas identificadas são apresentadas na tabela 6.

Figura 23 – Espectroscopia FTIR do Bagaço de Cana-de-Açúcar



Com base na sequência da metodologia pode-se verificar na figura 24 e na tabela 7 a espectroscopia da lignina e suas bandas.

Tabela 6 – Bandas do Bagaço da Cana-de-açúcar

Banda	Comprimento de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração Correspondente
O-H	3750	Deformação axial simétrico da hidroxila dos grupos alcoólicos e fenólicos
C-H	2875	Deformação axial C-H ( $\text{CH}_3$ – Grupo metil) ( $\text{CH}_2$ – Grupo metileno)
C=O	1750	Deformação axial da carbonila (hemicelulose)
O-H	1630	Deformação angular da ligação O-H
C=C	1550	Deformação axial do anel aromático (lignina)
C-H	1450	Deformação angular no grupo metila
C-O	1150	Deformação angular simétrica no plano
C-H	600	Deformação angular fora do plano

Figura 24 – Espectroscopia FTIR da Lignina

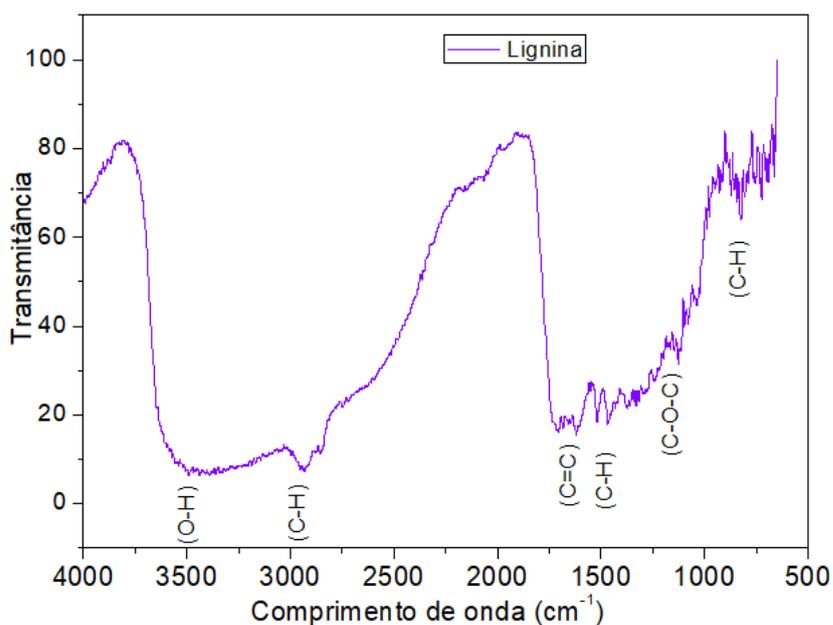


Tabela 7 – Bandas da Lignina

Banda	Comprimento de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração Correspondente
O-H	3500	Deformação axial simétrico da hidroxila dos grupos alcoólicos e fenólicos
C-H	2900	Deformação axial do grupo C-H ( $\text{CH}_3$ – Grupo metil) ( $\text{CH}_2$ – Grupo metileno)
C=C	1650	Deformação axial do anel aromático (lignina)
C-H	1450	Deformação angular no grupo metila
C-O-C	1150	Deformação axial de grupos metoxila
C-H	600	Deformação angular fora do plano (lignina)

Comparando as bandas da lignina com o bagaço pode ser verificado a presença de algumas ligações em comprimentos de onda muito próximos. Na figura 25 verifica-se a espectroscopia do lignosulfonato, que pode ser observadas as bandas características dos grupos funcionais assim como citado por (OLIVEIRA, 2010).

