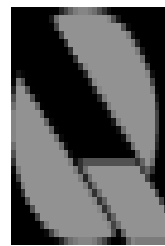




UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Instituto de Química
Departamento de Química Orgânica



ENSAIOS SOBRE OS MECANISMOS DE AÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Carlos Eduardo Carvalhido de Souza

Professores Orientadores:

Regina Sandra Veiga Nascimento, PhD e Rosane Aguiar da Silva San Gil, DSc

Rio de Janeiro

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ENSAIOS SOBRE OS MECANISMOS DE AÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Carlos Eduardo Carvalhido de Souza

Dissertação submetida ao corpo docente do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor

Aprovado por:

Prof^a Regina Sandra Veiga Nascimento, PhD
(orientadora)

Profa. Rosane Aguiar da Silva San Gil, DSc
(orientadora)

Prof. Jo Dweck

Profa. Regina Célia Reis Nunes

Prof. Joaquim Fernando Mendes da Silva

Prof. João Francisco Cajaiba da Silva

Rio de Janeiro
2007

Souza, Carlos Eduardo Carvalhido

Ensaio sobre os Mecanismos de Ação de Aditivos Poliméricos em Fluidos de Perfuração/ Carlos Eduardo Carvalhido de Souza - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007

XXIV, 231p. il.

Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento e Rosane Aguiar da Silva San Gil

Tese (Doutorado) – UFRJ/ Instituto de Química/ Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, 2007.

Referências Bibliográficas: f.328

1.Fluidos de Perfuração.2.Polímeros Sintéticos. I. Nascimento, Regina Sandra Veiga. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica

Título

***Não basta saber, é preciso também aplicar;
Não basta querer, é preciso também agir.***

Goethe

AGRADECIMENTOS

A querida professora Regina Sandra, muito além de uma simples orientação, devo-lhe uma formação profissional de altíssima qualidade, a qual levarei comigo, onde for, como uma marca indelével da nossa fortuíta, mas adorável, parceria ao longo desses anos. Obrigado.

A adorável professora Rosane, por sua parceria, gentileza e compreensão durante a realização deste trabalho.

A todos os professores e pesquisadores que contribuíram das mais diversas formas na minha formação acadêmica.

A minha família, pelo apoio em todos os momentos, em especial, aos meus Pais.

Aos amigos, da UFRJ e da vida, pela solidariedade e parcerias possíveis durante o percurso deste projeto.

Aos amigos do Polo de Xistoquímica, pelo apoio estrutural e, por vezes, até emocional durante a realização desta tese.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Souza, Carlos Eduardo *Carvalho*. **Ensaio sobre os Mecanismos de Ação de Aditivos Poliméricos em Fluidos de Perfuração**. Orientadora: Regina Sandra Veiga Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007. Tese (Doutorado em Química Orgânica).

Neste trabalho foram investigados os mecanismos de adsorção de polímeros catiônicos e não-iônicos em bentonitas brasileiras, de modo a contribuir para o entendimento das propriedades inibitivas de tais polímeros. Da mesma forma, o processo de adsorção de elastômeros em argila organofílica foi estudado, a fim de se melhor compreender o processo de filtração de fluidos a base de ésteres formulados com tais polímeros. Foram avaliados diferentes parâmetros tanto dos adsorventes (tipo e teor de argilomineral, tipo de cátion interlamelar), quanto dos adsorvatos (natureza iônica, peso molecular, distribuição dos meros na cadeia). As isotermas de adsorção foram construídas a partir dos resultados de C.H.N., o teor de água nas amostras, após a adsorção, foi avaliado por TGA, a entalpia molar de adsorção foi mensurada num calorímetro Mettler RC1, a capacidade inibitiva dos polímeros foi estimada a partir dos ensaios de rolamento e o desempenho dos elastômeros como aditivo em fluido a base de éster foi avaliado a partir dos ensaios de reologia e filtração, segundo as normas API. Os resultados mostraram que os polímeros catiônicos possuem elevada afinidade pelas argilas, adsorvendo na superfície externa e entrecamada das mesmas, sendo o processo de adsorção um fenômeno exotérmico baseado na troca iônica. Sua capacidade inibitiva, superior a do KCl, depende do teor de esmectita do adsorvente. A hidrofobização do polietilenoglicol levou a um significativo aumento na afinidade do mesmo pela argila. O processo de adsorção do PEG modificado ocorre na superfície externa e entrecamada da argila e é o responsável pelas excelentes propriedades inibitivas de tal sistema. Os elastômeros aleatórios apresentaram relativa afinidade pela argila organofílica, proporcionando uma melhora na propriedade filtrante dos fluidos a base de ésteres de soja formulados com tais polímeros, sem, no entanto, alterar as propriedades reológicas dos mesmos.

ABSTRACT

Souza, Carlos Eduardo *Carvalho*. **Ensaio sobre os Mecanismos de Ação de Aditivos Poliméricos em Fluidos de Perfuração**. Orientadora: Regina Sandra Veiga Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007. Tese (Doutorado em Química Orgânica).

This work deals with the adsorption mechanism of cationic and non-ionic polymers on Brazilian bentonites in order to contribute to a better understanding of the inhibition properties of such polymers. In the same way, the adsorption process of elastomer on organophilic clay was studied in order to enhance the knowledge of the filtration process of ester based drilling fluids formulated with these polymers. Different parameters were evaluated either from adsorbent (type and clay mineral content, exchangeable cations) and from adsorbate (ionic nature, molecular weight, arrangement of monomeric units). The adsorption isotherms were built with the results of CHN analysis, the water content of the samples was evaluated by TGA after adsorption, the molar enthalpy of adsorption was measured with a Mettler RC1 calorimeter, the inhibitive properties were estimated through the rolling tests and the performance of the elastomers as additive for ester based drilling fluid were evaluated by rheology and filtration standard tests, according to the API norms. The results showed that all cationic polymers have high affinity for the clays, adsorbing in the external and interlayer surfaces of the clay, and that this adsorption process was an exothermic phenomenon based on cation exchange. The cationic systems showed superior inhibitive properties than the KCl systems and this property depends on the smectite content of the clay. The modification of polyethyleneglycol imply a meaningful enhance in its affinity to the clay's surface. The hydrophobically modified PEG adsorbs both on the external surfaces, as on the interlayer galleries of the clay, as shown by DRX analysis, and exhibits amazing inhibitive properties. The random elastomers showed relative affinity for the organophilic clay and were able to improve the filtration properties of ester based drilling fluids without increasing the rheological parameters.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	<i>vi</i>
ABSTRACT	<i>vii</i>
ÍNDICE GERAL	<i>viii</i>
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	<i>xiv</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>xv</i>
ÍNDICE DE TABELAS	<i>xix</i>
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	<i>xxii</i>
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO DA LITERATURA	
II.1 - INTRODUÇÃO	6
II.2 - FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	6
II.2.1 - Conceitos Básicos	6
II.2.2 - Classificação e Histórico	9
II.2.3 - Questão ambiental	10
II.2.4 - Propriedades Inibitivas dos Fluidos	11
II.2.5- Propriedades Filtrantes dos Fluidos	15
II.2.6- Propriedades Reológicas dos Fluidos	19
II.3 – ARGILOMINERAIS	23
II.4 - SISTEMA POLÍMERO-ARGILA	27
II.4.1 - Isotermas de Adsorção	27
II.4.2 - Água Associada à Argila	30
II.4.3 - Difração de Raios X	32

II.4.4 – Calorimetria Reacional.....	33
III - MATERIAIS E MÉTODOS	
III.1 - INTRODUÇÃO.....	34
III.2 - POLÍMEROS.....	34
III.2.1 – Polímeros Catiônicos.....	34
III.2.2 – Polímeros Não-Iônicos	37
III.2.3 – Elastômeros	39
III.3 - ARGILAS.....	42
III.3.1 - Procedência.....	42
III.3.2 - Caracterização.....	43
III.3.2.1 - Composição Química.....	43
III.3.2.2 - Difração de Raios X.....	44
III.3.2.3 - Análise Granulométrica.....	44
III.3.2.4 - Capacidade de Troca de Cátions.....	45
III.3.2.5 - Análise Morfológica.....	45
III.4 - ADITIVOS CATIÔNICOS.....	46
III.4.1 - Introdução.....	46
III.4.2 - Ensaio de Adsorção.....	47
III.4.2.1 - Procedimento Experimental de Adsorção.....	47
III.4.2.2 - Análise de Carbono Total.....	50
III.4.2.3 - Análise Termogravimétrica.....	50
III.4.2.4 - Difração de Raios X.....	51
III.4.2.5 - Calorimetria Reacional.....	52
III.4.3 - Ensaio de Rolamento.....	54
III.4.3.1 - Determinação do Teor de Umidade das Argilas.....	55
III.4.3.2 - Procedimento Experimental.....	55
III.4.3.3 - Estudo do Efeito de Eletrólitos.....	57
III.5 - ADITIVOS NÃO-IÔNICOS.....	58
III.5.1 - Introdução.....	58

III.5.2 – Síntese dos Polímeros Hidrofobizados.....	58
III.5.3 - Ensaios de Adsorção.....	59
<i>III.5.3.1 - Procedimento Experimental.....</i>	60
<i>III.5.3.2 - Análise de Carbono Total.....</i>	60
<i>III.5.3.3 - Análise Termogravimétrica.....</i>	61
<i>III.5.3.4 - Difração de Raios X.....</i>	61
III.6- ADITIVOS ELASTOMÉRICOS.....	61
III.6.1 - Introdução.....	62
III.6.2 - Ensaios de Adsorção.....	62
<i>III.6.2.1 - Procedimento Experimental.....</i>	63
<i>III.6.2.2 - Análise de Carbono Total.....</i>	64
III.6.3 - Formulação de Fluidos.....	64
<i>III.6.3.1 - Estabilidade Elétrica.....</i>	67
<i>III.6.3.2 - Peso.....</i>	67
<i>III.6.3.3 - Propriedades Reológicas.....</i>	68
<i>III.6.3.4 - Filtração HTHP.....</i>	69
III.7- FLUIDOS A BASE DE ÉSTERES COM ELASTÔMEROS	70
III.7.1 - Formulação dos Fluidos.....	70
III.7.2 - Desempenho dos Fluidos.....	71
IV – RESULTADOS	
IV.1 - INTRODUÇÃO.....	73
IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	73
IV.2.1 - Análise Química.....	73
IV.2.2 - Difração de Raios X.....	74
IV.2.3 - Análise Granulométrica.....	76
IV.2.4 - Capacidade de Troca de Cátions.....	77
IV.3 - ADITIVOS CATIÔNICOS.....	78
IV.3.1 - Análise de Carbono Total.....	78

IV.3.1.1 - Efeito do Peso Molecular nas Adsorções de Polímeros Catiônicos em Bentonita B1.....	78
IV.3.1.2 - Adsorções de Polímero Catiônico em Caulinita.....	79
IV.3.1.3- Efeito do Cátion Interlamelar nas Adsorções de Polímeros Catiônicos em Bentonita B4.....	80
IV.3.1.4- Efeito da Concentração de Adsorvente nas Adsorções de Polímeros Catiônicos em Bentonita B4.....	81
IV.3.1.5- Efeito do Teor de Esmectita do Adsorvente nas Adsorções de Polímeros Catiônicos	82
IV.3.2 - Análise Termogravimétrica.....	83
IV.3.2.1 - Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nos Valores de Perda de Massa.....	84
IV. 3.2.2 - Efeito do Cátion Interlamelar da Bentonita B4 nos Valores de Perda de Massa.	86
IV. 3.2.3 - Efeito do Teor de Esmectita do Adsorvente nos Valores de Perda de Massa.....	88
IV.3.3 - Difração de Raios X.....	89
IV.3.3.1 - Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nos Espaçamentos Basais das Bentonitas B1 e B4.....	89
IV.3.3.2 - Efeito do Cátion Interlamelar nos Espaçamentos Basais da Bentonita B4.....	89
IV.3.4 - Calorimetria Reacional.....	90
IV.3.4.1 - Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nos Calores de Adsorção.....	91
IV.3.4.2 - Efeito do Tipo de Adsorvente nos Calores de Adsorção.....	92
IV.3.4.3 - Efeito do Tamanho Médio de Partícula do Adsorvente nos Calores de Adsorção.....	93
IV.3.4.4 - Cinética de Adsorção.....	93
IV.3.5 - Ensaio de Rolamento.....	94
IV.3.5.1- Determinação do Teor de Umidade das Argilas B1, B2 e B3.....	94
IV.3.5.2 - Porcentagem de Argila Recuperada nos Ensaio de Rolamento...	96
IV.3.5.2.1 - Ensaio em Branco.....	96
IV.3.5.2.2 - Efeito do Peso Molecular do Polímero Catiônico na Massa de Bentonita B1 Recuperada.....	98
IV.3.5.2.3 - Efeito do Teor de Esmectita nas Bentonitas B1, B2 e B3.....	100
IV.3.5.2.4 - Efeito do KCl como Inibidor.....	102
IV.4 - ADITIVOS NÃO-IÔNICOS.....	103
IV.4.1 - Análise de Carbono Total.....	103
IV.4.1.1 - Adsorções com Polímeros Hidrofobizados.....	104
IV.4.2 - Análise Termogravimétrica.....	105
IV.4.2.1 - Adsorções com Polímeros Hidrofobizados.....	106

IV.4.3 - Difração de Raios X.....	107
IV.4.3.1 - Adsorções com Polímeros Hidrofobizados.....	107
IV.5 - ADITIVOS ELASTOMÉRICOS.....	108
IV.5.1 - Análise de Carbono Total.....	108
IV.5.1.1 - Adsorções com Elastômeros de Diferentes Estruturas.....	109
IV.5.2 - Formulações dos Fluidos a Base de Éster com SBR e TR.....	110
IV.6 - FLUIDOS A BASE DE ÉSTER COM ELASTÔMEROS.....	112
IV.6.1 - Ensaios de Desempenho dos Fluidos.....	112
V – DISCUSSÃO	
V.1 - INTRODUÇÃO.....	116
V.2 - ADITIVOS CATIÔNICOS.....	116
V.2.1 - Isotermas de Adsorção.....	116
V.2.1.1 - Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nas Adsorções em Bentonita B1.....	117
V.2.1.2 - Efeito da Estrutura do Adsorvente nas Adsorções.....	120
V.2.1.3 - Efeito do Cátion Trocável da Argila B4 nas Adsorções.....	122
V.2.1.4 - Efeito da Concentração de Bentonita B4 nas Adsorções.....	124
V.2.1.5 - Efeito do Teor de Esmeclita das Argilas nas Adsorções.....	126
V.2.2 - Teor de Água na Argila Após Adsorção.....	128
V.2.2.1 - Efeito do Peso Molecular do Polímero.....	128
V.2.2.2 - Efeito do Cátion Interlamelar da Bentonita B4.....	130
V.2.2.3 - Efeito do Teor de Esmeclita no Adsorvente.....	132
V.2.3 - Espaçamento Basal da Argila após Adsorção.....	134
V.2.3.1 - Efeito do Peso Molecular do Polímero.....	134
V.2.3.2 - Efeito do Cátion Trocável da Bentonita B4.....	137
V.2.4 - Calorimetria Reacional.....	140
V.2.4.1 – Efeito do Tamanho da Cadeia Polimérica.....	141
V.2.4.2 – Efeito da Estrutura do Adsorvente.....	143
V.2.4.3 – Efeito do Tamanho Médio de Partícula da Bentonita B1.....	144
V.2.4.4 - Cinética de Adsorção de PDADMAC em Bentonita B4.....	145

V.2.5 - Ensaio de Rolamento.....	148
V.2.5.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia Polimérica.....	148
V.2.5.2 - Efeito do Teor de Esmeclita dos Adsorventes.....	150
V.2.5.3 - Estudo do Efeito de Soluções de KCl.....	154
V.3 - ADITIVOS NÃO-IÔNICOS.....	157
V.3.1 - Isotermas de Adsorção.....	157
V.3.1.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia Hidrofóbica nas Adsorções.....	159
V.3.2 - Teor de Água Adsorvida na Argila B4.....	160
V.3.2.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia Hidrofóbica nas Adsorções.....	161
V.3.3 - Espaçamento Basal da Argila B4.....	163
V.3.3.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia Hidrofóbica nas Adsorções.....	163
V.3.4 – Inibição de Argilas pelos PEGs.....	164
V.4 - ADITIVOS ELASTOMÉRICOS.....	166
V.4.1 - Isotermas de Adsorção.....	167
V.4.1.1 - Efeito da Estrutura do Elastômero.....	167
V.4.2 - Formulações dos Fluidos com SBR e TR.....	170
V.5 – FLUIDOS A BASE DE ÉSTERES COM ELASTÔMEROS	176
V.5.1 - Ensaio de Desempenho dos Fluidos.....	177
V.5.1.1 - Grupo de SBR a Frio.....	177
V.5.1.2 - Grupo de SBR a Quente.....	180
V.5.1.3 - Grupo de SSBR.....	183
VI – CONCLUSÕES.....	186
VII – BIBLIOGRAFIA.....	196
ANEXO I – GLOSSÁRIO.....	226
ANEXO II – CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	228

ABREVIATURAS

%R	Porcentagem de recuperação de argila
BTBP	Filtração a baixa temperatura e baixa pressão
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento L.A.M. de Mello
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CTC	Capacidade de troca catiônica
d_{001}	Distância interplanar basal ou espaçamento basal
DRX	Difração de raios-X
DTG	Análise térmica diferencial
FTIR	Infravermelho com transformada de fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PDADMAC-HMW	Poli(cloreto de dialildimetilamônio) de alto peso molecular
PDADMAC-MMW	Poli(cloreto de dialildimetilamônio) de médio peso molecular
PDADMAC-LMW	Poli(cloreto de dialildimetilamônio) de baixo peso molecular
PDADMAC-VLMW	Poli(cloreto de dialildimetilamônio) de muito baixo peso molecular
PEG	Polietilenoglicol
PEG-C ₁₂	Diestearato de PEG400
PEG-C ₂	Diacetato de PEG400
PAM	Poliacrilamida
RMN- ¹³ C { ¹ H}	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C desacoplado de H
SAXS	Espalhamento de raios-X de baixo ângulo
SBR	Copolímero aleatório de estireno-butadieno
SBS	Copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno
SSBR	Copolímero de estireno-butadieno polimerizado em solução
TGA	Análise termogravimétrica
TR	Copolímero em bloco de estireno-butadieno
XRR	Reflexometria de raios-X

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1:	Diagrama esquemático das cinco principais funções dos fluidos de perfuração	7
Figura II.2:	Diagrama esquemático do descarte de rejeitos de perfuração em alto mar	11
Figura II.3:	Inibição de Folhelho Reativo por Polímero Catiônico baseado na troca iônica e na adsorção	14
Figura II.4:	Copolímero estireno-butadieno	17
Figura II.5:	Terpolímero estireno-metacrilato de dodecila-ácido acrílico	17
Figura II.6:	Variação das propriedades reológicas e do volume de filtrado de fluidos a base de óleo contendo terpolímero de estireno-metacrilato de dodecila-ácido acrílico	18
Figura II.7:	Terpolímero estireno-butadieno-ácido acrílico	18
Figura II.8:	Variação das propriedades reológicas (a) e do volume de filtrado (b) de fluidos a base de óleo contendo terpolímero de estireno-butadieno-ácido acrílico	19
Figura II.9:	Polialquilmacrilato-co-vinilpirrolidona	20
Figura II.10:	Variação das propriedades reológicas (a) e da variação da densidade específica de fluidos contendo copolímero de polialquilmacrilato-co-vinilpirrolidona (b)	21
Figura II.11:	Terpolímero etileno-propileno-5-fenil-2-norborneno - EPDM	22
Figura II.12:	Copolímero estireno-isopreno e sua associação como estrela	23
Figura II.13:	Estrutura esquemática da esmectita	25
Figura II.14:	Estrutura em camadas das esmectitas	26
Figura II.15:	Ilustração esquemática da dessorção de água provocada por uma única molécula de polímero	28
Figura II.16:	Perfil característico das isotermas de adsorção	29
Figura II.17:	Análise térmica diferencial de amostras de solo brasileiro	31
Figura II.18:	Ilustração esquemática da adsorção de poliácridamida na entrecamada de uma esmectita	32
Figura III.01:	Isômeros configuracionais do PDADMAC	35
Figura III.02:	Reação de esterificação do polietileno glicol	37

Figura III.03: Copolímero estireno-butadieno	39
Figura III.04: Fluxograma do estudo do efeito do peso molecular	48
Figura III.05: Fluxograma do estudo do efeito do teor de esmectita	49
Figura III.06: Fluxograma do estudo do efeito do cátion interlamelar e da concentração de adsorvente	49
Figura III.07: Fluxograma do estudo do efeito da estrutura do adsorvente	50
Figura III.08: Reator Calorimétrico <i>Mettler Toledo RC-1</i>	52
Figura III.09: Fluxo de calor no reator <i>Mettler Toledo RC-1</i>	53
Figura III.10: Fluxograma dos ensaios de rolamento	56
Figura III.11: Células Baroid (a) e estufa rotatória (b)	57
Figura III.12: Aparelhagem utilizada na reação de esterificação	59
Figura III.13: Fluxograma de obtenção dos sistemas polímero/argila	60
Figura III.14: Fluxograma de obtenção dos sistemas elastômero/argila	64
Figura III.15: Formulações de fluidos com elastômeros SR1502 e TR1601	66
Figura III.16: Equipamento de condutividade elétrica Fann-23D	67
Figura III.17: Balança densimétrica Fann	67
Figura III.18: Viscosímetro Fann e Filtro Prensa HTHP	69
Figura III.19: Formulações com diferentes grupos de elastômeros	71
Figura IV.01: Distribuição de tamanho de partícula da argila B1	76
Figura IV.02: Perfil típico do experimento de adsorção de polímero catiônico em argila realizado no calorímetro RC-1	91
Figura V.01: Isotermas de adsorção da família de polímeros catiônicos PDADMAC em bentonita B1	118
Figura V.02: Efeito do peso molecular dos polímeros catiônicos no processo de adsorção em bentonita B1	119
Figura V.03: Isotermas de adsorção de PDADMAC-HMW em diferentes argilas	121
Figura V.04: Isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B4 enriquecida com: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺⁺	122
Figura V.05: Representação ilustrativa do cátion potássio hidratado (amarelo) próximo à superfície de uma esmectita.	123
Figura V.06: Isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B4 em diferentes razões sólido/líquido	125
Figura V.07: Isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonitas (B1, B2 e B3) com diferentes teores de esmectita	127

Figura V.08: Perda de massa do sistema polímero catiônico-argila de 20-300°C	129
Figura V.09: Perda de massa do sistema PDADMAC-VLMW/argila na região de 20-300°C com argila B4 enriquecida com NaCl, KCl e CaCl ₂	131
Figura V.10: Perda de massa do sistema PDADMAC-VLMW/argila na região de 20-300°C com as bentonitas B1, B2 e B3	133
Figura V.11: Difratoograma da bentonita B1 pura e adsorvida com solução 3,0%(p/v) de PDADMAC-VLMW	135
Figura V.12: Difratoograma da bentonita B4 enriquecida e adsorvida com soluções 3,0%(p/v) de PDADMAC-HMW e -VLMW	136
Figura V.13: Difratoograma da argila B4 enriquecida com Na ⁺ (a), K ⁺ (b) e Ca ⁺⁺ (c) e adsorvida com soluções 3,0%(p/v) de PDADMAC-VLMW.	139
Figura V.14: Calores de adsorção dos polímeros catiônicos em bentonita B1	142
Figura V.15: Calores de adsorção de PDADMAC-HMW em bentonita B1 e caulinita C1	143
Figura V.16: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B1 com diferentes granulometrias	145
Figura V.17: Conversão de calor em função do tempo reacional	146
Figura V.18: Curvas de inibição de PDADMAC em bentonita B1 em malha 30	148
Figura V.19: Curvas de inibição de PDADMAC em bentonita B1 em malha 8	149
Figura V.20: Curvas de inibição de PDADMAC-VLMW em argilas com diferentes teores de esmectita - malha 30	150
Figura V.21: Curvas de inibição de PDADMAC-VLMW em argilas com diferentes teores de esmectita - malha 8	151
Figura V.22: Micrografia de cascalhos (argila B3) sem (a) e com polímero (b)	152
Figura V.23: Fotos dos cascalhos (argila B3) sem (a) e com polímero (b), retidos em peneira malha 30, após envelhecimento	153
Figura V.24: Curvas de inibição de argilas com diferentes teores de esmectita em KCl - malha 30	155
Figura V.25: Curvas de inibição de argilas com diferentes teores de esmectita em KCl - malha 8	155
Figura V.26: Fotos dos cascalhos (argila B1) sem (a) e com solução de KCl (b), retidos em peneira malha 30, após envelhecimento	156
Figura V.27: Isotermas de adsorção dos homopolímeros de PEG	158
Figura V.28: Isotermas de adsorção dos PEG's hidrofobizados em bentonita B4	160
Figura V.29: Perda de massa do sistema PEG-Argila entre 30-200°C em função do peso molecular	161
Figura V.30: Perda de massa do sistema PEG-Argila B4 na região de 30-200°C em função do tamanho da cadeia hidrofóbica	162

Figura V.31: Difratoograma da Argila B4 pura e adsorvida com solução 20,0%(p/v) de PEG400-C2 e PEG400-C12	163
Figura V.32: Curvas de inibição de PEG hidrofobizado em argilas	165
Figura V.33: Ilustração esquemática da provável estrutura de adsorção de homopolímero (a) e polímero hidrofobizado (b) em argila	166
Figura V.34: Isotermas de adsorção dos elastômeros SBR-1502 e TR-1601 em argila organofílica (Geltone)	168
Figura V.35: Propriedades dos fluidos com SBR1502 e TR1601	172
Figura V.36: Curvas de fluxo dos fluidos com SBR1502 e TR1601	174
Figura V.37: Volume de filtrado dos fluidos com SBR1502 e TR1601	175
Figura V.38: Ilustração esquemática do arranjo entre os elastômeros na interface argila/micela durante a filtração	176
Figura V.39: Curvas de fluxo dos fluidos com SBR a Frio	178
Figura V.40: Volume de filtrado dos fluidos com SBR a Frio e a Quente	179
Figura V.41: Curvas de fluxo dos fluidos com SBR a Quente	181
Figura V.42: Curvas de fluxo dos fluidos com SSBR	183
Figura V.43: Volume de filtrado dos fluidos com SSBR	185

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.01: Tabela II.1: Classificação dos Filossilicatos.....	24
Tabela III.01: Características dos polímeros catiônicos.....	36
Tabela III.02: Nomenclatura dos polímeros sintetizados.....	38
Tabela III.03: Reagentes utilizados nas sínteses dos polímeros modificados.....	38
Tabela III.04: Elastômeros estudados e suas propriedades físico-químicas.....	40
Tabela III.05: Características dos elastômeros estudados.....	41
Tabela III.06: Características visuais das argilas estudadas.....	42
Tabela III.07: Formulação padrão de fluido a base de éster.....	65
Tabela III.08: Taxas equivalentes às velocidade de rotação no Fann-35A.....	66
Tabela III.09: Propriedades Reológicas obtidas em Viscosímetro Fann.....	68
Tabela III.10: Grupos de elastômeros utilizados nas formulações.....	71
Tabela IV.01: Composição química das argilas B1-4.....	74
Tabela IV.02: Composição mineralógica total das argilas.....	75
Tabela IV.03: Composição dos argilominerais das argilas.....	75
Tabela IV.04: Análise granulométrica da argila B1 moída.....	77
Tabela IV.05: Capacidade de troca de cátions das argilas.....	77
Tabela IV.06: Teor de carbono da bentonita B1 sem polímero (branco).....	78
Tabela IV.07: Teor de carbono das adsorções realizadas com os polímeros catiônicos em bentonita B1.....	79
Tabela IV.08: Teor de carbono da caulinita C1 sem polímero (branco).....	80
Tabela IV.09: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-HMW em diferentes argilas.....	80
Tabela IV.10: Teor de carbono da bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio sem polímero (branco).....	81
Tabela IV.11: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-VLMW em bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio.....	81
Tabela IV.12: Teor de carbono da argila B4 na razão sólido/líquido de 1/7.....	82

Tabela IV.13: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-VLMW em diferentes concentrações de bentonita B4.....	82
Tabela IV.14: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-VLMW nas argilas B1, B2 e B3.....	83
Tabela IV.15: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-HMW e MMW em bentonita B1....	85
Tabela IV.16: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-LMW e VLMW em bentonita B1....	86
Tabela IV.17: Perda de massa (%) na região de 30-200°C da bentonita B1 sem polímero (branco)	86
Tabela IV.18: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-VLMW e argilas enriquecidas com Na, K e Ca.....	87
Tabela IV.19: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-VLMW e bentonitas B1, B2 e B3..	88
Tabela IV.20: Espaçamento basal dos sistemas obtidos com polímeros de diferentes pesos moleculares adsorvidos nas argilas B1 e B4.....	89
Tabela IV.21: Espaçamento basal dos sistemas obtidos com PDADMAC-VLMW em bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio.....	90
Tabela IV.22: Calores de adsorção dos polímeros catiônicos de diferentes pesos moleculares em bentonita B1	92
Tabela IV.23: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW em diferentes adsorventes.....	93
Tabela IV.24: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B1 com diferentes granulometrias.....	93
Tabela IV.25: Determinação da massa de água na bentonita B1.....	95
Tabela IV.26: Determinação da massa de água na bentonita B2	95
Tabela IV.27: Determinação da massa de água na bentonita B3	96
Tabela IV.28: Massa de bentonita B1 recuperada (g) – branco (H ₂ O).....	97
Tabela IV.29: Massa de bentonita B2 recuperada (g) – branco (H ₂ O).....	97
Tabela IV.30: Massa de bentonita B3 recuperada (g) – branco (H ₂ O).....	97
Tabela IV.31: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-HMW	98
Tabela IV.32: Massa de argila B1 recuperada (g) - PDADMAC-MMW.....	99
Tabela IV.33: Massa de argila B1 recuperada (g) - PDADMAC-LMW.....	99
Tabela IV.34: Massa de argila B1 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW....	100
Tabela IV.35: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW.....	101

Tabela IV.36: Massa de bentonita B2 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW.....	101
Tabela IV.37: Massa de bentonita B3 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW.....	102
Tabela IV.38: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - KCl	102
Tabela IV.39: Massa de bentonita B2 recuperada (g) – KCl.....	103
Tabela IV.40: Massa de bentonita B3 recuperada (g) – KCl.....	103
Tabela IV.41: Teor de carbono da bentonita B4 sem polímero (branco)....	104
Tabela IV.42: Teor de carbono das adsorções realizadas com PEG hidrofobizado com ácido acético e láurico em bentonita B4.....	105
Tabela IV.43: Perda de massa (%) na região de 30-200°C da bentonita B4 sem polímero (branco)	106
Tabela IV.44: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PEG hidrofobizado em bentonita B4.....	107
Tabela IV.45: Espaçamento basal dos sistemas obtidos com PEG hidrofobizado em bentonita B4.....	108
Tabela IV.46: Teor de Carbono da argila Geltone sem elastômero (Branco)	109
Tabela IV.47: Teor de carbono das adsorções realizadas com os elastômeros SBR-1502 e TR-1601 em argila Geltone.....	109
Tabela IV.48: Valores dos ensaios de desempenho com ecotrol.....	110
Tabela IV.49: Valores dos ensaios de desempenho com SBR-1502.....	111
Tabela IV.50: Valores dos ensaios de desempenho com TR-1601.....	111
Tabela IV.51: Valores de viscosidades dos fluidos com SBR1502 e TR1601.....	112
Tabela IV.52: Valores dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster com SBR a frio.....	113
Tabela IV.53: Valores dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster com SBR a quente.....	113
Tabela IV.54: Valores dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster com SSBR.....	114
Tabela IV.55: Valores de viscosidades dos fluidos a base de éster com SBR a frio.....	114
Tabela IV.56: Valores de viscosidades dos fluidos a base de éster com SBR a quente.....	115
Tabela IV. 57: Valores de viscosidades dos fluidos base éster com SSBR.....	115
Tabela V.01: Resultados da adsorção de PDADMAC em bentonita B1....	119

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação III.01: Equação de Langmuir.....	47
Equação III.02: Fluxo de calor no reator calorimétrico.....	52
Equação III.03: Variação da entalpia de reação.....	53
Equação III.04: Entalpia molar de adsorção.....	53
Equação III.05: Porcentagem de argila recuperada.....	55
Equação III.06: Viscosidade em função da velocidade de rotação (N) e deflexão (θ).....	66



INTRODUÇÃO

A história da perfuração de poços petrolíferos na costa brasileira confunde-se com a própria história da Petrobras, a qual iniciou a produção de óleo na Bacia de Campos em 1977, a uma profundidade de 110 metros, atingindo, em pouco mais de duas décadas, a marca de 1886 metros no Campo Roncador, em 2003. Naquele primeiro momento, a produção marítima de óleo correspondia a apenas 1,7% do total produzido, enquanto em 2006, cerca de 70% da produção total passou a originar da plataforma continental brasileira. O desenvolvimento tecnológico envolvido na exploração e produção em *águas profundas e ultraprofundas** inclui necessariamente a otimização de novos fluidos de perfuração, os quais devem atender não somente às questões operacionais, mas também às crescentes demandas ambientais [1,2].

Independentemente da profundidade perfurada, é essencial que se preservem as paredes do poço. Basicamente três quartos das formações perfuradas são constituídas de folhelhos, os quais respondem por mais de 90% dos problemas relacionados à instabilidade de poços durante a perfuração [3,4]. Tais problemas são oriundos de uma complexa combinação de fatores químicos, mecânicos, térmicos, hidráulicos e elétricos, havendo, por conseguinte, várias abordagens, que embora distintas, são unânimes ao relacionar os problemas de instabilidade ao influxo de água nas formações [5,6]. Os folhelhos são rochas sedimentares compostas majoritariamente por argilas laminadas ou estratificadas naturalmente, com granulação fina, aspecto terroso, pequenos poros e baixa *permeabilidade*, de modo que a perfuração de tais rochas pode resultar em problemas severos, tais como alargamento do poço, *pressão diferencial* ou *perda de circulação*, podendo-se, inclusive, chegar ao colapso total do poço [7,8]. Estima-se que a indústria petrolífera gaste um montante de quase um bilhão de dólares por ano na prevenção e solução de problemas relacionados à instabilidade de poços [5].

Define-se fluido de perfuração, em termos operacionais, como sendo o fluido de circulação utilizado em perfuração rotativa, de modo a desempenhar uma ou várias funções essenciais para o processo de perfuração, sendo, geralmente, um líquido multifásico constituído por água, argila em suspensão,

* as palavras em *itálico* constam do glossário em anexo ao final da tese.

sais dissolvidos e materiais orgânicos, em diversas proporções, a fim de assegurar a integridade das paredes do poço perfurado, bem como a remoção dos detritos gerados durante a perfuração. Apesar de haver relatos de métodos de perfuração em textos antiqüíssimos da Pérsia, Egito e China, os processos de perfuração rotatória tal qual conhecemos atualmente tiveram início no final do século XIX, desenvolvendo-se rapidamente no século seguinte. Em 1887, a importância dos fluidos de perfuração no processo de perfuração é reconhecida através da concessão de uma patente a Chapman [9], acerca do uso de argila, grãos e cimento como aditivos em fluidos de perfuração a base de água. No entanto, a partir da elucidação dos problemas de instabilidade de poços, atribuindo-se à água o efeito de inchamento e colapso do poço, começou-se a pensar no uso de fluidos a base de óleo para solucionar tais problemas associados às *formações reativas*. Os fluidos de perfuração a base de óleo tornaram-se disponíveis no mercado, em 1942, a partir da formulação proposta pela Oil Base Drilling Fluid Company (EUA), constituída basicamente por uma mistura de óleo diesel e asfalto. Em 1943, a Halliburton (EUA) também introduziu no mercado um fluido a base de asfalto e óleo, sendo este último obtido da reação de óleo (de origem animal) com hidróxido de sódio e silicato de sódio. Inicialmente, a água era considerada como uma contaminação no fluido, estando presente, geralmente, em concentrações menores que 5%(v/v). O aumento do teor de água no fluido provoca o aumento das propriedades reológicas (*thickening*), principalmente em óleos asfálticos. Daí, portanto, o surgimento de emulsificantes mais eficientes, permitindo formulações em que a água está presente como um aditivo intrínseco ao fluido e não mais como uma contaminação [3]. Atualmente, os fluidos a base de óleo são, em sua maioria, emulsões inversas de água em óleo e diversos aditivos com funções específicas: emulsificantes para estabilizar a emulsão, argila organofílica para controlar as propriedades reológicas (principalmente a pseudoplasticidade), agentes adensantes para ajustar a densidade do fluido e agentes controladores de *filtrado* para minimizar a invasão de fluido na formação perfurada. Apesar do alto custo associado à implementação de fluidos a base de óleo em perfuração, ainda assim o uso de tais fluidos se justifica em determinadas situações devido

a vantagens como a estabilidade do poço perfurado, a formação de um *reboco* fino e impermeável, a capacidade de perfurar camadas salinas e a boa lubricidade [10]. Todavia, o cenário mundial vem mudando drasticamente em relação ao tratamento dado aos rejeitos dos processos de perfuração, principalmente a partir da década de 90, com a conscientização global das mudanças climáticas decorrentes do descaso humano com a natureza. Políticas ambientais mais rígidas e restritivas têm sido implementadas em diversos países, alguns deles limitando o descarte de cascalhos de perfuração em menos de 1% em peso [11]. No Brasil, observa-se a mesma tendência, sendo decretado em 2000 a Lei No. 9.966, a qual dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional, sendo delegado ao órgão federal de meio ambiente a regulamentação específica sobre o descarte de resíduos sólidos das operações de perfuração de poços de petróleo. De fato, a legislação ambiental brasileira, de certa forma, vem sinalizando para a utilização de fluidos de perfuração ambientalmente aceitáveis. Por exemplo, o IBAMA já exige em seu relatório de controle ambiental, necessário para obtenção da licença de perfuração, a caracterização da toxicidade aguda e crônica de cada uma das formulações de fluidos, em testes com os organismos marinhos *Mysidopsis juniae* e *Lytechinus variegatus*, a análise prévia da *baritina* empregada na composição dos fluidos de perfuração quanto aos teores de Cd e Hg e, para os fluidos de base não aquosa, a apresentação dos resultados dos testes de avaliação da biodegradabilidade destes [12]. Hoje em dia, a maioria das perfurações no mundo utiliza fluido a base de água, sendo esta a grande tendência contemporânea [13].

Existe uma grande quantidade de aditivos para estabilização de formações reativas disponibilizadas no mercado, sendo a maior parte deles materiais de origem polimérica, tanto de origem natural, *e.g.*, polissacarídeos e poliaminoácidos, como sintética, *e.g.*, poliéteres, poliacrilamidas e polímeros catiônicos, como também de origem semi-sintética, *e.g.*, polissacarídeos modificados. Entretanto, ressalta-se que os mecanismos inibitivos desses

aditivos poliméricos são dependentes dos aspectos estruturais de tais macromoléculas, não sendo ainda totalmente elucidada a maneira como os polímeros são capazes de proteger as paredes do poço durante a perfuração [13]. A partir da década de 90, foram introduzidos comercialmente, pelas grandes companhias da indústria petrolífera, os polímeros catiônicos com a promessa de que estes aditivos fossem permitir a substituição dos fluidos a base de óleo, dada a excepcional capacidade de inibição de formações reativas desses sistemas. Os polímeros catiônicos são amplamente utilizados pela indústria de petróleo, tanto na área de corrosão e *recuperação de reservas*, como também na formulação de fluidos de *completação e fraturamento* [14]. A perfuração de poços no Mar do Norte e no Golfo do México, utilizando fluidos de perfuração a base de água contendo polímeros catiônicos, apresentou características promissoras tais como, a capacidade de inibição das formações reativas sensíveis à água, o aumento da taxa de penetração e, também, boas propriedades filtrantes [15]. Contudo, tais sistemas apresentam também uma séria limitação, a incompatibilidade com outros aditivos aniônicos usualmente presentes no fluido, de modo que pode haver precipitação devido à formação de complexos entre as espécies opostamente carregadas, sendo tal problema atenuado, em parte, com a adição de certos eletrólitos [16]. Propõe-se que um possível mecanismo de inibição das formações reativas pelos polímeros catiônicos seja baseado nas interações dos grupos catiônicos dos polímeros com os múltiplos sítios aniônicos do folhelho, fundamentando-se, portanto, no comportamento de troca iônica das argilas e na afinidade dos polímeros catiônicos pelos sítios negativos das mesmas [17].

O *objetivo* deste trabalho foi, em primeiro momento, contribuir para o melhor entendimento das interações entre polímeros sintéticos hidrossolúveis (catiônicos e não-iônicos) e matrizes argiláceas, de modo a tentar correlacionar certas características estruturais com as propriedades inibitivas apresentadas por tais polímeros, possibilitando, assim, a sugestão de novas estruturas poliméricas que venham a atender as demandas operacionais atuais. Os processos de adsorção destes, em argila, foram estudados em minúcia a partir

de diferentes técnicas como a análise de carbono total, a termogravimetria, a difração de raios-X e a calorimetria reacional. Foram abordados diferentes parâmetros intrínsecos ao fenômeno de adsorção, tanto do adsorvente (tipo de estrutura, natureza do cátion interlamelar, teor de esmectita), quanto do adsorvato (tamanho da cadeia polimérica, natureza iônica, tamanho da cadeia hidrofóbica), de modo a se poder discutir os prováveis mecanismos de adsorção de polímeros catiônicos e não-iônicos em argilas. Também foi avaliado o desempenho desses polímeros frente aos ensaios de rolamento, investigando-se, da mesma forma, a influência do peso molecular das macromoléculas, do teor de esmectita do adsorvente, da concentração de cloreto de potássio e da cadeia hidrofóbica do polímero nos valores de porcentagem de recuperação de cascalhos, correlacionando-os, quando possível, com os resultados oriundos dos estudos de adsorção.

Também fez parte do *objetivo* deste trabalho avaliar o desempenho de uma série de elastômeros quanto a capacidade de atuarem como aditivos redutores de filtrado, ou modificadores reológicos, em fluidos de perfuração a base de parafina e éster de soja. Dada a solubilidade limitada destes polímeros nos hidrocarbonetos saturados, o uso de tal base foi descartado. Após uma triagem inicial, foram selecionados dois elastômeros (SBR1502 e TR1601), os quais tiveram suas propriedades filtrantes e reológicas avaliadas e comparadas com os resultados obtidos ao se utilizar um aditivo comercial padrão. Também foram elaboradas as curvas de adsorção destes polímeros em argila organofílica, de modo a se tentar entender o mecanismo de adsorção envolvido.



REVISÃO DA LITERATURA

II.1- INTRODUÇÃO

Apresenta-se, neste Capítulo, uma revisão da literatura no âmbito dos fluidos de perfuração, introduzindo-se os conceitos, bem como suas propriedades operacionais e problemas relacionados ao seu uso. É também apresentada uma breve discussão acerca do uso de aditivos poliméricos para fins específicos nos fluidos, por exemplo, inibidor de reatividade ou redutor de filtrado. Apresenta-se, também, uma revisão sobre os mecanismos de adsorção de macromoléculas em adsorventes porosos, como as argilas, e os principais parâmetros que influenciam tal processo.

II.2- FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

II.2.1- Conceitos Básicos

Os fluidos (ou lamas) de perfuração são definidos, pela indústria de petróleo, como sendo os fluidos circulantes usado numa perfuração rotatória, a fim de proporcionar uma ou várias funções requeridas para a operação de perfuração [8]. Em outras palavras, os fluidos de perfuração são líquidos multifásicos compostos por água, sólidos em suspensão, sais inorgânicos dissolvidos e material orgânico, em variadas proporções, de modo a garantir a integridade das paredes do poço, assim como possibilitar a remoção do cascalho gerado durante a perfuração. Historicamente, essa foi a concepção inicial dos fluidos de perfuração, porém hoje seu uso está associado a concomitante otimização de uma multiplicidade de funções [3]:

- Carrear os cascalhos de perfuração
- Sustentar as paredes do poço
- Manter sólidos em suspensão durante a ausência de bombeio
- Prevenir hidratação de formações reativas
- Não prejudicar a formação produtora (inércia química)

- Lubrificar a coluna de perfuração
- Resfriar e limpar a broca

A Figura II.1 apresenta cinco principais funções dos fluidos de perfuração e mostra, esquematicamente, o bombeio de fluido pelo interior da broca e seu retorno à superfície pelo anular.