Figura 25 – Espectroscopia FTIR do Lignosulfonato

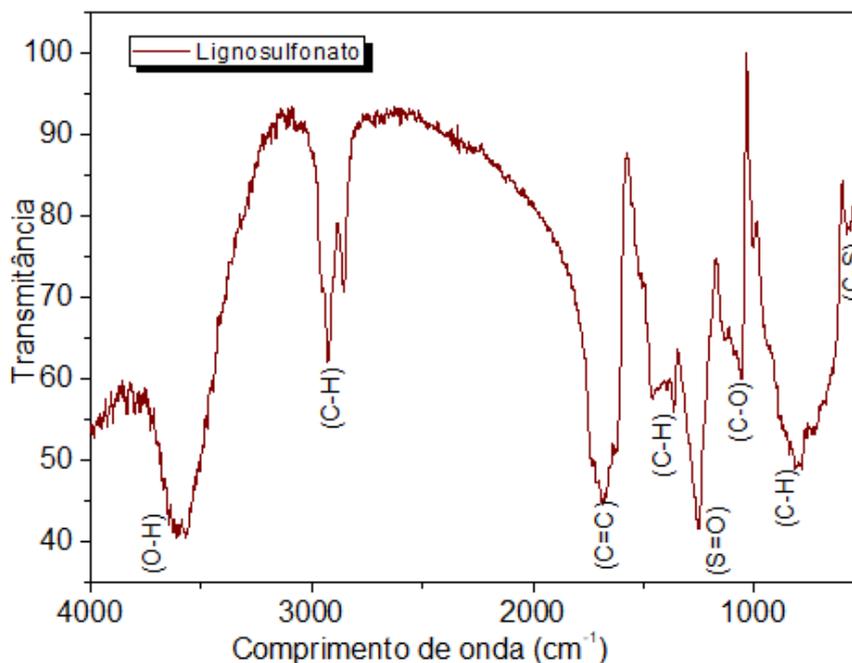


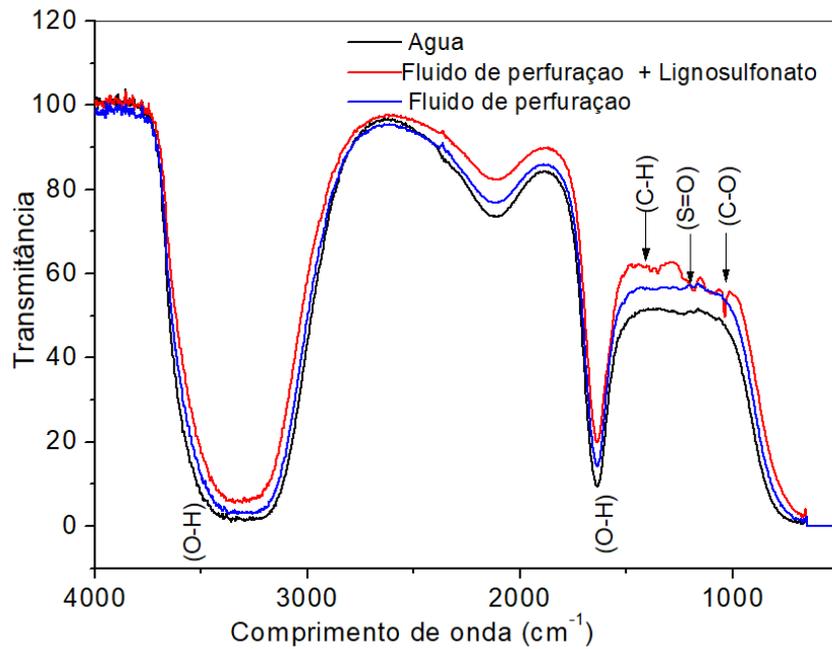
Tabela 8 – Bandas do Lignosulfonato

Banda	Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração Correspondente
O-H	3600	Deformação axial simétrica da hidroxila
C-H	2850	Deformação axial do grupo C-H (CH <sub>3</sub> – Grupo metil) (CH <sub>2</sub> – Grupo metileno)
C=C	1650	Deformação axial do anel aromático
C-H	1450	Deformação angular no grupo metila
S=O	1200	Deformação axial do grupo sulfônico
C-O	1050	Deformação axial da ligação C-O
C-H	750	Deformação angular fora do plano
C-S	550	Vibração do grupo sulfônico

Em sequência foi realizada a espectroscopia comparativa de ambos os fluidos de perfuração, como mostrado na figura 26.