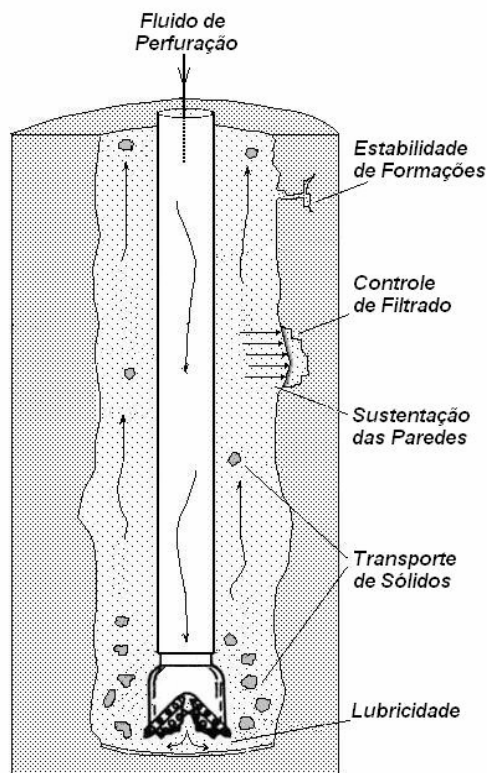


Figura II.1: Diagrama esquemático das cinco principais funções dos fluidos de perfuração (baseado em Geehan [18])

Além disto, os fluidos de perfuração devem respeitar as seguintes limitações:

- Não ser corrosivo
- Não ser nocivo ao meio ambiente e ao homem
- Não necessitar de método de completação complexo e oneroso
- Ser economicamente viável

A otimização da formulação do fluido para desempenho dessas funções depende da complexa inter-relação entre cinco propriedades básicas: reologia,

densidade, perda de fluido, conteúdo sólido e reatividade química. Essas propriedades são monitoradas durante a perfuração do poço e geralmente são influenciadas, em certa extensão, pelo uso de aditivos diversos. O resultado final destas modificações é dependente do tipo de fluido utilizado [19].

Um fluido com elevada viscosidade é capaz de carrear os cascalhos para a superfície e também manter sólidos em suspensão. Entretanto, se a viscosidade for muito alta, o atrito impede a circulação da lama, podendo causar sobrecarga na bomba, diminuição da taxa de penetração e danos nos equipamentos de remoção de sólidos. Por conseguinte, as propriedades reológicas devem ser constantemente monitoradas durante toda a perfuração. Existem vários polímeros usados como modificadores reológicos pela indústria de petróleo, entre eles: carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, goma xantana e goma guar.

A densidade deve ser ajustada de modo a garantir suficiente pressão hidrostática para prevenir o desmoronamento do poço e impedir a saída de fluidos, em razão da porosidade das formações geológicas. Densidade muito elevada acarreta menor taxa de penetração, podendo também causar fraturamento das paredes do poço. O mais comum agente de carga usado para modificar a densidade é o sulfato de bário (barita). O conteúdo de sólidos em um fluido de perfuração é classificado consoante seu peso específico, sendo, por conseguinte, constituído por: materiais de alta densidade (barita) e de baixa densidade (argilas, polímeros e outros materiais). A quantidade e tipo de sólido presente numa lama de perfuração afetam varias propriedades do fluido, sendo necessário, portanto, seu estrito controle.

O resultado da invasão da fase líquida do fluido de perfuração em uma formação permeável é o depósito de um fino filme de sólido na superfície da formação, chamado de bolo de lama ou bolo de filtrado (*Mud Cake* ou *Filter Cake*). O controle da propriedade de perda de fluido permite restringir a invasão das formações pelo filtrado, e minimizar a espessura do filme de lama formado nas paredes do poço, diminuindo as chances de haver danos às formações. O poliácrilato, a carboximetilcelulose e o amido são aditivos geralmente utilizados como controladores da propriedade de perda de fluido.

A reatividade química frente à matriz rochosa das paredes do poço está diretamente relacionada à composição do fluido de perfuração. As propriedades químicas do fluido são importantes para a sua operacionalidade, pois delas dependem seu bom desempenho no âmbito de suas várias funções como, por exemplo, a lubricidade e a estabilização de formações reativas.

II.2.2- Classificação e Histórico

Tradicionalmente, existem três tipos de fluidos, classificados conforme o tipo de fluido base usado em sua formulação. São eles: fluidos a base de água, óleo e ar [3]. Atualmente, há uma nova geração de lama de perfuração em que o fluido base é constituído por moléculas orgânicas sintéticas, como por exemplo: ésteres, éteres, poliolefinas, glicóis e glicosídeos. Grande atenção tem sido dada a esses fluidos sintéticos, principalmente devido as suas características de biodegradabilidade e bioacumulação [13].

Os fluidos de perfuração foram inicialmente utilizados em processos de perfuração no final do século XIX, sendo a primeira patente de um fluido datada de 1887 (EUA). A formulação desse fluido consistia em água, argila, grãos de trigo e cimento [8]. Ao longo do tempo, a necessidade de se perfurar poços cada vez mais profundos e em regiões diversas, fez surgir uma enorme variedade de fluidos de perfuração. Rapidamente se percebeu a intrínseca relação entre água e folhelho, sendo este freqüentemente encontrado durante as perfurações. Portanto, na tentativa de se minimizar as interações entre o folhelho e a água, foram desenvolvidos, em meados do século XX, fluidos com aditivos poliméricos e eletrólitos. Porém esse cenário mudou bastante após a introdução dos fluidos a base de óleo. Nas décadas de 70 e 80, usava-se, predominantemente, os fluidos a base de óleo, já que eles eram capazes de promover a estabilização de poços, além de proporcionar boa lubricidade, resistência à temperatura e redução de danos à formação [19]. Esses fluidos, devido a alta concentração salina em sua fase aquosa, são capazes de prevenir o transporte osmótico de água para dentro do folhelho, capeando a

parede do poço com uma fina camada de óleo, a qual atua como uma membrana semipermeável. Porém, devido à alta toxicidade, associada à elevada concentração de aromáticos, e a sua não-biodegradabilidade, conjuntamente com o crescente rigor da legislação ambiental, o uso destes fluidos tem sido muito restrito, sendo ainda usado em situações especiais.

Atualmente, a maioria das perfurações no mundo usa fluido à base de água e aditivos poliméricos [13]. São inúmeros os aditivos poliméricos utilizados pela indústria na formulação de fluidos, sendo atribuído a eles a capacidade de controlar diferentes propriedades dos fluidos [20-21]. Lauzon, publicou uma rica revisão acerca dos diferentes tipos de polímeros e suas utilizações como aditivos em fluidos de perfuração [20].

II.2.3- Questão Ambiental

Atualmente, em função da crise ambiental em que o mundo se encontra, está sendo cada vez mais cobrado das empresas, uma postura ecologicamente correta em relação aos produtos ou serviços, almejando-se que os mesmos causem o menor impacto possível ao meio ambiente e ao homem. Neste contexto, ressalta-se a importância da utilização de fluidos a base de água e de sintéticos, de modo a se atender essa demanda contemporânea, uma vez que os mesmos apresentam baixa toxicidade.

Existe uma rica literatura acerca das questões ambientais envolvendo o uso de fluidos a base de água e de óleo, bem como o descarte dos seus respectivos rejeitos de perfuração, sinalizando, portanto, a importância que tal questão representa hoje em dia [22-32]. Conforme comentado no Capítulo anterior, os órgãos ambientais brasileiros, responsáveis por aplicar a legislação ambiental, já vem atuando nesse sentido, exigindo testes de controle para avaliar a toxicidade de certos fluidos [12]. A qualidade dos rejeitos gerados durante a perfuração, determinada em função do tipo de fluido utilizado, é primordial para a destinação final a que se dará aos mesmos. O descarte desses rejeitos ao mar, cada vez mais restrito, é apreciado, entre outros

parâmetros, pela sua bioacumulação e biodegradabilidade em condições aeróbicas e anaeróbicas, conforme ilustrado na Figura II.2.

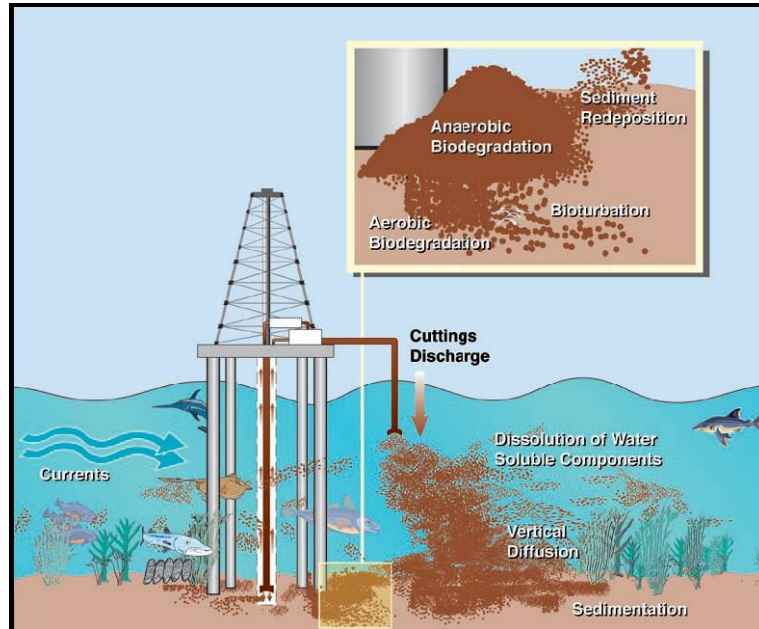


Figura II.2: Diagrama esquemático do descarte de rejeitos de perfuração em alto mar (baseado em Melton [28])

II.2.4- Propriedades Inibitivas dos Fluidos

Durante a perfuração de poços petrolíferos é de fundamental importância a preservação da sua estabilidade. Cerca de 75% das formações perfuradas são constituídas de folhelhos, aos quais associam-se 90% dos problemas de instabilidade de poço [33]. Folhelhos são constituídos majoritariamente por argilominerais e sua perfuração pode apresentar vários problemas, podendo-se chegar, em casos extremos, ao colapso do poço. Estima-se que a indústria de petróleo invista cerca de US\$500 milhões/ano na solução de problemas relacionados à instabilidade de poços [34]. Tais problemas usualmente são tratados, pela indústria de petróleo, como sendo oriundos de fatores químicos e mecânicos. Entretanto não há na literatura um consenso quanto ao modelo a ser adotado para a instabilidade de um poço [35].

Encontra-se, na literatura, um numero pequeno de trabalhos sobre os fatores químicos envolvidos na interação fluido/folhelho, sendo mais freqüente a abordagem dos aspectos mecânicos. Segundo Horsrud (1998), a mecânica da rocha foi introduzida como uma ferramenta capaz de explicar e prever problemas de instabilidade de poços [36]. Seu modelo é baseado num critério de falha e tornou possível obter uma visão qualitativa correta dos efeitos de certos fatores: tensão da rocha, pressão de poro, resistência da rocha etc. O processo de falha, caracterizado pelo surgimento de microcracks, aumenta significativamente a permeabilidade do folhelho, contribuindo para acelerar o processo e, conseqüentemente alargar a zona influenciada ao redor do poço. Dado o aumento das interações químicas, aumentando a permeabilidade do folhelho, a pressão de poro também será aumentada, promovendo, portanto, um estado menos estável. Todavia, segundo Santos, a análise de ruptura de rocha parece ser uma concepção conservadora, uma vez que falhas nas rochas não implicam, necessariamente, na instabilidade de poço [37]. Seu modelo é baseado na distribuição de energia. Quando a energia interna da rocha atinge níveis que não se pode tolerar, inicia-se o processo de fratura de modo a reduzir o nível energético a patamares aceitáveis. Os eventos energéticos mais importantes durante a perfuração são vibração da tubulação, diferença de temperatura entre o fluido e a formação, oscilação da pressão do fluido e a interação química da rocha com o fluido. Um balanço de energia deve ser feito, portanto, para se verificar a possibilidade do surgimento de fraturas e, assim, poder restaurar a energia interna pra níveis aceitáveis.

Ainda há, na literatura, uma abordagem análoga à dada para os fluidos a base de óleo. Acredita-se, portanto, que os folhelhos podem ser seletivamente permeáveis ao transporte de água e soluto (íons) e, portanto, agir como uma membrana não-ideal, a qual sustenta, até certo ponto, o refluxo osmótico de água para dentro do folhelho [38-40]. Este refluxo é conseqüência direta da diferença de potencial químico entre a água no folhelho e a água do fluido de perfuração.

Dessa forma, a instabilidade de poços é resultado das interações químicas entre os folhelhos reativos e o fluido de perfuração e, também, de

condições mecânicas desfavoráveis, ou ainda da combinação desses dois fatores [33]. Assim sendo, devido às crescentes restrições ambientais, a partir da década de 80 surgiram vários aditivos poliméricos capazes, a princípio, de minimizar, ou inibir, essas interações.

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua carga elétrica em solução como: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos [20]. Todos são vastamente utilizados na formulação de fluidos de perfuração, objetivando a inibição de formações reativas, sendo o mecanismo de atuação distinto para cada tipo de polímero em questão.

Os polímeros não iônicos, como por exemplo os poliglicóis, possuem mecanismos de inibição ainda não totalmente elucidados, sendo encontrado opiniões diversas na literatura [41-52]. Segundo Aston, o mecanismo de inibição desses polímeros envolve a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e a superfície do folhelho, assim sendo, o poliglicol compete com as moléculas de água para a adsorção na superfície do folhelho [47]. Outros acreditam que o mecanismo seja provocado pelo acréscimo na temperatura, diminuindo a solubilidade do polímero em solução e, portanto, favorecendo a formação de pequenas partículas insolúveis, as quais bloqueiam os poros do folhelho, impedindo a entrada de água [49].

Os polímeros aniônicos, tais como a poliácridamida parcialmente hidrolisada, atuam segundo um mecanismo de inibição baseado no processo de adsorção polímero-argila, encapsulando, portanto, as partículas de folhelho e, dessa forma, minimizando a interação folhelho-água [53-61]. O principal fator limitante, segundo este mecanismo, é a forte repulsão entre o polímero e a superfície do folhelho, ambos negativamente carregados. A poliácridamida é um dos polímeros mais usado pela indústria, nos fluidos de perfuração, para minimizar problemas de instabilidade [54].

Os polímeros anfotéricos, exemplificados pelos poliaminoácidos e pela carboximetilcelulose grafitizada, possuem mecanismo de inibição baseados na adsorção dos grupos funcionais positivamente carregados do polímero na superfície do folhelho e a concomitantemente formação de uma camada de

solvatação dos grupos negativamente carregados, protegendo a partícula de folhelho [62-69].

Os polímeros catiônicos, tais como as poliaminas e os sais de polialquilamônio quaternários, apresentam mecanismo de inibição baseado na troca iônica e na forte adsorção dos grupos funcionais de cargas positivas do polímero aos sítios negativos da superfície do folhelho, conforme ilustrado esquematicamente na Figura II.3, sendo freqüentemente utilizados em fluidos de perfuração de base aquosa [70-90].

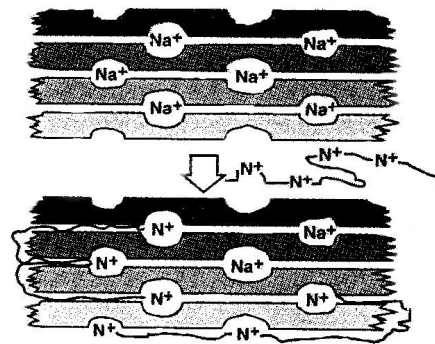


Figura II.3: Inibição de folhelho reativo por polímero catiônico baseado na troca iônica e na adsorção (adaptado de Beihoffer, [91])

A maior limitação dos polímeros catiônicos como aditivo para fluido de perfuração advém da incompatibilidade entre o polímero, positivamente carregado, e os demais diversos, muito dos quais negativamente carregados. No entanto, esse problema é resolvido com o uso de eletrólitos na formulação, os quais agem solvatando as cargas presentes em solução, portanto, minimizando as interações entre elas [91]. Segundo Hemphill, ensaios de campo demonstraram que os polímeros catiônicos apresentam as seguintes características: aumento da taxa de penetração da broca, propriedades inibitivas, tolerância à contaminação por sólidos, controle de filtrado e baixa toxicidade [15].

A indústria de petróleo utiliza, freqüentemente, o ensaio de rolamento para avaliar a capacidade inibitiva dos fluidos de perfuração e dos aditivos que compõe a sua formulação. O ensaio de rolamento é um teste de contato entre

um fluido de perfuração e uma amostra de folhelho. Este ensaio foi desenvolvido na década de 70 pela companhia *Amoco*, entre outros, e avalia a capacidade de um fluido de perfuração de não destruir a coesão das partículas sólidas em suspensão no fluido, ou seja, de evitar a desintegração ou dispersão dos cascalhos em suspensão [92-95]. Este ensaio não é padronizado, sendo, portanto, encontrados na literatura procedimentos experimentais distintos quanto à massa e à faixa granulométrica inicial e final de argila [62,93,96-98].

II.2.5- Propriedades Filtrantes dos Fluidos

Uma das funções primárias dos fluidos de perfuração é prevenir a hidratação das formações reativas e não prejudicar a formação produtora [3]. Para tanto, é interessante que haja a obstrução dos poros da formação e o controle do volume de filtrado que é capaz de invadir a mesma.

O controle de filtrado é um parâmetro muito importante no processo de construção de um poço de petróleo. A quantidade de fluido que penetra na formação (perda de fluido) e o reboco formado podem influenciar aspectos como: estabilidade do poço, pressão diferencial, processos de recuperação, perda de circulação e danos à formação produtora. Assim sendo, o controle de filtrado é importante tanto para o desempenho da perfuração, quanto para a produção do poço [99].

O processo de filtração refere-se a fase líquida do fluido de perfuração sendo forçado contra uma formação permeável devido a ação de uma diferença de pressão. Durante esse processo, as partículas sólidas contidas no fluido são “filtradas”, sendo retidas nas paredes da formação, formando, assim, o reboco (*filter cake*). Portanto, o fluido deve ser formulado de modo a selar as formações permeáveis o mais rápido possível com um fino e impermeável reboco. Geralmente, a permeabilidade e a espessura do reboco estão diretamente correlacionadas, ou seja, quanto maior a permeabilidade do reboco, maior sua espessura. Vários problemas estão associados a rebocos

muito grossos, os quais diminuem efetivamente o diâmetro do poço em perfuração, entre eles:

- Torque excessivo;
- *Differential sticking*;
- Dificuldade na etapa de cimentação;
- Dificuldade na etapa de *casing*.

De um modo geral, o volume de filtrado dos fluidos a base de óleo é pequeno e essencialmente composto de óleo. Por conseguinte, a taxa de filtração desses fluidos é normalmente referente à filtração em alta temperatura e alta pressão (filtração HTHP) [8]. O reboco, freqüentemente fino, é constituído de partículas coloidais e gotículas de água dispersas na fase oleosa, sendo, portanto, de natureza hidrofóbica e possuindo permeabilidade menor que a formação perfurada [100].

Muitos fluidos a base de óleo, ou emulsão inversa, não necessitam de controladores de filtrado para operações em temperaturas até 149°C (300°F). Em temperaturas superiores a esta é requerido o uso de aditivos controladores de filtrado, sendo o asfalto (de origem natural ou não) e a lignita os mais freqüentemente citados na literatura [101-110]. Além desses, diferentes aditivos poliméricos têm sido utilizado com tal fim, principalmente em sistemas a base de ésteres, onde os aditivos empregados não são exclusivamente desenvolvidos par tal fluido. Entretanto, sabe-se, ainda, muito pouco acerca das correlações entre as características estruturais de tais polímeros e as propriedades dos fluidos que os contêm.

É proposto pela *Intevap S.A.* o uso de copolímero estireno-butadieno (Figura II.4) como agente controlador de filtrado em fluidos de perfuração a base de emulsão inversa [111]. O copolímero é do tipo estatístico, contém cerca de 23% em peso de estireno e peso molecular de 500.000 g/mol, sendo utilizado em concentrações de 1,0-6,0 lb/bbl¹. O aditivo é eficiente em condições de alta temperatura e alta pressão (HTHP), apresentando boas propriedades reológicas e de controle de filtrado nessas condições, sendo

¹ lb/bbl - Vide glossário em anexo

possível sua formulação com diferentes fases contínuas, tais como: óleo mineral, sintético ou vegetal. Segundo os autores, o uso desse copolímero possibilita formulações com menores quantidades de aditivos convencionais para fluidos, dessa forma, portanto, diminuindo os custos e, também, evitando possíveis danos à formação.

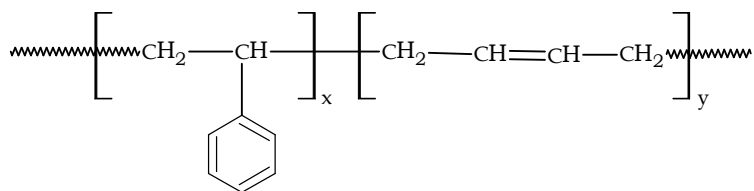


Figura II.4: Copolímero estireno-butadieno

Também é proposto pela *Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Ltd.* o uso de polímeros da família estireno-metacrilato de alquila como agente controlador de filtrado em fluidos de perfuração a base de óleo, sem, no entanto, alterar as propriedades reológicas de tais fluidos [112]. O polímero em questão é constituído dos seguintes monômeros: estireno, metacrilato de dodecila e ácido acrílico, preferencialmente com a seguinte proporção em massa: 80%:19%:1%, respectivamente (Figura II.5).

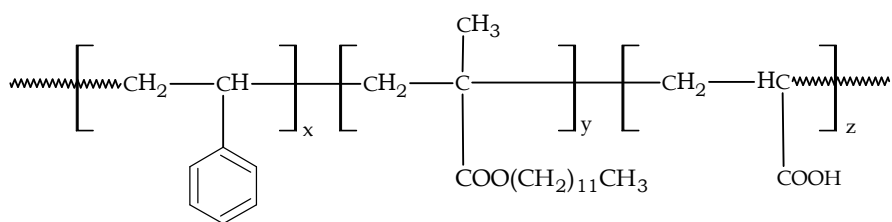


Figura II.5: Terpolímero estireno-metacrilato de dodecila-ácido acrílico

Este terpolímero é compatível com diversas fases contínuas a base de hidrocarbonetos, *e.g.*: diesel, alquil benzenos, poli- α -olefinas e n-parafinas. Outra vantagem importante referente a este polímero é a sua tolerância a condições extremas, tais como altas e baixas temperaturas, acima de 204°C

(400°F) e abaixo de -8°C (18°F), respectivamente. Portanto, fluidos a base de emulsão inversa, contendo quantidades crescentes deste terpolímero como agente controlador de filtrado (0, 1, 2 e 4 lb/bbl, respectivamente), são capazes de diminuir o volume de filtrado em condições HTHP, no entanto, mantendo praticamente constantes as propriedades reológicas dos fluidos, conforme exposto na Figura II.6.

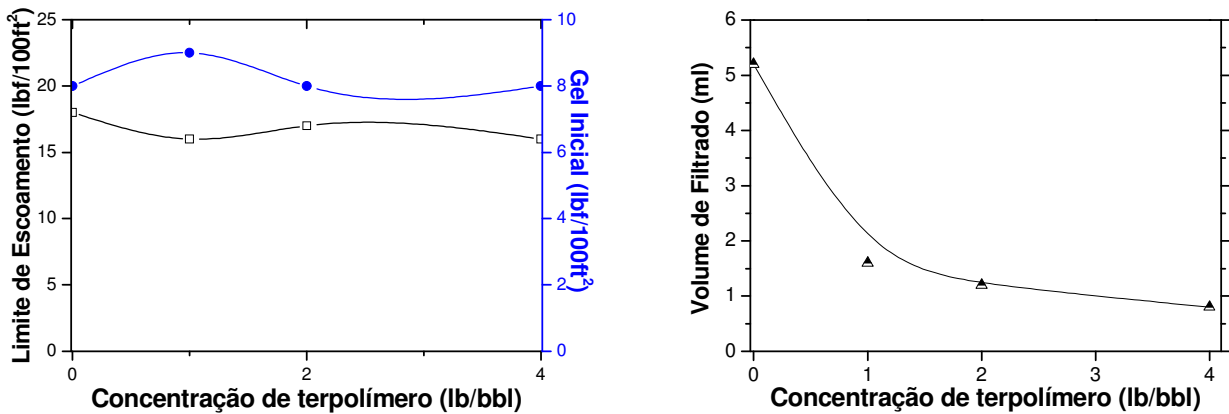


Figura II.6: Variação das propriedades reológicas e do volume de filtrado de fluidos a base de óleo contendo terpolímero de estireno-metacrilato de dodecila-ácido acrílico (adaptado de Hey, [112])

A patente americana da *Union Oil Co.* propõe o uso de um terpolímero estireno-butadieno-ácido acrílico (Figura II.7) como agente controlador de filtrado em fluidos de perfuração a base de emulsão inversa, capazes de operar em temperaturas acima de 204°C (400°F), sem alterações significativas nas propriedades reológicas do fluido. Concomitantemente ao uso do controlador de filtrado é também proposto o uso de um aditivo viscosificante a base de elastômero sulfonado [113].

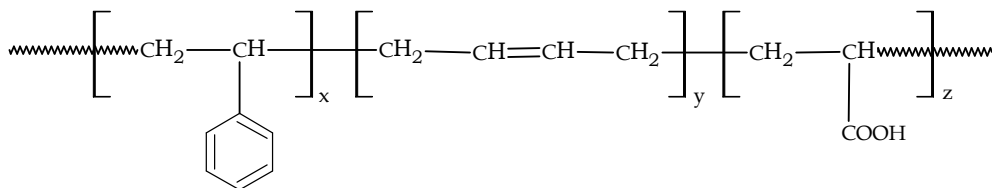
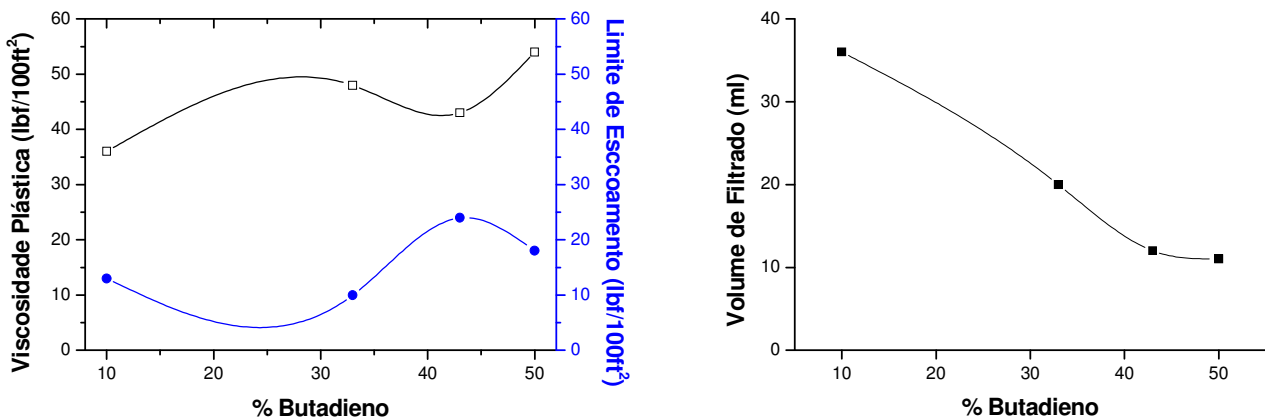


Figura II.7: Terpolímero estireno-butadieno-ácido acrílico

Os autores observaram que as propriedades reológicas e filtrantes dos fluidos a base de emulsão inversa, contendo terpolímeros com diferentes razões de estireno/butadieno, variaram segundo este parâmetro, sendo tanto maior, quanto menor o teor de estireno na macromolécula, conforme ilustrado na Figura II.8.



(a)

(b)

Figura II.8: Variação das propriedades reológicas (a) e do volume de filtrado (b) de fluidos a base de óleo contendo terpolímero de estireno-butadieno-ácido acrílico (adaptado de Van Slyke [113])

II.2.6- Propriedades Reológicas dos Fluidos

As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração são muito importantes, sendo monitoradas continuamente durante a perfuração. Apesar de os fluidos a base de óleo apresentarem propriedades reológicas estáveis, comparativamente aos fluidos a base de água, são relatados inúmeros problemas decorrentes do comportamento reológico de tais fluidos, dentre eles: baixa capacidade de limpeza do poço, depósito de adensante (barita) e perda de circulação. Portanto, o controle da reologia desses fluidos, i.e., das propriedades viscoelásticas e da capacidade de formação de estruturas tipo gel, é fundamental para se minimizar tais problemas [114-115].

As argilas organofílicas foram introduzidas como controladores de reologia em fluidos de perfuração na década de cinqüenta, sendo produzidas a partir da reação de troca catiônica de uma argila hidrofílica com sais de amina ou de amônio quaternário. O complexo polímero/argila pode ser disperso em meio oleofílico, promovendo propriedades gelantes ao fluido [3,8]. As argilas organofílicas são utilizadas na concentração de 2,0 a 15 lb/bbl, dependendo da densidade do fluido formulado. A principal limitação de tais argilas é a sua dependência da temperatura, sendo observado o acréscimo de todas as propriedades reológicas com o acréscimo da mesma, e.g., viscosidade plástica, limite de escoamento e gel inicial, e não somente as duas últimas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas à capacidade do fluido de sustentar os cascalhos [116-117]. O uso de outros aditivos, em conjunto ou em substituição às argilas organofílicas, é capaz de proporcionar excelentes valores de limite de escoamento e gel inicial sem, no entanto, aumentar abruptamente a viscosidade plástica, conforme discutido a seguir [118-120].

Foi proposto por Quintero o uso de poli(alquilmacrilato-co-vinilpirrolidona) (Figura II.9) como modificador reológico e agente controlador de filtrado para fluidos a base de óleo, emulsão inversa, ésteres, olefinas ou parafinas, sendo seu uso capaz de proporcionar uma estrutura reológica viscoelástica ao fluido, prevenindo ou reduzindo o depósito de barita e, concomitantemente, favorecendo o transporte dos cascalhos [121].

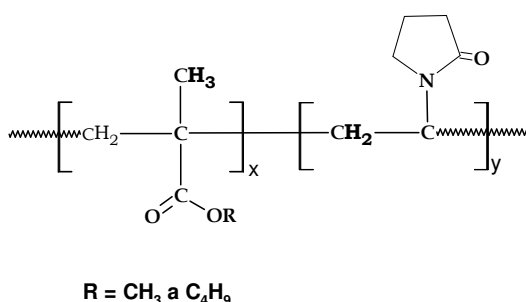


Figura II.9: Poli(alquilmacrilato-co-vinilpirrolidona)

As propriedades reológicas e filtrantes dos fluidos contendo tal copolímero devem-se à presença de pequena quantidade de 1-vinil-2-

pirrolidona na estrutura macromolecular, sendo o teor deste monômero menor que 4% em massa. O mero alquilmacrilato é constituído pelo éster do ácido metacrílico, onde o grupamento alquila é composto, essencialmente, por cadeias hidrocarbônicas contendo de 1 a 4 átomos de carbono.

A eficiência do copolímero como modificador reológico foi avaliada, com fluidos a base de ésteres contendo copolímero de diferentes pesos moleculares e os demais aditivos utilizados convencionalmente em fluidos a base de emulsão inversa, estudando-se o tamanho médio das gotículas de água desses fluidos a partir da análise por espalhamento de luz. Também foram realizados testes de depressão de barita (*barite sag test*), onde foi avaliada a capacidade de tais fluidos de manter em suspensão os sólidos, sendo mensurada a variação de densidade específica (ΔSG) do fluido no topo e no fundo de uma célula convencional.

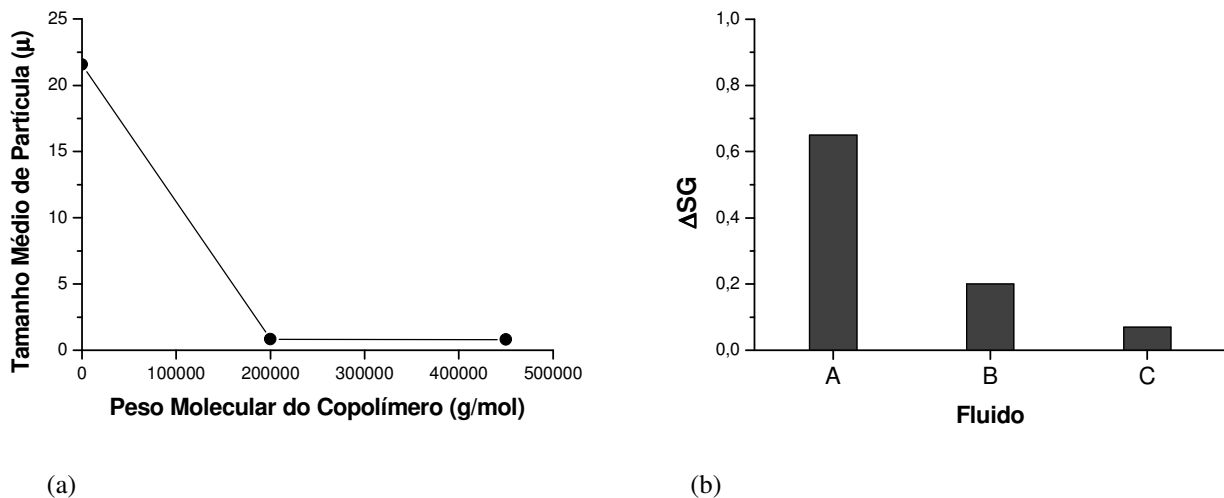


Figura 11.10: Variação das propriedades reológicas (a) e da variação da densidade específica de fluidos contendo copolímero de poli(alquilmacrilato-co-vinilpirrolidona) (b) (adaptado de Quintero [121])

Observa-se, na Figura 11.10, que o uso de copolímero de alquilmacrilato-co-vinilpirrolidona é capaz de propiciar gotículas de água de dimensões muito pequenas, sugerindo uma boa compatibilidade entre o polímero e os demais aditivos presentes nos fluidos, tais como emulsificante e argila organofílica, favorecendo, dessa forma, a estabilidade da emulsão. Observa-se, também, a capacidade do copolímero de sustentar as partículas

sólidas em suspensão, diminuindo, portanto, a diferença de densidade específica numa coluna de fluido (Figura II.10b).

É também citado na literatura, além dos copolímeros de estireno-butadieno, o uso de elastômeros sintéticos, especialmente os polímeros do tipo EPDM, em fluidos de perfuração a base de óleo como aditivo capaz de promover excelentes propriedades reológicas, assegurando o carregamento e a suspensão dos sólidos [122-125]. O termo EPDM (*ethylene-propylene-diene monomers*), refere-se a terpolímeros de etileno, propileno e dieno não-conjugado, sendo constituído, conseqüentemente, por uma cadeia principal saturada (polimetileno) e ramificações insaturadas (advindas do dieno), conforme exemplificado na Figura II.11. Os polímeros EPDM apresentam como principais características: boa resistência ao ozônio, ao calor, à oxidação e a solventes polares [126-127].

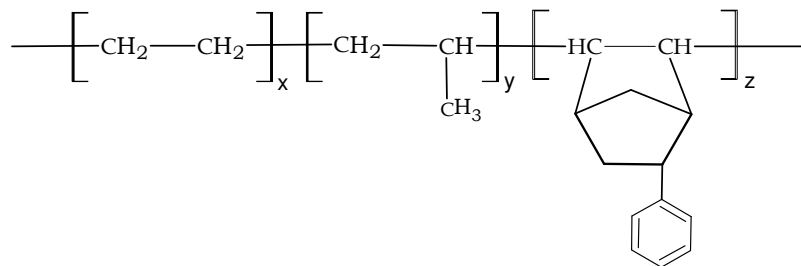


Figura II.11: Terpolímero etileno-propileno-5-fenil-2-norborneno - EPDM

Também é crescente o interesse por copolímeros constituídos por blocos com características estruturais e químicas distintas, de modo que as cadeias semelhantes se associem em grupos, sendo chamados, portanto, de polímeros associativos, conforme ilustrado esquematicamente na Figura II.12. Estes polímeros associados comportam-se, por vezes, como micelas, promovendo promissoras características reológicas [128-130]. Um exemplo típico desta classe de polímeros é o copolímero constituído por poliestireno e poliiopreno hidrogenado, o qual apresenta propriedades reológicas muito interessantes decorrentes de seu comportamento em solução orgânica. O

bloco poliestireno deste copolímero apresenta pouca solubilidade em óleo mineral (hidrocarbonetos), por conseguinte, em temperaturas inferiores à 100°C, este polímero possui uma geometria do tipo estrela, sendo o centro da micela constituído por blocos de poliestireno associados e os braços constituídos por cadeias de poliisopreno hidrogenado [130].

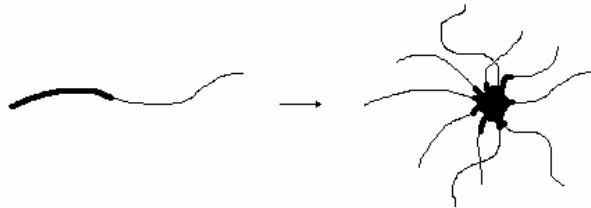


Figura II.12: Copolímero estireno-isopreno e sua associação como estrela

Existem, ainda, polímeros com estruturas mais complexas, as quais propiciam características especiais a tais moléculas, por exemplo os polímeros do tipo estrela, os quais apresentam propriedades viscoelásticas peculiares. Polímeros estrela são macromoléculas contendo um único ponto de ramificação, de onde emanam cadeias laterais lineares, *i.e.*, os braços [131]. Os polímeros estrela têm sido amplamente utilizados como modificadores reológicos na indústria de lubrificantes, cosméticos, tintas e papéis, entre outras [132-137]. No entanto, apenas mais recentemente é citado na literatura o uso de polímero do tipo estrela como agente gelificante para fluidos de perfuração, sendo proposto pela *Rhodia Chimie* o uso de tal polímero em fluidos a base de água, sendo os braços da estrela constituídos por copolímeros em bloco, contendo, pelo menos, um bloco iônico, como, por exemplo, a poli(acrilamida-co-ácido acrílico) [138].

II.3 - ARGILOMINERAIS

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas. Quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo, também, outros

elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio etc. Eles apresentam propriedades plásticas quando moídos e umedecidos, todavia após secagem e queima tornam-se rígidos [139-141]. As argilas laminadas ou estratificadas naturalmente são chamadas de folhelho, podendo ter a mesma consistência ou textura das argilas usuais ou ser adensado e duro, chamando-se, então, argilito [140]. Os folhelhos são freqüentemente encontrados durante a perfuração de poços de óleo e gás. A indústria de petróleo necessita de folhelhos como rochas capeadoras e geradoras de óleo, porém, associa-se a eles cerca de noventa por cento dos problemas de instabilidade de poços [142-143].

Tabela II.1: Classificação dos Filossilicatos (adaptado de Santos [140])

Tipo	Grupo (<i>x=carga por fórmula unitária</i>)	Sub-grupo	Espécies
1:1	Caulinita-Serpentina (<i>x = 0</i>)	Caulinita	Caulinita, haloisita, diquita
		Serpentina	Crisotila, lizardita, antigorita
2:1	Talco-Pirofilita (<i>x = 0</i>)	Pirofilita	Pirofilita
		Talco	Talco
	Esmectita (<i>x = 0,6 - 0,9</i>)	Esmectita dioctaédrica	Montmorilonita, beidelita, nontronita
		Esmectita trioctaédrica	Saponita, hectorita, sauconita
	Vermiculita (<i>x = 0,6 - 0,9</i>)	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
		Vermiculita trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	Mica (<i>x = 1</i>)	Mica dioctaédrica	Moscovita, illita, paragonita
		Mica trioctaédrica	Biotita, flogopita, lepidolita
	Mica Quebradiça (<i>x = 2</i>)	Mica Q. dioctaédrica	Margarita
		Mica Q. trioctaédrica	Clintonita, anandita
Clorita (<i>x variável</i>)	Clorita Dioctaédrica	Donbassita	
	Clorita Trioctaédrica	Cookéita, sudóita	
	Clorita Ditrioctaédrica	Clinocloro, chamossita, nimita	

Os argilominerais são divididos em duas classes gerais: silicatos com estrutura em camadas ou lamelar (filossilicatos) e os silicatos com estrutura fibrosa. Estes últimos são representados por dois argilominerais: sepiolita e

paligorsquita (ou atapulgita). Os filossilicatos são subdivididos em função de suas propriedades estruturais, conforme esquematizado na Tabela II.1. Os filossilicatos podem ser subdivididos também conforme o espaçamento basal, uma vez que cada grupo apresenta um valor de reflexão basal 001 característico [144-145].

As unidades estruturais dos argilominerais são *tetraedros* e *octaedros* de átomos de oxigênio e íons hidroxila, respectivamente, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{+4} e Al^{+3} . Os grupos tetraédricos e octaédricos ligam-se de modo a formar *folhas* hexagonais contínuas. Essas folhas tetraédricas e octaédricas empilham-se formando *camadas*, conforme mostrado na Figura II.13.

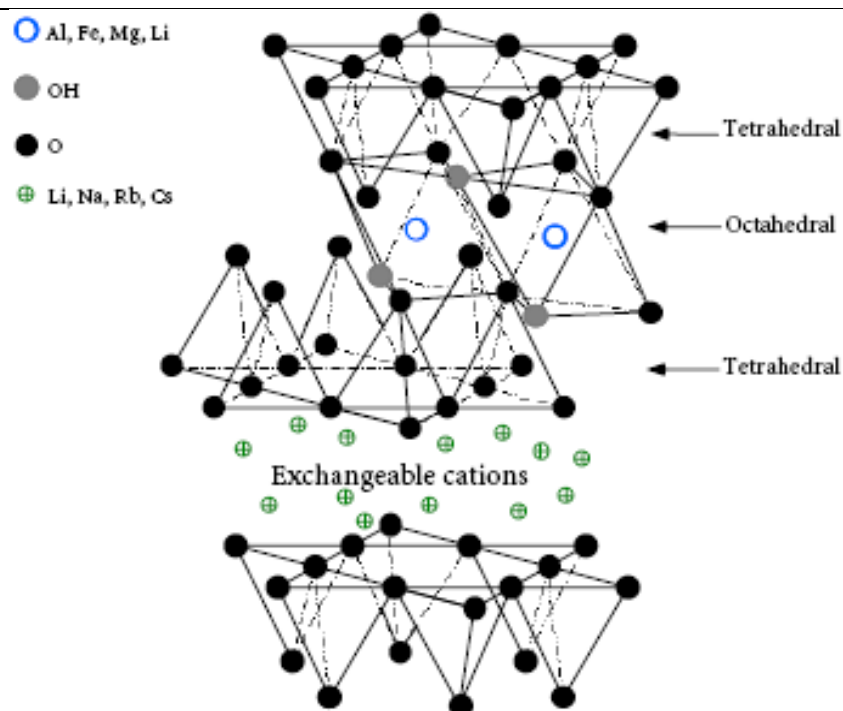


Figura II.13: Estrutura esquemática da esmectita (adaptado de Grim [139])

Substituições isomórficas de certos átomos implicam no surgimento de uma carga negativa na unidade estrutural do argilomineral, sendo, por conseguinte, neutralizado por cátions hidratáveis das entrecamadas. Na folha tetraédrica, o silício pode ser substituído por cátions trivalentes como o Al^{+3} e o Fe^{+3} , enquanto na folha octaédrica, o alumínio pode ser substituído por cátions

divalentes como o Mg^{+2} e o Fe^{+2} . Portanto, o grau de substituição dessas camadas determina a carga elétrica das mesmas e, assim, a capacidade das argilas de reagirem química e reversivelmente com cátions, sendo tal propriedades denominada de capacidade de troca catiônica (CTC). Todas as posições da camada octaédrica podem estar preenchidas (forma trioctaédrica) ou apenas dois terços podem estar preenchidos (forma dioctaédrica). Devido ao potencial repulsivo na superfície das camadas e a fraca ligação entre as mesmas a água pode entrar nas entrecamadas aumentando, conseqüentemente, o espaçamento basal. Este varia de 14-15Å, para a argila seca, a infinito (> 40Å) quando as camadas estão totalmente separadas (Figura II.14).

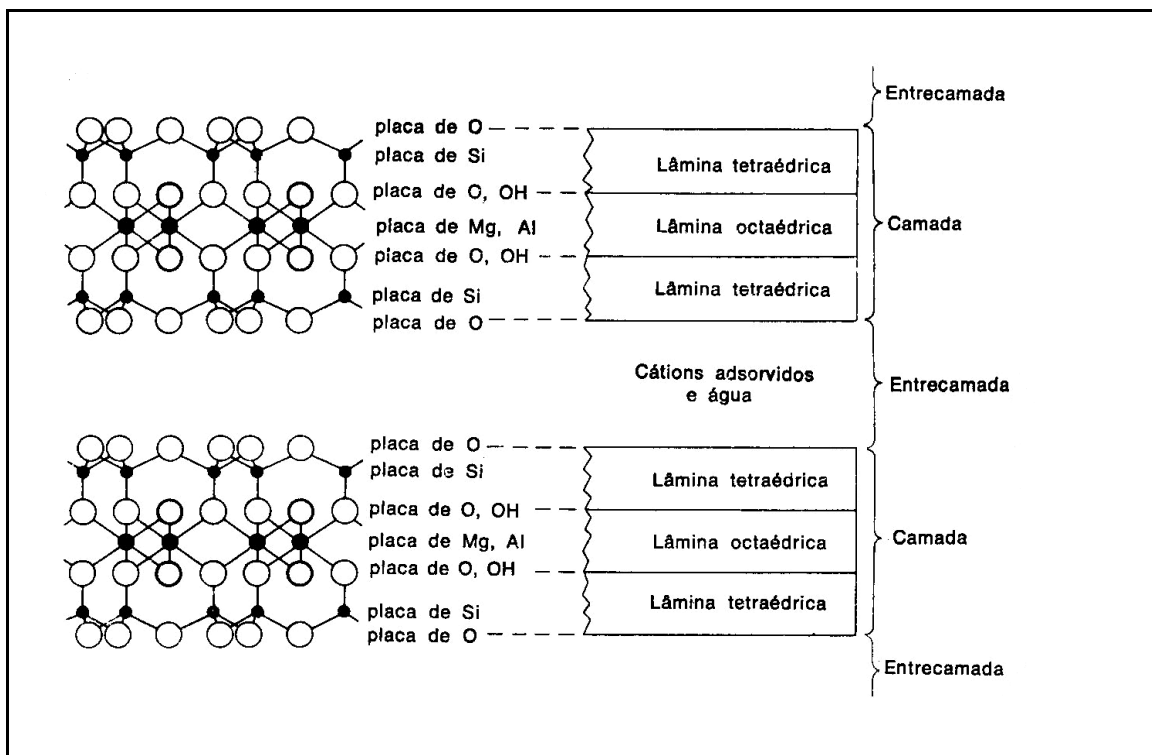


Figura II.14: Estrutura em camadas das esmectitas (adaptado de Brady [146])

Os argilosminerais do grupo da esmectita são extensamente estudados, já que exibem um expressivo aumento do espaçamento basal (ou inchamento), sendo este comportamento responsável, em parte, pelos problemas de instabilidade de poços, conforme já comentado. Neles, a população das posições catiônicas é tal que as camadas estão eletricamente desequilibradas

com um a deficiência de cargas de positivas e cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária. Essa deficiência é equilibrada, sobretudo, por cátions entre as camadas estruturais. Esses cátions hidratados estão fixados de forma reversível, podendo ser trocado por outros cátions. Dada a extrema variação na quantidade e tipo de íon no ambiente de acumulação das rochas sedimentares, a maioria dos sedimentos argiláceos são constituídas de diferentes ions trocáveis, portanto, ditas heteroiônicas [139]. O grau de substituição isomórfica, o átomo envolvido e o cátion trocável são de enorme importância para a tecnologia de fluidos de perfuração, uma vez que eles influenciam diretamente propriedades como: inchamento, dispersão, reologia e características filtrantes [147-153].

II.4 - SISTEMA POLÍMERO-ARGILA

II.4.1 – Isotermas de Adsorção

A formação do complexo polímero/argila está intrinsecamente relacionada ao processo de adsorção do polímero na superfície da argila, sendo, portanto, importante conhecer os mecanismos envolvidos nesse processo [17,154]. A adsorção de macromoléculas é diferente em muitos aspectos da adsorção de pequenas moléculas, estes últimos já vastamente estudados no passado. A diferença está no tamanho e flexibilidade das grandes cadeias poliméricas. Muitos polímeros são polifuncionais, ou seja, possuem um grande numero de grupos funcionais ao longo de sua cadeia, os quais podem interagir com a superfície do adsorvente, enquanto as moléculas pequenas são freqüentemente monofuncionais [155].

Dada o tamanho, a flexibilidade e a polifuncionalidade, os polímeros podem assumir diversas formas ou estados conformacionais e, também, interagir simultaneamente com diversos sítios de adsorção presente na superfície do adsorvente. O número possível de configurações adotadas pela

macromolécula é, entre outros fatores, função da quantidade de sítios ativos no adsorvente, do número e da distribuição dos grupos funcionais presentes no polímero, das interações polímero-polímero e polímero-solvente e da competição entre polímero e solvente pelos sítios ativos do adsorvente [154]. Na interface sólido/solução, a macromolécula tende a adquirir a conformação que permita o máximo de interações com a superfície do adsorvente. Quando ocorre interação de um segmento do polímero com um sítio ativo da superfície, aumenta-se a probabilidade de seu segmento vizinho também ser adsorvido, e assim sucessivamente, formando-se múltiplas interações entre o polímero e o adsorvente. Por conseguinte, a conformação resultante se faz de segmentos adsorvidos na superfície alternados com segmentos livres que se estendem para a solução (*loops e caudas*).

O fenômeno da adsorção está diretamente relacionado à variação entrópica do sistema, uma vez que um grande número de moléculas de água devem ser desorvidas de modo a acomodar uma única macromolécula, conforme ilustrado na Figura II.15. Portanto, a força motriz no processo de adsorção é o aumento na entropia [17].

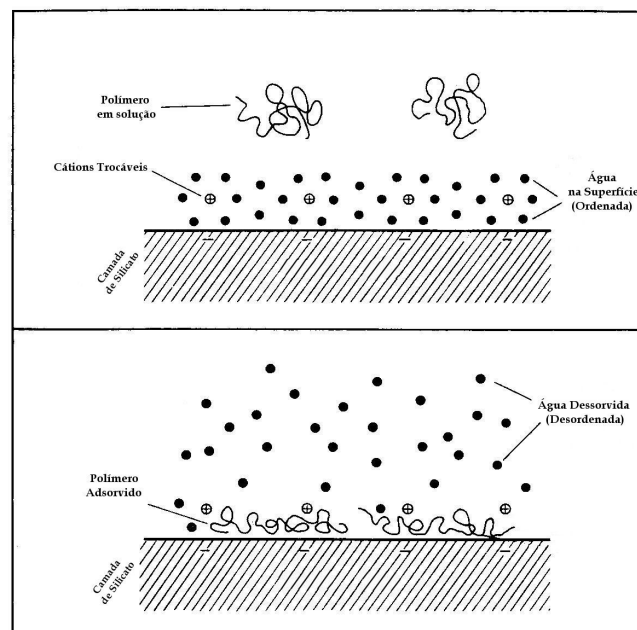


Figura II.15: Ilustração esquemática da desorção de água provocada por uma única molécula de polímero (adaptado de Theng [154])

A condição de reversibilidade do processo de adsorção é observada apenas por poucos instantes, uma vez que o equilíbrio é fortemente deslocado para a formação do complexo polímero/argila. Por conseguinte, o processo é usualmente considerado irreversível, já que é muito pouco provável que todos os segmentos adsorvidos na superfície do adsorvente sejam simultaneamente dessorvidos.

A elaboração da isoterma de adsorção talvez seja o caminho mais usual e simples de se caracterizar as propriedades dos polímeros em solução na presença de adsorvente. Contudo, dada à limitação de informações obtidas por essa técnica, é necessário medidas suplementares a fim de se elucidar a conformação da macromolécula adsorvida [154-156].

O coeficiente angular inicial das isotermas de adsorção pode ser indicativo da facilidade das moléculas de soluto em acharem sítios vazios na superfície do adsorvente [17]. Segundo Gilles, as isotermas de adsorção podem ser classificadas em quatro principais classes, conforme sua curvatura inicial. São elas: isoterma de adsorção Sólido-solução (S), Langmuir (L), de Constante de partição (C) e de Alta afinidade (H), conforme ilustrado, esquematicamente, na Figura II.16 [157].

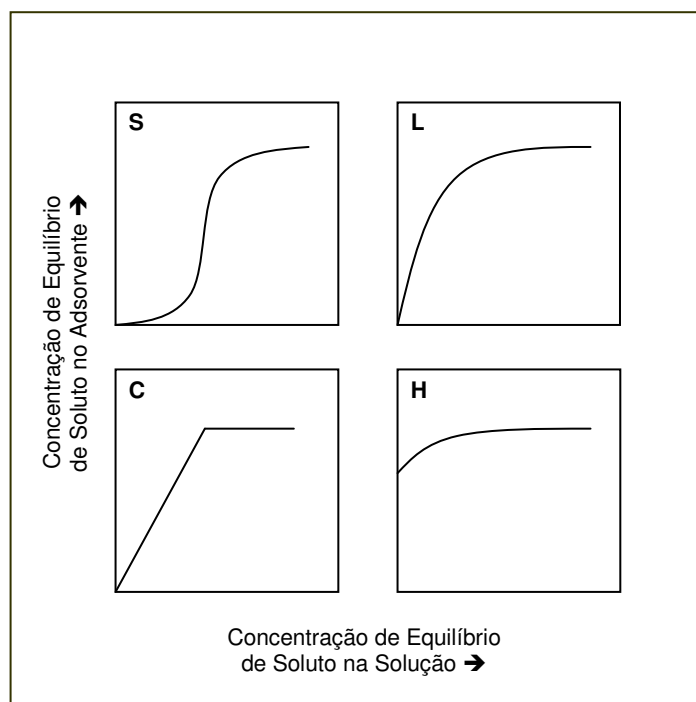


Figura II.16: Perfil característico das isotermas de adsorção (adaptado de Gilles [157])

O processo de adsorção de polímeros é dependente de vários parâmetros, dentre eles, a estrutura polimérica, a temperatura, a natureza do solvente e o tipo de adsorvente [154]. Portanto, os aspectos estruturais das macromoléculas são fundamentais para a elucidação do mecanismo de adsorção polimérica, tais como: tamanho de cadeia, natureza iônica dos grupos funcionais presentes no mero, polaridade dos segmentos e ramificações. Numerosos trabalhos são facilmente encontrados na literatura acerca da adsorção de polímeros catiônicos [157-173], polímeros não-iônicos [174-187], polímeros hidrofobizados [188-197], os quais são objeto de estudo desta tese.

II.4.2 – Água Associada à Argila

A água pode estar associada à superfície das argilas de vários modos, sendo classificada conforme a temperatura em que ela é eliminada ao ser aquecida. Ainda há divergências quanto à nomenclatura das diferentes formas de associação entre a água e a argila. Segundo Santos, existem dois tipos possíveis de associação entre a água e a argila, sendo chamadas: água combinada e água não-combinada [198]. A água combinada faz parte da estrutura cristalina do argilomineral, onde se encontra não como molécula de H₂O, mas na forma de hidroxilas estruturais. Essa água só pode ser eliminada em elevadas temperaturas, em torno de 500 a 600°C. A água não-combinada é aquela associada à superfície externa dos argilominerais e aos cátions hidratáveis presentes nas entrecamadas. Esses diferentes tipos de água são possíveis de serem discriminados a partir da técnica de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG), conforme mostrado por Santos [140,198-200].

A análise termogravimétrica registra a perda de massa de uma amostra em função da temperatura. A derivada do termograma de TGA origina o gráfico de DTG, o qual transforma as temperaturas onde a velocidade de perda de massa é máxima em picos ($dm/dT = 0$), facilitando, assim, a sua visualização. A análise termogravimétrica e a termogravimétrica diferencial são técnicas

clássicas para o estudo do comportamento térmico de argilas. São observadas duas regiões de perda de massa (Figura II.17) características desse grupo de argilominerais pelo TGA: uma entre 30-200°C associada a perda de água na superfície externa e nas entrecamadas, e uma entre 400-600°C associada a perda de hidroxilas estruturais das camadas octaédricas (água combinada) [201].

A análise térmica tem sido utilizada para avaliar, qualitativamente e quantitativamente, os diferentes tipos de água associados aos argilominerais. Gungör, estudando a adsorção de poliácridamida em bentonita sódica e cálcica, observou-se, a partir das curvas de TGA e DTG, uma redução da água não-combinada, evidenciado pelos picos da curva de DTG, sendo essa redução de 90 para 71°C e de 92 para 76°C para os sistemas obtidos com a argila cálcica e sódica, respectivamente [202].

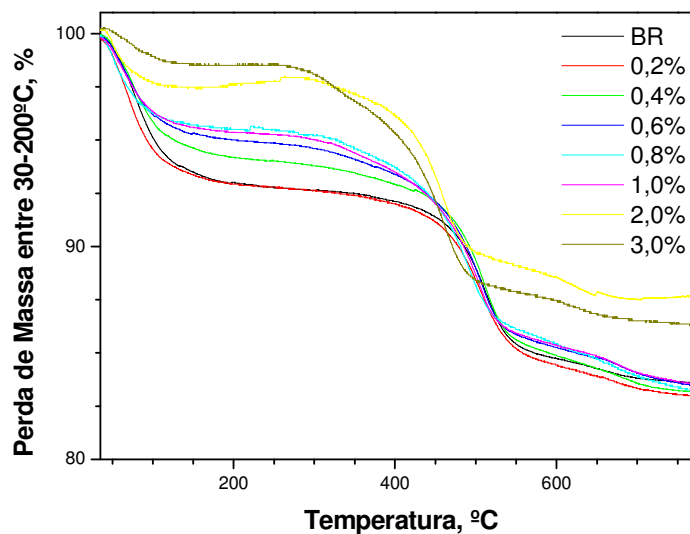


Figura II.17: Perda de massa do sistema argila/polímero entre 20-800°C (adaptado de Souza [221])

Costa, estudando diferentes amostras de solos brasileiros, a partir de técnicas termoanalíticas, foi capaz de observar uma correlação existente entre o teor de argilominerais presente nas mesmas e a quantidade de água combinada nas argilas.

II.4.3 – Difração de Raios X

A difração de raios-X (DRX) é uma das principais ferramentas disponíveis para a caracterização dos argilominerais. Os filossilicatos possuem estrutura em camadas, sendo que os seus diferentes grupos apresentam valores de espaçamento basais característicos [139-140]. Por conseguinte, a difratometria de raios X é muito vantajosa para a caracterização de materiais argilosos, bem como para a elucidação dos mecanismos de adsorção de polímeros, sendo muito utilizado para se avaliar a entrada ou não dos mesmos nas entrecamadas dos argilominerais.

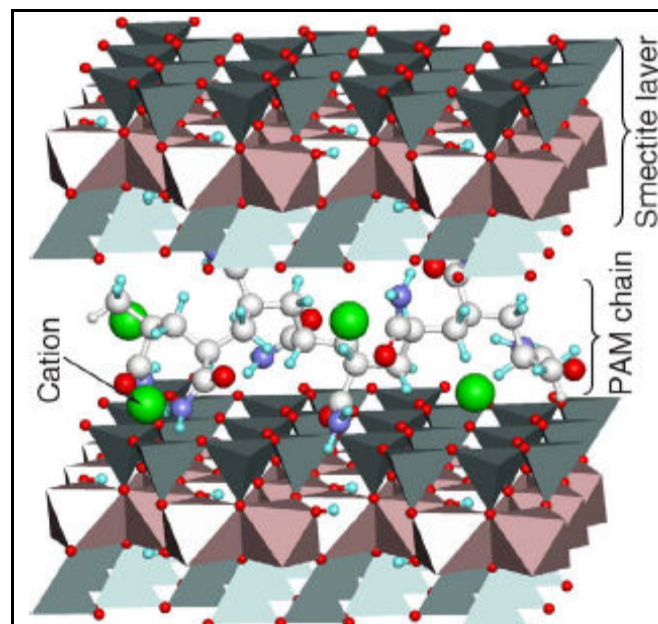


Figura II.18: Ilustração esquemática da adsorção de poliacrilamida na entrecamada de uma esmectita (adaptado de Deng [204])

Por exemplo, Deng foi capaz de observar, a partir de difração de raios X, a mudança de 10 para 15Å no espaçamento basal da esmectita ao se adsorver poliacrilamida, sendo atribuído a tal valor a presença de uma monocamada de polímero, o qual interage mutuamente com os cátions trocáveis e as moléculas de água via pontes de hidrogênio, interação íon-dipolo ou coordenação [204].

II.4.4 – Calorimetria Reacional

Uma interessante ferramenta para se estudar o fenômeno de adsorção é a calorimetria reacional, a partir das medidas de calores de adsorção dos polímeros em uma superfície bem caracterizada.

Técnicas calorimétricas têm sido amplamente empregadas como uma poderosa metodologia de estudo do processo de adsorção, entretanto esses estudos utilizam-se, frequentemente, de técnicas microcalorimétricas [205-207]. Não foi encontrado nenhum registro, na literatura disponível, referindo-se ao uso da calorimetria reacional, *e.g.*, o uso do calorímetro RC1-Mettler, no estudo da adsorção de polímeros em argila, visto que tal calorímetro foi inicialmente projetado para determinações de dados termodinâmicos e cinéticos, os quais são empregados no estudo de desenvolvimento, otimização, segurança e scale-up de processos químicos [208-210].

Dados de mudança de entalpia durante o processo de adsorção, associados às respectivas isotermas de adsorção, podem sinalizar a possível conformação polimérica na interface sólido/solução [205]. Por exemplo, Killmann e colaboradores, que a entalpia molar de adsorção de polietileno glicol na superfície de sílica dependia do peso molecular do polímero e da respectiva quantidade do mesmo adsorvido no equilíbrio, sugerindo que a conformação da macromolécula se altera com grau de saturação da superfície, assumindo, essencialmente, uma conformação estendida para polímeros de baixo peso molecular [211-212]. Analogamente, Backfolk estudando a adsorção de poliacetato de vinila em caulinita também constatou que a entalpia molar de adsorção dependia da quantidade de polímero adsorvida na argila [213]. Por outro lado, Denoyel, ao mensurar a entalpia de adsorção de polímeros catiônicos em montmorilonita e sílica, notou que tais valores foram, novamente, dependentes do tamanho da cadeia polimérica, no entanto, independentes do grau de saturação da superfície [214].

Capítulo III



MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – INTRODUÇÃO

Neste Capítulo estão descritas as metodologias e métodos de análise do sistema polímero/argila, sendo inicialmente abordados seus componentes individualmente, *i.e.*, o adsorvato (polímero) e o adsorvente (argila). Para cada um deles são descritos sua origem e seu método de caracterização. A descrição dos polímeros foi subdividida, conforme a natureza química dos mesmos, em catiônicos, não-iônicos e elastômeros, não apenas por questões didáticas, mas também por se tratar de discussões absolutamente distintas sobre os processos estudados.

A descrição dos ensaios utilizados com frequência pela indústria de petróleo, integra este Capítulo, que descreve também o método e os ensaios utilizados na otimização de fluidos de perfuração a base de éster de soja com os elastômeros.

III.2 - POLÍMEROS

A seguir são descritos a origem, procedência ou síntese dos polímeros utilizados neste trabalho, sendo expostas sucintamente as razões de tais escolhas. Também são apresentadas as metodologias de caracterização do material polimérico em questão, conforme se julgou necessário.

III.2.1 – Polímeros Catiônicos

Os polímeros catiônicos utilizados nesta tese pertencem a família do poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC. Este polímero apresenta uma ampla aplicação industrial e comercial, sendo utilizado em processos de tratamento de água, fabricação de papel, na indústria de cosméticos, na indústria têxtil, na indústria farmacêutica e na indústria de petróleo [215,216].

Foram encontradas na literatura mais de mil patentes e publicações relativas ao poli(cloreto de dialildimetilamônio) e seu uso [217]. O cloreto de dialildimetilamônio foi um dos primeiros α,ω -dienos em que a ciclopolymerização foi observada, resultando em um polímero linear constituído quase totalmente de unidades cíclicas repetidas, ou seja, anéis pirrolidínicos ligados entre si por grupos etileno (CH_2CH_2). A polimerização via radical livre gera uma mistura de isômeros configuracionais com razão cis-trans de 6:1, conforme mostrado na Figura III.1. O polímero gerado também contém menos de 2% de duplas ligações carbono-carbono, oriundas tanto da propagação da cadeia sem ciclização quanto da transferência para o monômero [218-220].

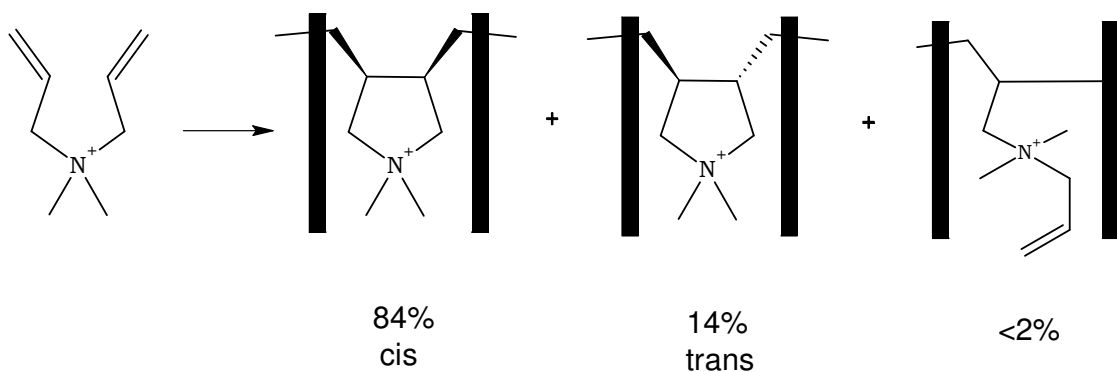


Figura III.1: Isômeros configuracionais do PDADMAC.

Foram escolhidos quatro homopolímeros catiônicos com diferentes tamanhos de cadeia polimérica, de modo a se poder estudar o efeito desse parâmetro nos processos de adsorção em material poroso, como as argilas. A novidade nesta proposta é o fato da utilização de um polímero catiônico de peso molecular muito baixo (pouco usual nos estudos de adsorção), o qual, a princípio, teria acesso a superfícies interna e externa, poros e entrecamadas do adsorvente. Portanto, o polímero PDADMA-VLMW foi escolhido como adsorvato em todos os demais experimentos de adsorção. Os polímeros catiônicos foram adquiridos da *Sigma-Aldrich Company* (EUA), sendo suas características, propriedades físicas e nomenclatura, descritas pelo fabricante, apresentadas nas Tabelas III.1 e III.2.

Tabela III.1: Características dos polímeros catiônicos

Poli(cloreto de dialildimetilamônio)				
	alto peso molecular	médio peso molecular	baixo peso molecular	muito baixo peso molecular
Sigla	<i>PDADMAC-HMW</i>	<i>PDADMAC-MMW</i>	<i>PDADMAC-LMW</i>	<i>PDADMAC-VLMW</i>
Peso Molecular	400.000-500.000	200.000-350.000	100.000-200.000	20.000-100.000
CAS Number	26062-79-3	26062-79-3	26062-79-3	26062-79-3
Código do Produto	40903-0	40902-2	40901-4	52237-6
Densidade	1,040	1,040	1,040	1,090
Índice de Refração	1,3700	1,3750	1,3750	1,4170
Observações	Solução aquosa 20%(p/v)	Solução aquosa 20%(p/v)	Solução aquosa 20%(p/v)	Solução aquosa 35%(p/v)

O PDADMAC já foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ^{13}C desacoplado de hidrogênio em um trabalho anterior do autor [221], sendo nesta tese realizada apenas a análise por RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do PDADMAC-VLMW, visando, principalmente, observar a pureza do material polimérico quanto a presença de monômero residual.

As análises foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance DPX-200 de 4,70 Tesla na frequência de 75,5 MHz. Os resultados mostraram que o polímero de muito baixo peso molecular apresenta-se puro. Seu espectro não será novamente discutido por se tratar de uma redundância, uma vez que a respectiva discussão encontra-se na referência [221].

III.2.2 – Polímeros Não-Iônicos

No presente trabalho foi estudada uma série de poliglicóis, cujas extremidades foram modificadas a partir da reação química destes com ácidos acético e láurico, respectivamente, os quais são amplamente utilizados em fluidos de perfuração. A proposta aqui é complementar o estudo, já em andamento, sobre os mecanismos de inibição de formações reativas pelos polímeros desta família, a partir da elaboração das suas isotermas de adsorção e correlação com os respectivos resultados dos ensaios de rolamento.

Os polímeros não-iônicos modificados foram obtidos a partir da reação de esterificação do polímero etilenoglicol com o ácido carboxílico correspondente catalisada por ácido orgânico, conforme ilustrado na Figura III.2. O rendimento da reação foi de 85 e 90% para as reações com ácido acético e ácido dodecanóico, respectivamente.

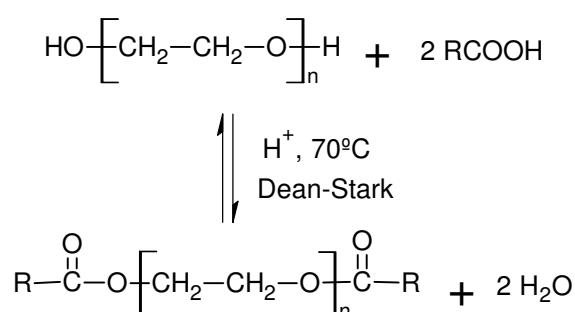


Figura III.2: Reação de esterificação do polietilenoglicol

Na Tabela III.2 são apresentados os nomes, siglas e rendimentos reacionais dos produtos obtidos nas esterificações com os diferentes ácidos orgânicos. A caracterização dos poliglicóis hidrofobizados utilizados nesta tese foi realizada a partir de espectroscopia na região do infravermelho, sendo analisados, principalmente, as bandas correspondentes a ligação éster formada na esterificação dos polímeros de partida, conforme pormenorizado por Albuquerque [223].

Tabela III.2: Nomenclatura dos polímeros sintetizados

Polímero	Ác. Carboxílico	Nome	Código	Rendimento %
PEG400	Ác. Acético	Diacetato de PEG400	PEG400-C ₂	75
PEG400	Ác. Laurico	Dilaurato de PEG400	PEG400-C ₁₂	81

A Tabela III.3 mostra os reagentes utilizados na obtenção dos polímeros modificados, sendo que todos compostos listados a seguir apresentavam grau de pureza p.a., segundo seus respectivos fabricantes.

Tabela III.3: Reagentes utilizados nas sínteses dos polímeros modificados

Reagente	Fabricante
PEG400	Isofar
Ácido acético	Vetec
Ácido laurico	Vetec
Ácido p-tolueno-sulfônico	Merck
Tolueno	Vetec
Sulfato de sódio anidro	Vetec

III.2.3 – Elastômeros

Diversos copolímeros de estireno/butadieno, com diferentes composições químicas e pesos moleculares, foram avaliados quanto a sua capacidade de atuar como modificador reológico ou redutor de filtrado em fluidos de perfuração a base de óleo. O copolímero estireno/butadieno (SBR), cuja estrutura está mostrada na Figura III.3, é, desde o seu desenvolvimento durante a segunda grande guerra, a borracha sintética comercial mais importante e mais produzida no mundo, possuindo aplicações na indústria de automóveis, tintas e adesivos, entre outras [224,225].

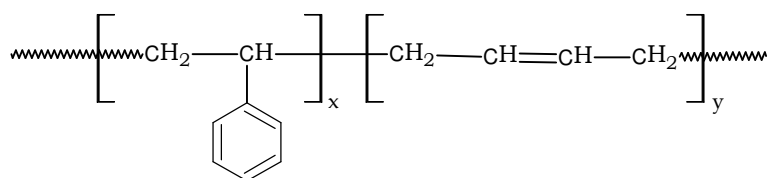


Figura III.3: Copolímero estireno-butadieno

Todos os elastômeros utilizados neste trabalho foram doados pela Petroflex², sendo produzidos pela empresa a partir de diferentes técnicas, *e.g.*, polimerização em emulsão a frio e a quente e polimerização em solução com iniciador estereoespecífico. As propriedades físico-químicas desses elastômeros, fornecidas pelo fabricante, encontram-se na Tabela III.4. Polímeros com diferentes pesos moleculares, diferentes teores de estireno e arranjo entre os meros distintos foram escolhidos de modo a se tentar observar, respectivamente, o efeito do tamanho da cadeia polimérica, o efeito da composição química do elastômero e o efeito da estrutura química do polímero nas propriedades reológicas e filtrantes em fluidos de perfuração.

² Petroflex Indústria e Comércio S.A.
Campos Elísios – Duque de Caxias - RJ

Tabela III.4: Elastômeros estudados e suas propriedades fisico-químicas

Elastômero	Material Volátil, % máx	Cinzas, % máx	Viscosidade Mooney, ML(1+4), 100°C	Estireno, %
TR-1061	0,50	0,10	—	30,0
SSBR-4548	0,75	0,20	45	48,0
SSBR-4525	0,75	0,20	45	25,0
SBR-1502	0,75	1,50	52	23,5
SBR-1778	0,75	1,50	50	23,5
SBR-1712	0,75	1,50	50	23,5
SBR-1721	0,75	1,50	54	40,0
SBR-1006	0,75	1,50	47	23,5
SBR-1011	0,75	1,50	54	23,5
SBR-1028	0,75	1,50	58	47,5

Algumas características estruturais destes elastômeros, assim como seus respectivos pesos moleculares, fornecidos pelo fabricante, são apresentados na Tabela III.5.

Todos os elastômeros estudados nesta tese foram utilizados conforme recebidos pelo fabricante, *i.e.*, sem nenhuma caracterização prévia (química ou física) do material polimérico.

Tabela III.5: Características dos elastômeros estudados

Elastômero	Meros	Estrutura/ microestrutura	Peso Molecular ¹		
			M _w ^(a)	M _n ^(b)	PD ^(c)
TR-1061	Bloco (SBS)	Linear	123.153	113.575	1,10
SSBR-4548	30% Bloco	Linear/ 53% trans B	228.519	75.510	3,03
SSBR-4525	Randômico	Linear/ 53% trans B	285.484	101.242	2,82
SBR-1502	Randômico	76% trans B	306.062	79.802	3,83
SBR-1778	Randômico	75% trans B	434.003	113.393	3,83
SBR-1712	Randômico	75% trans B	511.171	131.818	3,88
SBR-1721	Randômico	75% trans B	551.953	169.661	3,25
SBR-1006	Randômico	Ramificado/ 66% trans B	400.354	96.159	4,20
SBR-1011	Randômico	Ramificado/ 66% trans B	362.284	83.056	4,40
SBR-1028	Randômico	Ramificado/ 66% trans B	307.475	68.186	4,50

(1) Determinado por GPC em sistema HPLC Waters, detetor de índice de refração 2410, solvente THF, temperatura de 30°C, colunas Styragel Waters (HR3, HR4 e HR5E) e Styragel Polymer 10⁵Å, calibração com padrões monodispersos de poliestireno;

(a) *Peso molecular ponderal médio;*

(b) *Peso molecular numérico médio;*

(c) *Polidispersão.*

III.3 - ARGILAS

Diferentes amostras de argilas brasileiras foram utilizadas como adsorvente nos estudos de adsorção desenvolvidos nesta tese. É descrita, a seguir, a procedência das argilas utilizadas neste trabalho, bem como são apresentadas as metodologias de caracterização, conforme se julgou necessário.

III.3.1 – Procedência

A maioria das argilas utilizadas nesta tese, com exceção da caulinita e da argila B4, foram gentilmente doadas pelo Sr. Roberto Santos, sócio e gerente da Mineração Campos Novos, localizada na região de Campina Grande, Paraíba. A ocorrência e gênese dessas argilas bentoníticas foram amplamente estudadas por Gopinath, o qual observou uma correlação entre a composição química e as tonalidades das cores das argilas encontradas nessas jazidas [226,227]. Na Tabela III.6 são apresentados os códigos utilizados neste trabalho (B para bentonita e C para caulinita), bem como o aspecto visual observado e a classificação das cores das argilas, segundo o catálogo de cores Munsell [228]. A argila organofílica citada nesta tese foi obtida junto ao CENPES como doação, sendo utilizada como recebida, conforme descrito no subitem III.6.3.

Tabela III.6: Características visuais das argilas estudadas

Código	Aspecto Visual	Cor - Catálogo Munsell
B1	Branco	5YR 8/1
B2	Verde	10YR 4/3
B3	Marrom	5Y 4/2
B4 ³	Chocolate	10YR 3/6
C1 ⁴	Branco	7.5YR 8/0

³ Mineração Pedra Lavrada Ltda
Soledade - PB

⁴ Mineração Santa Bárbara Ltda
Maringá - PR

III.3.2 – Caracterização

As argilas foram caracterizadas quanto à sua natureza mineral, ou seja, sua composição mineralógica e química, de modo a se poder selecionar as argilas adequadas para cada tipo de experimento proposto. O uso das argilas está descrito, detalhadamente, nos procedimentos experimentais dos processos de adsorção enunciados nos subitens seguintes deste Capítulo.

A seguir, são descritas as metodologias aplicadas em cada análise de caracterização, bem como o equipamento utilizado e os locais de realização.

III.3.2.1- Composição Química

Embora a análise química não permita uma avaliação precisa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas da argila, ela é fundamental e de grande utilidade industrial e acadêmica. A composição química das bentonitas foi determinada pela empresa Geosol⁵ em um espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Philips, modelo PW1480, com um tubo de Rh e potência de 3 KW. A amostra, previamente seca, britada, quarteada e pulverizada, foi fundida com tetraborato de lítio em forno à 1000°C por 30 minutos, formando, após resfriamento, uma pastilha, sob a qual incide o feixe de raios X. Foram analisados os seguintes elementos, sob a forma de seus respectivos óxidos: ferro (Fe_2O_3), alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2), cálcio (CaO), titânio (TiO_2), fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), manganês (MnO), magnésio (MgO) e sódio (Na_2O). O limite de detecção para os dois últimos elementos é de 0,1%, enquanto para os demais é de 0,01%. Excepcionalmente, a análise da argila B4 foi realizada pela própria empresa que a comercializa.

⁵ SGS Geosol Laboratórios Ltda
Belo Horizonte - MG

III.3.2.2 - Difração de Raios X

A análise por DRX é com frequência utilizada para a identificação dos argilominerais presentes numa argila, assim como para avaliar a eficiência do processo de troca iônica em argilas esmectíticas, sendo, nesta tese, utilizada para ambos os fins citados [140]. A análise mineralógica total (método do pó) e da fração argila (fração menor que $2\mu\text{m}$) foram realizadas no laboratório de difratometria de raios X do setor de Tecnologia de Rocha do CENPES⁶.

A amostra para caracterização mineralógica total foi previamente pulverizada e, então, prensada, sobre porta-amostra específico, de modo que suas partículas estivessem isentas de orientação. Para a caracterização da fração argila, uma suspensão estável da amostra foi submetida a centrifugação, recolhendo-se o material contido na fração granulométrica inferior a $2\mu\text{m}$. A partir dessa fração foram preparadas lâminas orientadas pelo método do esfregaço, sendo, em seguida, tratadas com etilenoglicol e aquecidas à 250°C [229-231].

O aparelho utilizado foi um difratômetro RIGAKU D/MAX-2200/PC, usando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ nas condições de 40kV e 40mA de corrente de filamento. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 6° por minuto. A interpretação dos difratogramas seguiu o procedimento padrão descrito por Brown [232]. Os valores semiquantitativos dos argilominerais e da mineralogia total presentes nas amostras foram estimados a partir da medida da altura dos picos principais, conforme método do laboratório em questão.

III.3.2.3 - Análise Granulométrica

O tamanho de partícula do adsorvente e sua área superficial são parâmetros interdependentes e importantes no processo de adsorção polimérica. A fim de se estudar o efeito do acréscimo da área superficial (*i.e.* da superfície ativa) do adsorvente no processo de adsorção de polímeros

⁶ Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello - CENPES
Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ

catiônicos, a argila B1 foi fracionada (com o uso de peneiras) em três amostras distintas, as quais tiveram seu tamanho médio de partícula mensurados conforme descrito a seguir. A distribuição de tamanho de partícula foi determinada a partir de uma suspensão de um grama de argila moída em 100 ml de água, preparada com auxílio de ultra-som. Foi utilizado um analisador Malvern Mastersizer modelo MD-II, com faixa de sensibilidade de 0,1 a 300 μm , obtendo-se a distribuição de tamanho de partícula com a correlação da porcentagem de massa sedimentada e o diâmetro esférico equivalente do material, segundo a lei de Stokes [233]. Tais análises foram gentilmente realizadas no laboratório do saudoso Professor Massarani⁷ na COPPE.

III.3.2.4 - Capacidade de Troca de Cátions

A CTC das argilas reflete, de certa forma, a reatividade das mesmas em relação à troca iônica, sendo uma medida, portanto, da quantidade e qualidade do cátion trocável da argila. A capacidade de troca de cátions da argila B1 foi realizada na Embrapa⁸, enquanto da argila B4 foi realizada no CENPES. No primeiro caso, a metodologia baseia-se na troca iônica da argila com sais de amônio e a sua posterior análise espectrofotométrica, conforme descrito na literatura [234,235]. A metodologia da argila B4 também baseia-se na troca iônica com sais de amônio, no entanto, sendo posteriormente analisada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, segundo descrito na norma ASTM D 1976-91.

III.3.2.5 - Análise Morfológica

Amostras de argila bruta (cascalhos) utilizadas nos ensaios de rolamento foram analisadas morfológicamente através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de tentar observar alterações

⁷ *In memoriam...*

http://pt.wikipedia.org/wiki/Giulio_Massarani

⁸ Embrapa Solos
Jardim Botânico - RJ

provocadas na superfície durante o ensaio. Pequenas amostras de cascalho foram fixados em superfície adesiva (durex dupla face) e, após a retirada do excesso de material não aderido à superfície por jato de nitrogênio super seco, as amostras foram recobertas com ouro (Au). As análises foram executadas em equipamento Leica, modelo MEV LEO S440, no CETEM⁹, utilizando-se detector de elétrons secundários. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia produzidos pelas camadas superficiais da amostra, após a irradiação pelo feixe incidente do microscópio. São também conhecidos como elétrons inelásticos, sendo muito utilizados para a produção de imagem biológica em microscopia de varredura [236].

III.4- ADITIVOS CATIÔNICOS

A seguir são apresentados, detalhadamente, os diversos procedimentos e metodologias adotadas no estudo da adsorção de polímeros catiônicos em argilas.

III.4.1- Introdução

Os experimentos de adsorção de polímeros catiônicos nas argilas foram sistematizados, *i.e.*, eles foram todos, sem exceção, realizados rigorosamente segundo a mesma metodologia. Isotermas de adsorção foram construídas a partir desses experimentos, avaliando-se, dessa forma, o comportamento desses polímeros frente a adsorventes porosos e frente a variação de diferentes parâmetros. A faixa de concentração polimérica escolhida foi de 0,2 a 3,0%(p/v), abrangendo, dessa forma, a concentração usual de polímero em formulações de fluidos de perfuração [97].

A seguir são descritos os procedimentos experimentais e metodologias de análise utilizadas no estudo da adsorção de polímeros catiônicos.

⁹ Centro de Tecnologia Mineral – CETEM
Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ

III.4.2 – Ensaio de Adsorção

O estudo do efeito do tamanho da cadeia polimérica (Figura III.4), *i.e.*, do peso molecular, e do efeito da estrutura do adsorvente (Figura III.7), foram realizados com a argila B1, de modo a dar continuidade a um estudo já iniciado com a série PDADMAC [221]. As isotermas de adsorção desses polímeros foram linearizadas, segundo a equação de Langmuir (Equação III.1), de modo a se estimar quantitativamente o efeito da variação do peso molecular no teor de polímero adsorvido na argila, onde N_m representa a quantidade de polímero necessária para a formação de uma monocamada de adsorvato na argila e C_e é a concentração polimérica no equilíbrio.

Equação III.1: Equação de Langmuir

$$\frac{C_e}{N} = \frac{C_e}{N_m} + \frac{1}{KN_m}$$

O efeito de diferentes cátions interlamelares no processo de adsorção, assim como o efeito da concentração de adsorvente em tal processo (Figura III.6) foram estudados utilizando-se a argila B4, pelas razões comentadas no subitem V.3.1. A fim de se avaliar o efeito do teor de esmectita no adsorvente (Figura III.5) durante o processo de adsorção foram utilizadas as argilas B1, B2 e B3. Amostras naturais dessas argilas, B1, B2 e B3, foram submetidas a um pré-tratamento, segundo descrito por Parazak [164], sendo previamente secas em estufa à 60°C, moídas em moinho de bolas por 16 horas e peneiradas, sendo o material retido entre malhas de 212-300µm. Em seguida, as argilas foram transferidas para recipientes fechados protegidos da umidade externa.

III.4.2.1- Procedimento Experimental de Adsorção

Em erlenmeyer contendo 35,0 ml de solução polimérica foi adicionado 1,0 grama de argila. Os frascos foram mantidos sob agitação mecânica

constante por cerca de uma hora, tendo sua temperatura controlada à 32°C por banho-maria. Após esse tempo, a suspensão contida no frasco foi centrifugada à 5.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi separado e o material sólido foi lavado, sucessivamente três vezes, com água destilada, a fim de se remover o excesso de polímero adsorvido. O material sólido recolhido ao final desse processo foi seco em estufa à 90°C por 16 horas, sendo, em seguida, mascerado em gral de modo a se obter um sólido fino, o qual foi armazenado em frasco fechado, protegido da umidade.

A obtenção de todos os pontos das isotermas de adsorção referentes aos polímeros catiônicos seguiu necessariamente o procedimento descrito acima. Ao se estudar o efeito da concentração de adsorvente sobre o processo de adsorção, no entanto, utilizaram-se quantidades de 0,2, 1,0 e 5,0 gramas de argila, correspondentes a razão sólido/líquido de 1/7, 1/35 e 1/135, respectivamente. As figuras III.4 a III.7 apresentamos os fluxogramas das metodologias aplicadas no estudo da adsorção de polímeros catiônicos nas diferentes argilas empregadas nesta tese, sendo apresentado, de forma ilustrativa, os reagentes e o respectivo parâmetro investigado.