O fluido de perfuração formulado com adição de lignosulfonato foi submetido a agitação como visto na figura por 20 minutos para garantir uma mistura homogênea. A segunda amostra formulada não conteve o lignosulfonato para que pudesse ser feito um estudo comparativo.

Figura 26 – Espectroscopia FTIR dos Fluidos de Perfuração



É possível verificar as bandas de C-H, S=O e C-O características do lignosulfonato respectivamente nas frequências 1470, 1200 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Como referenciado na tabela 8. Portanto provando a presença do aditivo no fluido de perfuração. Além disso na região de 2250  $\text{cm}^{-1}$ , há uma deformação que pode representar a hidroxila da água ou um erro causado pela presença de gás carbônico durante a realização do teste. Os fluidos de perfuração obtidos podem ser vistos nas figuras 27 e 28, foram transferidos ao viscosímetro para realizar os testes reológicos, e assim calcular viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e a força gel.

Figura 27 – Fluido de perfuração com Lignosulfonato

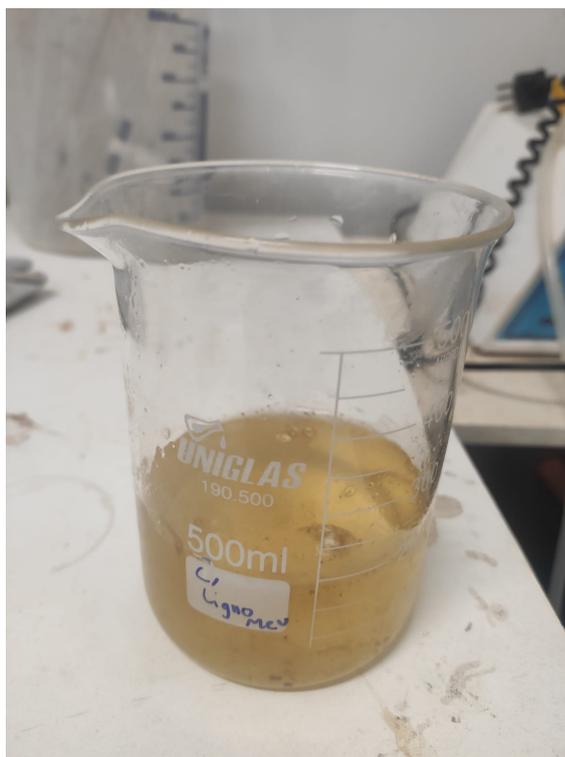
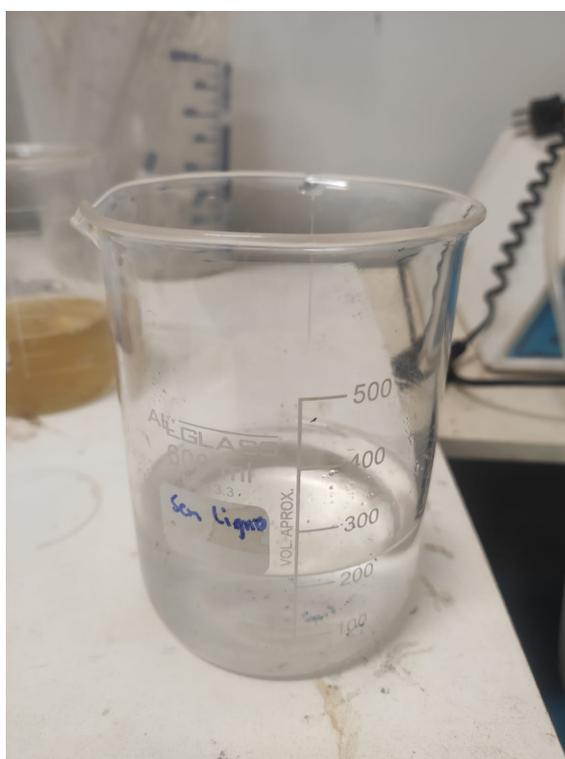


Figura 28 – Fluido de perfuração sem Lignosulfonato



Ambas as amostras foram submetidas as velocidades de 600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm. Na tabela 9 e 10 são mostrados os resultados.