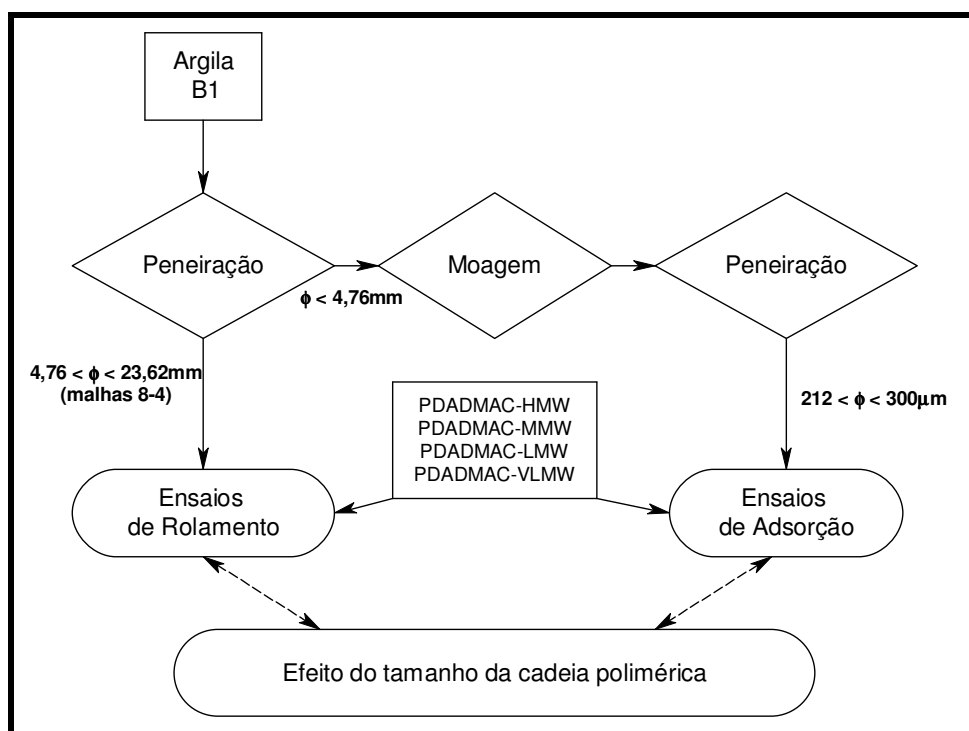


Figura III.4: Fluxograma do estudo do efeito do peso molecular

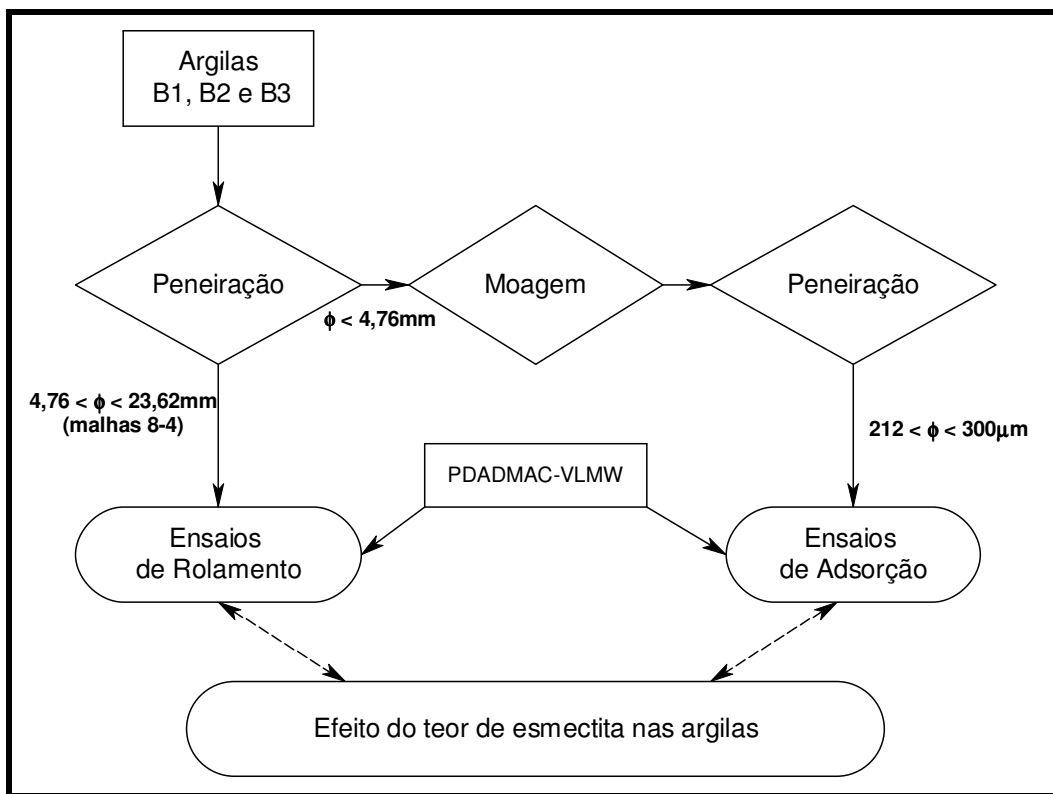


Figura III.5: Fluxograma do estudo do efeito do teor de esmectita

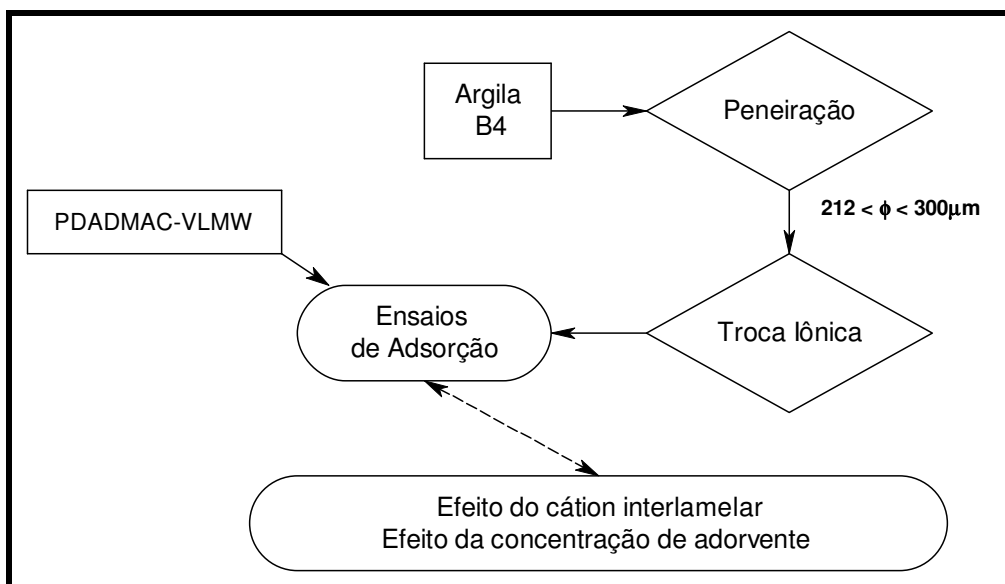


Figura III.6: Fluxograma do estudo do efeito do cátion interlamelar e da concentração de adsorvente

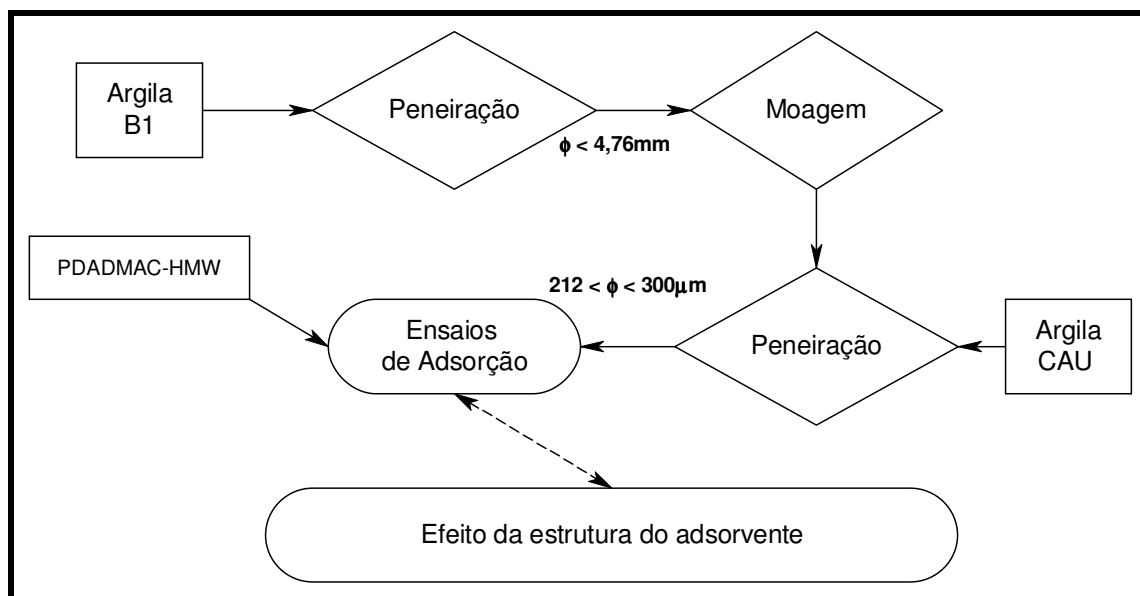


Figura III.7: Fluxograma do estudo do efeito da estrutura do adsorvente

III.4.2.2- Análise de Carbono Total

As isotermas de adsorção dos polímeros catiônicos nas argilas foram elaboradas a partir da determinação do teor de carbono orgânico presente nos sistemas polímero/argila, obtidos conforme subitem anterior.

As amostras dos sistemas estudados foram submetidas à análise de carbono total, sendo que a metodologia empregada foi a combustão direta de cerca de 15 mg de amostra de argila mais adsorvato com determinação de carbono por absorção de radiação no infravermelho. O equipamento utilizado foi um *CHN Analyzer, Modelo Flash EA-1112*, da *ThermoFinnigan Co.*, o qual possui faixa linear para determinação de carbono até 5% em peso e limite de detecção de 1ppm.

III.4.2.3- Análise Termogravimétrica

A quantidade de água adsorvida na superfície da argila é um fator importante na determinação de certas propriedades dos sistemas argila/polímero. A adsorção de polímeros orgânicos em argila torna sua

superfície lipofílica, de modo que menos moléculas de água permanecem adsorvidas na superfície da argila após o processo de adsorção.

A quantidade de água adsorvida nas superfícies externa e interna das argilas, após os processos de adsorção, foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA), determinando-se a perda de massa do sistema polímero/argila entre 20 e 300°C. Parâmetros operacionais, tais como taxa de aquecimento e fluxo de nitrogênio, foram adotados baseando-se no trabalho de Santos [198]. Todos os complexos obtidos foram analisados, transferindo-se cerca de 10-20 mg de material em uma cápsula de alumina, a qual foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em um instrumento *Shimatzu*, modelo TGA-51, sob fluxo de 20 ml/min de N₂, até a temperatura de 300°C.

III.4.2.4 - Difração de Raios X

O espaçamento basal das argilas B1 e B4, obtido antes e após adsorção polimérica, conforme subitem III.4.1, foi avaliado a partir de DRX, a fim de se verificar a intercalação dos polímeros. Foram analisados o efeito do tamanho da cadeia polimérica, bem como o efeito de diferentes cátions interlamelares no processo de adsorção. A preparação das amostras foi feita segundo o método do pó, utilizando-se o material previamente peneirado em malha 400 (ABNT 400) [235].

O aparelho utilizado nestas análises foi um Difratorômetro SIEMENS, modelo D5000, com fenda de incidência de 0,05°. A radiação utilizada foi CuK α ($\lambda = 1,54184\text{\AA}$) nas condições de 40 Kv e 35 mA de corrente de filamento. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 0,02° por passo, com tempo de contagem de 2,0 segundos por passo e coletados de $2\theta = 2$ a 25°.

III.4.2.5– Calorimetria Reacional

Técnicas calorimétricas têm sido amplamente empregadas como uma poderosa metodologia de estudo do processo de adsorção [205-207].

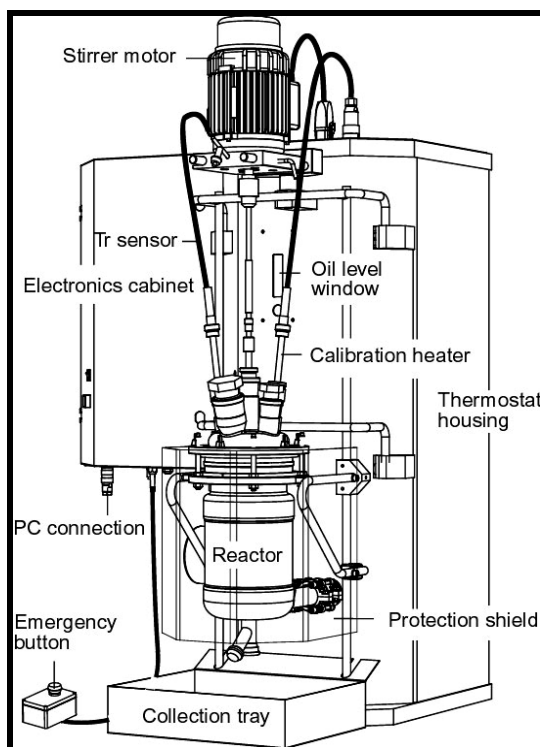


Figura III.8: Reator Calorimétrico Mettler Toledo RC-1

O calorímetro reacional RC-1 consiste de um reator de laboratório computadorizado, onde o fluxo de calor é continuamente monitorado, capaz de determinar constantes e dados térmicos, bem como avaliar modelos matemáticos, processando e gravando todos os dados simultaneamente. O fluxo de calor através da jaqueta do reator calorimétrico pode ser escrito conforme Equação III.2, onde $T_r - T_j$ é o gradiente de temperatura entre o meio reacional e a jaqueta, U é o coeficiente global de transferência de calor e A é a área do reator molhada pela solução (Figura III.9).

Equação III.2: Fluxo de calor no reator calorimétrico

$$Q_f = UA(T_r - T_j)$$

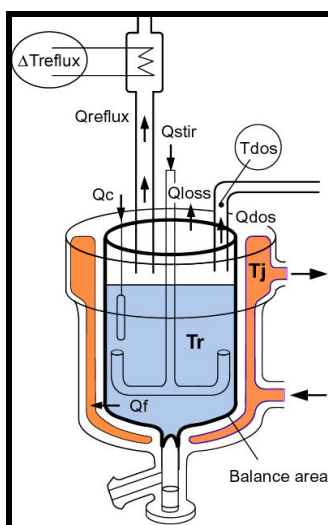


Figura III.9: Fluxo de calor no reator *Mettler Toledo RC-1*

O fluxo de calor é continuamente e precisamente medido, sendo gravado pelo software do calorímetro como uma função do tempo. O coeficiente global de transferência de calor (U) e a capacidade calorífica do meio reacional (C_p) foram determinados, pelo menos uma vez, para todos os polímeros estudados por um conjunto de rampas de temperaturas e calibrações. A variação da entalpia de reação (ΔH_r) foi determinada através da integração do pico experimental da taxa de geração de calor, de acordo com a Equação III.3, onde Q_r é a soma de todos os efeitos térmicos no meio reacional que resultaram de eventos químicos e físicos simultâneos, *e.g.*, adsorção polimérica, imersão da argila, inchamento das camadas interlamelares e hidratação dos cátions trocáveis, e Q_b é a linha base para Q_r . Os valores de entalpia molar de adsorção (ΔH_m) foram calculados usando-se a Equação III.4, onde M_w denota o peso molecular médio do polímero catiônico.

Equação III.3: Variação da entalpia de reação

$$\Delta H_r = \int_s^e (Q_r - Q_b).dt$$

Equação III.4: Entalpia molar de adsorção

$$\Delta H_m = \Delta H_r / M_w$$

Em proveta, foram pesados 800,0 gramas de solução de polímero catiônico, sendo, então, vertidos no reator do calorímetro. Após a solução permanecer estável na temperatura de 32°C foram adicionados 114,0 gramas de argila B1 moída. Durante a adição, a mistura reacional foi agitada a 150 rpm usando-se um agitador do tipo âncora. A temperatura das amostras de argilas utilizadas nos experimentos foram medidas antes de serem adicionadas ao reator. Também foram realizados experimentos em branco, introduzindo-se argila em água destilada (sem polímeros), a fim de mensurar o calor de imersão da argila. Os valores experimentais dos calores de adsorção foram reprodutíveis, apresentando um desvio padrão na faixa de 5-7%.

Foram realizados diversos experimentos inserindo-se etapas de calibração na seqüência do processo, a partir dos quais foram tomados como base, para esta tese, os valores de C_p e U , para as adsorções com a argila B1, iguais a 4,0 kJ/kg.K e 161,0 W/m².K, respectivamente. Os experimentos calorimétricos, a partir dos dados cinéticos e entalpias de reação, serviram para complementar as discussões sobre o efeito do tamanho da cadeia polimérica na adsorção, o efeito da estrutura do adsorvente, bem como o efeito do tamanho médio de partícula do adsorvente no processo de adsorção.

III.4.3 – Ensaio de Rolamento

A seguir são descritos os procedimentos experimentais e metodologias de análise empregadas no estudo da capacidade inibitiva dos polímeros catiônicos. Os ensaios de rolamento consistem numa metodologia simples de comparação entre a quantidade e qualidade dos cascalhos antes e após contato, sob temperatura e agitação controlados, com um fluido específico, conforme descrito adiante. Foram realizados ensaios de rolamento com a argila B1 e os polímeros PDADMAC, de modo a se correlacionar o poder de inibição destes com o efeito do tamanho de suas cadeias macromoleculares. Também foram realizados ensaios com diferentes argilas, contendo teores crescentes de esmectita, de forma a entender o efeito da composição mineralógica nos processos de adsorção e inibição de formações reativas. Foram realizados,

também, ensaios com soluções salinas de cloreto de potássio, a fim de se ter um referencial, uma vez que este sal é amplamente utilizado como aditivo inibidor de folhelhos.

III.4.3.1- Determinação do Teor de Umidade das Argilas

Os teores de umidade das argilas, utilizados nos cálculos das porcentagens de cascalho recuperado, conforme descrito na Equação III.5, foram determinados experimentalmente, segundo a metodologia adotada por Beihoffer [97]. Secaram-se cerca de 50 gramas de argila em estufa à 95°C por 16 horas. A partir da diferença das massas aferidas, anterior e posteriormente à secagem, calculou-se a quantidade de água presente nas argilas B1, B2 e B3. Este ensaio foi feito em triplicata e, portanto, a porcentagem de água na argila é a média aritmética dos valores obtidos em cada ensaio.

Equação III.5: Porcentagem de Argila Recuperada

$$\%R = W_f / W_i \times 100$$

Conforme a Equação III.5., a porcentagem de argila recuperada foi calculada dividindo-se o valor de massa recuperada pelo valor inicial corrigido de argila, *i.e.*, excluído o valor de umidade, onde W_f é o valor de massa de argila seca peneirada e W_i é o valor de massa de argila inicial menos o valor de massa de água. Entende-se por valor inicial corrigido o valor inicial de argila descontado o valor de água presente originalmente.

III.4.3.2- Procedimento Experimental

A metodologia aplicada para a realização dos ensaios de rolamento dos polímeros catiônicos e das soluções salinas estudadas nesta tese está esquematizada na Figura III.10.

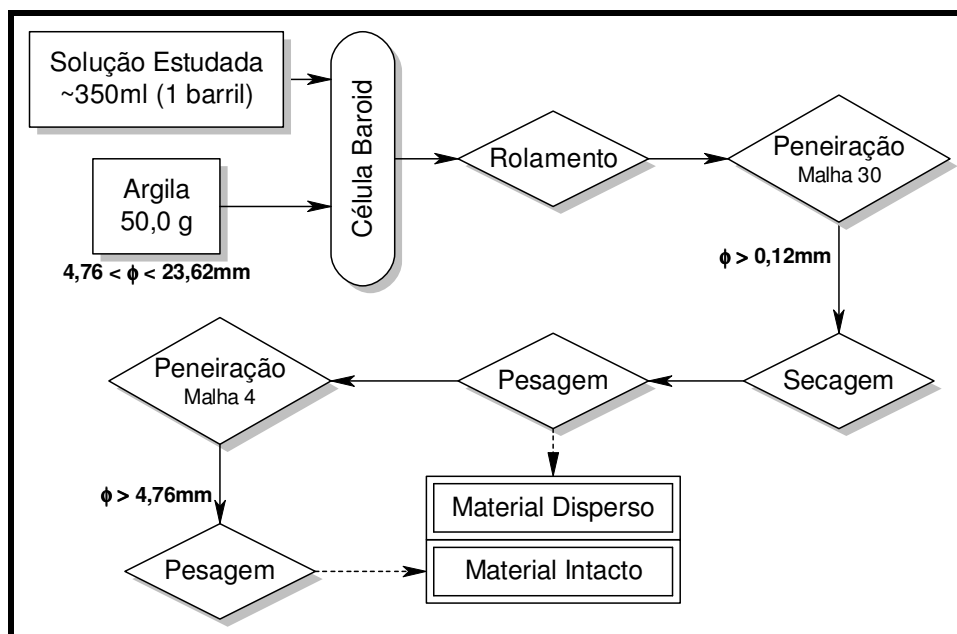


Figura III.10: Fluxograma dos ensaios de rolamento

Em células Baroid (Figura III.11a) contendo 50g de argila peneirada (malha 4-8, abertura 23,62–4,76mm), adicionaram-se 350mL de solução polimérica na faixa de concentração de 0,2 a 1,0%(p/v). As células foram devidamente fechadas e transferidas para forno-rotatório (Figura III.11b) à temperatura de 150°F (66°C) por 16 horas. Após esse tempo, as células foram resfriadas e abertas, sendo seu conteúdo vertido sobre peneira (malha 30, abertura 0,12mm). O material foi lavado com água, transferido para placa de Petri e seco em estufa à 100°C por 16 horas. Pesou-se o material seco e, em seguida, o mesmo foi peneirado (malha 4, abertura 4,76mm), pesando-se por fim o material retido nesta peneira. Também foram realizados ensaios em branco (sem a adição de polímeros), rolando-se apenas argila e água destilada à 150°F por 16 horas. Os ensaios em branco foram feitos quatro vezes, sendo as amostras igualmente secas, peneiradas e pesadas, conforme descrito anteriormente para as soluções poliméricas.



Figura III.11: Células Baroid (a) e estufa rotatória (b)

III.4.3.3- Estudo do Efeito de Eletrólitos

Sais de potássio são freqüentemente utilizados em fluidos de perfuração a base de água com a finalidade de inibir formações reativas, sendo sua eficiência nesse processo diversas vezes comparada com a dos polímeros catiônicos [237-238]. Portanto, a fim de se avaliar o efeito de soluções de cloreto de potássio na inibição de folhelhos reativos, foram realizados ensaios de rolamento com as argilas B1, B2 e B3, contendo teores crescentes de esmectita, e soluções salinas nas concentrações usualmente utilizadas na indústria de perfuração, ou seja, 5, 10, 15 e 20 %(p/v) .

Foram utilizados os mesmos parâmetros dos demais ensaios de rolamento já comentados, *i.e.*, 50 gramas de argila em 350 ml de solução rolados por 16 horas à 150°F. As soluções salinas foram preparadas uma hora antes da realização do ensaio, de modo a garantir total solubilização dos solutos.

III.5 – ADITIVOS NÃO-IÔNICOS

A seguir são apresentados, detalhadamente, os diversos procedimentos e metodologias adotadas na síntese e estudo da adsorção de políglicóis hidrofobizados em argilas.

III.5.1 – Introdução

Os experimentos de adsorção dos polímeros não-iônicos nas argilas, assim como os polímeros catiônicos, foram sistematizados, *i.e.*, foram todos realizados segundo a mesma metodologia. Isotermas de adsorção foram elaboradas a partir desses experimentos, avaliando-se, dessa forma, o comportamento desses polímeros frente a adsorventes porosos. Também foi avaliado o teor de água na superfície da argila, assim como o espaçamento basal antes e após o processo de adsorção. Utilizou-se uma faixa de concentração polimérica de 0,5 a 20,0%(p/v), atingindo, por conseguinte, a concentração usual de polietilenoglicol em formulações de fluidos de perfuração de base aquosa [48].

O efeito do tamanho da cadeia hidrofóbica do polímero sobre o processo de adsorção também foi avaliado a partir da construção das respectivas isotermas desses polímeros em argila, sendo aplicado o mesmo tratamento matemático dado aos homopolímeros. O teor de água adsorvido na superfície da argila antes e após a adsorção foi monitorado por análise termogravimétrica. Também foi avaliada a inserção ou não dos polímeros nos espaçamentos basais da argila, a partir de difratometria de raios X.

III.5.2 – Síntese dos Polímeros Hidrofobizados

A reação de esterificação dos políglicóis foi realizada utilizando-se 30%, em peso, de excesso de ácido carboxílico, tendo como base a quantidade de homopolímero e tolueno utilizado como solvente. A mistura reacional contendo

o polímero, o ácido carboxílico e o catalisador (ácido p-tolueno-sulfônico) foi aquecida à 70°C, sob agitação magnética constante por cerca de 6 horas. À aparelhagem de refluxo utilizada foi acoplado um sistema para retirada contínua da água formada (*Dean-Stark*), de modo a favorecer o equilíbrio da reação no sentido de formação do produto desejado, conforme ilustrado na Figura III.12. Após o tempo de reação, a mistura foi neutralizada com solução aquosa de hidróxido de sódio 5%(p/v). A fase orgânica foi separada da fase aquosa com uso de um funil de separação, sendo adicionada as mesmas 5 gramas de sulfato de sódio anidro. O material foi então filtrado e, em seguida, evaporado em rotavapor, obtendo-se um líquido viscoso e translúcido.

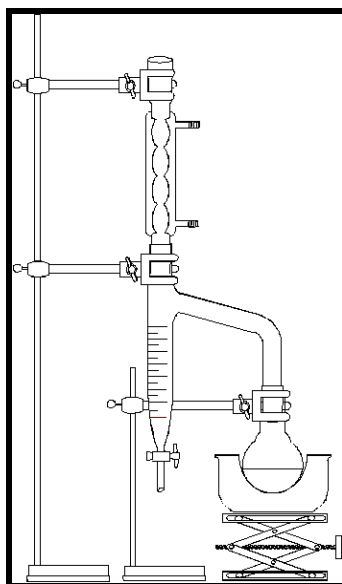


Figura III.12: Aparelhagem utilizada na reação de esterificação

III.5.3 – Ensaio de Adsorção

A seguir são descritos os procedimentos experimentais e metodologias de análise utilizadas no estudo dos processos e mecanismos de adsorção de polímeros não-iônicos.

III.5.3.1- Procedimento Experimental

Em erlenmeyer contendo 50,0 ml de solução polimérica foram adicionados 1,25 gramas de argila B4. Os frascos foram mantidos sob agitação mecânica constante por cerca de 16 horas, tendo sua temperatura controlada, por banho-maria, à 30°C. Após esse tempo, a suspensão contida no frasco foi centrifugada à 5.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi separado e o material sólido separado, sendo seco em estufa à 90°C por 16 horas. As concentrações poliméricas escolhidas para a construção das isotermas de adsorção e, conseqüentemente, para o procedimento experimental foram de 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 %(p/v), sendo todas as determinações realizadas em duplicata, de modo a se trabalhar com o valor médio das mesmas. A Figura III.13 esquematiza a metodologia de preparação dos sistemas polímero/argila a partir dos poliglicóis modificados e da argila B6.

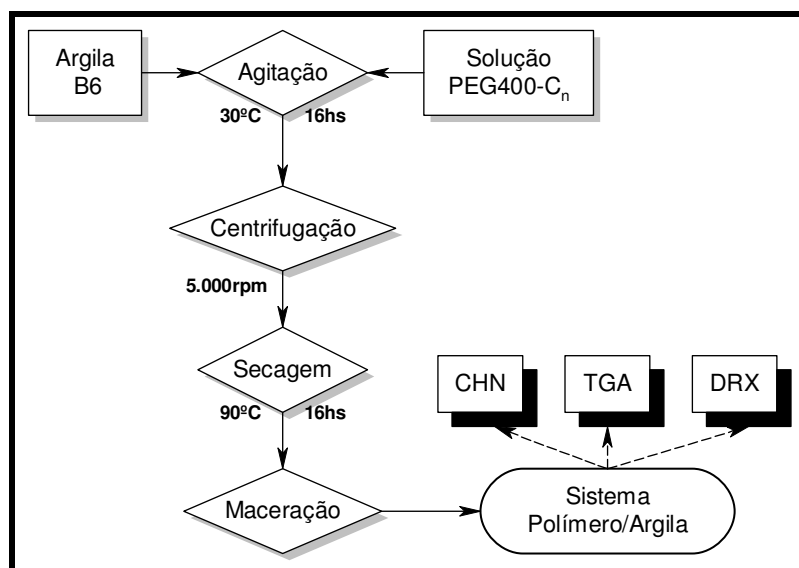


Figura III.13: Fluxograma de obtenção dos sistemas polímero/argila

III.5.3.2- Análise de Carbono Total

As isotermas de adsorção dos polímeros não-iônicos nas argilas foram construídas a partir da determinação do teor de carbono orgânico presente nos sistemas polímero/argila, obtidos conforme descrito no subitem III.4.2.2.

III.5.3.3- Análise Termogravimétrica

A quantidade de água adsorvida nas superfícies externa e interna das argilas, após os processos de adsorção, foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA), determinando-se a perda de massa do sistema polímero/argila entre 30 e 200°C, segundo já detalhado no subitem III.4.2.3.

III.5.3.4- Difração de Raios X

O espaçamento basal da argila B4, obtido antes e após adsorção polimérica, conforme subitem anterior, foi avaliado a partir da difratometria de raios X. Foi analisado o efeito do tamanho da cadeia hidrofóbica na capacidade do polímero de penetrar nas entrecamadas da argila durante o processo de adsorção. A preparação das amostras, bem como a descrição do aparelho utilizado nestas análises, foi descrito no subitem III.4.2.4.

III.6 – ADITIVOS ELASTOMÉRICOS

Neste subitem estão descritas as metodologias e métodos de análise empregados no estudo de adsorção dos elastômeros em argila organofílica. O procedimento experimental para obtenção do complexo polímero/argila em meio não aquoso, bem como a elaboração das respectivas isotermas de adsorção dos elastômeros é aqui apresentado de forma sucinta.

São também descritos os procedimentos dos ensaios de desempenho de fluidos de perfuração de base oleosa formulados com tais elastômeros.

III.6.1 – Introdução

Os experimentos de adsorção dos elastômeros em argila organofílica foram realizados com os polímeros, SBR1502 e TR1061, os quais apresentam pesos moleculares relativamente semelhantes, diferenciando-se no que concerne à distribuição dos meros. No elastômero SBR1502, os meros estão aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia principal, enquanto no TR1601 os mesmos estão associados em grupos, formando três grandes blocos, estireno-butadieno-estireno (SBS). Apesar de quimicamente semelhantes, as diferenças estruturais entre estes elastômeros podem implicar em comportamentos distintos frente à adsorção. Com o objetivo de se observar como essas diferenças estruturais influenciam nas propriedades filtrantes e reológicas de fluidos de perfuração foram formulados diferentes sistemas contendo SBR1502 e TR1601, comparando-se, por fim, os resultados de desempenho desses fluidos com aqueles obtidos utilizando-se um aditivo comercial, o ecotrol®.

III.6.2 – Ensaio de Adsorção

A partir de ensaios de adsorção foram elaboradas isotermas de adsorção desses elastômeros em argila organofílica, de modo a se tentar entender os mecanismos de adsorção desses polímeros e, por extensão, os processos envolvidos durante a invasão de fluidos de perfuração às formações. Os experimentos de adsorção foram realizados de maneira análoga aos experimentos realizados com os demais polímeros estudados nesta tese, ou seja, em batelada, sendo que cada concentração escolhida foi analisada duas vezes (duplicata). Segundo Hernández [239], estes elastômeros podem ser adicionados aos fluidos na proporção de 1 a 6 lb/bbl, de modo que a faixa de concentração escolhida para estudo foi de 0,2 a 4,0%(p/v).

A argila organofílica Geltone utilizada nos experimentos foi doada pelo CENPES/Petrobras, sendo comercializada pela empresa norte-americana

Baroid Industrial Drilling Products, tratando-se de uma esmectita enriquecida com sal de alquil-benzil-amônio¹⁰, sendo este procedente de gordura natural, contendo predominantemente cadeias esteáricas.

III.6.2.1- Procedimento Experimental

A metodologia adotada para os experimentos de adsorção foi baseada no trabalho de Howard, o qual estudou o comportamento de adsorção de diversos copolímeros de estireno-butadieno em sílica [240].

Em erlenmeyer contendo 35,0 ml de solução elastomérica (SBR1502 ou TR1601) em CH₂Cl₂ foi adicionado 1,0 grama de argila organofílica. Os frascos foram mantidos sob agitação mecânica constante por cerca de 16 horas, tendo sua temperatura controlada, por banho-maria, à 26°C. Após esse tempo, a suspensão contida no frasco foi centrifugada à 5.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi separado e o material sólido lavado uma vez com diclorometano, sendo então separado e posteriormente, seco em estufa à 60°C por 16 horas.

As concentrações poliméricas escolhidas para a construção das isotermas de adsorção e, conseqüentemente, para o procedimento experimental foram de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 e 4,0 %(p/v), sendo todas as determinações realizadas em duplicata, de modo a se trabalhar com o valor médio das mesmas. A Figura III.14 esquematiza a metodologia de preparação dos sistemas polímero/argila a partir dos elastômeros e da argila organofílica.

¹⁰ *Dimethyl benzyl hydrogenated tallow ammonium*

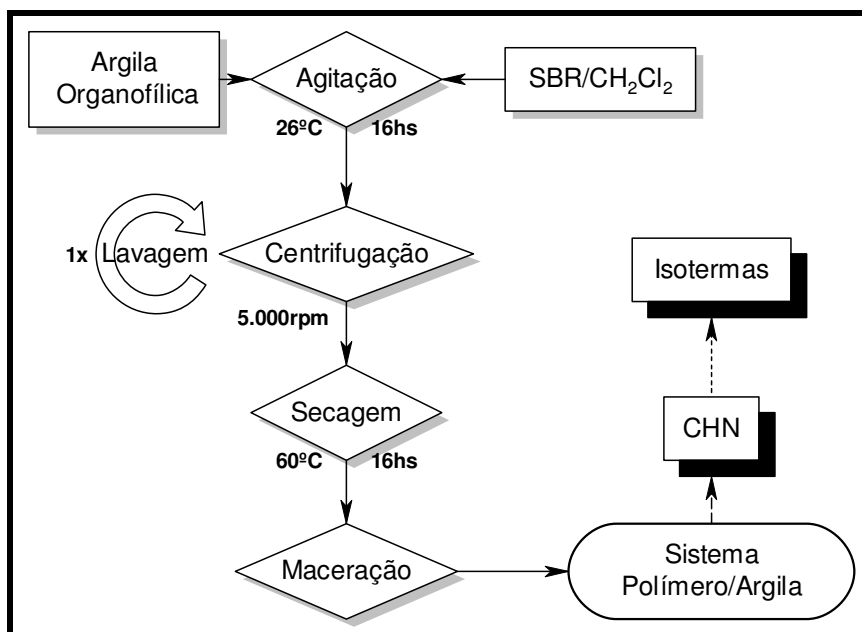


Figura III.14: Fluxograma de obtenção dos sistemas elastômero/argila

III.6.2.2- Análise de Carbono Total

As isotermas de adsorção dos copolímeros de estireno-butadieno na argila organofílica foram construídas a partir da determinação do teor de carbono orgânico presente nos sistemas polímero/argila, obtidos conforme detalhado no subitem III.4.2.2.

III.6.3 – Formulação de Fluidos

Com o propósito de se estudar o efeito do uso de elastômeros (SBR1502 e TR1601) em fluidos de perfuração a base de óleo foram formulados diversos fluidos contendo tais polímeros em concentrações crescentes, variando de 0,5 a 2,0%(p/v). As formulações apresentadas neste subitem foram adaptadas do trabalho de Reis, sendo, portanto, inicialmente propostas para fluidos a base de ésteres metílicos de óleo de soja [241]. Os elastômeros apresentaram baixa solubilidade em solvente apolar, como a n-

parafina, porém foram solúveis em solvente de relativa polaridade, como os ésteres.

Tabela III.7: Formulação padrão de fluido a base de éster

	Aditivo	Função	Quantidade	Tempo de Agitação
1	Liovac 3218	Fase Orgânica	210 mL	—
2	Liovac 2975	Emulsificante	17,16 g	20 min
3	MgO	Ativador	5,72 g	10 min
4	Salmoura sat. NaCl	Fase Aquosa	155 mL	10 min
5	Liovac 1115	co-Emulsificante	2,86 g	10 min
6	Geltone	Viscosificante	2,86 g	10 min
7	Barita	Adensante	13,6 g	10 min

Na Tabela III.7 é apresentada a formulação adotada neste trabalho como formulação padrão. São também apresentadas as funções, quantidades empregadas e o tempo necessário de agitação para cada aditivo adicionado. Ressalta-se a utilização de óxido de magnésio no lugar do óxido de cálcio, uma vez que este último é capaz de agir como agente complexante das carboxílas, provocando alterações indesejáveis nas propriedades dos fluidos.

O efeito do uso de cada elastômero foi investigado a partir da formulação de fluidos contendo 0; 0,5; 1,0 e 2,0 gramas do aditivo, além da formulação padrão, conforme ilustrado na Figura III.15. Os fluidos formulados foram avaliados quanto às suas propriedades elétricas, reológicas e filtrantes (conforme descrito nos subitens III.6.3.1-4), sendo comparados aos fluidos formulados com ecotrol®. Este aditivo¹¹, comercializado pela *MI Swaco*, promove o controle de filtrado em fluidos a base de óleo, sendo que os resultados dos fluidos a base de éster contendo tal aditivo foram tomados como valores de referência neste trabalho. Todos os fluidos formulados foram envelhecidos em estufa rotatória à temperatura de 150°F (65°C) por 16 horas (Figura III.11.b)

¹¹ http://www.miswaco.com/Products_and_Services/Fluids/Drilling_Products/DrillingProductsDocuments/ECOTROL.cfm

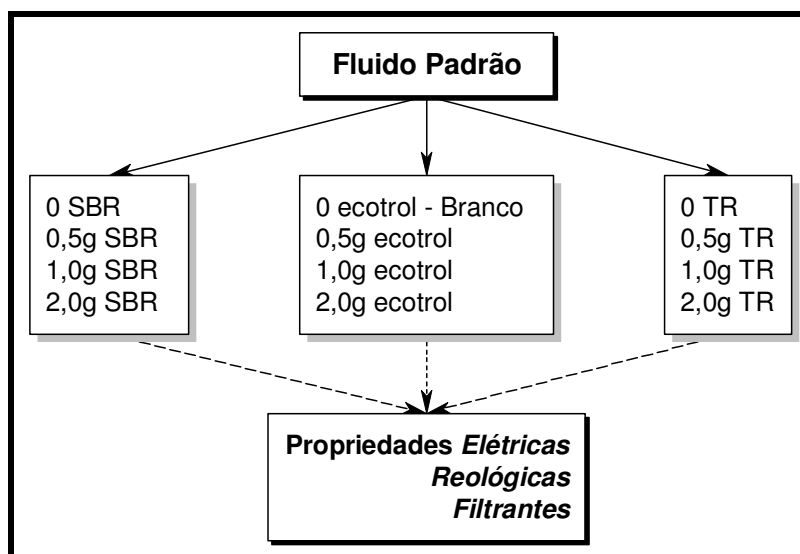


Figura III.15: Formulações de fluidos com elastômeros SR1502 e TR1601

A partir dos dados reológicos, foram construídos reogramas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a fim de complementar a discussão acerca dos ensaios de desempenho desses fluidos. Trabalhando-se com o viscosímetro Fann-35A, com combinação de cilindro externo-interno R1-B1 e mola de torção F1, a taxa de cisalhamento varia de 5,1 a 1022 s⁻¹, conforme Tabela III.8 [242]. A viscosidade em centi-Poise é dada pela Equação III.6, onde θ é o grau lido no equipamento e N é a rotação em rpm, sendo facilmente convertida para as unidades do sistema internacional (SI) multiplicando-se este valor por 10⁻³, obtendo-se a viscosidade em Pa.s.

Tabela III.8: Taxas equivalentes às velocidades de rotação no Fann-35A

N	Velocidade de Rotação, rpm	3	6	100	200	300	600
γ	Taxa de Cisalhamento, s ⁻¹	5,1	10,2	170,3	340,6	511,0	1022,0

Equação III.6: Viscosidade em função da velocidade de rotação (N) e deflexão (θ)

$$\mu_a = 300 \times (\theta / N)$$

III.6.3.1- Estabilidade Elétrica

Transferiu-se uma alíquota de fluido estudado para um becher de vidro, no qual o eletrodo do aparelho foi submerso. A amostra foi lentamente agitada por cerca de um minuto, sendo, em seguida, cessada a agitação e feita a leitura no equipamento (Figura III.16). Antes de cada experimento, o eletrodo foi cuidadosamente limpo em água destilada.



Figura III.16: Equipamento de estabilidade elétrica Fann-23D

III.6.3.2- Peso

À balança densimétrica na posição horizontal (Figura III.17), adicionou-se a amostra de fluido até enchê-la totalmente, sendo, posteriormente, removidas as bolhas de ar e o excesso de fluido através do orifício existente na tampa e pelas bordas do recipiente. Após vedar tal orifício com o polegar, o recipiente foi lavado em água corrente e enxugado. A balança foi então equilibrada sobre a base e estabilizada com o deslocamento do cursor, fazendo-se, por fim, a leitura do peso específico em lb/gal. A precisão da balança é de $\pm 0,1$ lb/gal.



Figura III.17: Balança densimétrica Fann

III.6.3.3- Propriedades Reológicas

Verteram-se 350 mL do fluido catiônico estudado no copo de alumínio do viscosímetro até a marca de referência (Figura III.18a). Assentou-se o recipiente sobre o elevador e suspendeu-se o mesmo até que o traço de referência do cilindro rotativo fosse encoberto pelo fluido. Fixou-se, então, o elevador nessa posição. Ligou-se o motor a 600 rpm e fez-se a leitura após um minuto, anotando-se o valor observado como L_{600} . Diminuiu-se a rotação do motor para 300 rpm e, novamente, esperou-se um minuto para, então, realizar-se a leitura de L_{300} . Analogamente, foram realizadas as leituras de L_{200}/L_{100} e L_6/L_3 . Para a realização da leitura de gel inicial desligou-se o equipamento por dez segundos e, em seguida, religou-se a 3 rpm, lendo-se o valor máximo atingido pelo marcador. A leitura de gel final foi análoga ao gel inicial, todavia esperou-se dez minutos para religar o motor a 3 rpm, lendo-se, novamente, o valor máximo atingido pelo marcador.

Tabela III.9: Propriedades Reológicas obtidas em Viscosímetro Fann

Propriedade	Descrição	Unidade
Viscosidade Aparente (VA)	$L_{600} / 2$	cP
Viscosidade Plástica (VP)	$L_{600} - L_{300}$	cP
Limite de Escoamento (LE)	$L_{300} - VP$	lbf/100ft ²
Gel Inicial (GI)	10 s	lbf/100ft ²
Gel Final (GF)	10 min	lbf/100ft ²

Os parâmetros reológicos avaliados direta ou indiretamente pelo viscosímetro Fann, assim como as unidades usuais adotadas pela indústria de petróleo, estão descritas na Tabela III.9. Por se tratar de fluidos de base oleosa, as medidas viscosimétricas foram realizadas em um copo termostaticado, o qual foi mantido à temperatura de 135°F (57°C), conforme descrito na norma API [243].



(a)



(b)

Figura III.18: Viscosímetro Fann e Filtro Prensa HTHP

III.6.3.4- Filtração HTHP

Os ensaios de filtração foram realizados em um filtro prensa para alta temperatura e alta pressão, conforme ilustrado na Figura III.8b.

O fluido foi vertido em uma célula de filtração de 150 mL, que após colocado um papel de filtro Whatman no. 30 foi fechada. A célula foi então invertida na manta de aquecimento do filtro prensa tipo ATAP. Injetou-se uma pressão de 500 psi na célula e esperou-se atingir a temperatura de 200°F (93°C) programada na manta. Ao atingir esta temperatura, iniciou-se a filtração abrindo-se a válvula inferior da célula. Após 30 minutos, fechou-se a válvula e anotou-se o volume recolhido em proveta. O volume de filtrado registrado foi de duas vezes o volume coletado, em mL.

III.7- FLUIDOS A BASE DE ÉSTER com ELASTOMEROS

Neste subitem estão descritos as metodologias de análise empregadas no estudo dos elastômeros em fluidos de perfuração a base de éster, explicando-se, de forma didática, a abordagem dada a essa classe de polímeros.

III.7.1 – Formulação dos Fluidos

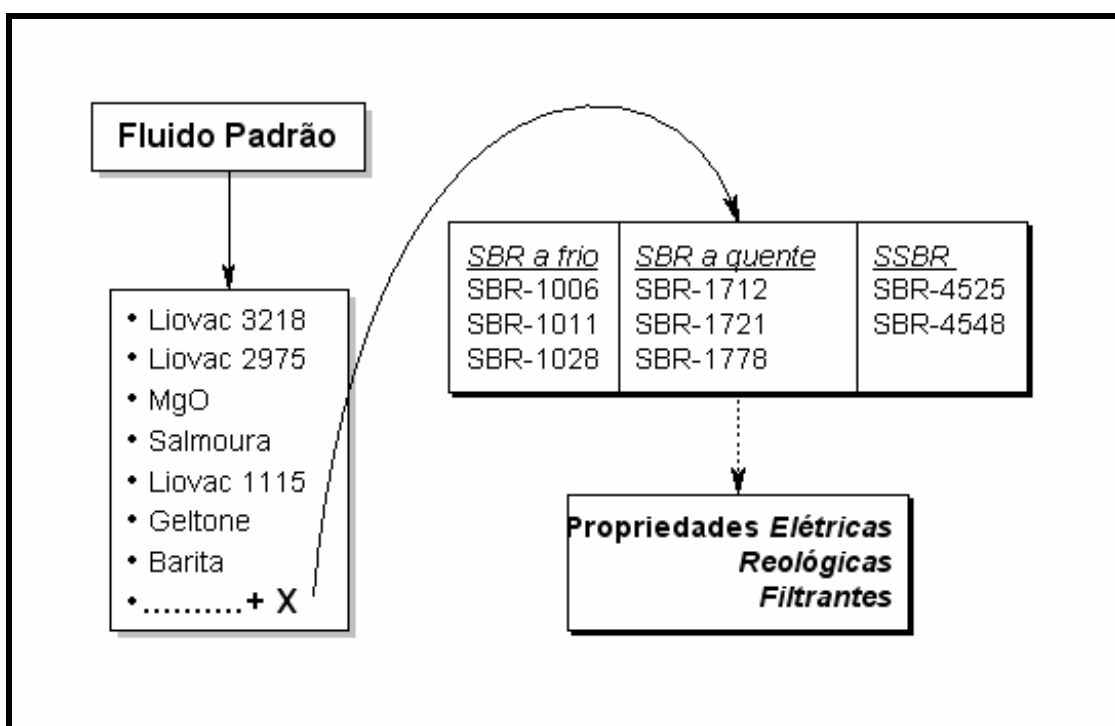
Todos os elastômeros listados no subitem III.2.1.3, a exceção dos dois comentados anteriormente, foram avaliados como aditivos em fluidos de perfuração quanto à capacidade de alterar suas propriedades filtrantes e reológicas. Foram formulados vários fluidos segundo a formulação padrão proposta no subitem III.6.3 (Tabela III.7), a qual foi adicionado mais um componente, neste caso, o elastômero estudado ou o ecotrol®, ambos em uma concentração fixa e baseada no trabalho de Reis [241].

Inicialmente, foi examinada a solubilidade de todos os elastômeros em n-parafina e éster metílico de óleo de soja, ambos solventes geralmente utilizados como base para fluidos de perfuração não aquosos. Dada a baixíssima solubilidade dos polímeros em questão nos hidrocarbonetos saturados, optou-se por trabalhar com o éster metílico, ou, vulgarmente falando, o sojato.

Os fluidos formulados foram agrupados segundo o elastômero escolhido para sua formulação, sendo estes grupos, apresentados na Tabela III.10, definidos de acordo com suas características físico-químicas. Por conseguinte, poderá ser observado em tais grupos o efeito da estrutura química de tais macromoléculas, bem como o efeito do peso molecular, uma vez que os elastômeros dentro dos grupos possuem tamanhos de cadeia polimérica diferentes. A Figura III.19 esquematiza os ensaios realizados com os elastômeros, ilustrando, de maneira didática, os grupos distintos de polímeros.

Tabela III.10: Grupos de elastômeros utilizados nas formulações

	Grupo	Polímero	Característica
1	SBR a frio	SBR-1006	Randômico/ Ramificado
		SBR-1011	
		SBR-1028	
2	SBR a quente	SBR-1712	Randômico/ Linear
		SBR-1721	
		SBR-1778	
3	SSBR	SSBR-4525	Randômico e Bloco
		SSBR-4548	

**Figura III.19: Formulações com diferentes grupos de elastômeros**

III.7.2 – Desempenho dos Fluidos

Os fluidos descritos anteriormente foram avaliados conforme os critérios da indústria de petróleo, ou seja, a partir dos ensaios padronizados pela API (normas API 13A e 13B), quais sejam, peso específico, estabilidade elétrica,

reologia e volume de filtrado [243]. Tais ensaios estão detalhadamente descritos no subitem III.6.3.1-4.

A partir dos dados reológicos, foram construídos reogramas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a fim de complementar a discussão acerca dos ensaios de desempenho desses fluidos. Trabalhando-se com o viscosímetro Fann-35A, com combinação de cilindro externo-interno R1-B1 e mola de torção F1, a taxa de cisalhamento varia de 5,1 a 1022 s⁻¹, conforme Tabela III.8 [242]. A viscosidade em centi-Poise é dada pela Equação III.5, onde θ é o grau lido no equipamento e N é a rotação em rpm, sendo facilmente convertida para as unidades do sistema internacional (SI) multiplicando-se este valor por 10⁻³, obtendo-se a viscosidade em Pa.s.

Capítulo IV



RESULTADOS

IV.1 – INTRODUÇÃO

Neste Capítulo são apresentados os resultados numéricos mais importantes obtidos a partir dos experimentos propostos anteriormente, quais sejam, ensaios de adsorção, análise térmica, calorimetria reacional, difração de raios X, ensaios de rolamento e ensaios de desempenho de fluidos.

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

A seguir, são apresentados os resultados das análises de caracterização das argilas, os quais serviram de orientação para a seleção das argilas para os experimentos de adsorção e rolamento descritos nesta tese.

IV.2.1 – Análise Química

A composição química das argilas, sob a forma de seus respectivos óxidos, encontra-se na Tabela IV.1. Os resultados mostram grandes variações nas composições químicas das argilas, no entanto, pouca, ou nenhuma correlação com suas respectivas cores.

Como freqüentemente observado, o teor de silício é relativamente elevado, uma vez que os filossilicatos possuem grandes quantidades desse elemento em sua estrutura e, além disso, as próprias impurezas também contêm Si em suas composições. Observa-se que as argilas B1 e B2 apresentam elevado teor Ti e Fe, sendo geralmente atribuído a presença de impurezas ricas nos óxidos de tais elementos, especialmente em solos formados em condições tropicais [244]. Conforme já relatado por Gopinath, as argilas de cor verde ou marrom apresentaram, comparativamente aos demais, maiores teores de ferro e potássio [226-227]. Observa-se, também, que as argilas apresentaram relação Ca/Na maior do que 1, podendo ser classificadas

como argilas predominantemente cálcicas, sendo a argila B4 a única a apresentar um teor relativamente alto.

Tabela IV.1: Composição química das argilas B1-4

Óxido	Teor, %(p/p)			
	Argila			
	B1	B2	B3	B4
Al ₂ O ₃	26,8	19,9	14,7	24,42
SiO ₂	53,1	53,0	63,7	62,54
Fe ₂ O ₃	4,0	11,1	4,5	2,78
CaO	1,1	0,4	1,7	1,50
TiO ₂	1,0	1,2	0,45	—
P ₂ O ₅	0,0	0,3	0,062	—
K ₂ O	0,4	1,2	0,58	0,74
MnO	0,0	0,2	0,03	—
MgO	1,40	2,30	3,0	1,70
Na ₂ O	0,50	0,84	< 0,1	2,32
<i>Total</i>	<i>98,15</i>	<i>90,41</i>	<i>88,82</i>	<i>93,68</i>

IV.2.2 – Difração de Raios X

A caracterização mineralógica das argilas mostrou que as reflexões difratométricas observadas são predominantemente atribuídas aos seguintes minerais: quartzo, calcita e argilominerais, sendo este último o constituinte majoritário na amostra. A Tabela IV.2 apresenta a composição mineralógica total das amostras em porcentagem relativa. Pode-se observar que os teores de esmectita das argila B1, B2 e B3 são crescentes, respectivamente, 75, 80 e 90%. Por conseguinte, estas argilas foram escolhidas para se estudar o efeito do teor de esmectita nos processos de adsorção e inibição por polímeros catiônicos (*vide* subitem III.4.2).

Tabela IV.2: Composição mineralógica total das argilas

Amostra	Composição da Argila (%)			
	Argilominerais	Quartzo	Calcita	k-Feldspato
B1	75	20	5	—
B2	80	15	—	5
B3	90	10	—	—
B4	65	30	—	5

A argila B1 foi escolhida para se estudar o efeito do tamanho da cadeia polimérica dos polímeros catiônicos, bem como os ensaios de inibição de fluidos, uma vez que a mesma não possui um teor elevado de esmectita, o que tornaria o ensaio de desempenho inviável de ser executado.

A argila B4 apresentou um teor de esmectita relativamente elevado, sendo tal argilomineral estratificado com illita, conforme Tabela IV.3. Tal argila foi escolhido para os experimentos de adsorção descritos no Capítulo III, visto que a mesma possui a particularidade de já estar moída e enriquecida com sais de sódio (conforme comentado no subitem anterior).

Tabela IV.3: Composição dos argilominerais das argilas

Amostra	Composição do Argilomineral (%)			
	esmectita	I/S*	caulinita	illita
B1	65	—	30	5
B2	80	—	15	5
B3	100	—	traços	traços
B4	—	90	traços	10

* Illita/Esmectita Interestratificado do tipo irregular

O argilomineral predominante em todas as amostras estudadas, na fração menor que 2 μ m, é a esmectita (homogênea ou interestratificada com illita), possuindo além disso, em teores menores, caulinita e illita, conforme mostrado na Tabela IV.3.

IV.2.3 - Análise Granulométrica

A distribuição do tamanho das partículas da argila B1 pode ser encontrada na Figura IV.1, onde se apresenta a curva cumulativa de porcentagem de finos *versus* diâmetro de partícula.

A partir da distribuição granulométrica foram obtidos os valores da moda, da mediana e a média. A moda corresponde ao pico da curva de frequência relativa, ou seja, é o valor onde a densidade de frequência é máxima. A mediana divide a área sob a curva de frequência cumulativa de finos em duas partes iguais, ou seja, é o valor do diâmetro equivalente correspondente a 50% da massa na curva de frequência cumulativa [245].

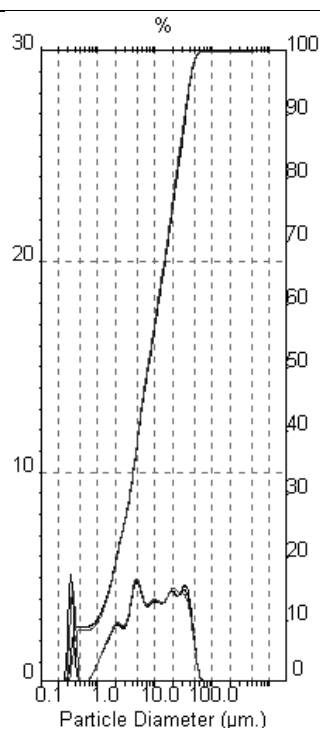


Figura V.1: Distribuição de tamanho de partícula da argila B1

A argila B1, peneirada em peneiras com aberturas de, respectivamente, 75, 106, 212µm, apresentou o valores de mediana mostrados na Tabela IV.5

Tabela IV.4: Análise granulométrica da argila B1 moída

Fração	Mediana (μm)
75-106 μm	8,23
106-212 μm	12,47
212-300 μm	22,63

IV.2.4 – Capacidade de Troca de Cátions

Os valores de capacidade de troca catiônica, obtidos segundo as metodologias descritas no subitem III.3.2.4, encontram-se na Tabela IV.5. uma vez que os métodos de análise são distintos, não há sentido em compará-los, sendo os mesmos comentados, separadamente, a seguir.

Tabela IV.5: Capacidade de troca de cátions das argilas

Argila	Resultado
B1*	10,20 meq/100g
B4	112,20 meq/100g

* realizado na Embrapa

A argila B1 apresenta um valor de CTC relativamente baixo para uma montmorilonita, ratificando, portanto, a sua escolha para os ensaios de rolamento, os quais não podem ser realizados com uma argila muito reativa. Os resultados apresentados também mostram que a argila B4, oriunda da mineração Pedra Lavrada, apresenta maior capacidade de troca catiônica, quase 10 vezes o valor da argila B1.

IV.3 – ADITIVOS CATIÔNICOS

Neste subitem são descritos os resultados, dos estudos de adsorção dos polímeros catiônicos em argilas brasileiras, obtidos a partir de diferentes metodologias, tais como: análise de carbono total (subitem IV.4.1), termogravimetria (subitem IV.4.2), difratometria de raios X (subitem IV.4.3), calorimetria reacional (subitem IV.4.4) e ensaios de rolamento (subitem IV.4.5).

IV.3.1 – Análise de Carbono Total

Os teores de carbono do sistema polímero/argila, obtidos a partir dos experimentos de adsorção de soluções poliméricas em argilas, conforme descrito no subitem III.4, são apresentados a seguir. As experimentos foram efetuados: com polímeros catiônicos de diferentes pesos moleculares (subitem IV.3.1.1), em caulinita C1 (subitem IV.3.1.2), em bentonita B4 enriquecida com diferentes cátions (subitem IV.3.1.3), em argilas com diferentes concentrações (subitem IV.3.1.4) e em argilas (B1, B2 e B3) com diferentes teores de esmectita (subitem IV.3.1.5).

Os brancos dessas adsorções são apresentados separadamente, em triplicata, sendo também apresentados o desvio padrão e o erro associado. As demais amostras também foram analisadas em duplicata, de modo a se avaliar a reprodutibilidade da técnica, sendo, entretanto, apresentada apenas a média desses resultados. A análise de carbono mostra, portanto, que o procedimento experimental adotado para as adsorções é reprodutível.

IV.3.1.1- Efeito do Peso Molecular nas Adsorções de Polímeros Catiônicos em Bentonita B1

A seguir, nas Tabelas IV.6 e IV.7, são apresentados os teores de carbono dos sistemas polímero/argila obtidos a partir das adsorções, em

bentonita B1, de PDADMAC com diferentes tamanhos de cadeia polimérica, sendo também apresentados os teores dos experimentos em branco.

Tabela IV.6: Teor de carbono da bentonita B1 sem polímero (branco)

Amostra	Teor de Carbono, %
01	0,30
02	0,20
03	0,25
Média (\bar{X})	0,25
Desvio Padrão (σ)	0,0500
Erro Padrão (ε)	0,0289

Tabela IV.7: Teor de carbono das adsorções realizadas com os polímeros catiônicos em bentonita B1

Concentração Polimérica Utilizada, % (p/v)	Teor de Carbono, %			
	PDADMAC			
	HMW	MMW	LMW	VLMW
0,2	0,70	0,94	1,00	1,01
0,4	1,08	1,05	1,33	1,65
0,6	1,38	1,28	1,63	2,26
0,8	1,58	1,58	1,84	2,70
1,0	1,83	1,84	2,17	3,90
2,0	2,72	2,32	2,89	5,42
3,0	3,16	3,27	3,88	5,85

IV.3.1.2- Adsorções de Polímero Catiônico em Caulinita

Nas Tabelas IV.8 e IV.9, a seguir, são apresentados os teores de carbono dos sistemas polímero/argila obtidos a partir das adsorções de PDADMAC-HMW em caulinita C1, sendo também apresentados os teores dos experimentos em branco.

Tabela IV.8: Teor de carbono da caulinita C1 sem polímero (branco)

Amostra	Teor de Carbono, %
01	10,41
02	10,11
03	10,29
Média (\bar{X})	10,27
Desvio Padrão (σ)	0,1510
Erro Padrão (ε)	0,0872

Tabela IV.9: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-HMW em diferentes argilas

Concentração Polimérica Utilizada, % (p/v)	Teor de Carbono, %	
	Bentonita (B1)	Caulinita (C1)
0,2	0,70	0,58
0,4	1,08	0,69
0,6	1,38	0,76
0,8	1,58	0,75
1,0	1,83	0,84
2,0	2,72	1,37
3,0	3,16	1,98

IV.3.1.3- Efeito do Cátion Interlamelar nas Adsorções de Polímeros Catiônicos em Bentonita B4

Nas tabelas IV.10 e IV.11 são apresentados os teores de carbono dos sistemas polímero/argila obtidos a partir das adsorções de PDADMAC-VLMW em bentonita B4 enriquecida com sais de sódio, potássio e cálcio, sendo da mesma forma apresentados os teores dos experimentos em branco.

Tabela IV.10: Teor de carbono da bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio sem polímero (branco)

Amostra	Teor de Carbono, %		
	B4-Na ⁺	B4-K ⁺	B4-Ca ⁺⁺
01	0,56	0,30	0,66
02	0,59	0,36	0,70
03	0,76	0,54	0,71
Média (\bar{X})	0,63	0,40	0,69
Desvio Padrão (σ)	0,11	0,12	0,02
Erro Padrão (ε)	0,06	0,07	0,01

Tabela IV.11: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-VLMW em bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio

Concentração Polimérica Utilizada, %(p/v)	Teor de Carbono, %		
	B4-Na ⁺	B4-K ⁺	B4-Ca ⁺⁺
0,2	4,22	1,91	2,23
0,4	6,54	3,07	2,88
0,6	8,87	4,03	3,81
0,8	9,65	3,43	5,18
1,0	10,05	4,86	5,81
2,0	10,94	6,95	8,18
3,0	11,88	7,83	9,94

IV.3.1.4- Efeito da Concentração de Adsorvente nas Adsorções de Polímeros Catiônicos em Bentonita B4

A seguir, nas Tabelas IV.12 e IV.13, são apresentados os teores de carbono dos sistemas polímero/argila obtidos a partir das adsorções de PDADMAC-VLMW em diferentes quantidades de argila B4, sendo igualmente apresentados os teores dos experimentos em branco.

Tabela IV.12: Teor de carbono da argila B4 na razão sólido/líquido de 1/7

Amostra	Teor de Carbono, %
01	1,58
02	1,72
03	1,43
Média (\bar{X})	1,58
Desvio Padrão (σ)	0,1450
Erro Padrão (ε)	0,0837

Tabela IV.13: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-VLMW em diferentes concentrações de bentonita B4

Concentração Polimerica Utilizada, %(p/v)	Teor de Carbono, %		
	Razão Sólido / Líquido		
	1 / 7	1 / 35	1 / 175
0,2	9,10	4,70	2,19
0,4	10,58	8,15	2,77
0,6	10,71	9,21	3,73
0,8	11,43	10,52	4,80
1,0	12,45	10,98	5,56
2,0	13,47	11,82	7,85
3,0	14,15	12,94	9,06

IV.3.1.5- Efeito do Teor de Esmectita do Adsorvente nas Adsorções de Polímeros Catiônicos

Na Tabela IV.14, são apresentados os teores de carbono dos sistemas polímero/argila obtidos a partir das adsorções de PDADMAC-VLMW em bentonita B1, B2 e B3, sendo também apresentados os teores dos experimentos em branco.

Tabela IV.14: Teor de carbono das adsorções realizadas com PDADMAC-VLMW nas argilas B1, B2 e B3.

Concentração Polimérica Utilizada, %(p/v)	Teor de Carbono, %		
	B1	B5	B8
0,0	0,25	0,03	0,38
0,2	1,01	1,86	2,46
0,4	1,65	2,95	3,79
0,6	2,26	3,75	4,29
0,8	2,70	4,73	5,28
1,0	3,90	5,22	5,81
2,0	5,42	6,72	8,50
3,0	5,85	7,63	9,66

IV.3.2 – Análise Termogravimétrica

Os termogramas dos sistemas polímero/argila, obtidos a partir dos experimentos de adsorção, apresentaram o perfil típico de perda de massa de um material argiloso, observando-se duas regiões distintas de perda de massa: a primeira associada à água adsorvida na superfície da argila e a segunda relacionada à desidroxilação da estrutura octaédrica.

Neste subitem são apresentados os resultados numéricos (Tabelas IV.15 a 19) de perda de massa das amostras previamente secas (conforme subitem III.3) entre as temperaturas de 30-200°C. Associa-se, a esta faixa de temperatura, a água adsorvida nos espaçamentos basais, assim como na superfície externa da argila, não sendo atribuído, portanto, nenhum fenômeno térmico as transformações ocorridas no polímero adsorvido nesta faixa de temperatura analisada.

Os valores numéricos de perda de massa, na faixa de temperatura referida acima, relativo aos experimentos de adsorção referentes aos estudos do efeito do peso molecular do polímero catiônico, do efeito do cátion

interlamelar do adsorvente e do efeito do teor de esmectita na argila, são apresentados, nessa ordem, nos subitens a seguir.

IV.3.2.1- Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nos Valores de Perda de Massa

Nas Tabelas IV.15 e IV.16 são apresentados os valores de perda de massa, entre 20-300°C, dos sistemas obtidos com a adsorção em bentonita B1 da família do PDADMAC (HMW,MMW,LMW e VLMW). Na Tabela IV.17 são apresentados os valores correspondentes a argila pura (branco do experimento).

Tabela IV.15: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-HMW e MMW em bentonita B1

Concentração Polimérica Utilizada, %(p/v)	Perda de Massa, %							
	PDADMAC-HMW				PDADMAC-MMW			
	P.M.	\bar{X}	σ	ε	P.M.	\bar{X}	σ	ε
0,2	5,11	5,29	0,25	0,18	4,85	4,86	0,01	0,01
	5,47				4,87			
0,4	4,78	4,70	0,10	0,07	4,46	4,47	0,01	0,01
	4,62				4,48			
0,6	5,47	4,71	1,07	0,76	3,24	3,63	0,55	0,39
	3,95				4,03			
0,8	4,61	4,61	0,01	0,01	4,16	4,15	0,01	0,01
	4,60				4,15			
1,0	4,44	4,61	0,01	0,02	4,53	4,05	0,67	0,48
	4,40				3,57			
2,0	3,63	2,97	0,92	0,65	2,98	3,21	0,33	0,23
	2,32				3,45			
3,0	3,60	3,61	0,02	0,01	3,44	3,42	0,02	0,01
	3,62				3,41			

Tabela IV.16: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-LMW e VLMW em bentonita B1

Concentração Polimérica Utilizada, %(p/v)	Perda de Massa, %							
	PDADMAC-LMW				PDADMAC-VLMW			
	P.M.	\bar{X}	σ	ϵ	P.M.	\bar{X}	σ	ϵ
0,2	3,83	4,09	0,36	0,26	4,41	4,41	0,01	0,01
	4,35				4,42			
0,4	4,02	3,88	0,19	0,14	4,40	4,39	0,01	0,01
	3,74				4,38			
0,6	3,36	3,37	0,01	0,01	4,27	4,25	0,03	0,02
	3,38				4,23			
0,8	3,38	3,34	0,04	0,03	2,97	2,96	0,01	0,01
	3,31				2,95			
1,0	3,39	3,34	0,06	0,04	2,81	2,81	0,01	0,01
	3,30				2,82			
2,0	2,66	2,65	0,01	0,01	2,34	2,31	0,04	0,03
	2,65				2,28			
3,0	2,93	2,94	0,01	0,01	2,19	2,17	0,02	0,02
	2,95				2,15			

Tabela IV.17: Perda de massa (%) na região de 30-200°C da bentonita B1 sem polímero (branco)

Amostra	Perda de Massa, %			
	P.M.	\bar{X}	σ	ϵ
01	5,39	5,37	0,01	0,02
02	5,35			

IV.3.2.2- Efeito do Cátion Interlamelar da Bentonita B4 nos Valores de Perda de Massa

Na Tabela IV.18 são apresentados os valores de perda de massa, entre 20-300°C, dos sistemas PDADMAC-VLMW/bentonita B4 enriquecida com diferentes cátions. Os valores correspondentes a concentração zero de polímero são relativos a argila enriquecida pura (branco do experimento).

Tabela IV.18: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-VLMW e argilas enriquecidas com Na, K e Ca

Concentração Polimérica Utilizada, % (p/v)	Perda de Massa, %											
	B4-Na ⁺				B4-K ⁺				B4-Ca ⁺⁺			
	PM	\bar{X}	σ	ϵ	PM	\bar{X}	σ	ϵ	PM	\bar{X}	σ	ϵ
0,0	7,44	7,62	0,25	0,18	4,49	4,43	0,08	0,06	11,19	11,16	0,04	0,03
	7,80				4,37				11,13			
0,2	6,63	6,23	0,56	0,40	3,78	3,98	0,28	0,20	8,89	8,84	0,07	0,05
	5,83				4,18				8,79			
0,4	6,32	6,34	0,03	0,02	3,89	3,86	0,04	0,03	8,71	8,83	0,16	0,12
	6,37				3,83				8,95			
0,6	4,57	4,97	0,56	0,40	3,85	3,71	0,19	0,14	8,54	8,26	0,39	0,28
	5,37				3,57				7,98			
0,8	5,04	5,08	0,05	0,04	3,70	3,74	0,05	0,04	7,55	7,46	0,12	0,09
	5,12				3,78				7,37			
1,0	4,54	4,88	0,48	0,34	3,24	3,28	0,05	0,04	7,48	7,36	0,16	0,12
	5,22				3,32				7,24			
2,0	4,76	4,86	0,14	0,10	3,77	3,72	0,07	0,05	5,58	5,50	0,11	0,08
	4,96				3,67				5,42			
3,0	5,22	5,02	0,28	0,20	3,86	3,89	0,04	0,03	4,88	4,81	0,09	0,07
	4,82				3,92				4,74			

IV.3.2.3- Efeito do Teor de Esmectita do Adsorvente nos Valores de Perda de Massa

Na Tabela IV.19 são apresentados os valores de perda de massa, entre 20-300°C, dos sistemas PDADMAC-VLMW/argila obtidos das adsorções com bentonitas de diferentes composições mineralógicas. Os valores correspondentes a concentração zero de polímero são relativos a argila pura (branco do experimento).

Tabela IV.19: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PDADMAC-VLMW e bentonitas B1, B2 e B3

Concentração Polimérica Utilizada, % (p/v)	Perda de Massa, %											
	Argila B1				Argila B2				Argila B3			
	PM	\bar{X}	σ	ϵ	PM	\bar{X}	σ	ϵ	PM	\bar{X}	σ	ϵ
0,0	5,39	5,37	0,01	0,02	7,89	7,85	0,05	0,04	10,05	9,93	0,16	0,12
	5,35				7,81				9,81			
0,2	4,41	4,41	0,01	0,01	5,30	5,37	0,10	0,07	7,30	8,09	1,12	0,79
	4,42				5,45				8,89			
0,4	4,40	4,39	0,01	0,01	4,87	4,82	0,06	0,04	7,89	8,04	0,21	0,15
	4,38				4,78				8,19			
0,6	4,27	4,25	0,03	0,02	4,45	4,30	0,21	0,15	7,70	7,93	0,32	0,23
	4,23				4,15				8,16			
0,8	2,97	2,96	0,01	0,01	4,46	4,39	0,09	0,07	6,89	7,77	1,24	0,88
	2,95				4,32				8,65			
1,0	2,81	2,81	0,01	0,01	3,12	3,09	0,03	0,02	4,99	4,95	0,05	0,04
	2,82				3,07				4,91			
2,0	2,34	2,31	0,04	0,03	2,89	2,85	0,04	0,03	3,95	3,83	0,16	0,12
	2,28				2,82				3,71			
3,0	2,19	2,17	0,02	0,02	3,15	3,12	0,04	0,03	3,86	3,95	0,12	0,09
	2,15				3,09				4,04			

IV.3.3- Difração de Raios X

A seguir, são apresentados os resultados de difratometria de raios-X dos sistemas obtidos com os polímeros catiônicos, conforme descrito no subitem III.4.2.4. Neste Capítulo são apresentados apenas os valores, em angstrom, dos espaçamentos basais dos sistemas estudados. Todos os valores numéricos foram calculados a partir da Lei de Bragg.

IV.3.3.1- Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nos Espaçamentos Basais das Bentonitas B1 e B4

Na Tabela IV.20 são apresentados os valores dos espaçamentos basais das argilas B1 e B4 (esta última enriquecida com sódio) após os experimentos de adsorção com PDADMAC de alto e de muito baixo peso molecular.

Tabela IV.20: Espaçamento basal dos sistemas obtidos com polímeros de diferentes pesos moleculares adsorvidos nas argilas B1 e B4

Argila	Polímero	d_{001} (Å)
B1	—	15,1
B1	VLMW - 3,0%	15,1
B4-Na ⁺	—	12,8
B4-Na ⁺	VLMW - 3,0%	17,7
B4-Na ⁺	HMW - 3,0%	20,1

IV.3.3.2- Efeito do Cátion Interlamelar nos Espaçamentos Basais da Bentonita B4

Na Tabela IV.21 são apresentados os valores do espaçamentos basais da argila B4, enriquecida com diversos sais, após os experimentos de adsorção com PDADMAC-VLMW, sendo também apresentado o valor do espaçamento basal da argila B4 bruta, como recebida pelo fornecedor.

Tabela IV.21: Espaçamento basal dos sistemas obtidos com PDADMAC-VLMW em bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio

Argila	d_{001} (Å)	
	H ₂ O (Branco)	Solução 3,0%(p/v)
B4-Bruta	13,9	—
B4-Na ⁺	12,8	20,1
B4-K ⁺	12,4	14,5
B4-Ca ⁺⁺	15,2	15,2

Observa-se, portanto, que após contato com solução de cloreto de sódio, a argila B4 teve seu espaçamento basal reduzido de 13,9 para 12,8Å, valor correspondente à presença de uma monocamada de água nas entrecamadas da argila. Assim sendo, tal resultado sugere que possivelmente houve uma troca iônica, enriquecendo a bentonita com cátions sódio nas entrecamadas. Analogamente, as argila tratadas com soluções de cloreto de potássio e cálcio apresentaram um espaçamento basal de 12,4 e 15,2Å, respectivamente, sugerindo que tais argilas foram possivelmente enriquecidas com tais cátions.

IV.3.4- Calorimetria Reacional

A seguir são apresentados os valores de entalpia molar de reação das adsorções de PDADMAC com diferentes pesos moleculares em argila B1 (subitem IV.3.4.1), em caulinita (subitem IV.3.4.2) e, também, em frações de argila branca com granulometria distintas (subitem IV.3.4.3). Além disso são apresentados no subitem IV.4.3.4 os dados cinéticos das adsorções com policátions de pesos moleculares diversos em argila B1.

A Figura IV.2 mostra o perfil característico, gerado no software Win RC V7.11, dos experimentos de adsorção de policátions em argilas no reator de um calorímetro RC-1, a partir dos quais obtivemos os valores de entalpia de adsorção.

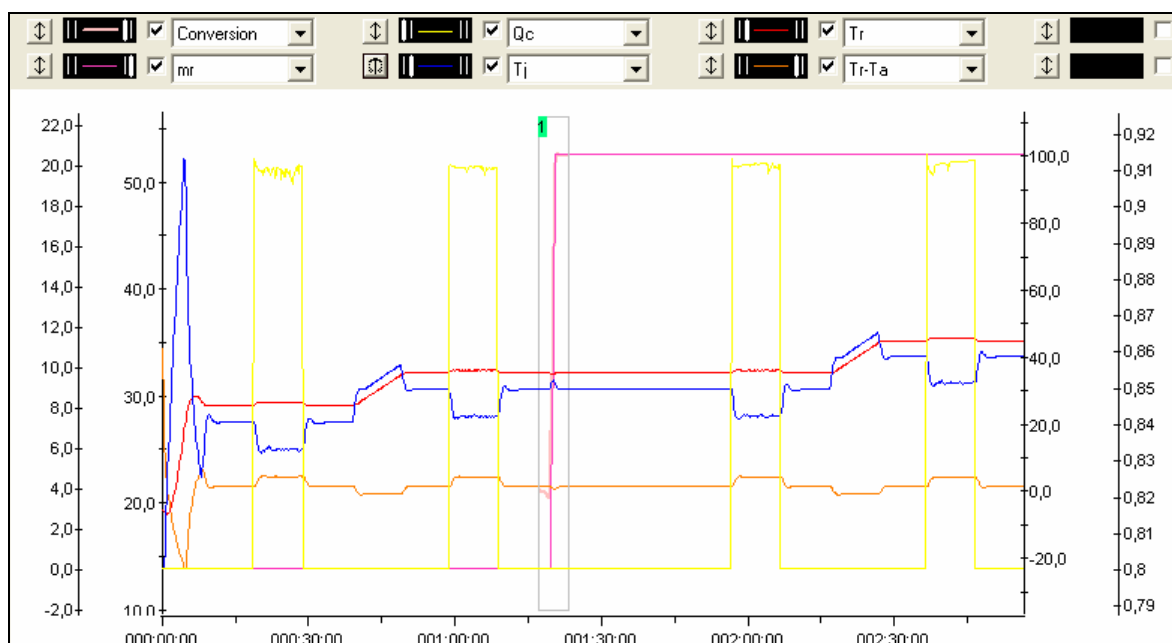


Figura IV.2: Perfil típico do experimento de adsorção de polímero catiônico em argila realizado no calorímetro Mettler RC-1

IV.3.4.1- Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nos Calores de Adsorção

São expostos, na Tabela IV.22, os valores de entalpia de reação e entalpia molar de reação das adsorções dos polications em bentonita B1, calculados a partir do software WinRC NT.

Tabela IV.22: Calores de adsorção dos polímeros catiônicos de diferentes pesos moleculares em bentonita B1

Polímero	Concentração Polimérica, %(p/v)	Temperatura de Adição, °C	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Entalpia Molar de Reação, ΔH (mJ/mol)
Branco	0,0	28,0	3,20	—
		28,0	3,29	—
		28,0	3,38	—
HMW	0,2	28,0	5,44	12,09
	0,4	28,0	5,49	12,20
	0,6	28,0	5,64	12,54
	0,8	27,0	5,54	12,32
	1,0	26,0	5,21	11,59
MMW	0,2	28,0	4,08	14,85
	0,4	28,0	4,04	14,72
	0,6	28,0	4,30	15,64
	0,8	28,5	3,97	14,43
	1,0	26,0	4,47	16,26
LMW	0,2	27,0	3,64	24,28
	0,4	26,0	3,42	22,84
	0,6	27,0	3,66	25,88
	0,8	27,0	3,70	24,72
	1,0	27,5	3,99	26,61
VLMW	0,2	27,0	4,21	120,41
	0,4	27,0	4,13	118,05
	0,6	27,5	4,00	114,29
	0,8	27,5	4,04	115,50
	1,0	26,5	4,31	123,35

IV.3.4.2- Efeito do Tipo de Adsorvente nos Calores de Adsorção

São apresentados, na Tabela IV.23, os valores de entalpia de reação e entalpia molar de reação da adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B1 e caulinita C1, gerados no software Win RC V7.11

Tabela IV.23: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW em diferentes adsorventes

Argila	Temperatura de Adição, °C	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Entalpia Molar de Reação, ΔH (mJ/mol)
Bentonita B1	26,5	5,21758	11,59461
Caulinita C1	27,0	4,38100	9,73564

IV.3.4.3- Efeito do Tamanho Médio de Partícula do Adsorvente nos Calores de Adsorção

São mostrados, na Tabela IV.24, os valores de entalpia de reação e entalpia molar de reação da adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B1 previamente peneirada em diferentes malhas.

Tabela IV.24: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B1 com diferentes granulometrias

Granulometria da Argila	Temperatura de Adição, °C	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Entalpia Molar de Reação, ΔH (mJ/mol)
#212 μ	26,5	3,32998	95,142
#106 μ	27,0	3,95481	112,995
#75 μ	27,5	4,31737	123,353

IV.3.4.4- Cinética de Adsorção

São apresentados, em anexo, nas Tabelas All.1-4, os valores de entalpia de reação da adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B1 ao longo do tempo reacional e, também, os respectivos valores de conversão de calor (em porcentagem) .

IV.3.5- ENSAIOS DE ROLAMENTO

Primeiramente, são apresentados os valores de umidade das argilas B1, B2 e B3, imprescindíveis para a determinação correta da porcentagem de argila recuperada. Posteriormente, são apresentados os valores de massa das argilas após submetidas aos ensaios de rolamento, sendo discriminados na seguinte ordem: ensaios em branco, efeito do tamanho da cadeia polimérica, efeito do teor de esmectita na argila e efeito da concentração de KCl em solução. Os gráficos construídos a partir destes resultados, assim como as discussões pertinentes, encontram-se no Capítulo V, sendo apresentadas, no atual subitem, apenas as tabelas com os valores experimentais obtidos nos ensaios de rolamento.

IV.3.5.1- Teor de Umidade das Argilas B1, B2 e B3

Os ensaios, feitos em triplicata para cada uma das três argilas, foram numerados de um a três, conforme Tabelas IV.25 a IV.27. O valor médio de massa de água é dividido pelo valor médio inicial de argila úmida para se obter a porcentagem de água presente na argila *in natura*. Obtém-se, portanto, um valor médio de 4,9270 g de água por 50 g de argila B1, ou seja, um teor de umidade de 9,85%. Analogamente, obtém-se 12,02% e 15,73% de umidade para as argilas B2 e B3 respectivamente.

Tabela IV.25: Determinação da massa de água na bentonita B1

nº	Massa Placa de Petre (g)	Massa Argila Úmida (g)	Massa Argila + Placa (g)	Massa Argila Seca (g)	Massa de Água (g)
1	49,9829	50,0780	95,1008	45,1179	4,9601
2	48,6426	50,0160	93,7544	45,1118	4,8988
3	53,9460	50,0055	99,0295	45,0835	4,9220
Média	50,8572	50,0332	95,9616	45,1044	4,9270
Desvio Padrão	—	—	—	0,0184	0,0310
Erro Padrão	—	—	—	0,0106	0,0179

O total, média, desvio padrão e erro padrão dos resultados experimentais foram calculados, para as três argilas, segundo as fórmulas abaixo. Os demais valores de desvio e erro padrão apresentados neste trabalho são todos baseados nessas fórmulas.

- **Total (N):** $\sum i$
- **Média (\bar{X}):** $\sum i / 4$
- **Desvio Padrão (σ):** $\sqrt{\sum (Xi - \bar{X})^2 / N - 1}$
- **Erro Padrão (ϵ):** s / \sqrt{N}

Tabela IV.26: Determinação da massa de água na bentonita B2

nº	Massa Placa de Petre (g)	Massa Argila Úmida (g)	Massa Argila + Placa (g)	Massa Argila Seca + Placa (g)	Massa de Água (g)
1	34,43	50,04	84,47	78,46	6,01
2	34,82	50,07	84,89	78,90	5,99
3	34,54	50,09	84,63	78,58	6,05
Média	34,59	50,07	84,66	78,64	6,02
Desvio Padrão	—	—	—	0,22	0,03
Erro Padrão	—	—	—	0,13	0,01

Tabela IV.27: Determinação da massa de água na bentonita B3

nº	Massa Placa de Petre (g)	Massa Argila Úmida (g)	Massa Argila + Placa (g)	Massa Argila Seca + Placa (g)	Massa de Água (g)
1	45,56	50,03	95,59	87,86	7,73
2	45,72	50,04	95,76	88,05	7,71
3	38,91	50,05	88,96	80,78	8,18
Média	43,39	50,04	93,44	85,56	7,87
Desvio Padrão	—	—	—	4,14	0,26
Erro Padrão	—	—	—	2,39	0,15

IV.3.5.2- Porcentagem de Argila Recuperada nos Ensaio de Rolamento

Os valores experimentais obtidos foram discriminados conforme explicado anteriormente, apresentando-se, portanto, nas Tabelas IV.28 a IV.40, as massas de cascalho recuperado em função do tipo de argila estudada e da concentração polimérica utilizada, assim como suas respectivas porcentagens de argila recuperada, calculadas segundo a Equação III.4. O cascalho recuperado foi peneirado sob malhas 30 e 8, suas respectivas porcentagens de recuperação, assim como seu valor médio, desvio e erro padrão associado também se encontram nas referidas Tabelas.

IV.3.5.2.1 - Ensaio em Branco

As Tabelas IV.28 a IV.30 apresentam os valores das massas de cascalho recuperado, assim como suas respectivas porcentagens, da argila B1, B2 e B3 *envelhecidas* em 350ml de água destilada e, posteriormente, secas e peneiradas nas malhas 30 e 8.

TabelaIV.28: Massa de bentonita B1 recuperada (g) – branco (H₂O)

Ensaio	<i>Malha 30</i>		<i>Malha 8</i>	
	Massa (g)	%R	Massa (g)	%R
1	24,87	55,18	7,11	15,78
2	20,12	44,64	7,00	15,54
3	21,09	46,79	7,40	16,44
4	20,45	45,37	7,30	16,22
Total	86,53	191,97	28,82	63,96
Média	21,63	47,99	7,20	15,99
Desvio Padrão	2,19	4,87	0,18	0,40
Erro Padrão	1,09	2,43	0,09	0,20

TabelaIV.29: Massa de bentonita B2 recuperada (g) – branco (H₂O)

Ensaio	<i>Malha 30</i>		<i>Malha 8</i>	
	Massa (g)	%R	Massa (g)	%R
1	7,21	16,39	3,76	8,54
2	5,80	13,18	3,27	7,43
3	4,96	11,27	2,31	5,25
4	5,02	11,41	2,84	6,45
Total	22,99	52,27	12,18	27,69
Média	5,74	13,06	3,04	6,92
Desvio Padrão	1,04	2,38	0,61	1,40
Erro Padrão	0,52	1,19	0,30	0,70

TabelaIV.30: Massa de bentonita B3 recuperada (g) – branco (H₂O)

Ensaio	<i>Malha 30</i>		<i>Malha 8</i>	
	Massa (g)	%R	Massa (g)	%R
1	19,56	46,4277	5,42	12,86
2	19,32	45,8581	4,90	11,63
3	19,09	45,3121	4,62	10,96
4	18,47	43,8405	4,94	11,72
Total	76,44	181,43	19,88	47,18
Média	19,11	45,35	4,97	11,79
Desvio Padrão	0,46	1,11	0,33	0,78
Erro Padrão	0,23	0,55	0,16	0,39

IV.3.5.2.2- Efeito do Peso Molecular do Polímero Catiônico na Massa de Bentonita B1 Recuperada

As Tabelas IV.31 a IV.34 apresentam os valores das massas de cascalho recuperado, assim como suas respectivas porcentagens, da argila B1 com soluções poliméricas de PDADMAC.