Tabela 9 – Valores viscosímetro amostra sem lignosulfonato

RPM	Viscosidade (cP)
600	91
300	62
200	50,5
100	25,5
6	7,5
3	5,5

Tabela 10 – Valores viscosímetro amostra com lignosulfonato

RPM	Viscosidade (cP)
600	89
300	60,5
200	49
100	25
6	7
3	5

Com os valores determinados pelo viscosímetro pode ser calculado os valores de tensão e taxa de cisalhamento de acordo com as normas da Petrobras. (PETROBRAS, 1998). Utilizando os valores calculados é possível traçar uma curva de fluxo para cada fluido de perfuração. Como pode ser visto nas figuras 29 e 30.

Figura 29 – Curva de fluxo do fluido com lignosulfonato

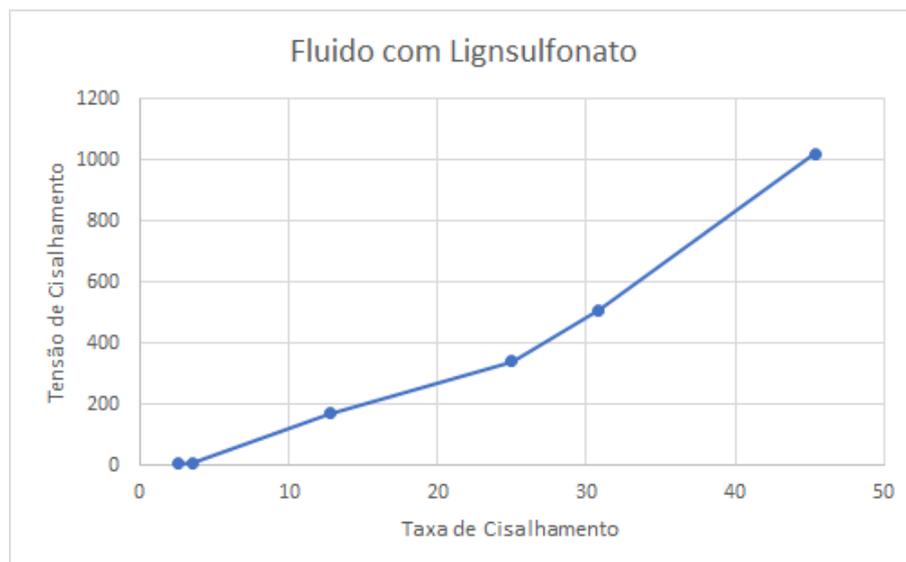


Figura 30 – Curva de fluxo do fluido sem lignosulfonato



A definição de um fluido não newtoniano é que a sua relação entre taxa e tensão de cisalhamento não são constantes, como é possível verificar nas curvas de fluxo. Ademais em um fluido não newtoniano a sua viscosidade somente é válida para uma determinada taxa de cisalhamento. Tais fluidos podem ser separados em três grupos com base na sua característica principal, apesar de poder ter mais de uma. Sendo estes os fluidos independentes do tempo, os dependentes do tempo e os viscoelásticos. (SÁ, 2021)

No caso em estudo o fluido de perfuração é um pseudoplástico que faz parte do grupo dos independentes do tempo. Este diminui a sua viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, que é uma característica importante na indústria do petróleo pois exige menos energia para bombear o fluido na mesma velocidade que bombearia um fluido newtoniano. (SÁ, 2021)

Além disso, com os valores do viscosímetro foi possível aplicar as equações apresentadas na metodologia para calcular os parâmetros desejados. Iniciou-se utilizando a equação 3.2 para verificar a viscosidade aparente que demonstra a resposta de um fluido à uma taxa ou tempo de cisalhamento. O valor para a amostra com lignosulfonato foi de 44,5 cP enquanto que para a amostra sem lignosulfonato foi de 45,5 cP.