Tabela IV.31: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-HMW

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
0,1	36,18	80,27	76,86	4,81	3,40	11,33	25,14	22,97	3,06	2,16
	33,11	73,46				9,38	20,81			
0,2	39,88	88,48	83,20	7,46	5,28	13,76	30,53	28,33	3,10	2,19
	35,12	77,92				11,78	26,14			
0,3	41,37	91,78	87,49	6,06	4,29	16,15	35,83	35,98	0,21	0,15
	37,50	83,20				16,29	36,14			
0,4	41,19	91,39	89,67	2,43	1,72	16,35	36,27	37,65	1,95	1,38
	39,64	87,95				17,59	39,03			
0,6	42,12	93,45	91,95	2,12	1,50	17,56	38,96	42,75	5,36	3,79
	40,77	90,45				20,98	46,55			
0,8	43,94	97,49	94,8	3,71	2,63	18,93	42,00	43,59	2,25	1,59
	41,57	92,23				20,37	45,19			
1,0	43,68	96,91	95,18	2,44	1,73	20,39	45,24	45,97	1,03	0,73
	42,12	93,45				21,05	46,70			

Tabela IV.32: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-MMW

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
0,1	33,09	73,36	72,31	1,47	1,04	12,38	27,46	23,39	5,75	4,07
	32,14	71,27				8,71	19,32			
0,2	37,56	83,28	84,03	1,06	0,75	14,23	31,57	29,45	2,99	2,12
	38,23	84,78				12,32	27,33			
0,3	40,96	90,83	90,92	0,12	0,09	16,37	36,30	37,37	1,51	1,07
	41,04	91,01				17,33	38,44			
0,4	43,21	95,80	94,55	1,76	1,25	19,09	42,34	42,98	0,91	0,64
	42,08	93,30				19,67	43,63			
0,6	42,89	95,09	96,18	1,54	1,09	19,19	42,55	43,85	1,84	1,30
	43,87	97,27				20,36	45,16			
0,8	42,87	95,06	95,83	1,09	0,77	19,78	43,87	45,11	1,75	1,24
	43,57	96,61				20,90	46,35			
1,0	43,82	97,15	98,27	1,58	1,12	21,92	48,61	49,34	1,03	0,73
	44,82	99,39				22,58	50,07			

Tabela IV.33: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-LMW

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
0,1	36,67	81,36	78,37	4,22	2,98	9,58	21,25	20,26	1,39	0,98
	33,98	75,39				8,69	19,28			
0,2	39,13	86,81	88,25	2,04	1,44	12,22	27,11	31,04	5,55	3,93
	40,43	89,70				15,76	34,97			
0,3	42,49	94,27	92,36	2,70	1,91	16,44	36,47	34,87	2,25	1,59
	40,77	90,45				15,00	33,28			
0,4	42,23	93,69	93,49	0,28	0,20	16,64	36,92	37,52	0,84	0,60
	42,05	93,29				17,18	38,12			
0,6	43,32	96,11	95,46	0,91	0,64	21,95	48,70	45,56	4,44	3,14
	42,74	94,82				19,12	42,42			
0,8	43,52	96,55	95,10	2,05	1,45	23,47	52,07	47,62	6,29	4,45
	42,21	93,65				19,46	43,17			
1,0	43,59	96,71	97,36	0,92	0,65	23,65	52,47	52,63	0,23	0,16
	44,18	98,02				23,80	52,80			

Tabela IV.34: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW

% (p/v)	<i>Malha 30</i>		\bar{X}	σ	ϵ	<i>Malha 8</i>		\bar{X}	σ	ϵ
	<i>Massa(g)</i>	<i>%R</i>				<i>Massa(g)</i>	<i>%R</i>			
0,1	32,25	71,55	73,09	2,17	1,54	11,02	24,45	25,38	1,31	0,93
	33,64	74,63				11,86	26,31			
0,2	39,80	88,30	88,24	0,07	0,05	17,54	38,91	39,03	0,17	0,12
	39,75	88,19				17,65	39,16			
0,3	40,20	89,19	90,11	1,30	0,92	18,15	40,27	41,32	1,48	1,05
	41,03	91,03				19,10	42,37			
0,4	42,02	93,23	93,47	0,34	0,24	20,73	45,99	45,10	1,25	0,88
	42,24	93,72				19,93	44,22			
0,6	43,80	97,18	96,73	0,62	0,44	25,50	56,57	54,14	3,43	2,43
	43,40	96,29				23,31	51,71			
0,8	43,30	96,07	97,84	2,51	1,77	27,61	61,26	60,23	1,44	1,02
	44,90	99,62				26,69	59,21			
1,0	43,50	96,51	98,18	2,36	1,67	28,09	62,32	63,75	2,02	1,43
	45,01	99,86				29,38	65,18			

IV.3.5.2.3- Efeito do Teor de Esmectita nas Bentonitas B1, B2 e B3

As Tabelas IV.35 a IV.37 apresentam os valores das massas de cascalho recuperado, assim como suas respectivas porcentagens, das argilas B1, B2 e B3 envelhecidas em 350ml de solução polimérica de PDADMAC-VLMW e, posteriormente, secas e peneiradas nas malhas 30 e 8.

Tabela IV.35: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
0,1	32,25	71,55	73,09	2,17	1,54	11,02	24,45	25,38	1,31	0,93
	33,64	74,63				11,86	26,31			
0,2	39,80	88,30	88,24	0,07	0,05	17,54	38,91	39,03	0,17	0,12
	39,75	88,19				17,65	39,16			
0,3	40,20	89,19	90,11	1,30	0,92	18,15	40,27	41,32	1,48	1,05
	41,03	91,03				19,10	42,37			
0,4	42,02	93,23	93,47	0,34	0,24	20,73	45,99	45,10	1,25	0,88
	42,24	93,72				19,93	44,22			
0,6	43,80	97,18	96,73	0,62	0,44	25,50	56,57	54,14	3,43	2,43
	43,40	96,29				23,31	51,71			
0,8	43,30	96,07	97,84	2,51	1,77	27,61	61,26	60,23	1,44	1,02
	44,90	99,62				26,69	59,21			
1,0	43,50	96,51	98,18	2,36	1,67	28,09	62,32	63,75	2,02	1,43
	45,01	99,86				29,38	65,18			

Tabela IV.36: Massa de bentonita B2 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
0,1	15,56	35,38	34,62	1,07	0,76	7,80	17,74	17,99	0,35	0,25
	14,89	33,86				8,02	18,24			
0,2	28,32	64,39	65,65	1,78	1,26	10,26	23,33	25,07	2,47	1,75
	29,43	66,92				11,80	26,83			
0,3	32,10	72,99	72,49	0,70	0,50	14,23	32,36	33,57	1,71	1,21
	31,66	71,99				15,30	34,79			
0,4	34,60	78,67	75,63	4,29	3,03	14,76	33,56	31,25	3,26	2,31
	31,93	72,60				12,73	28,94			
0,6	39,21	89,15	89,48	0,46	0,33	21,80	49,57	51,02	2,05	1,45
	39,50	89,81				23,08	52,48			
0,8	42,89	97,52	97,53	0,01	0,01	26,29	59,78	58,72	1,49	1,06
	42,90	97,54				25,36	57,66			
1,0	42,83	97,39	95,41	2,78	1,96	26,20	59,57	60,72	1,62	1,15
	41,10	93,45				27,21	61,87			

Tabela IV.37: Massa de bentonita B3 recuperada (g) - PDADMAC-VLMW

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
0,1	15,40	35,02	33,83	1,67	1,18	7,11	16,17	16,96	1,12	0,79
	14,36	32,65				7,81	17,76			
0,2	29,66	67,44	67,45	0,01	0,01	8,39	19,08	20,17	1,54	1,09
	29,67	67,46				9,35	21,26			
0,3	30,03	68,28	69,62	1,89	1,34	11,56	26,28	25,55	1,02	0,72
	31,21	70,96				10,92	24,83			
0,4	36,69	83,42	81,62	2,53	1,79	12,18	27,69	29,75	2,91	2,06
	35,11	79,83				13,99	31,81			
0,6	37,97	86,33	86,55	0,31	0,22	18,83	42,81	42,76	0,06	0,04
	38,16	86,77				18,79	42,72			
0,8	39,70	90,27	90,44	0,24	0,17	20,61	46,86	47,06	0,28	0,20
	39,85	90,61				20,79	47,27			
1,0	38,79	88,20	91,61	4,82	3,41	19,90	45,25	47,25	2,82	2,00
	39,76	95,02				21,66	49,25			

IV.3.5.2.4- Efeito do KCl como Inibidor

As Tabelas IV.38 a IV.40 apresentam os valores das massas de cascalho recuperado, assim como suas respectivas porcentagens, da argila B1, B2 e B3 envelhecidas em 350ml de solução aquosa de cloreto de potássio e, posteriormente, secas e peneiradas nas malhas 30 e 8.

Tabela IV.38: Massa de bentonita B1 recuperada (g) - KCl

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
5	37,32	82,80	80,50	3,24	2,29	13,74	30,48	28,35	3,01	2,13
	35,25	78,21				11,82	26,22			
10	37,46	83,11	82,63	0,67	0,47	15,51	34,41	37,67	4,61	3,26
	37,03	82,16				18,45	40,93			
15	38,48	85,37	85,08	0,40	0,28	18,46	40,96	43,86	4,10	2,90
	38,22	84,80				21,08	46,77			
20	39,43	87,48	86,42	1,49	1,05	20,17	44,75	46,71	2,77	1,96
	38,48	85,37				21,94	48,68			

Tabela IV.39: Massa de bentonita B2 recuperada (g) - KCl

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
5	29,44	66,94	66,62	0,45	0,32	10,22	23,24	24,07	1,17	0,83
	29,16	66,30				10,95	24,90			
10	33,71	76,65	76,39	0,36	0,26	13,43	30,54	29,43	1,56	1,10
	33,48	76,13				12,46	28,33			
15	31,29	71,15	74,94	5,36	3,79	17,18	39,06	38,64	0,59	0,42
	34,63	78,74				16,81	38,22			
20	37,18	84,54	84,32	0,30	0,21	18,64	42,38	42,74	0,51	0,36
	36,99	84,11				18,96	43,11			

Tabela IV.40: Massa de bentonita B3 recuperada (g) - KCl

% (p/v)	Malha 30		\bar{X}	σ	ϵ	Malha 8		\bar{X}	σ	ϵ
	Massa(g)	%R				Massa(g)	%R			
5	26,21	62,21	64,84	3,72	2,63	9,04	21,46	23,55	2,97	2,10
	28,43	67,48				10,81	25,66			
10	31,03	73,65	71,99	2,34	1,66	11,28	26,77	27,22	0,63	0,45
	29,63	70,33				11,66	27,68			
15	32,76	77,76	74,97	3,94	2,79	16,36	38,83	37,26	2,21	1,56
	30,41	72,18				15,04	35,70			
20	31,00	73,58	75,83	3,18	2,25	17,25	40,94	41,25	0,43	0,30
	32,90	78,09				17,51	41,56			

IV.4- ADITIVOS NÃO-IÔNICOS

Neste subitem são apresentados os resultados dos estudos de adsorção dos poliéteres em argilas brasileiras, obtidos a partir de diferentes metodologias, tais como: análise de carbono total (subitem IV.4.1), termogravimetria (subitem IV.4.2), difratometria de raios-X (subitem IV.4.3).

IV.4.1- Análise de Carbono Total

Os teores de carbono dos sistemas polímero/argila, obtidos a partir dos experimentos de adsorção de soluções aquosas de poliéteres em argilas, conforme descrito no subitem III.5, são apresentados a seguir. Os brancos dos experimentos de adsorções são enunciados separadamente nos subitens, em

triplicata, sendo também apresentados o desvio padrão e o erro associado, conforme calculado para os polímeros catiônicos. As demais amostras foram analisadas em duplicata, de modo a se avaliar a reprodutibilidade da técnica.

Os resultados de análise de carbono mostram, portanto, que o procedimento experimental adotado para os experimentos de adsorção é reprodutível, nas condições descritas no Capítulo III. No Capítulo subsequente, discutem-se em detalhes os resultados citados, apresentando-se as isotermas de adsorção dos poliéteres estudados. Portanto, no presente subitem, encontram-se discriminados apenas os valores numéricos experimentais, em porcentagem em peso, podendo ser facilmente convertidos para miligrama de polímero adsorvido por grama de argila, multiplicando-se por 10.

IV.4.1.1 - Adsorções com Polímeros Hidrofobizados

Nas Tabelas IV.41 e 42 que se seguem, são apresentados os valores dos teores de carbono dos sistemas polímero/argila obtidos a partir dos experimentos de adsorção de poliéteres, com diferentes tamanhos de cadeia polimérica, em bentonita B4, sendo também apresentado os teores de carbono do experimentos em branco. A partir desses valores foram elaboradas as isotermas de adsorção dos poliéteres em bentonita B4, as quais são apresentadas e discutidas no subitem V.2.

Tabela IV.41: Teor de carbono da bentonita B4 sem polímero (branco)

Amostra	Teor de Carbono, %
01	1,58
02	1,72
03	1,43
Média (\bar{X})	1,58
Desvio Padrão (σ)	0,1450
Erro Padrão (ε)	0,0837

Tabela IV.42: Teor de carbono das adsorções realizadas com PEG hidrofobizado com ácido acético e láurico em bentonita B4

% (p/v)	PEG 400-C ₂				PEG 400-C ₁₂			
	Teor de Carbono, %	\bar{X}	σ	ϵ	Teor de Carbono, %	\bar{X}	σ	ϵ
0,50	6,83	6,81	0,02	0,01	6,89	6,84	0,06	0,04
	6,80				6,80			
1,00	7,00	7,00	7e-3	5e-3	10,27	10,14	0,18	0,13
	7,01				10,01			
2,00	8,60	8,78	0,26	0,18	15,67	15,48	0,26	0,19
	8,97				15,29			
4,00	11,29	11,30	0,02	0,01	20,67	20,51	0,22	0,16
	11,32				20,35			
5,00	12,38	12,10	0,30	0,21	19,90	20,20	0,42	0,30
	11,95				20,50			
10,0	18,81	16,40	3,36	2,38	23,00	23,25	0,35	0,25
	14,05				23,50			
15,0	21,48	22,46	1,39	0,98	25,54	24,72	1,15	0,82
	23,45				23,90			
20,0	21,25	21,72	0,67	0,47	25,06	25,39	0,47	0,33
	22,20				25,73			

IV.4.2 – Análise Termogravimétrica

Os termogramas para os sistemas polímero/argila, obtidos dos experimentos de adsorção, apresentaram o perfil característico de perda de massa de uma argila, observando-se duas regiões distintas de perda de massa, a primeira associada à água e a segunda relacionada a dehidroxilação da estrutura.

São apresentados os resultados numéricos (Tabelas IV.44 e 45), em porcentagem, de perda de massa entre as temperaturas de 30-200°C dos sistemas PEG/argila obtidos conforme subitem III.5. Associa-se, a esta faixa de temperatura, a água adsorvida nos espaçamentos basais, bem como na superfície externa da argila. Portanto, nenhum fenômeno térmico é atribuído as transformações ocorridas no PEG adsorvido nesta faixa de temperatura analisada.

Os valores numéricos de perda de massa, na faixa de temperatura referida acima, relativos aos experimentos de adsorção em argila de polietilenoglicol hidrofobizado com ácido acético e ácido láurico são apresentados a seguir. Da mesma forma, são apresentados os valores correspondentes ao branco, *i.e.*, o experimento sem adição de polímero, os quais foram realizados em triplicata.

IV.4.2.1 – Adsorções com Polímeros Hidrofobizados

Na Tabela IV.44 são apresentados os valores de perda de massa, entre 20-120°C, dos sistemas polímero/bentonita B4 obtidos com polietilenoglicol hidrofobizado com ácido acético e ácido laurico. Na Tabela IV.43 são apresentados os valores correspondentes a bentonita B4 bruta sem polímero (branco do experimento).

Tabela IV.43: Perda de massa (%) na região de 30-200°C da bentonita B4 sem polímero (branco)

Amostra	Perda de Massa, %			
	<i>P.M.</i>	\bar{X}	σ	ε
01	7,48			
02	7,91	7,96	0,50	0,29
03	8,52			

Tabela IV.44: Perda de massa (%) na região de 30-200°C dos sistemas obtidos com PEG hidrofobizado em bentonita B4

% (p/v)	PEG 400-C ₂				PEG 400-C ₁₂			
	Perda de Massa, %	\bar{X}	σ	ϵ	Perda de Massa, %	\bar{X}	σ	ϵ
1,00	2,30 1,78	2,03	0,36	0,26	1,24 0,86	1,04	0,26	0,19
2,00	2,32 2,18	2,25	0,09	0,07	1,52 1,22	1,31	0,21	0,15
4,00	2,49 2,25	2,41	0,16	0,12	1,54 1,33	1,45	0,14	0,10
5,00	2,34 2,70	2,52	0,25	0,18	1,89 1,52	1,70	0,26	0,18
10,0	3,19 2,95	3,07	0,16	0,12	1,93 2,18	2,05	0,17	0,12
15,0	3,62 2,70	3,16	0,65	0,46	2,42 2,12	2,31	0,21	0,15
20,0	3,17 3,09	3,13	0,05	0,04	2,95 3,18	3,06	0,16	0,11

IV.4.3 –Difração de Raios X

A seguir são apresentados os resultados de difração de raios-X dos sistemas obtidos em solução 20,0%(p/v) de polímero não-iônico, conforme descrito no subitem III.5. Neste subitem são apresentados apenas os valores, em angstrom, dos espaçamentos basais dos sistemas estudados, sendo sua discussão e difratogramas apresentados no Capítulo V. Todos os valores apresentados aqui foram calculados segundo a Lei de Bragg.

IV.4.3.1 - Adsorções com Polímeros Hidrofobizados

Na Tabela IV.45 são apresentados os valores do espaçamentos basais das argilas B1 e B4 (esta última enriquecida com sódio) após os experimentos de adsorção com PDADMAC de alto e de muito baixo peso molecular.

Tabela IV.45: Espaçamento basal dos sistemas obtidos com PEG hidrofobizado em bentonita B4

Argila	Polímero 20%(p/v)	d ₀₀₁ (Å)
B4-Na ⁺	—	12,8
B4-Na ⁺	PEG-C ₂	17,1
B4-Na ⁺	PEG-C ₁₂	17,1

IV.5- ADITIVOS ELASTOMÉRICOS

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção dos elastômeros SBR-1502 e TR-1601 em argila organofílica Geltone, bem como os resultados dos ensaios de desempenho de fluidos formulados com esses polímeros.

IV.5.1- Análise de Carbono Total

São apresentados, a seguir, os teores de carbono dos sistemas elastômero/argila, obtidos a partir das adsorções de soluções dos elastômeros SBR-1502 e TR-1601 em argila Geltone, conforme descrito no subitem III.6. Os resultados dos experimentos em branco (sem polímero) dessas adsorções são apresentados separadamente, em triplicata, sendo também apresentados o desvio padrão e o erro associado. As demais amostras foram analisadas em duplicata, de modo a se trabalhar com um valor médio. A análise de carbono mostra, portanto, que o procedimento experimental adotado para as adsorções é reprodutível.

IV.5.1.1 - Adsorções com Elastômeros de Diferentes Estruturas

Tabela IV.46: Teor de Carbono da argila Geltone sem elastômero (Branco)

Amostra	Teor de Carbono, %
01	25,24
02	23,02
03	23,36
Média (\bar{X})	23,86
Desvio Padrão (σ)	1,20
Erro Padrão (ε)	0,69

Tabela IV.47: Teor de carbono das adsorções realizadas com os elastômeros SBR-1502 e TR-1601 em argila Geltone

% (p/v)	SBR1502				TR1061C			
	Teor de Carbono, %	\bar{X}	σ	ε	Teor de Carbono, %	\bar{X}	σ	ε
0,20	24,71	24,81	0,14	0,10	27,12	26,64	0,67	0,47
	24,91				26,17			
0,40	26,52	26,86	0,48	0,34	26,97	26,81	0,21	0,15
	27,20				26,66			
0,60	25,29	25,69	0,56	0,40	27,66	27,09	0,80	0,57
	26,09				26,52			
0,80	21,74	24,05	3,27	2,31	29,75	28,23	2,14	1,52
	26,37				26,71			
1,00	29,82	30,83	1,43	1,01	29,64	30,56	1,30	0,92
	31,85				31,48			
2,00	31,08	31,82	1,05	0,74	30,73	33,14	3,40	2,41
	32,57				35,55			
4,00	34,09	34,12	0,04	0,03	27,92	28,67	1,06	0,75
	34,15				29,43			

IV.5.2- Formulações dos Fluidos a Base de Éster com SBR e TR

Apresentam-se, a seguir, os resultados dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster formulados com os elastômeros citados. Os valores das propriedades analisadas foram calculados segundo descrito na Tabela III.8.

Conforme exposto nas Tabelas IV.48 a 51, os parâmetros de desempenho foram avaliados antes e após o envelhecimento em estufa rotatória. As formulações foram otimizadas para preparação de 500 ml de fluido, de modo que cada análise foi feita em duplicata, sendo apresentado, portanto, o valor médio dessas medidas.

Tabela IV.48: Valores dos ensaios de desempenho com ecotrol

Parâmetros	Ecotrol → 0 g		0,5 g		1,0 g		2,0 g	
	A*	D*	A	D	A	D	A	D
L₆₀₀	22,0	21,5	24,5	23,5	26,0	25,0	29,0	28,5
L₃₀₀	12,5	11,5	13,0	12,5	14,5	13,5	16,0	16,0
L₂₀₀	9,0	8,0	9,0	9,0	10,0	9,0	11,5	11,0
L₁₀₀	5,0	4,5	5,5	4,5	6,0	5,0	6,5	6,0
L₆	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5
L₃	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5
GI (lbf/100ft²)	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5	1,0	0,5
GF (lbf/100ft²)	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	2,0	1,5	2,0
VA (cP)	11,0	10,8	12,3	11,8	13,0	12,5	14,5	14,3
VP (cP)	9,5	10,0	11,5	11,0	11,5	11,5	13,0	12,5
LE (lbf/100ft²)	3,0	1,5	1,5	1,5	3,0	2,0	3,0	3,5
Filtrado ATAP (mL)	—	42,0	—	8,0	—	3,0	—	1,8
Estabilidade Elétrica (mV)	188	136	122	199	116	174	120	167
Peso (lb/gal)	8,0	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1

* Antes e após o envelhecimento

Tabela IV.49: Valores dos ensaios de desempenho com SBR-1502

SBR-1502 →	0 g		0,5 g		1,0 g		2,0 g	
	A	D	A	D	A	D	A	D
Parâmetros								
L ₆₀₀	22,0	21,5	31,0	30,5	43,0	42,0	60,5	63,5
L ₃₀₀	12,5	11,5	17,5	17,0	24,5	23,0	35,0	35,5
L ₂₀₀	9,0	8,0	13,0	12,0	18,0	16,0	25,5	25,5
L ₁₀₀	5,0	4,5	7,5	7,0	10,0	8,5	14,5	14,0
L ₆	1,0	0,5	1,5	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0
L ₃	1,0	0,5	1,0	1,0	1,5	0,5	2,0	1,0
GI (lbf/100ft ²)	0,5	0,5	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
GF (lbf/100ft ²)	1,0	1,0	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	3,0
VA (cP)	11,0	10,8	15,5	15,2	21,5	21,0	30,2	31,7
VP (cP)	9,5	10,0	13,5	13,5	18,5	19,0	25,5	28,0
LE (lbf/100ft ²)	3,0	1,5	4,0	3,5	6,0	4,0	9,5	7,5
Filtrado ATAP (mL)	—	42,0	—	11,4	—	11,6	—	4,0
Estabilidade Elétrica (mV)	188	136	145	176	152	185	158	200
Peso (lb/gal)	8,0	8,1	7,8	7,85	7,7	7,8	7,6	7,8

Tabela IV.50: Valores dos ensaios de desempenho com TR-1601

TR-1601 →	0 g		0,5 g		1,0 g		2,0 g	
	A	D	A	D	A	D	A	D
Parâmetros								
L ₆₀₀	22,0	21,5	21,0	25,0	32,5	31,0	39,5	43,0
L ₃₀₀	12,5	11,5	14,5	14,0	18,0	17,0	21,5	24,0
L ₂₀₀	9,0	8,0	10,5	9,5	13,0	12,0	15,5	17,0
L ₁₀₀	5,0	4,5	6,0	5,5	7,0	7,0	9,0	10,0
L ₆	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5
L ₃	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0
GI (lbf/100ft ²)	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5
GF (lbf/100ft ²)	1,0	1,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	3,0
VA (cP)	11,0	10,8	10,0	12,5	16,2	15,5	19,7	21,5
VP (cP)	9,5	10,0	6,5	11,0	14,5	14,0	18,0	19,0
LE (lbf/100ft ²)	3,0	1,5	8,0	3,0	3,5	3,0	3,5	5,0
Filtrado ATAP (ml)	—	42,0	—	32,0	—	38,0	—	39,0
Estabilidade Elétrica (mV)	188	136	125	120	135	141	210	189
Peso (lb/gal)	8,0	8,1	7,8	7,9	7,8	7,9	7,8	7,9

Tabela IV.51: Valores de viscosidades dos fluidos com SBR1502 e TR1601

γ (s ⁻¹)	Ecotrol		SBR-1502		TR-1601	
	θ	μ_a (Pa.s)	θ	μ_a (Pa.s)	θ	μ_a (Pa.s)
5,1	0,5	0,0500	1,0	0,1000	1,0	0,1000
10,2	0,5	0,0250	2,0	0,1000	1,5	0,0750
170,3	6,0	0,0180	14,0	0,0420	10,0	0,0300
340,6	11,0	0,0165	25,5	0,0382	17,0	0,0255
511,0	16,0	0,0160	35,5	0,0355	24,0	0,0240
1022,0	28,5	0,0142	63,5	0,0317	43,0	0,0215

IV.6- FLUIDOS A BASE DE ÉSTER com ELASTÔMEROS

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de desempenho dos fluidos formulados com os elastômeros citados na Tabela III.8. São apresentados os valores numéricos obtidos nos experimentos, a partir dos quais foram calculados as propriedades reológicas.

IV.6.1 – Ensaios de Desempenho dos Fluidos

Nas Tabelas IV.52 a IV.57, em seguida, são apresentados os resultados de desempenho dos fluidos formulados com os seguintes elastômeros: SBR a frio, SBR a quente e SSBR, sendo os valores das propriedades analisadas calculados segundo descrito na Tabela III.8.

Os parâmetros de desempenho foram avaliados antes e após o envelhecimento por 16 horas em estufa rotatória. As formulações foram otimizadas para preparação de 500 ml de fluido, de modo que cada análise foi feita em duplicata, sendo apresentado, portanto, o valor médio dessas medidas.

Tabela IV.52: Valores dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster com SBR a frio

Parâmetros	SBR-1006		SBR-1011		SBR-1028	
	A	D	A	D	A	D
L ₆₀₀	69,5	80,5	72,0	81,5	64,0	73,0
L ₃₀₀	37,5	45,5	39,0	46,5	35,0	40,0
L ₂₀₀	26,0	32,0	27,5	33,5	25,0	27,5
L ₁₀₀	14,0	18,0	15,0	18,5	14,0	15,0
L ₆	1,5	2,5	2,0	2,5	1,5	1,5
L ₃	1,0	2,0	1,0	1,5	1,0	1,0
GI (lbf/100ft ²)	1,5	2,0	1,0	1,5	1,0	1,0
GF (lbf/100ft ²)	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	1,5
VA (cP)	34,8	40,2	36,0	40,8	32,0	36,5
VP (cP)	32,0	35,0	33,0	35,0	29,0	33,0
LE (lbf/100ft ²)	5,5	10,5	6,0	11,5	6,0	7,0
Filtrado ATAP (ml)	—	3,0	—	3,0		3,0
Estabilidade Elétrica (mV)	81	150	90	115	108	140
Peso (lb/gal)	7,8	7,8	7,9	8,0	8,2	8,0

Tabela IV.53: Valores dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster com SBR a quente

Parâmetros	SBR-1712		SBR-1721		SBR-1778	
	A	D	A	D	A	D
L ₆₀₀	61,0	56,0	65,5	73,5	64,0	67,5
L ₃₀₀	34,5	31,0	38,0	42,0	35,0	38,0
L ₂₀₀	25,0	21,0	27,0	29,5	24,5	27,0
L ₁₀₀	14,0	12,0	15,0	16,5	13,5	14,5
L ₆	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0
L ₃	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,5
GI (lbf/100ft ²)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,5
GF (lbf/100ft ²)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0
VA (cP)	30,5	28,0	32,8	36,8	32,0	33,8
VP (cP)	26,5	25,0	27,5	31,5	29,0	29,5
LE (lbf/100ft ²)	8,0	6,0	10,5	10,5	6,0	8,5
Filtrado ATAP (ml)	—	6,0	—	10,0	—	4,0
Estabilidade Elétrica (mV)	129	102	102	146	81	128
Peso (lb/gal)	8,1	8,2	7,9	8,1	7,9	7,9

Tabela IV.54: Valores dos ensaios de desempenho dos fluidos a base de éster com SSBR

Parâmetros	SSBR-4525		SSBR-4548	
	A	D	A	D
L ₆₀₀	70,0	81,0	38,0	45,0
L ₃₀₀	38,0	45,0	20,0	25,0
L ₂₀₀	26,5	32,5	14,0	17,5
L ₁₀₀	14,5	18,0	8,0	10,0
L ₆	2,0	2,0	1,0	1,0
L ₃	1,0	2,0	1,0	1,0
GI (lbf/100ft ²)	1,5	2,0	1,0	1,0
GF (lbf/100ft ²)	2,0	2,0	1,5	1,5
VA (cP)	35,0	40,5	19,0	22,5
VP (cP)	32,0	36,0	18,0	20,0
LE (lbf/100ft ²)	6,0	9,0	2,0	5,0
Filtrado ATAP (ml)	—	8,0	—	29,0
Estabilidade Elétrica (mV)	90	139	74	91
Peso (lb/gal)	7,8	8,0	7,8	7,8

Tabela IV.55: Valores de viscosidades dos fluidos a base de éster com SBR a frio

γ (s ⁻¹)	SBR-1006		SBR-1011		SBR-1028	
	θ	μ_a (Pa.s)	θ	μ_a (cP)	θ	μ_a (cP)
5,1	2,0	0,2000	1,5	0,1500	1,0	0,1000
10,2	2,5	0,1250	2,5	0,1250	1,5	0,0750
170,3	18,0	0,0540	18,5	0,0550	15,0	0,0450
340,6	32,0	0,0480	33,5	0,0500	27,5	0,0412
511,0	45,5	0,0455	46,5	0,0465	40,0	0,0400
1022,0	80,5	0,0402	81,5	0,0407	73,0	0,0365

Tabela IV.56: Valores de viscosidades dos fluidos a base de éster com SBR a quente

γ (s ⁻¹)	SBR-1712		SBR-1721		SBR-1778	
	θ	μ_a (Pa.s)	θ	μ_a (cP)	θ	μ_a (cP)
5,1	1,5	0,1500	1,5	0,1500	1,5	0,1500
10,2	2,0	0,1000	2,0	0,1000	2,0	0,1000
170,3	12,0	0,0360	16,5	0,0495	14,5	0,0435
340,6	21,0	0,0315	29,5	0,0442	27,0	0,0405
511,0	31,0	0,0310	42,0	0,0420	38,0	0,0380
1022,0	56,0	0,0280	73,5	0,0367	67,5	0,0337

Tabela IV.57: Valores de viscosidades dos fluidos base éster com SSBR

γ (s ⁻¹)	SSBR-4525		SSBR-4548	
	θ	μ_a (Pa.s)	θ	μ_a (cP)
5,1	1,5	0,1500	1,0	0,1000
10,2	2,0	0,1000	1,0	0,0500
170,3	18,0	0,0540	10,0	0,0300
340,6	32,5	0,0487	17,5	0,0262
511,0	45,0	0,0450	25,0	0,0250
1022,0	81,0	0,0405	45,0	0,0225



DISCUSSÃO

V.1- INTRODUÇÃO

Neste Capítulo são apresentadas as discussões pertinentes aos processos de adsorção de polímeros catiônicos, não-iônicos e elastômeros em diferentes argilas brasileiras. São, também, debatidos os mecanismos de ação desses aditivos poliméricos em fluidos de perfuração de base aquosa e base óleo.

V.2- ADITIVOS CATIÔNICOS

A seguir são apresentadas as discussões relativas aos resultados do experimentos realizados com os polímeros catiônicos, incluindo questionamentos acadêmicos sobre os mecanismos de adsorção dessas macromoléculas em adsorventes porosos como a argila e os calores de adsorção envolvidos nesse processo, mas também debatendo questões pragmáticas quanto a ação desses polímeros como inibidores de formações reativas em fluidos de perfuração de base aquosa.

V.2.1 - Isotermas de Adsorção

A partir dos resultados de teor de carbono apresentados no subitem IV.3.1 foram construídas as curvas de adsorção dos polímeros catiônicos da família do poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC - em diferentes amostras de argilas. Essas curvas mostram a variação da massa de polímero adsorvido com a concentração inicial de polímero em solução. Os perfis das curvas de adsorção obtidos, bem como suas respectivas discussões, encontram-se nos subitens a seguir.

V.2.1.1- Efeito do Peso Molecular dos Polímeros Catiônicos nas Adsorções em Bentonita B1

O estudo do efeito do tamanho da cadeia polimérica no processo de adsorção foi realizado com polímeros catiônicos com pesos moleculares na faixa de 20.000 a 500.000 Daltons. As isotermas de adsorção apresentadas na Figura V.1 mostram que tal processo depende do peso molecular do polímero, conforme já descrito na literatura [160-165].

Observa-se claramente na citada Figura que o homopolímero de menor peso molecular (PDADMAC-VLMW) é o que apresenta maior acessibilidade aos sítios de adsorção da argila e, portanto, maior massa de polímero adsorvido por grama de argila. Harada [166], estudando a adsorção de copolímeros de PDADMAC em bentonita sódica, também observou que o copolímero de maior peso molecular adsorvia em menor quantidade na argila e atribuiu a tal fato a existência de sítios aniônicos na argila que são inacessíveis as macromoléculas maiores devido a um impedimento estérico. Por outro lado, Breen [161] observou que a adsorção de polímeros catiônicos em bentonita depende não somente do peso molecular do polímero, mas também do cátion interlamelar da argila. Ele observou que quanto maior o peso molecular, maior o teor de polímero adsorvido em bentonita intercalada com sal de céσιο. Nesta etapa do presente trabalho, objetivou-se o estudo do efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica do polímero na adsorção, sendo, por conseguinte, utilizada uma amostra de argila heteroiônica (B1) no seu estado natural, *i.e.*, uma argila mista sódica e cálcica. O efeito da intercalação de diferentes cátions na adsorção de polímeros é objeto de discussão no subitem V.4.1.3.

Todas as curvas apresentaram uma característica em comum: o coeficiente angular diminui com o acréscimo da concentração polimérica. Isso implica dizer que a massa de polímero adsorvido na argila varia significativamente em baixas concentrações, no entanto em altas concentrações o acréscimo torna-se cada vez menor, como se esse valor tendesse a um patamar. Esse comportamento pode ser caracterizado pela isoterma de adsorção do tipo L, *i.e.*, do tipo Langmuir, segundo classificação proposta por Gilles *et al* [157]. Neste caso, a curvatura inicial da isoterma

mostra que, quanto maior o número de sítios da argila preenchidos, mais difícil se torna para o soluto encontrar um novo sítio livre disponível para adsorção, sendo a conformação estendida (*Flat*) a mais provável conformação adotada pela molécula adsorvida neste caso.

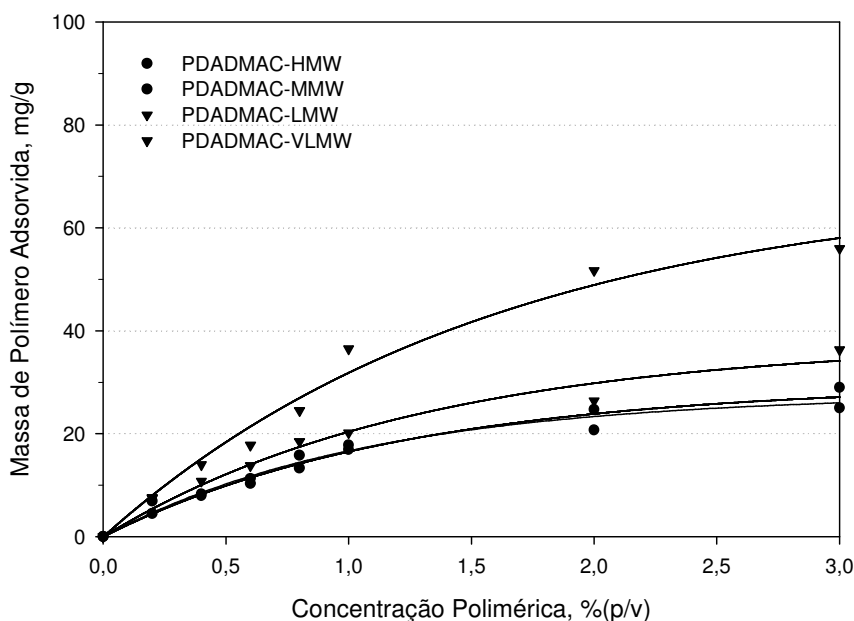


Figura V.1: Isotermas de adsorção da família de polímeros catiônicos PDADMAC em bentonita B1

De fato, diversos outros autores corroboram a idéia de que os polímeros catiônicos, ao adsorverem na superfície da argila, adotam preferencialmente a conformação estendida [160-163,170]. Entretanto, as isotermas de adsorção nos fornecem um conjunto limitado de informações acerca do estado da macromolécula na interface sólido/líquido. No subitem V.2.4 a seguir, serão discutidos dados calorimétricos obtidos desses experimentos de adsorção, os quais ratificam a idéia de que os polímeros da família do PDADMAC adotam a conformação estendida ao adsorverem em argilas.

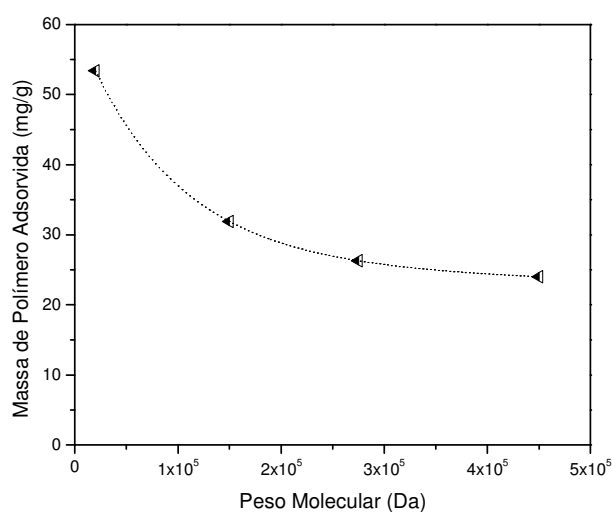


Figura V.2: Efeito do peso molecular dos polímeros catiônicos no processo de adsorção em bentonita B1

Os dados experimentais de adsorção podem ser representados pela equação de Langmuir (Equação II.3), a qual tem sido freqüentemente utilizada para descrever a adsorção de polímeros em diferentes sistemas, conforme já comentado. Provavelmente, devido ao fato de se trabalhar com a argila *in natura*, ou seja, uma argila heterogênea do ponto de vista mineralógico, contendo significantes teores de caulinita e quartzo, obtiveram-se valores de coeficiente de correlação relativamente baixos. No entanto, isso não invalida a informação mais importante advinda dessa linearização, qual seja, a dependência do peso molecular dos polímeros no processo de adsorção (Figura V.2). Observa-se na Tabela V.1 que a quantidade de polímero adsorvido para a formação da monocamada (N_m) é muito menor com o polímero de maior peso molecular do que com o de menor peso. O valor de R corresponde ao coeficiente de correlação do processo de linearização.

Tabela V.1: Resultados da adsorção de PDADMAC em bentonita B1

Polímero	N_m (mg/g)	R (95%)
PDADMAC-VLMW	53,39	0,9601
PDADMAC-LMW	31,87	0,9492
PDADMAC-MMW	26,28	0,9385
PDADMAC-HMW	24,01	0,9424

V.2.1.2- Efeito da Estrutura do Adsorvente nas Adsorções

Sabe-se que as propriedades físico-químicas e estruturais do adsorvente são uma das variáveis que afetam o processo de adsorção, determinando, até certo ponto, a extensão da competição entre o polímero e o solvente pelos sítios ativos na superfície da argila [160]. A caulinita e a esmectita são filossilicatos constituídos por uma cela unitária, a qual é composta por uma folha octaédrica de alumina e uma (caulinita) ou duas (esmectita) folhas tetraédricas de sílica. O estudo de como filossilicatos de famílias diferentes (caulinita e bentonita) comportam-se frente a soluções de polímeros catiônicos foi realizado a partir de experimentos de adsorção. Em tais experimentos, variou-se apenas o substrato (bentonita B1 e caulinita C1), sendo mantidas todas as demais condições experimentais (tais como: temperatura, tempo de adsorção, secagem etc). A Figura V.3 apresenta as isotermas de adsorção de PDADMAC-HMW nos referidos adsorventes. Observa-se uma maior adsorção do polímero na bentonita que na caulinita. Esse resultado é ratificado pelos estudos de Parazak *et al* [164], o qual estudou a adsorção de diferentes polímeros em argilominerais e observou uma maior capacidade de adsorção nos substratos segundo a seguinte ordem: montmorilonita > caulinita > sílica > illita. Inyang [246], também obteve uma quantidade muito maior de polímero adsorvido em montmorilonita sódica que em caulinita, ao estudar a adsorção de poliácridamida catiônica nesses adsorventes. Por conseguinte, pode-se sugerir que essa diferença provém do fato de haver adsorção de polímeros nas entrecamadas da bentonita, sendo que na caulinita a adsorção ocorreria preferencialmente na superfície externa, conforme já descrito na literatura [247]. Uma vez que o CTC da bentonita é maior que o da caulinita, era de se esperar, de fato, que ocorresse maior adsorção na primeira que na última.

Conforme comentado no subitem anterior, a isoterma de adsorção para o PDADMAC-HMW em bentonita B1 é caracterizada pela alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, apresentando, no patamar de saturação, uma monocamada de 24,01 miligramas de polímero por grama de bentonita (Tabela V.1). Por outro lado, a isoterma de adsorção do polímero em caulinita

apresenta uma certa linearidade em altas concentrações poliméricas, tal qual uma isoterma do tipo C.

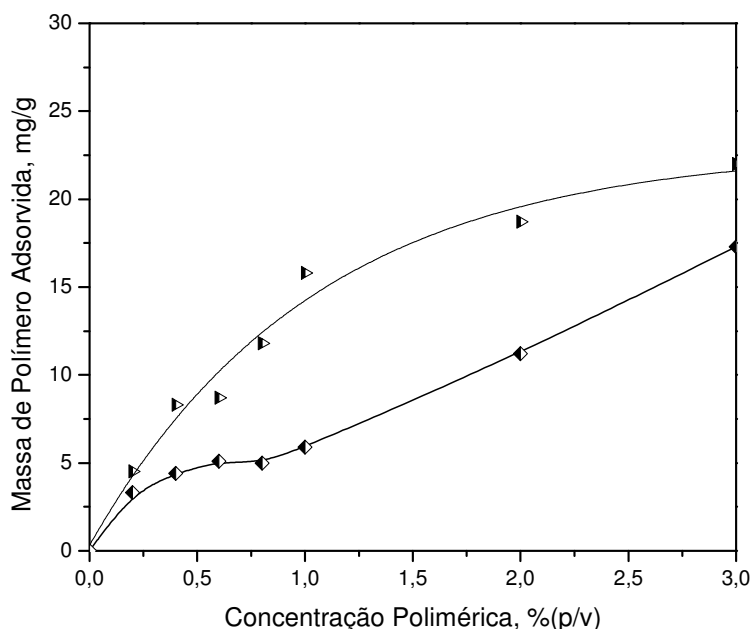


Figura V.3: Isotermas de adsorção de PDADMAC-HMW em diferentes argilas: B1 (∇) e caulinita (\diamond)

Esse comportamento pode ser oriundo da floculação da argila induzida pelas macromoléculas, conforme observado por Schamp ao estudar a adsorção de poliácridamidas em caulinita, implicando uma aproximação entre as partículas de argila, gerando agregados porosos de dimensões similares às dos polímeros enovelados [247]. Assim sendo, a medida que os polímeros entram nos poros, mais sítios ativos se tornam acessíveis a outras moléculas, justificando, portanto, uma isoterma linear. Recentemente, Marco [184], investigando a adsorção de poliácridatos hidrofobizados em suspensões concentradas de caulinita, observou, a partir de medidas reológicas, que a estabilização dessas suspensões é fortemente influenciada por questões estéricas, sendo tanto maior a estabilidade do colóide quanto maior o volume hidrodinâmico da macromolécula.