Já para a viscosidade plástica que representa a resistência de um fluido ao escoamento 3.3, para o fluido com lignosulfonato foi calculado um valor de 28,5 cP enquanto que sem lignosulfonato este valor foi de 29 cP. Além disso, foi calculado o limite de escoamento 3.4 de ambos os fluidos na amostra com lignosulfonato foi apresentado um valor de 32 cP enquanto na sem lignosulfonato foi calculado um valor de 33 cP.

Por fim, foi verificado a força gel com base na equação 3.5, um parâmetro de suma importância para o fluido de perfuração pois determina o grau de gelificação de um fluido, ou seja a sua facilidade entre alternar de um estado líquido para um gel rígido. O valor

para a amostra com lignosulfonato foi de 3, enquanto que para o sem lignosulfonato foi de 1,5. Com estes resultados obtidos foi possível realizar uma comparação entre as duas amostras e ademais comparar com os valores apresentado como padrão pela Petrobras pelo método N-2605 (PETROBRAS, 1998).

Tabela 11 – Valores dos parâmetros em relação a Petrobras

<b>Fluido</b>	<b>VA</b>	<b>VP</b>	<b>LE</b>	<b>FG</b>
Padrão Petrobras	>15	>4		
Com Lignosulfonato	44,5	28,5	32	3
Sem Lignosulfonato	45,5	29	33	1,5

Ao analisar os resultados obtidos foi possível verificar que para ambos os parâmetros de viscosidade, os fluidos estão dentro do padrão estabelecido pela Petrobras. Já na comparação entre os fluidos formulados foi possível verificar a diferença do lignosulfonato que como referenciado por (FARIAS et al., 2006) atua como um redutor de propriedade reológica e por ser um defloculante aumenta a força gel do fluido de perfuração.

A redução das propriedades reológicas é de grande importância no sistema pois atuam em dois benefícios diferentes. O primeiro seria a floculação do sistema que acaba por facilitar o escoamento do fluido no sistema aumentando assim a eficiência do processo. Além disso esta mudança evita a sedimentação das partículas sólida o que gera uma estabilidade maior para o sistema. (VALE et al., 2017)

Ademais, a atração das partículas adicionadas ao fluido aumenta sua força gel o que resulta em uma estrutura mais rígida quando em repouso e, portanto, estabiliza os sedimentos no fluido que impede que estes se alojem no fundo atrapalhando o processo de perfuração. (SILVA et al., 2014)

## 5 Conclusão

Como conclusão foi possível afirmar que o processo de extração da lignina utilizando hidróxido de sódio foi eficiente. Houve ainda uma alteração da rota, em que aumentou-se o tempo de permanência na autoclave e a mudança de pH na solução final que permitiram um aumento da eficiência.

A técnica de espectroscopia FTIR foi importante, pois permitiu a identificação e estudo dos grupos funcionais do bagaço, da lignina e do lignosulfonato. Houveram ligações identificadas em um mesmo comprimento de onda para os três como a ligação O-H entre  $3750-3500\text{ cm}^{-1}$  e a C-H entre  $2900-2850\text{ cm}^{-1}$ . Além disso foi possível a caracterização do lignosulfonato dado suas ligações características de S=O e C-S na faixa de  $1220$  e  $550\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Os parâmetros reológicos de ambas as amostras dos fluidos de perfuração foram próximos, entretanto foi possível verificar um decréscimo dos valores de viscosidade aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento na amostra com lignosulfonato. Fato que é justificado pela função dispersante do lignosulfonato.

Estes valores ainda permitiram o cálculo da curva de fluxo das amostras, nestas verificou-se o comportamento não newtoniano de tais fluidos considerados pseudoplásticos. Além de ser possível verificar que a adição do lignosulfonato acarreta uma diminuição da viscosidade.

O trabalho atingiu os objetivos esperados pois foi obtido o lignosulfonato e sua aplicação como aditivo no fluido de perfuração. Este trabalho pode ainda ser melhorado com estudos futuros.

## 6 Perspectivas Futuras

Para um futuro trabalho em busca de uma maior eficiência podem ser avaliados os seguintes pontos:

- Otimização do pré tratamento proposto
- Variação da concentração de NaOH utilizado
- Tempo de permanência na autoclave
- Teste reológico com diferentes concentrações de lignosulfonato

## Referências

- AGUIAR N. V. V.; VIEIRA, R. M. M. A. P. F. M. R. Extração e caracterização da lignina da palha do milho (zea mays l.). *Revista Virtual de Química*, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 18.
- AMORIM, L. et al. Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 48, p. 234–238, 2002. Citado na página 25.
- ARAÚJO, T. et al. Avaliação do comportamento reológico dos diferentes meios de produção de goma xantana a partir do caldo de cana. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. [S.l.: s.n.], 2005. v. 6. Citado na página 23.
- ARO, T.; FATEHI, P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. *ChemSusChem*, Wiley Online Library, v. 10, n. 9, p. 1861–1877, 2017. Citado na página 18.
- BARBOSA, M.; AMORIM, L.; FERREIRA, H. Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas. *Cerâmica*, v. 53, 12 2007. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 22.
- CAENN, R.; DARLEY, H.; GRAY, G. *Fluidos de perfuração e completação: composição e propriedades*. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 20, 23 e 25.
- CAENN, R.; DARLEY, H. C.; GRAY, G. R. *Composition and properties of drilling and completion fluids*. [S.l.]: Gulf professional publishing, 2011. Citado na página 21.
- CARPIO, L. G. T.; SOUZA, F. S. de. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in brazil: scenarios of cost reductions. *Renewable energy*, Elsevier, v. 111, p. 771–780, 2017. Citado na página 20.
- CESNIK, R. Melhoria da cana-de-açúcar: marco sucro-alcooleiro no brasil. Com Ciência: *Revista Eletrônica de Jornalismo Científico*, n. 86, p. 1-4, 2007., 2007. Citado na página 15.
- CHANDEL, A. K. et al. Brazilian biorefineries from second generation biomass: critical insights from industry and future perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Wiley Online Library, v. 15, n. 4, p. 1190–1208, 2021. Citado na página 20.
- COMMITTEE, A. S. S. et al. *Drilling fluids processing handbook*. [S.l.]: Elsevier, 2011. Citado na página 23.
- DUARTE, R. G. Avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração para estudos de estabilidade de poços. *Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro–Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil*. Rio de Janeiro, RJ, 2004. Citado na página 21.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Pulping chemistry and technology*. [S.l.]: Walter de Gruyter, 2009. v. 2. Citado na página 18.

- Embrapa. *Rumo ao Centro-Oeste, áreas de cana-de-açúcar estão mais concentradas*. 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/60293845/rumo-ao-centro-oeste-areas-de-cana-de-acucar-estao-mais-concentradas>>. Acesso em: 29 de dezembro 2022. Citado na página 15.
- EPEQ. *Fluido Não Newtoniano*. 2021. Disponível em: <<https://epequfsm.com/fluido-nao-newtoniano/>>. Acesso em: 20 de setembro 2022. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 24.
- ESTEVEVES, P. J. *Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído em reator piloto aquecido por vapor direto*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011. Citado na página 16.
- FARIAS, K. et al. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 52, p. 307–314, 2006. Citado na página 48.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. [S.l.]: Walter de Gruyter, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- G.BARRA. Fundamentos de reologia de materiais poliméricos. EMC 5744,UFSC, 2017. Citado na página 25.
- HEINZ, O. L. *Produção integrada de monossacarídeos e lignosulfonatos a partir de bagaço de cana-de-açúcar*. 94 f. Monografia (Especialização) — Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 20.
- Kondentech. *Ultrassom*. 2013. Disponível em: <<http://https://kondentech.com.br/cd4820.html>>. Acesso em: 22 de agosto 2022. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 29.
- Laranja. *Broca*. 2013. Disponível em: <<http://macacaolaranja.blogspot.com/2013/03/bons-fluidos.html>>. Acesso em: 22 de agosto 2022. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 24.
- LEITAO, R. et al. Produção de lignosulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2017., 2017. Citado na página 33.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. *Methods in lignin chemistry*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 17.
- LOPES, O. R. Desenvolvimento de biofluidos de perfuração para poços de petróleo na base biodiesel e o estudo de seus parâmetros reológicos. 2018. Citado na página 35.
- LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. *Drilling fluids optimization: a practical field approach*. Pennwell Books, Tulsa, OK, 1986. Citado na página 21.
- MELO, K. C. *Avaliação e Modelagem Reológica de Fluidos de Perfuração*. 64 f. Monografia (Especialização) — Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 10, 22 e 23.
- MELO, T. Síntese de compostos orgânicos. Universidade Federal de Ouro Preto, 2017. Citado na página 24.