V.2.1.3- Efeito do Cátion Trocável da Argila B4 nas Adsorções

A natureza e abundância relativa dos cátions trocáveis (interlamelares) dos argilominerais são fatores muito importantes nas propriedades desenvolvidas por tais materiais [140]. O estudo do efeito de tais cátions no processo de adsorção de polímeros catiônicos em argilas é discutido neste subitem. A seguir são apresentadas, na Figura V.4, as isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B4 enriquecida com diferentes cátions, a saber: sódio, potássio e cálcio. Observa-se que o maior teor de polímero adsorvido (mg/g) é obtido com a argila sódica, seguida pela argila cálcica e, por fim, a argila enriquecida com potássio. Tal resultado é corroborado por outros autores na literatura [163-168]. A argila enriquecida com sódio foi a única que apresentou uma isoterma de adsorção de alta afinidade, do tipo H, sendo que as demais, a cálcica e a potássica, apresentaram uma isoterma do tipo L. O cátion sódio, monovalente e fortemente hidratável, comprime a dupla camada difusa da superfície da argila, diminuindo o potencial zeta e, portanto, favorecendo a mútua repulsão entre as partículas, aumentando o número de clivagens basais e dispersando as partículas [140].

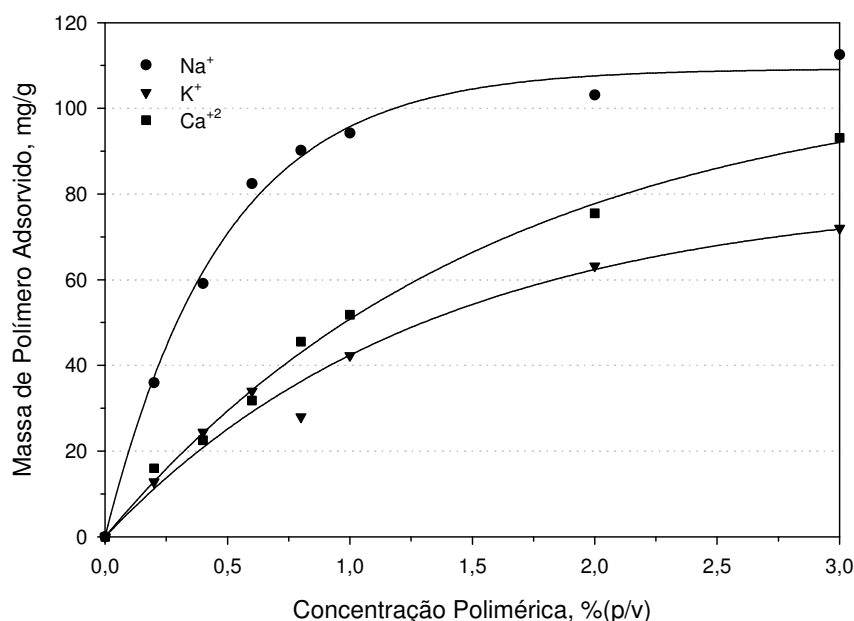


Figura V.4: Isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B4 enriquecida com: Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺

Por outro lado, o cátion cálcio, divalente, de maior carga elétrica, adsorve mais fortemente na superfície da argila, facilitando a aproximação face-a-face entre as partículas, gerando, eventualmente, agregados, ou seja, atuando como agente floculante da argila. Breen [160], estudando a adsorção de polímeros catiônicos em argilas enriquecidas com sódio, potássio e céσιο, também observou que o teor de polímero adsorvido dependia do cátion interlamelar, sendo que a maior quantidade de polímero adsorvido ocorreu com a argila sódica, seguida das argilas com potássio e céσιο, respectivamente. Parfitt [248], ao estudar a adsorção de PEG em diferentes montmorilonitas, também verificou que a quantidade máxima de polímero adsorvido variava conforme o cátion interlamelar, sendo observada a seguinte ordem (decrecente): sódio, cálcio e céσιο. Esse comportamento é explicado em função da presença do sódio, o qual dispersa as partículas, tornando virtualmente acessível toda a superfície, tanto os domínios internos (poros e entrecamadas), quanto a superfície externa da argila. Isso também explica porque a isoterma com a argila sódica foi a única do tipo H, de alta afinidade.

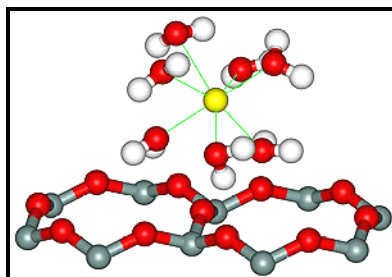


Figura V.5: Representação ilustrativa do cátion potássio hidratado (amarelo) próximo à superfície de uma esmectita (adaptado de Sposito)

Conforme observado na Figura V.4, as isotermas com as argilas enriquecidas com potássio e cálcio apresentaram um decréscimo no coeficiente angular, sugerindo haver uma dificuldade crescente dos polímeros em achar sítios livres na superfície da argila. O decréscimo no coeficiente angular da isoterma obtida com a argila potássica é muito mais pronunciado que o da argila cálcica, mostrando uma tendência à formação de um patamar de saturação, tal como a argila sódica, ou seja, onde o coeficiente angular se aproxima de zero. O cátion potássio detém a peculiaridade de possuir um raio

iônico e um número de coordenação, os quais favorecem a adaptação do mesmo no orifício hexagonal do reticulado de átomos de oxigênio da superfície da argila, conforme ilustrado na Figura V.5 [140]. Assim sendo, as argilas potássicas tendem a se agregar, de modo que parte de sua superfície torna-se inacessível à adsorção de macromoléculas. Essa idéia explica, portanto, porque se obteve uma menor quantidade de polímero adsorvido na argila potássica que na cálcica ou na sódica.

V.2.1.4- Efeito da Concentração de Bentonita B4 nas Adsorções

O estudo sobre o efeito da concentração de adsorvente no processo de adsorção foi realizado a partir de experimentos com polímero catiônico de muito baixo peso molecular (PDADMAC-VLMW) e bentonita B4. Em tais experimentos, variou-se a razão sólido(S)/líquido(L), *i.e.*, bentonita/solução polimérica, de 1/175 para 1/7, ou seja, aumentou-se 25 vezes a concentração de adsorvente nos experimentos. Pode-se observar na Figura V.6 que o aumento da concentração de bentonita implica um aumento na quantidade de polímero adsorvido. Vale ressaltar que, ao se aumentar a concentração de bentonita 5 vezes, o acréscimo na quantidade de polímero adsorvido é muito mais pronunciado que o observado ao se aumentar a concentração 25 vezes.

Contrariamente aos resultados anteriormente expostos, Volpert *et al* observou que a quantidade de polímero adsorvida decresce com o aumento da concentração de argila, uma vez que a superfície da mesma se torna cada vez menos acessível devido a agregação e floculação da argila [194]. De fato, o aumento da concentração de substrato favorece a aproximação entre as partículas de argilas, de modo que os polímeros adsorvidos podem formar “pontes” poliméricas entre duas superfícies próximas, floculando a argila. Volpert estudou a adsorção de poliacrilamidas hidrofobizadas em bentonitas, sendo por conseguinte tal discussão adequada para polímeros não-iônicos. No caso do PDADMAC, um polycation onde todos os grupos funcionais estão ionizados (grupamentos amônio quaternários), o mecanismo de adsorção é determinado pelas fortes interações eletrostáticas entre tais grupos e os sítios

aniônicos presentes nas superfícies da argila, de tal modo que a conformação mais provável assumida pela macromolécula na superfície da argila é a conformação estendida, desprovida de *loops* e caudas, os quais favoreceriam a floculação da argila.

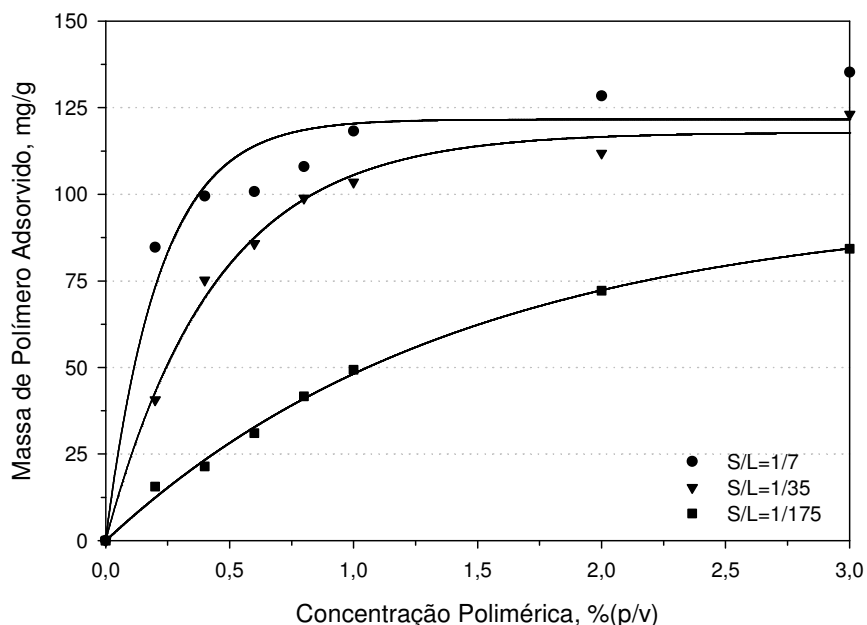


Figura V.6: Isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita B4 em diferentes razões sólido/líquido

Petzold [170] faz uso de uma argumentação muito semelhante para explicar o acréscimo na quantidade de PDADMAC adsorvido em bentonita, ao se aumentar a concentração de argila. Segundo ele, aumentando-se a concentração do adsorvente, aumenta-se sensivelmente a probabilidade de interações entre as partículas de argila e entre estas e o polímero, implicando um maior teor de adsorção polimérica. Argillier [249], ao investigar a adsorção de poliácridamida (PM ca. 10^6 Da) em sílica, observou um decréscimo na quantidade de polímero adsorvido, ao se aumentar a concentração de adsorvente. Esse decréscimo é associado ao polímero de alto peso molecular, o qual induz a agregação das partículas do mineral, diminuindo progressivamente a superfície acessível da argila para futuras adsorções das macromoléculas.

A partir desses resultados optou-se por realizar os demais experimentos de adsorção utilizando-se a razão sólido/líquido de 1/35, de modo a se ter uma isoterma com um patamar de saturação bem definido.

V.2.1.5- Efeito do Teor de Esmectita das Argilas nas Adsorções

Especula-se que a causa mais comum da instabilidade de folhelhos está relacionada à presença de argilominerais nos mesmos e, também, à característica expansiva destes quando expostos aos fluidos de perfuração [198]. Portanto, estudou-se o efeito do teor de esmectita em três amostras de bentonitas (B1; B2 e B3) a partir de experimentos de adsorção com PDADMAC-VLMW. Discute-se, no subitem V.2.5 adiante, como essa diferença na composição mineralógica das bentonitas influencia os resultados de inibição de reatividade pelo polímero catiônico em questão.

Observa-se, na Figura V.7, que quanto maior o teor de esmectita na bentonita, maior a quantidade de polímero adsorvido na mesma. Conforme comentado, os argilominerais da família da esmectita são especialmente reativos, sendo que seus sítios ativos encontram-se, predominantemente, nos planos basais [139], de modo que os resultados apresentados são coerentes com a idéia de que o polímero (PDADMAC-VLMW) é capaz de acessar toda a superfície do adsorvente, inclusive os domínios internos (poros e entrecamadas) do argilomineral, havendo, conseqüentemente, uma correlação direta entre a quantidade de polímero adsorvido e o teor de esmectita do adsorvente.

Contudo, tal correlação não foi relatada por Liao [250], ao estudar a adsorção de poliácridamida em amostras de cascalhos provenientes de diferentes localidades e profundidades e, portanto, de composições mineralógicas bem distintas. Ele constatou, ainda assim, que a curva de adsorção da poliácridamida no cascalho proveniente do Golfo do México, com maior teor de esmectita, apresenta o perfil do modelo de Langmuir, exibindo um patamar de saturação a partir de determinada concentração polimérica. Hill [251], estudando diversos aditivos catiônicos utilizados como estabilizadores de

formações reativas em fluidos de perfuração à base de água, também não foi capaz de obter nenhuma correlação entre as propriedades de adsorção desses aditivos e o teor e composição dos argilominerais presentes no adsorvente. Por outro lado, Breen [252], trabalhando com um polícatión de baixo peso molecular (ca. 50.000 Da), mostrou que a adsorção desse polímero em bentonitas homoiônicas é tanto maior quanto maior for o teor de esmectita da argila. No entanto, ao utilizar a argila in natura, *i.e.*, heteroiônica, ele observou pouca diferença entre as isotermas de adsorção, sugerindo que a adsorção é influenciada pelo cátion interlamelar e pelo tamanho de partícula.

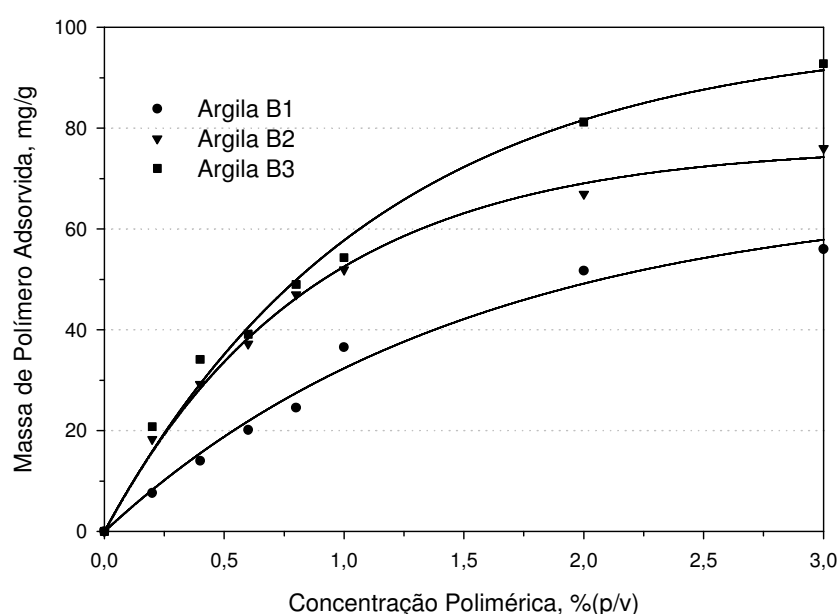


Figura V.7: Isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonitas (B1, B2 e B3) com diferentes teores de esmectita

Conforme já discutido no subitem V.4.1.1, o polícatión apresenta alta afinidade pela superfície da esmectita, sendo as isotermas de adsorção das três amostras de bentonita do tipo Langmuir, onde o coeficiente angular das curvas decresce com o aumento da concentração, tendendo à formação de um patamar de adsorção. Ressalta-se a bentonita marrom, contendo maior teor de esmectita, na qual o teor de polímero adsorvido aumentou continuamente com o acréscimo da concentração polimérica inicial, não sendo observado nenhum patamar de adsorção dentro da faixa de concentração estudada.

V.2.2- Teor de Água na Argila Após Adsorção

A partir dos valores de perda de massa entre 20-300°C dos sistemas polímero/argila foram elaborados gráficos mostrando a tendência desses valores, à medida que se aumenta a concentração polimérica inicial nos experimentos de adsorção. O perfil das curvas obtidas sugere uma possível dependência entre a perda de massa dos sistemas e os demais parâmetros analisados, tais como: peso molecular do adsorvato, cátion interlamelar do adsorvente e teor de esmectita da argila. Portanto, o estudo termogravimétrico fornece-nos informações complementares sobre o processo de adsorção de polímeros em argilas, sendo, a seguir, discutidos em detalhes os efeitos de tais parâmetros na adsorção de polímeros.

V.2.2.1- Efeito do Peso Molecular do Polímero

O estudo do efeito do tamanho da cadeia polimérica no processo de adsorção foi realizado com os polímeros PDADMAC de diferentes pesos moleculares (HMW, MMW, LMW e VLMW) em argila branca. A Figura V.8 mostra como variou a perda de massa entre 30-200°C com a concentração polimérica para os diversos polímeros. Observa-se que todos os polímeros catiônicos foram capazes de reduzir o teor de água adsorvida na superfície das argilas. Analogamente, estudos de Breen [160-162] mostraram que, ao se adsorverem polímeros em esmectitas enriquecidas, a perda de massa entre 30-200°C dos complexos diminui à medida que mais polímero é adsorvido.

Outra observação importante foi a nítida relação entre os valores de perda de massa e os pesos moleculares dos polímeros adsorvidos, qual seja, quanto menor o peso molecular do polímero, menor a perda de massa do sistema. Assim sendo, observa-se que o uso de PDADMAC-VLMW é capaz de reduzir em cerca de 3,5% o teor de água adsorvido na argila, enquanto o polímero de maior peso molecular (PDADMAC-HMW) reduz em apenas 1,5%, aproximadamente. Apesar desses valores serem relativamente baixos, uma

vez que as amostras já são previamente secas durante o procedimento experimental e, também, devido à heterogeneidade da argila branca utilizada, é interessante valorizar esses resultados, visto que eles reafirmam a idéia de que a adsorção de macromoléculas é primordialmente dependente de questões estéricas, ou seja, da acessibilidade dessas longas cadeias poliméricas aos sítios ativos da argila. Conforme discutido no subitem anterior, a adsorção de polications em bentonita é tanto maior, quanto menor for o tamanho do polímero a ser adsorvido. Dessa forma, o polímero de menor peso molecular adsorve em maior quantidade na argila, conferindo-lhe, por conseguinte, características lipofílicas, decorrentes da ação da cadeia hidrocarbônica do polímero adsorvido.

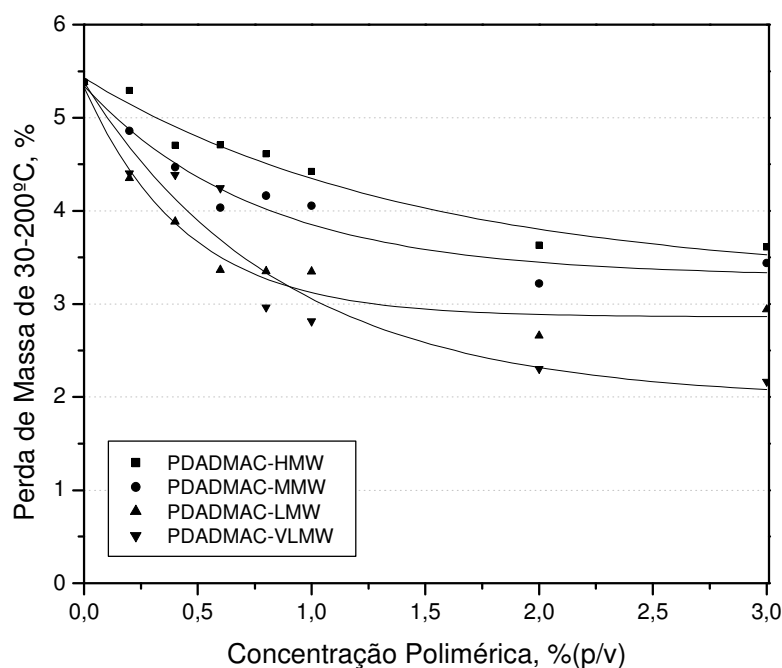


Figura V.8: Perda de massa do sistema polímero catiônico-argila de 20-300°C

Estudos termogravimétricos realizados por Glinel [253], com poli(brometo de dialilpirrolidínio) e saponita, mostraram que a adsorção deste polication no argilomineral provoca uma redução na perda de massa do complexo entre 80-110°C, sugerindo, juntamente com resultados de

reflexometria de raios-X (XRR) e espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS), que tais macromoléculas encontram-se predominantemente adsorvidas entre as camadas estruturais da argila, segundo uma conformação estendida.

V.2.2.2- Efeito do Cátion Interlamelar da Bentonita B4

A quantidade de água adsorvida na superfície de uma esmectita varia conforme o tipo de cátion interlamelar e a umidade relativa, portanto, o estudo do efeito do tipo de cátion trocável no mecanismo de adsorção de PDADMAC-VLMW foi realizado com a argila B4 enriquecida com sais de sódio (NaCl), potássio (KCl) e cálcio (CaCl₂). Observa-se uma redução dos valores de perda de massa dos sistemas estudados, entre 30-200°C, ao se utilizar argila sódica e cálcica, conforme mostrado na Figura V.9. Todavia utilizando-se a argila potássica, tais valores flutuaram em torno de 4%, sendo estes praticamente constantes e independentes da concentração polimérica inicial. Tais resultados são concordantes com as isotermas de adsorção apresentadas no subitem V.4.1.3, uma vez que nestas observa-se maior afinidade do policátion pela argila sódica que pela argila cálcica, implicando um maior teor de adsorção polimérica, a qual torna a superfície da argila sódica menos hidrofílica, portanto apresentando menor quantidade de água adsorvida. Por outro lado, a argila enriquecida com potássio comportou-se diferentemente. Apesar de ter o adsorvente uma menor afinidade pelos policátions, conforme mostrado pelas isotermas de adsorção, a perda de massa dos complexos com tal argila mostra que a mesma apresenta menor teor de água nas entrecamadas. Essa tendência é também observada por outros autores. Por exemplo, Faisandier, estudando a influência de certos sais (NaCl e KCl) em suspensões de montmorilonita, a partir de experimentos de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) e modelagem molecular, verificou que as partículas nas suspensões com potássio eram maiores e menos hidratadas nas

entrecamadas que nas suspensões com sódio [254]. Uma vez que a esfera de hidratação do K^+ é menor que a do Na^+ , o primeiro é capaz de se inserir nas cavidades hexagonais da superfície da argila, permitindo uma maior compactação das camadas estruturais. Essa observação é especialmente interessante no contexto do uso de fluidos de perfuração de base aquosa, nos quais utiliza-se o KCl em formulações inibitivas, ao se perfurarem formações ricas em esmectita. Entretanto, os resultados sugerem que o uso de um polímero catiônico de peso molecular apropriado (*e.g.* PDADMAC-VLMW) é capaz de provocar uma redução ainda maior no teor de água da superfície da argila que o uso de KCl.

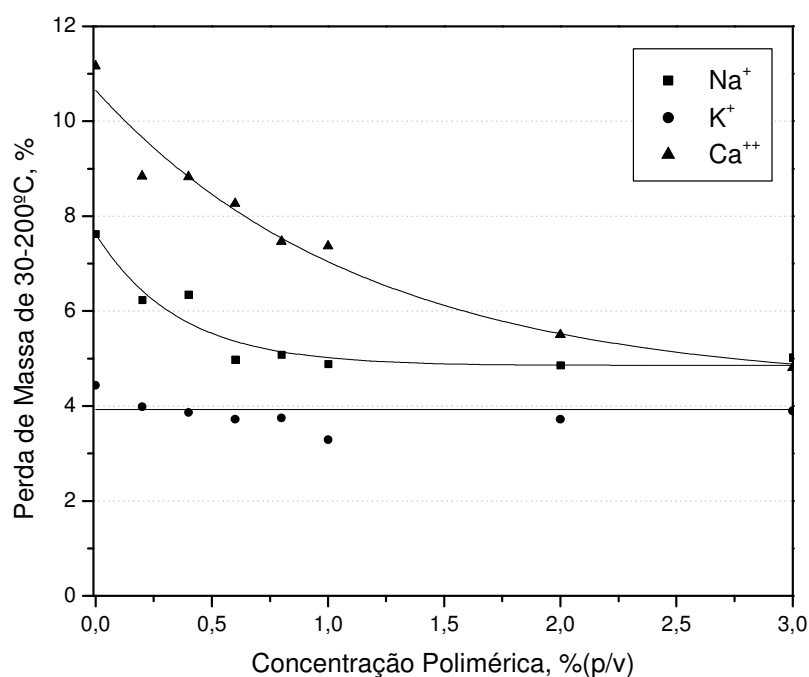


Figura V.9: Perda de massa do sistema PDADMAC-VLMW/argila na região de 20-300°C com argila B4 enriquecida com NaCl, KCl e CaCl₂

Bishop, pesquisando a influência de diferentes cátions interlamelares em montmorilonitas, a partir de espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica, observou que o teor de água nas amostras de argilas enriquecidas cresceu à medida que se aumentou a carga dos íons, por outro lado diminuiu a energia da banda de estiramento assimétrico da água,

sugerindo que as moléculas de H₂O podem interagir mais efetivamente com o cátion interlamelar e a superfície da argila cálcica do que com a argila sódica [255]. Reinholdt obteve resultados bastante semelhantes, ao pesquisar a adsorção de poli(óxido de etileno) em montmorilonita enriquecida com sais de lítio, sódio e potássio [256]. Ele também observou uma dependência entre a quantidade de água presente nas entrecamadas, o teor de polímero adsorvido na argila e o tipo de cátion interlamelar da mesma. Seus experimentos mostraram que o teor de água nas argilas enriquecidas aumenta na seguinte ordem: $K^+ < Na^+ < Li^+$, e que a adsorção de PEO nas argilas é capaz de diminuir tal grandeza. Ele observou que o PEO adsorve em maior quantidade na argila sódica que na argila potássica, no entanto, ele não obteve nenhuma correlação entre a quantidade de polímero adsorvido e o teor de água nas entrecamadas das diferentes argilas.

V. 2.2.3 - Efeito do Teor de Esmectita no Adsorvente

A composição química dos fluidos de perfuração é, com freqüência, alterada ao se perfurarem formações reativas e não-reativas, portanto a compreensão de como o teor de esmectita de bentonitas influi no processo de adsorção de policátions pode ajudar na otimização da composição desses fluidos. Os valores de perda de massa entre 30-200°C dos complexos obtidos a partir de experimentos de adsorção de PDADMAC-VLMW em argilas contendo 49%, 64% e 90% de esmectita (argilas B1, B2 e B3), respectivamente, são apresentados na Figura V.10. Conforme já observado, ao se aumentar a concentração polimérica inicial, diminuem-se os valores de perda de massa, já que mais polímero está sendo adsorvido pela argila. Também é possível observar uma correlação entre o teor de esmectita da bentonita e os valores de perda de massa, qual seja: quanto maior o teor de esmectita, maiores são esses valores. Isso pode ser explicado lembrando-se (subitem III.3.1) que tais argilas são heteroiônicas, contendo predominantemente cátions sódio e cálcio nas entrecamadas, os quais são fortemente hidratados em solução,

provocando o inchamento das esmectitas e, assim, disponibilizando uma extensa superfície para adsorção das macromoléculas. Por conseguinte, aumentando-se o teor de esmectita no adsorvente, está se aumentando a superfície ativa do argilomineral disponível para adsorção de moléculas de H₂O e de polímero.

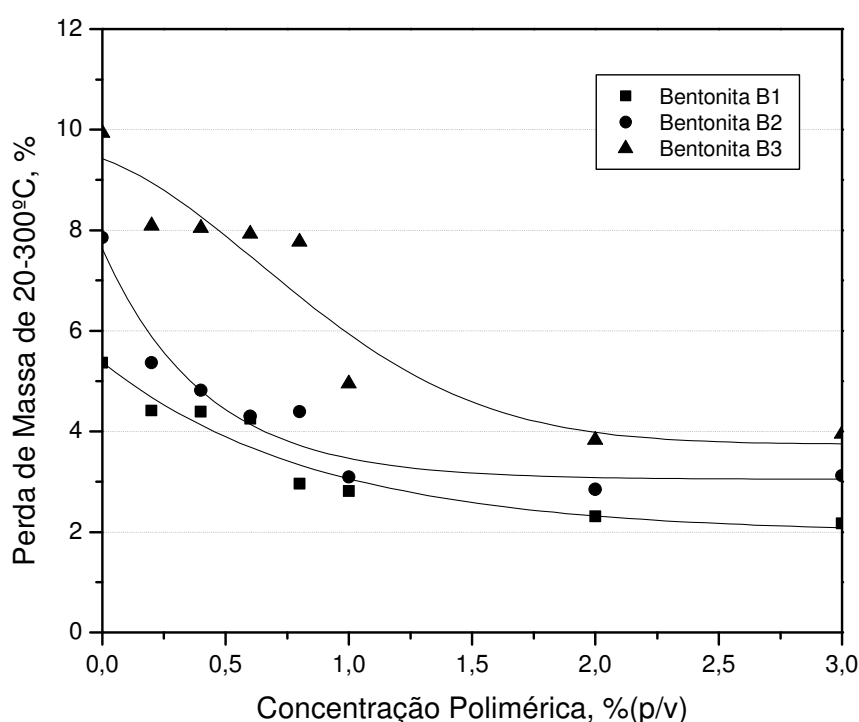


Figura V.10: Perda de massa do sistema PDADMAC-VLMW/argila na região de 20-300°C com as bentonitas B1, B2 e B3

Os resultados discutidos acima são concordantes com o trabalho de Costa *et al* [203], o qual estudou diversas amostras de solo subtropical caulínico do sul do Brasil, verificando, a partir da análise termogravimétrica, uma positiva e significativa correlação entre a quantidade de argilomineral 2:1 presente nas amostras e o teor de água na superfície das mesmas. É interessante ressaltar que o teor de água presente nos folhelhos é essencial para a definição de como tal formação reagirá quando exposta ao fluido de perfuração [199]. Loklingholm [257] relatou dados de perfurações no Mar do Norte, onde formações com baixo teor de esmectita (<20%) foram perfuradas

com sistemas aquosos poliméricos, mas que, no entanto, ao se perfurarem secções com elevado teor do respectivo argilomineral (>69% de esmectita), foi necessário o uso de sistemas inibitivos à base de KCl/glicol. Esse exemplo deixa clara a importância que o teor de esmectita das formações exerce nas propriedades relacionadas à instabilidade de poços.

V.2.3- Espaçamento Basal da Argila após Adsorção

Os valores de espaçamento basal das argilas oriundas dos experimentos de adsorção com PDADMAC-VLMW (argila B1) e com diferentes cátions interlamelares (argila B4), assim como seus respectivos difratogramas, são discutidos nos subitens a seguir. Os difratogramas apresentam a região de reflexão do plano (001), *i.e.*, do espaçamento basal das argilas, entre os ângulos $2^\circ < 2\theta < 18^\circ$, sendo os respectivos picos assinalados em Angströms.

V.2.3.1- Efeito do Peso Molecular do Polímero

O estudo do efeito do peso molecular do polímero nos valores dos espaçamentos basais dos complexos mostrou que as argilas B1 e B4 apresentam comportamento bem distintos frente a adsorção de PDADMAC-VLMW (*vide* Figuras V.11 e 12).

Na Figura V.11 apresenta-se o difratograma da argila branca pura e após adsorção de solução 3,0%(p/v) de PDADMAC-VLMW. Observam-se dois picos distintos, sendo o primeiro ($2\theta \sim 6^\circ$) correspondente a reflexão do plano (001) das esmectitas enquanto, o segundo ($2\theta \sim 12^\circ$), deve-se a presença de caulinita na composição mineralógica da argila branca, conforme discutido no subitem IV.4.2. Conforme pode-se verificar, a adsorção de PDADMAC-VLMW em alta concentração, *i.e.*, no patamar de saturação da isoterma de adsorção, não promove um deslocamento do pico de reflexão dos planos basais da argila, provocando apenas um alargamento do mesmo, assim como uma redução na

sua intensidade. Resultados análogos foram obtidos por Breen [252] ao estudar a adsorção de PDADMAC em bentonita heteroiônica, sendo observado, em baixas concentrações de policação, que os picos correspondentes aos planos basais eram indistinguíveis daquele oriundo da amostra de argila hidratada, que não continha polímero. No entanto, em concentrações poliméricas altas, foi observado um pico em 15,0 Å, atribuído à adsorção de uma camada do policação na entrecamada da argila. Estudos de adsorção realizados por Churchman [258] em argila heteroiônica também mostraram que ao se adsorver quantidades crescentes de PDADMAC em tal argila, os picos de reflexão do plano basal dos complexos obtidos sofrem profundo alargamento. O alargamento da reflexão do plano (001) pode ser causado: por distorções das camadas de silicatos da argila, pelo diminuto tamanho das partículas ou por camadas interestratificadas de diferentes espaçamentos basais [160].

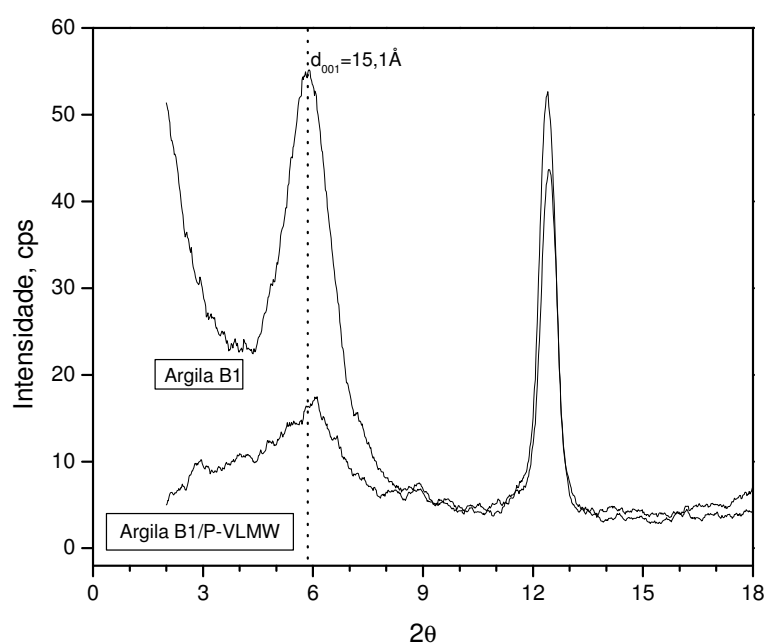


Figura V.11: Difratograma da bentonita B1 pura e adsorvida com solução 3,0%(p/v) de PDADMAC-VLMW

Por outro lado, nos experimentos de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B4 enriquecida com sódio, os picos correspondentes ao plano basal da

argila apresentaram um deslocamento para baixos ângulos (Figura V.12) a medida em que se diminuiu o peso molecular do polímero adsorvido. Essa diferença de comportamento em relação a argila branca justifica-se em função da composição mineralógica da argila B4, a qual possui majoritariamente esmectita, sendo ainda, em princípio, homoiônica, após enriquecimento com cloreto de sódio. Conforme visto pelas isotermas de adsorção no subitem V.2.1.3, o polímero PDADMAC-VLMW apresenta muito maior afinidade pela argila B4-Na⁺ (Figura V.4) do que pela argila branca (Figura V.1), sendo observado um patamar de saturação de 110 mg/g e 60 mg/g para os respectivos adsorventes.

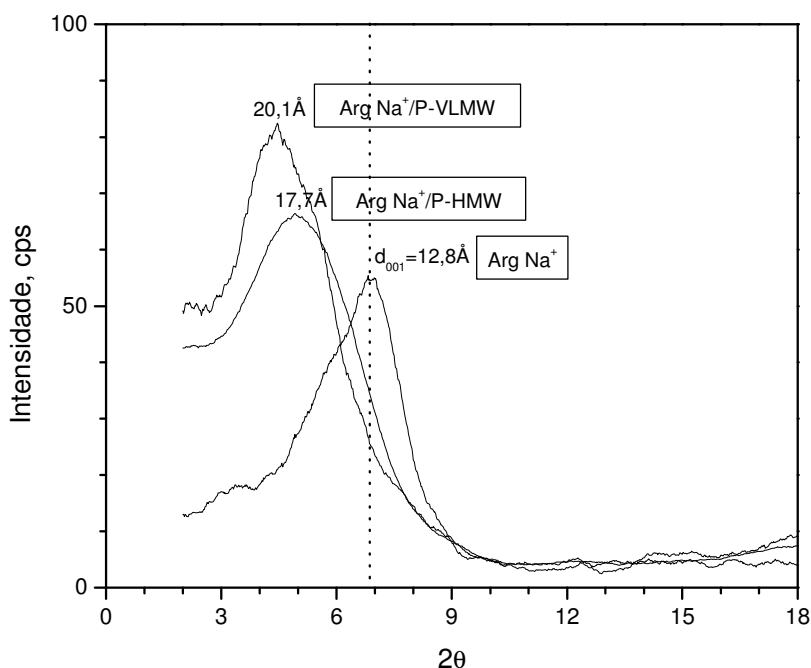


Figura V.12: Difratograma da bentonita B4 enriquecida e adsorvida com soluções 3,0%(p/v) de PDADMAC-HMW e -VLMW

Conforme observado na Figura V.12, tanto o polímero de alto peso molecular (HMW), quanto o de muito baixo peso molecular (VLMW) são capazes de deslocar o pico de reflexão dos planos basais da argila B4 para baixos ângulos, sugerindo assim que tais polímeros estão sendo incorporados

nas entrecamadas da argila. Churchman [258] trabalhando com PDADMAC de baixo peso molecular e em altas concentrações poliméricas observou o aparecimento de um pico de reflexão em $2\theta \sim 3,7^\circ$, correspondente ao espaçamento basal de $\sim 28\text{\AA}$, o qual, segundo ele, decorre da ocupação de múltiplas camadas de policação nas entrecamadas do argilomineral. Por outro lado, Breen [160] verificou que a adsorção de $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Cl}_n$ de diferentes pesos moleculares em bentonita sódica resulta em reflexões de picos, em baixos ângulos, aproximadamente iguais ($2\theta \sim 6^\circ$), correspondente ao espaçamento entrecamadas de $\sim 15\text{\AA}$, o qual é consistente com a idéia de uma camada de polímero residindo no espaço basal da argila.

V.2.3.2- Efeito do Cátion Trocável da Bentonita B4

O perfil de difração dos planos basais (00l) das esmectitas varia conforme a umidade relativa e o tipo de cátion da entrecamada [140], portanto é de se esperar que os sistemas obtidos a partir da adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B4 enriquecida com diferentes cátions apresentem espaçamentos basais distintos. De fato, ao se adsorver o referido policação na bentonita B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio observam-se, os respectivos picos em $20,1\text{\AA}$, $14,5\text{\AA}$ e $15,5\text{\AA}$ para as reflexões do plano basal das argilas, segundo mostrado na Figura V.13.

Conforme discutido no subitem anterior, o policação de menor peso molecular é capaz de adsorver nas entrecamadas da esmectita, implicando num aumento do espaçamento basal da argila de $12,8\text{\AA}$ (correspondente a monocamada de água na entrecamada) para $20,1\text{\AA}$ (correspondente a múltiplas camadas de polications na entrecamada). De fato, as esmectitas sódicas possuem a característica de forte hidratação e inchamento em presença de água, o que torna sua superfície virtualmente disponível para a adsorção de moléculas orgânicas. Estudos de modelagem molecular mostram que a montmorilonita sódica é capaz de formar uma, duas, três, cinco ou até mais camadas de água nas entrecamadas, expandindo-as, respectivamente, para 12\AA , 15\AA , 18\AA e 23\AA [259-260].

Já a argila enriquecida com potássio, apresentou uma pequena redução do ângulo de reflexão do plano basal, segundo mostrado na Figura V.13-(b), após o processo de adsorção do polication. O potássio, conforme já comentado, apresenta uma maior dificuldade de formar uma esfera de hidratação completa, devido ao seu raio e carga iônica, tendo uma maior tendência a se acomodar na cavidade hexagonal da superfície, mantendo as camadas estruturais unidas, reduzindo, assim, sua tendência ao inchamento. Ainda assim, pode-se sugerir que o polímero catiônico esteja adsorvendo de forma planar, em alguma medida, nos espaçamentos basais da argila, provocando esse pequeno acréscimo observado (de 12,4Å para 14,5Å), uma vez que as isotermas de adsorção mostram uma relativa afinidade do polication pela argila potássica. Essa idéia é ratificada pelos trabalhos de Breen, os quais mostraram que, em altas concentrações poliméricas, polications estavam presentes em algumas galerias da argila independentemente da estrutura do polímero e do cátion interlamelar [160-252]. Por outro lado, está mudança nos difratogramas pode ser oriunda de um rearranjo na orientação dos íons potássio e moléculas de água, e não da intercalação do polication nas entrecamadas da bentonita, conforme sugerido por Boek e Sposito [261,262]. Os autores acreditam que assim que a argila começa a se expandir, dada a entrada de água, o potássio move-se da cavidade hexagonal da superfície de siloxano para sítios abaixo da folha tetraédrica da argila, provocando um deslocamento do pico de reflexão do plano basal.

A Figura V.13-(c) expõe o difratograma da argila cálcica antes e após adsorção de polication de muito baixo peso molecular. Observa-se, depois do processo de adsorção, que o pico do plano (001) permaneceu no mesmo ângulo de reflexão, todavia apresentando-se alargado e irregular. Isso pode ser um indicativo de interstratificação entre domínios com diferentes espaçamentos basais, decorrentes de diferentes graus de hidratação ou da intercalação do polication. Deng [263], ao estudar a adsorção de poli(acrilamida) catiônica em esmectita cálcica, também observou que os valores dos espaçamentos basais da argila e do complexo polímero/argila foram aproximadamente iguais a 15Å, atribuindo a esse fato a possibilidade de

intercalação incompleta do policátion. Alemdar [264], ao enriquecer uma bentonita cálcica com soda, verificou que o espaçamento basal da argila modificou-se de 14,5Å (argila cálcica) para 13,0Å (argila sódica), observando, também, uma maior dificuldade de adsorção do polímero na primeira argila. Önal [265], ao estudar o efeito da ativação ácida nas propriedades catalíticas de uma bentonita natural cálcica, da mesma forma obteve um valor de d_{001} de, aproximadamente, 15Å.

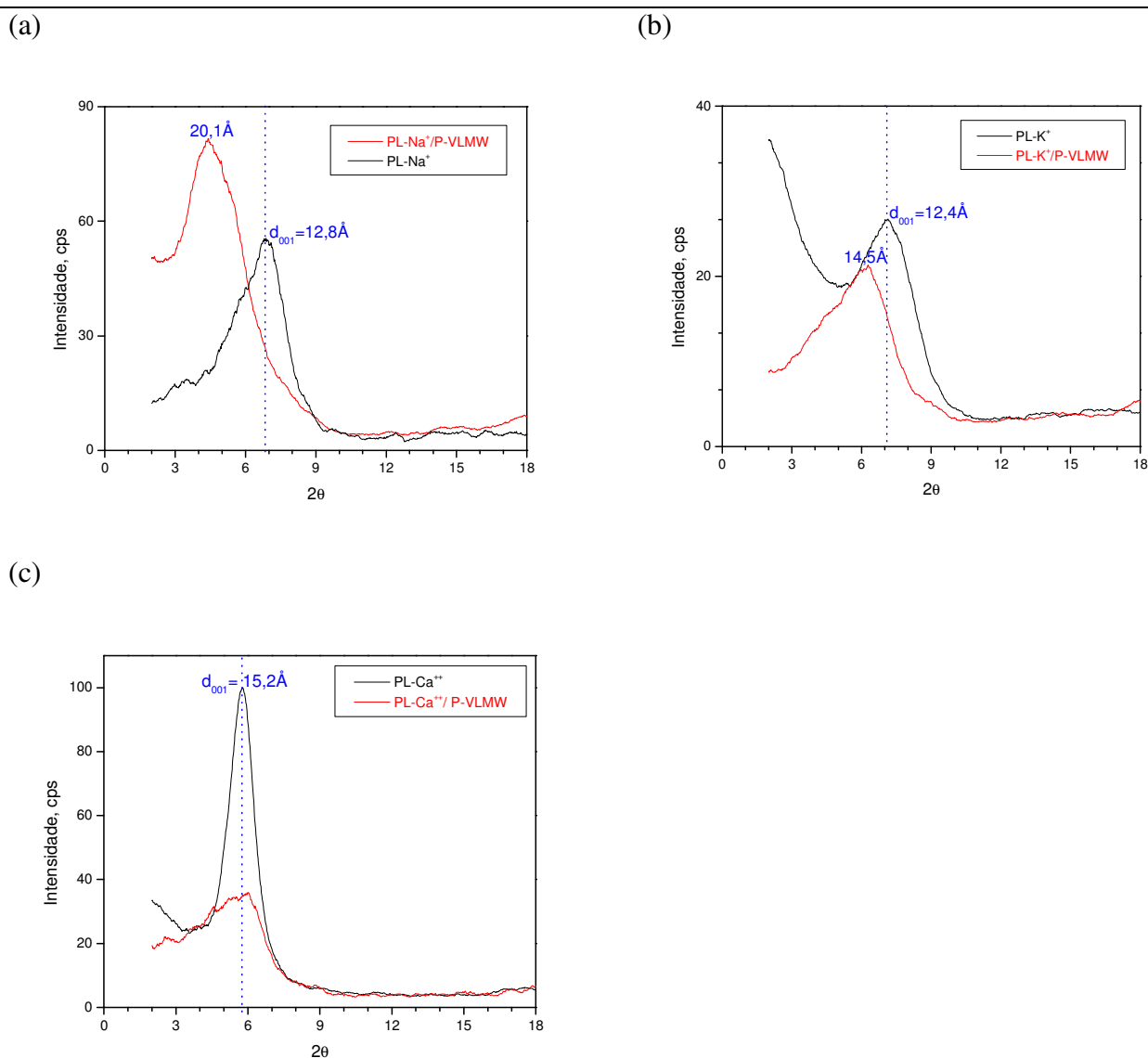


Figura V.13: Difratoograma da argila B4 enriquecida com Na⁺(a), K⁺(b) e Ca⁺⁺(c) e adsorvida com soluções 3,0%(p/v) de PDADMAC-VLMW.