M.R.ANNIS, M. Citado na página 25.

NASCIMENTO, R. do et al. *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos*. [S.l.: s.n.], 2014. ISBN 978-85-7485-204-1. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 17.

NETO, M. A. d. S. *Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa a base de óleos vegetais para fluidos de perfuração*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002. Citado na página 20.

OGATA, B. H. *Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013. Citado na página 16.

OLIVEIRA, F. d. *Lignosulfonato de sódio como agente de sódio como agente de sódio como agente de modificação da superfície de fibras lignocelulósica e da formulação de termorrígido fenólico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo Universidade de São Paulo Instituto de Química de São Carlos, 2010. Citado na página 43.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. i: sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 74, n. 1, p. 69–80, 2000. Citado na página 16.

PERREIRA, E. Química dos polímeros e aplicações. 2008. Disponível em: <<http://www.systemmud.com.br/>>. Citado na página 22.

PETROBRAS. Ensaio de viscosificantes para fluido de perfuração base de Água na exploração e produção de petróleo, método n-2605. Petrobras, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 48.

PNG. *Refluxo*. 2019. Disponível em: <<https://www.gratispng.com/png-tvejm7/>>. Acesso em: 20 de setembro 2022. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 33.

ROGERS, W. F. *Compostion and properties of oil well drilling fluids*. Gulf Publishing Co., Houston, TX, 1948. Citado na página 25.

SÁ, L. F. R. d. *Estudo reológico de fluidos olefínicos de perfuração de poço de petróleo*. Universidade Federal de Uberlândia, 2021. Citado na página 47.

SACHS, I.; MAIMOM, D.; TOLMASQUIM, M. T. The social and ecological impact of 'pro-alcool'. *IDS Bulletin*, Wiley Online Library, v. 18, n. 1, p. 39–46, 1987. Citado na página 15.

SILVA, C. H. d. et al. *Influência da incorporação de sólidos nas propriedades de fluidos de perfuração sintéticos*. Universidade Federal de Campina Grande, 2014. Citado na página 48.

SILVA, M. A. *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de Açúcar*. 158 f. Monografia (Especialização) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Citado na página 17.

SILVA, N. L. C. *Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose*. *Acesso em*, v. 31, 2010. Citado na página 16.

SILVA, V. L. d. *Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014. Citado na página 28.

SILVERSTEIN, R. et al. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, 1991. ISBN 9780471634041. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=umMvAAAAMAAJ>>. Citado na página 26.

SOUZA, A. K. R.; LIMA, D. M. V. de; OLIVEIRA, S. L. A. Técnica ftir e suas aplicações em amostras orgânicas. *ANAIS DO ENIC*, n. 6, 2014. Citado na página 26.

Stermax. *Autoclave*. 2021. Disponível em: <<https://stermax.com.br/>>. Acesso em: 08 de agosto 2022. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 30.

THOMAS, J. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. [S.l.]: Interciênciai, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 25.

VALE, M. et al. Estudo do comportamento reológico de fluidos de perfuração base água: Efeito da concentração de nacl. *HOLOS*, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, v. 1, p. 214–228, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 48.

XU, C.; FERDOSIAN, F. *Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials*. [S.l.]: Springer, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 19.