Assim sendo, é provável que a adsorção de PDADMAC-VLMW nas entrecamadas da argila cálcica não seja favorecida nas condições estudadas, justificando, portanto, os valores constantes observados para os espaçamentos basais antes e após a adsorção. Apesar dos cátions divalentes, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , serem agentes flocculantes, capazes de interagir fortemente com a superfície da argila (interação eletrostática), aproximando as partículas, conforme mostrado nas análises de TGA, a adsorção de policação em argila cálcica não é suficiente para opor-se a entrada de água nas entrecamadas da argila.

V.2.4- Calorimetria Reacional

Experimentos de adsorção de policações em argilas foram simulados em calorímetro Mettler-RC1, sendo os valores de entalpia de adsorção já apresentados no subitem IV.4.4. A partir deles foram elaborados gráficos representando a variação da entalpia de adsorção em função da concentração polimérica para as macromoléculas da família do PDADMAC. Também são apresentados, na forma de diagrama de barras, os valores de entalpia de adsorção de PDADMAC-VLMW em caulinita C1 (subitem V.4.4.2) e em bentonita B1 com diferentes tamanhos de partícula (subitem V.4.4.3). Ainda são apresentadas as curvas de conversão de calor *versus* tempo dos experimentos de adsorções dos polímeros catiônicos em bentonita B1 (subitem V.4.4.4).

Conforme exposto pelos experimentos calorimétricos (Tabelas IV.23 a 25), o processo de adsorção polimérica em bentonita B1 é um fenômeno exotérmico. De um modo geral, a ordem de grandeza da energia observada para a entalpia de adsorção dos polímeros (ca. 3-6kJ), medida num calorímetro reacional como o RC-1, é menor que aquela observada por outros autores ao trabalharem com microcalorímetros [205-207,266]. Isso não é de todo estranho, uma vez que a literatura cita tal aspecto da adsorção de polímeros em solução. Parfitt, por exemplo, ao estudar a adsorção de poliglicóis em montmorilonita,

notou uma apreciável afinidade do polímero pela argila, não obstante tenha sido obtidos pequenos valores de entalpia de adsorção, calculados a partir da equação de Van't Hoff, sugerindo, dessa forma, que a força motriz do processo de adsorção seja predominantemente de origem entrópica [248]. Com efeito, vale ressaltar que os calores de imersão dos sistemas argila/água, os “brancos” dos experimentos calorimétricos, foram quase da mesma ordem de grandeza dos valores de entalpia de adsorção dos sistemas polímero/argila, especialmente para os polímeros de maiores pesos moleculares. Entretanto, esse resultado não invalida os dados calorimétricos, contudo torna impossível que sejam correlacionados com a quantidade de polímero adsorvido (obtida das isotermas de adsorção dos polímeros). Da mesma forma, Bottero [267] não foi capaz de correlacionar os valores obtidos de isotermas de adsorção com os dados calorimétricos do processo de adsorção de poliacrilamidas em montmorilonita sódica.

V.2.4.1 – Efeito do Tamanho da Cadeia Polimérica

O estudo do efeito do tamanho da cadeia polimérica, ou seja, do peso molecular, sobre os valores de entalpia molar de adsorção dos diversos polímeros em bentonita é apresentado na Figura V.14, onde as linhas pontilhadas são unicamente um indicativo visual para os olhos, não se tratando de nenhum tipo de tratamento matemático. Podem ser feitas duas imediatas observações: primeiro, os valores de entalpia molar decrescem com o aumento do peso molecular do polímero e, segundo, tais valores mantêm-se praticamente constantes ao longo da faixa de concentração polimérica estudada. Tal comportamento foi primeiramente relatado por Denoyel [214] ao estudar a adsorção de diferentes poliacrilamidas catiônicas em montmorilonitas, sendo observado uma redução nos valores de entalpia de adsorção de 5,7 para 1,4 kJ/mol ao se variar o peso molecular da poliacrilamida de 20.000 para 2.000.000 Da.

Os valores constantes de entalpia molar de adsorção, em toda a faixa de concentração estudada, podem sugerir que a conformação da cadeia polimérica seja, em parte, independente do grau de saturação da superfície. Isso é possível se imaginarmos um processo de adsorção dominado pelas fortes interações eletrostáticas entre os grupamentos amônio e os sítios da superfície da argila, de modo que, uma vez postos em contato (argila e polímero), a adsorção é de tal maneira favorecida que as moléculas são quase instantaneamente adsorvidas, não havendo, dessa forma, possibilidade de rearranjo do polímero na superfície da argila. Tal idéia é corroborada pelos dados cinéticos discutidos adiante (subitem V.4.4.4).

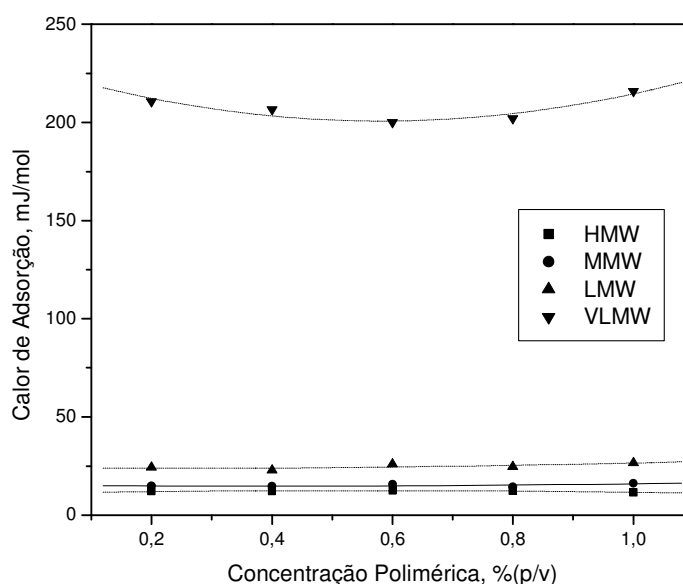


Figura V.14: Calores de adsorção de PDADMAC em bentonita B1

No entanto, conforme notado por Denoyel [214], isso não exclui a eventual presença de *loops**, principalmente com polímeros de elevado peso molecular, apesar da conformação preferencial ser a mais estendida possível (*Flat**). De fato, o processo de adsorção, sob o aspecto espacial, envolve a mudança na conformação de uma macromolécula em “zig-zag” tridimensional em solução para uma conformação praticamente bidimensional na superfície do adsorvente. Dessa forma, quando duas cadeias se cruzam, dada a repulsão

eletrostática e o impedimento estérico entre as mesmas, uma das duas adota necessariamente a conformação em *loop*. Provavelmente, aumentando-se o tamanho da cadeia polimérica, *i.e.*, o peso molecular do polímero, aumenta-se também a ocorrência de *loops*. Contudo, a Figura V.14 mostra que a adsorção de um determinado polímero libera a mesma quantidade de calor independente da concentração de polímero utilizada, sugerindo, assim, que a questão da conformação na interface sólido/líquido não é a única a ser relevada no processo de adsorção. De fato, Wang observou que a camada hidrodinâmica de poli(acrilamida) catiônica adsorvida em montmorilonita era praticamente independente do peso molecular do polímero [268]. Por conseguinte, a diferença entre as entalpias dos diversos polímeros catiônicos deve-se, em grande parte, a variação de acessibilidade aos sítios mais internos das argilas (poros e entre-camadas) em função do tamanho da cadeia polimérica.

V.2.4.2 - Efeito da Estrutura do Adsorvente

São apresentados, na Figura V.15, os valores das entalpias de adsorção de PDADMAC-HMW em bentonita B1 e caulinita C1, mostrando que o calor de adsorção é ligeiramente maior no argilomineral expandível (bentonita). Esse resultado é concordante com suas respectivas isotermas de adsorção (Figura V.3), as quais mostram uma maior afinidade do polímero pela bentonita que pela caulinita.

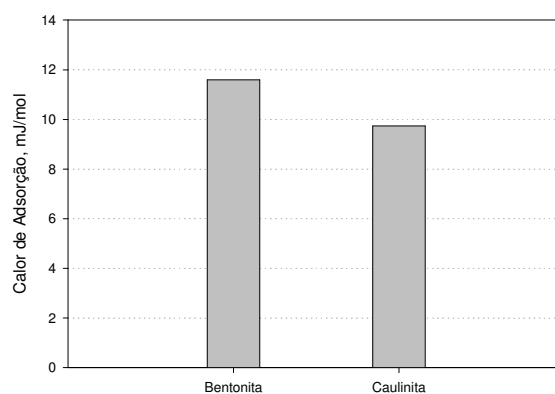


Figura V.15: Calores de adsorção de PDADMAC-HMW em bentonita B1 e caulinita C1

Backfolk, estudando a adsorção de poli(acetato de vinila) em duas diferentes caulinitas americanas, observou uma significativa diferença entre os valores de entalpia molar de adsorção do polímero em tais adsorventes [213]. Segundo este autor, os valores de entalpia de adsorção, os quais podem corresponder a uma medida da força de interação presente no processo de adsorção, foram próprios de um evento altamente exotérmico, *i.e.*, valores negativos da ordem de grandeza de 10^3 kJ/mol. A diferença nesses valores, para as diferentes argilas, chega a quase 1000 kJ/mol ao se trabalhar em elevadas concentrações poliméricas, sendo tal característica atribuída a presença de montmorilonita na argila que apresentou maior valor de entalpia de adsorção. Uma importante advertência, feita ainda pelo referido autor, é que o calor de reação medido experimentalmente deve incluir o calor de hidratação das camadas interlamelares, o calor de hidratação dos cátions, assim como seus respectivos calores de adsorção e dessorção. Conseqüentemente, os valores de entalpia obtidos nestas condições são relacionadas às interações no sistema polímero/argila, as quais, por sua vez, determinam a conformação do polímero na superfície da argila.

V.2.4.3- Efeito do Tamanho Médio de Partícula da Bentonita B1

Os resultados dos experimentos de adsorção de PDADMAC-VLMW, realizados em bentonita B1 previamente fracionada em três diferentes faixas granulométricas, são apresentados na Figura V.16, a qual exibe os valores de entalpias de adsorção obtidos com as diferentes amostras de argila. Pode-se observar uma ligeira tendência de acréscimo destes valores a medida em que se diminuiu o tamanho médio de partícula da amostra analisada. Conforme já comentado, o decréscimo do tamanho das partículas está associado a um aumento na área superficial das mesmas, todavia, ressalta-se que os dados calorimétricos foram pouco sensíveis a esta variação. Isso pode ocorrer em virtude da natureza heterogênea da bentonita, tanto em relação a composição mineralógica, quanto em relação aos cátions interlamelares, ou decorrente de uma metodologia de fracionamento inapropriada. Ainda é possível que aquela

variação seja devido a limitações operacionais do próprio calorímetro, tal qual a relatada por Bottero [267] ao estudar a adsorção de poliacrilamidas não-iônicas em montmorilonita sódica.

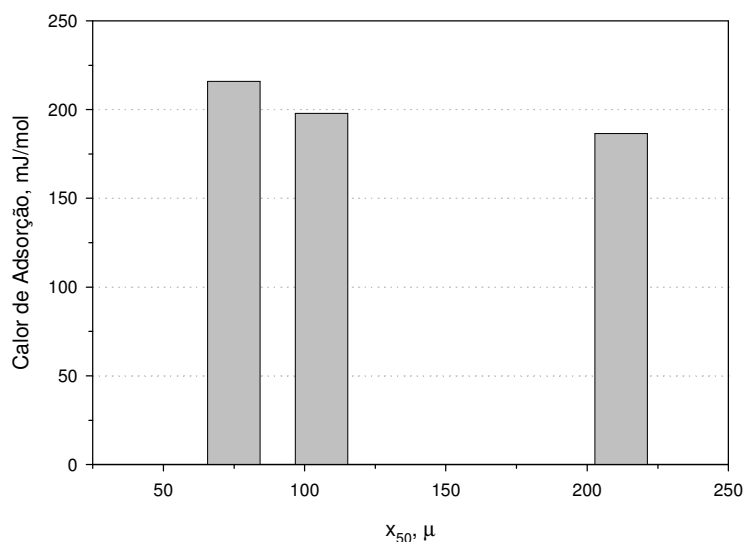


Figura V.16: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B1 com diferentes granulometrias

Segundo já discutido, o grau de dispersão das partículas de argilomineral é determinado, dentre outras coisas, pelo tamanho médio de partícula e pela concentração de argila [154]. Panasevich, por exemplo, verificou que a adsorção de PVA em caulinita depende intrínsecamente do tamanho de partícula e da sua porosidade, em última análise, depende do grau de dispersão dos agregados argilosos em suspensão [269].

V.2.4.4- Cinética de Adsorção de PDADMAC em Bentonita B4

A Figura V.17 apresenta a evolução dos valores de calor de adsorção com o tempo dos experimentos de adsorção de PDADMAC, com variados pesos moleculares, em bentonita B1. Esses valores numéricos exprimem o somatório de todos os eventos térmicos ocorridos durante o experimento, sendo

no entanto relacionados, de forma simplificada, ao calor envolvido na adsorção do polímero catiônico na superfície da argila.

Observa-se que o processo de adsorção dos polímeros é extremamente rápido, não sendo mais notada nenhuma evolução de calor apenas 15 minutos após o polímero e a argila serem postos em contato. Öztekin [270], estudando a adsorção de polietilenoimina em bentonitas, da mesma forma observou uma velocidade de adsorção demasiadamente alta, sendo o equilíbrio da adsorção atingido em cinco minutos. No entanto, um aspecto peculiar das adsorções das macromoléculas é que as condições de equilíbrio podem levar um tempo consideravelmente longo para serem estabelecidas, principalmente tratando-se de adsorventes porosos como as argilas. Vangeyte [271], estudando a adsorção de copolímeros de poliglicóis em sílica, verificou um calor de adsorção de cerca de 13mJ/m^2 , sendo que tal processo de adsorção, acompanhado calorimetricamente, prolongou-se por cerca de 50 minutos. Esse exemplo explicita a diferença notória nos processos de adsorção entre polímeros catiônicos e não-iônicos em adsorventes negativamente carregados, sendo que os primeiros são consideravelmente favorecidos em função das fortes interações eletrostáticas promovidas por seus grupamentos amônio quaternário positivamente carregados.

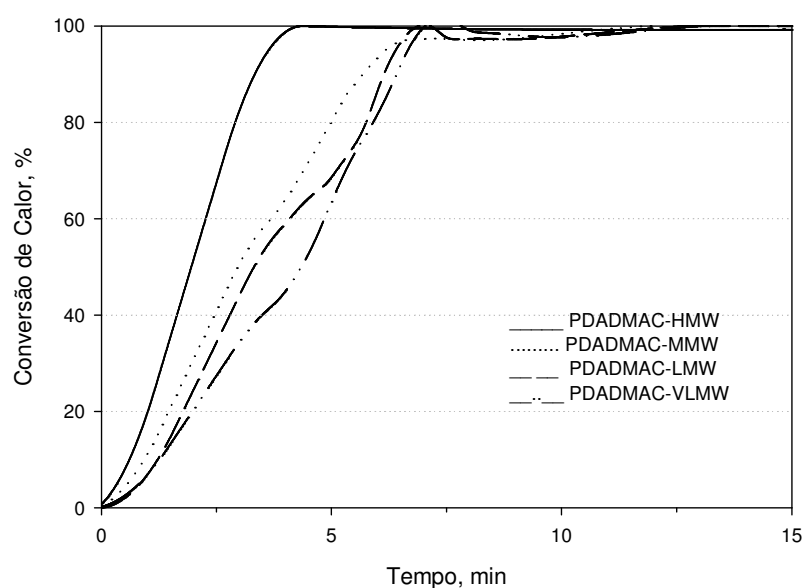


Figura V.17: Conversão de calor em função do tempo reacional

É interessante observar que, aparentemente, o polímero de maior peso molecular (PDADMAC-HMW) demandou o menor tempo de adsorção. Seria de se esperar que moléculas menores necessitassem de menor tempo de difusão nos poros da argila que moléculas maiores, pois dado o volume hidrodinâmico destas, o movimento no interior das galeiras seria muito mais lento devido a questões estéricas. Recentemente, Samoshina [266], em seus estudos sobre a adsorção de poliácridamidas catiônicas em sílica, constatou que o processo de adsorção é fundamentalmente controlado pelo fenômeno de difusão. Portanto, o comportamento observado na Figura V.17 pode ser entendido tendo-se em vista a natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato e o tamanho das cadeias poliméricas, conforme comentado no subitem anterior. O polímero catiônico de maior peso molecular adsorve intensa e irreversivelmente na superfície da argila, bloqueando e tampando os poros e os domínios internos da argila, de modo que a adsorção se dá preferencialmente na superfície externa do argilomineral, quando muito credita-se a formação de uma monocamada do polímero nas entrecamadas. Neste contexto, tal polímero nem sequer teria tempo de alcançar os microdomínios da argila, onde, teoricamente, eles difundiriam mais lentamente, justificando, portanto, a curva apresentada na Figura V.17.

É interessante lembrar que, durante a operação de perfuração de poços petrolíferos, moléculas de água e de polímero lentamente difundem para o interior das formações, alterando as propriedades da rocha perfurada. Neste aspecto, os problemas relacionados à instabilidade das formações possuem uma natureza cinética. Apesar do estudo cinético apresentado ser meramente qualitativo, não sendo o objetivo determinar nenhum parâmetro cinético específico, como a ordem de reação ou o coeficiente de difusibilidade dos polímeros, ficou claro que os polímeros são especialmente promissores como aditivos inibidores de tais formações reativas.

V.2.5 – Ensaios de Rolamento

A partir dos valores das porcentagens de argila recuperada, utilizando-se polímeros de diferentes pesos moleculares (subitem V.2.5.1), argilas com teores de esmectita distintos (subitem V.2.5.2) e, também, soluções de KCl (subitem V.2.5.3), foram elaboradas as respectivas curvas de inibição para tais sistemas. Tais curvas são apresentadas e discutidas nos subitens a seguir.

V.2.5.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia Polimérica

Observa-se, nas Figuras V.18 e 19, que todos os polications estudados foram capazes de inibir a desintegração e dispersão dos cascalhos de argila B1. Conforme observado, a curva de inibição do material disperso (Figura V.18) cresce exponencialmente com o aumento da concentração polimérica utilizada no ensaio, apresentando um patamar de máxima recuperação de argila, o qual é atingido a partir de baixíssima concentração de polication, ca. 0,2%(p/v).

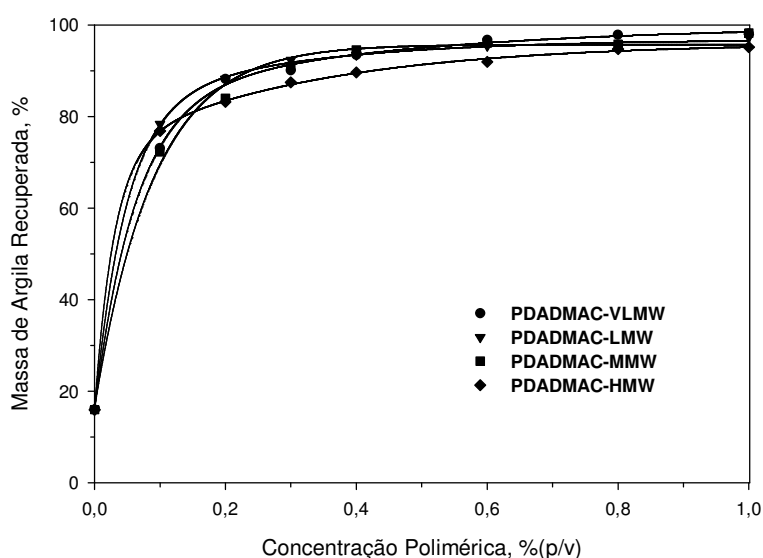


Figura V.18: Curvas de inibição de PDADMAC em argila B1 em malha 30

Dada a elevada afinidade dos polímeros catiônicos pela superfície da argila B1 (segundo já discutido no subitem V.2.1), não é possível distinguir claramente as diferentes curvas quanto aos respectivos pesos moleculares dos polímeros. Entretanto, ao se observar as curvas de inibição obtidas a partir de peneiras com malha 8 (Figura V.19), *i.e.* o material intacto, verifica-se uma certa tendência em relação aos pesos moleculares dos aditivos. O polímero de menor peso molecular (PDADMA-VLMW) proporcionou o maior valor de recuperação de argila, enquanto o polímero de maior cadeia hidrocarbônica (PDADMAC-HMW) apresentou os menores valores de recuperação de argila tanto em malha 30 (material disperso), quanto em malha 8 (material intacto).

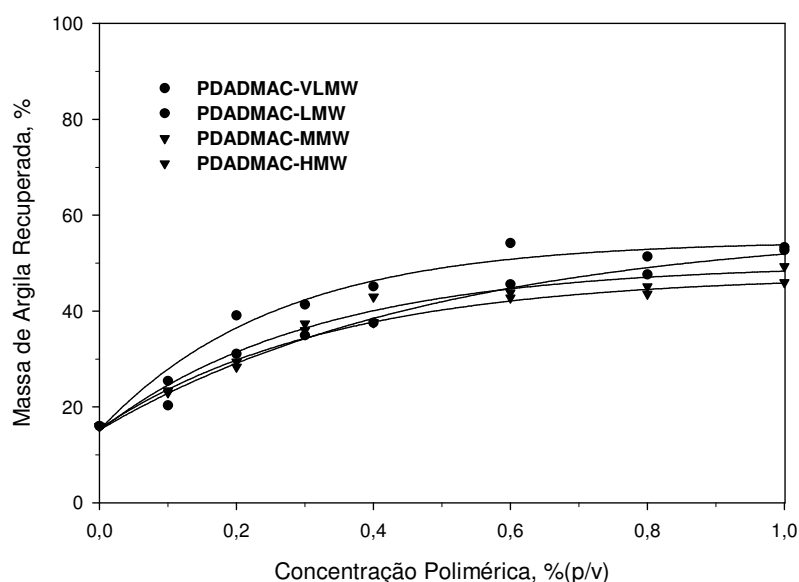


Figura V.19: Curvas de inibição de PDADMAC em argila B1 em malha 8

Fraser [272], comparando a eficiência de inibição de uma poliacrilamida catiônica de alto peso molecular e uma poliamina de baixo peso molecular, verificou que ambos aditivos foram capazes de aumentar a porcentagem de argila recuperada nos ensaios de rolamento, contudo a poliamina, de menor tamanho de cadeia, mostrou-se mais eficiente que a poliacrilamida ao minimizar o inchamento de folhelhos, segundo os ensaios de deformação linear. Zhang [63], investigando uma nova série de celuloses grafitizadas com DADMAC, também foi capaz de correlacionar as propriedades inibitivas de tais

polímeros com seus respectivos pesos moleculares. Segundo seus dados experimentais, o polímero de menor peso molecular foi o que gerou uma maior porcentagem de recuperação de argila no ensaio de rolamento.

V.2.5.2- Efeito do Teor de Esmectita dos Adsorventes

As Figuras V.20 e 21 mostram as curvas de inibição de três argilas com teores crescentes de esmectita, 49% (B1), 64% (B2) e 90% (B3), respectivamente, em soluções de PDADMAC-VLMW. Pode-se observar que quanto maior o teor de esmectita no cascalho, menor o valor de porcentagem de argila recuperada. Esse resultado é particularmente interessante, pois apoia a idéia de que o processo de inibição está intrínsecamente relacionado ao teor de argilominerais expandíveis, como a esmectita.

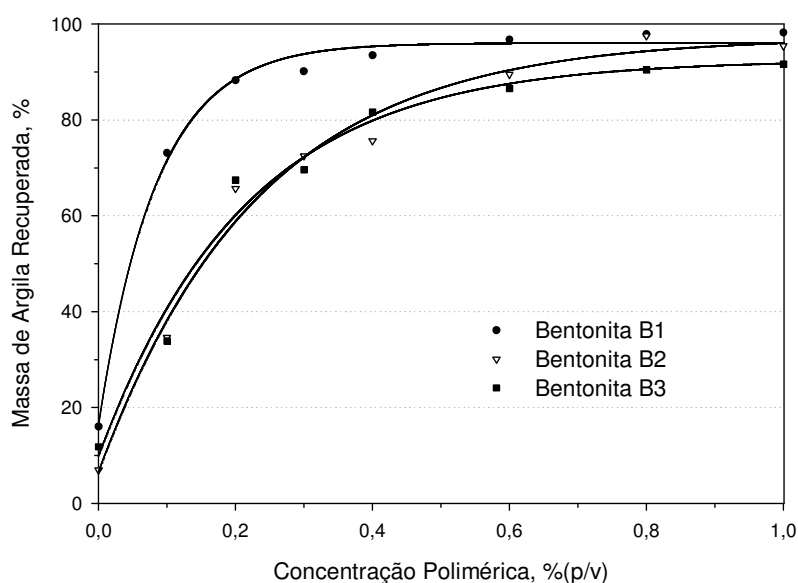


Figura V.20: Curvas de inibição de PDADMAC-VLMW em argilas com diferentes teores de esmectita - malha 30

Os resultados de adsorção discutidos no subitem V.4.1 e V.4.2 mostram que o polímero possui elevada afinidade pela argila B3 (isoterma de adsorção), sendo capaz de reduzir significativamente o teor de água adsorvida na superfície da mesma (TGA), todavia apresentou menor capacidade em

minimizar a desintegração e dispersão dos cascalhos, os quais possuem majoritariamente esmectita em sua composição. Hale já havia observado que o uso de polímeros pode, de um modo geral, inibir a velocidade de inchamento de folhelhos, sem, no entanto, alterar a magnitude desse inchamento [95].

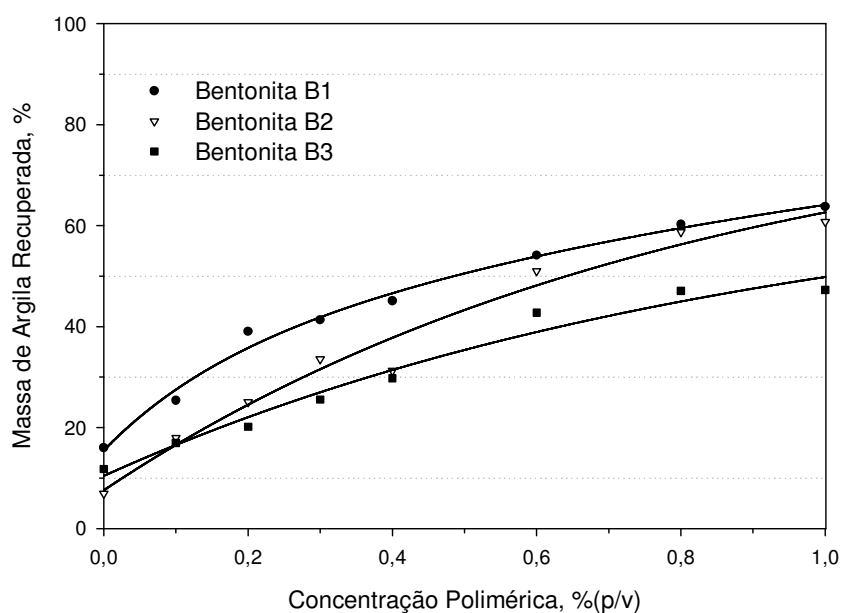


Figura V.21: Curvas de inibição de PDADMAC-VLMW em argilas com diferentes teores de esmectita - malha 8

Por outro lado, Beihoffer [97], ao estudar a capacidade inibitiva de diferentes polímeros catiônicos a partir de ensaios de rolamento, não foi capaz de observar nenhuma correlação entre os resultados obtidos e o teor de esmectita nas amostras. Ele observou valores de porcentagem de recuperação de cascalho praticamente iguais após envelhecer fluidos contendo PDADMAC e cascalhos de origem bem distintas: contendo 28% de esmectita (Pierre Shale) e, o outro, contendo 34% de Mica/Ilita (Catoosa Shale).

O efeito da interação da argila B3 com água pura e com solução de PDADMAC-VLMW pode ser visualizado na Figura V.22, a qual apresenta as micrografias dos cascalhos, após o ensaio de rolamento, obtidas com MEV.

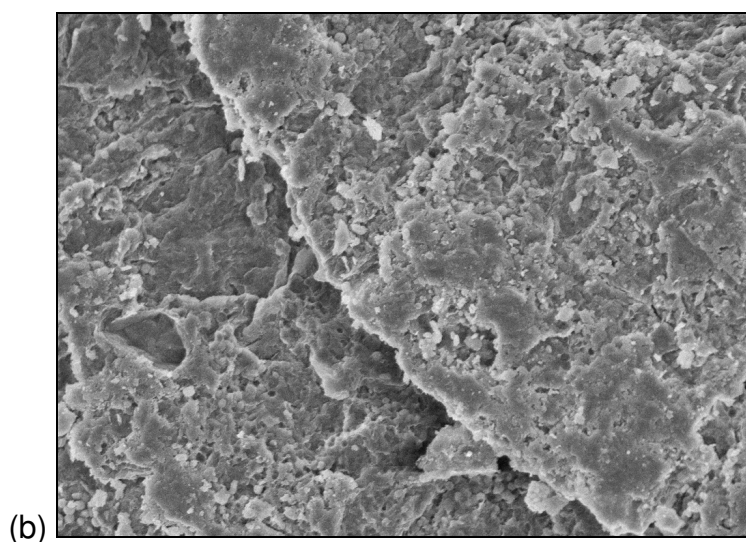
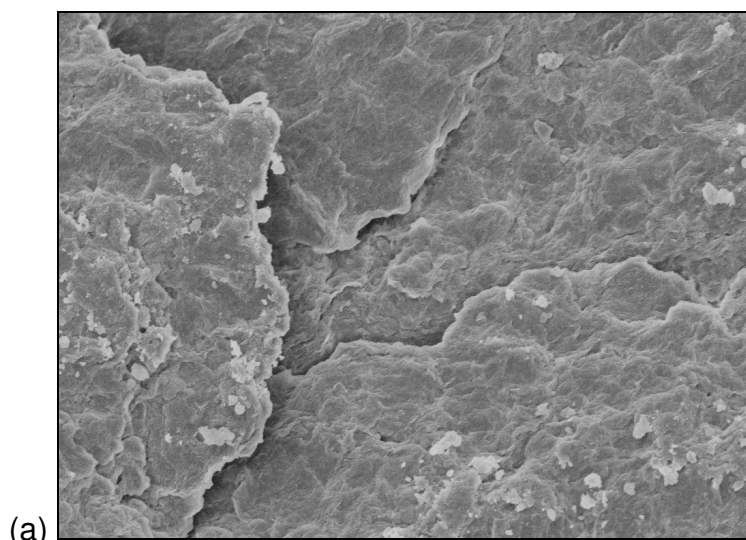


Figura V.22: Micrografia de cascalhos (argila B3) sem (a) e com polímero (b)

Observa-se, na Figura V.22-(a), que a superfície do cascalho foi bastante esfoliada em função das condições extremas submetidas durante o processo de envelhecimento, ou seja, rolamento a 67°C durante 16 horas. A superfície aparenta bem irregular, sendo possível notar as folhas finas e flexíveis da argila sobrepondo-se umas as outras. Diversamente, o cascalho exposto a solução polimérica, Figura V.22-(b), apresenta uma superfície muito mais heterogênea, devido a agregação das partículas de argila decorrente da adsorção do polímero. Portanto, a microscopia eletrônica mostra-se uma

excelente ferramenta para se estudar alterações estruturais e morfológicas de argilas, conforme já averiguado por outros autores [273-275].

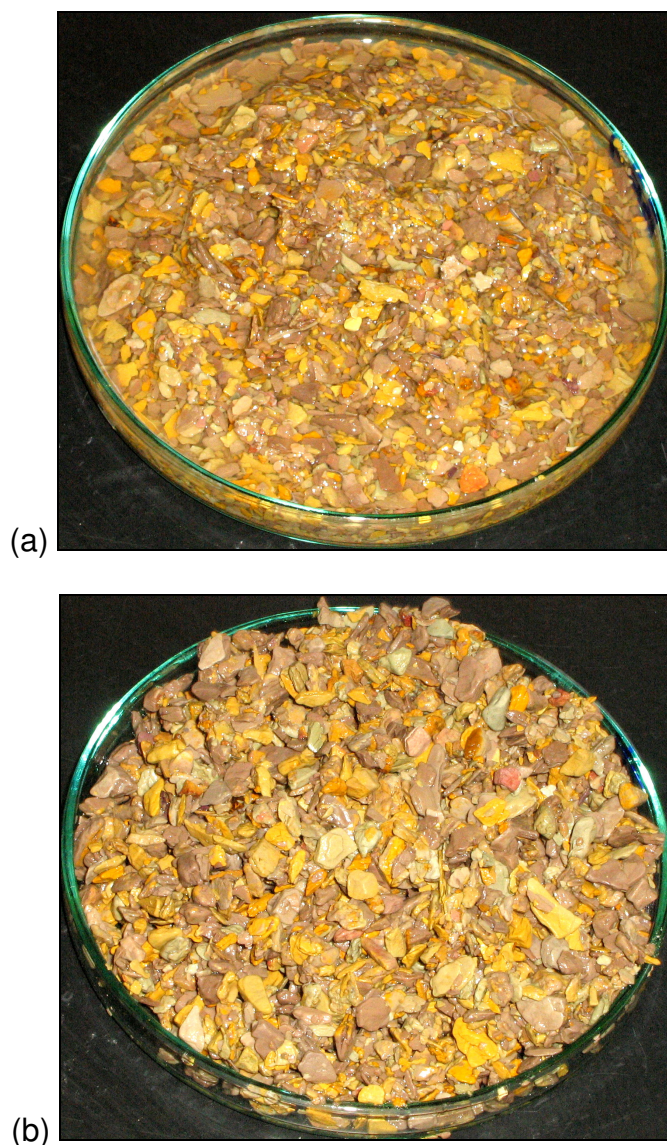


Figura V.23: Fotos dos cascalhos (argila B3) sem (a) e com polímero (b), retidos em peneira malha 30, após envelhecimento

Ainda assim, por vezes, é difícil correlacionar as características e propriedades microscópicas com as macroscópicas, de maneira que nas Figuras V.23-(a) e (b) são apresentadas fotos dos cascalhos, retidos em peneira malha 30, da argila B3 após o ensaio de rolamento, com e sem polímero. Verifica-se, claramente, que o material envelhecido em água sofreu

intensa dispersão e desintegração, apresentando-se muito mais disperso e erodido que aquele tratado com solução polimérica. Vale ressaltar a qualidade dos cascalhos tratados com PDADMAC posteriormente ao ensaio, os quais, apesar de reduzido inchamento, mantiveram-se incólumes. Tal comportamento tem sido observado, por diferentes pesquisadores, como característico dos sistemas catiônicos, sendo imprescindível para assegurar o transporte dos cascalhos a superfície [276,277].

V.2.5.3- Estudo do Efeito de Soluções de KCl

O uso de sais de potássio, e.g. KCl, como agente inibidor de formações reativas, já é corrente na indústria petrolífera. As Figuras V.24 e 25 mostram o efeito que tais soluções provocam em cascalhos com diferentes teores de esmectita. Em relação as argilas B1, B2 e B3, observa-se um comportamento análogo ao verificado frente às soluções poliméricas (subitem anterior), ou seja, quanto maior o teor de esmectita presente na amostra de argila, menor a porcentagem de recuperação obtida. Ressalta-se também que essa tendência, no entanto, é menos pronunciada que a observada com as soluções poliméricas. De um modo geral, as curvas de inibição com soluções de KCl apresentaram uma porcentagem de recuperação de argila menor que a observada com o policátion, sugerindo que este último é um melhor inibidor que o KCl.

Estudos de Bol [278] mostraram uma correlação entre a composição mineralógica de diferentes folhelhos e suas respectivas capacidades de hidratação em presença de soluções de eletrólitos. Ele observou que quanto maior o teor de esmectita no folhelho, maior o inchamento do mesmo, implicando, por conseguinte, uma maior dispersão e desintegração dos cascalhos.

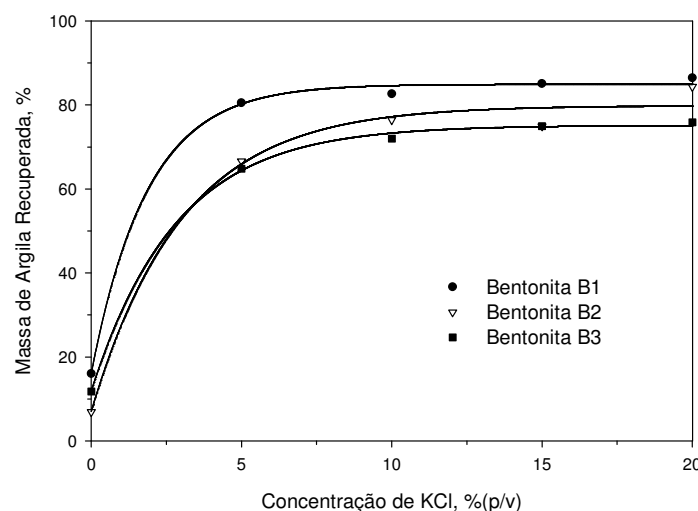


Figura V.24: Curvas de inibição de argilas com diferentes teores de esmectita em KCl - malha 30

Por outro lado, Beihoffer [98], estudando o efeito de eletrólitos na inibição de folhelhos, observou maiores porcentagens de recuperação de cascalho ao ensaiar soluções de KCl com folhelho *Pierre 2*, contendo 33% de esmectita, e valores menores com folhelho *Pierre 1*, o qual possui um teor de 28% de esmectita, conseqüentemente, alertando para o fato de que pequenas diferenças na composição mineralógica e no teor de água do folhelho podem alterar os resultados dos ensaios de rolamento significativamente.

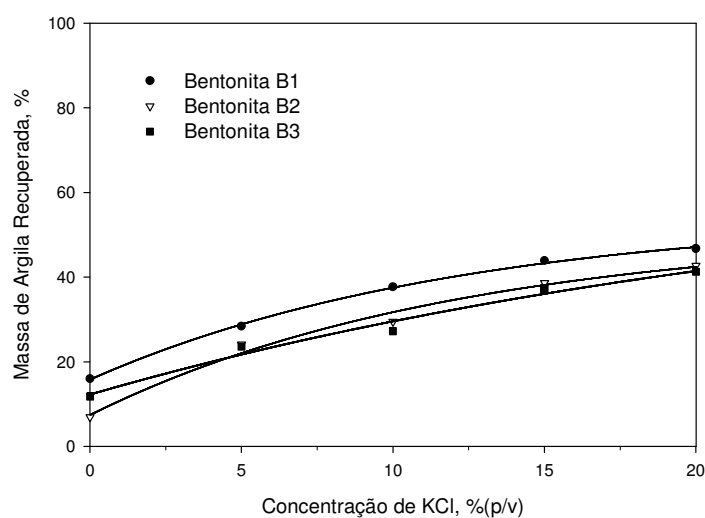


Figura V.25: Curvas de inibição de argilas com diferentes teores de esmectita em KCl - malha 8

É interessante observar a diferença entre os cascalhos brancos (B1) (Figura V.26) e marrons (B3) (Figura V.23). Com os primeiros cascalhos, obteve-se uma porcentagem de recuperação de aproximadamente 65% com solução polimérica contra apenas 46% com solução salina. Tais cascalhos, após contato com solução de KCL, mostraram-se relativamente robustos, aparentemente com pouco inchamento, contudo com arestas agudas e visíveis fraturas, conforme Figura V.26-(b).

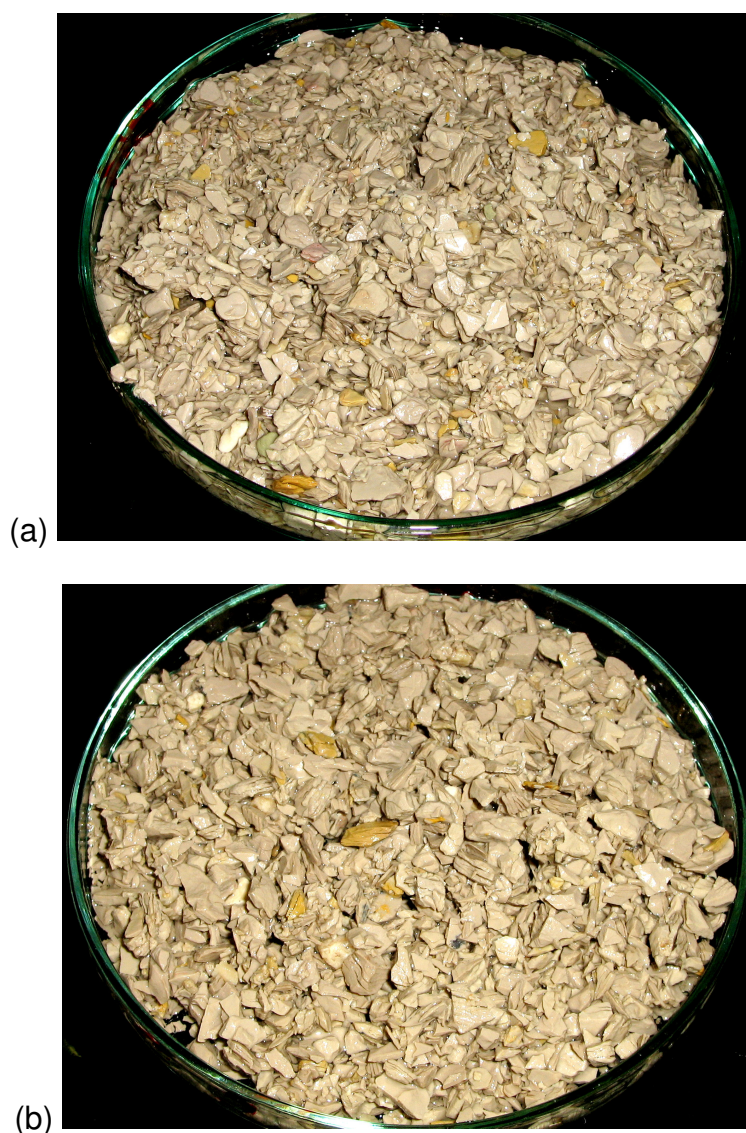


Figura V.26: Fotos dos cascalhos (argila B1) sem (a) e com solução de KCl (b), retidos em peneira malha 30, após envelhecimento

Por outro lado, a ação do polícatión nos cascalhos marrons (B3) promovem uma porcentagem de recuperação de material disperso de cerca de 50%. Apesar de possuírem maior teor de esmectita, os cascalhos marrons apresentaram-se muito mais robustos que os brancos (ensaiados com soluções salinas), exibindo um aparente inchamento, com as arestas bem arredondadas, sem no entanto apresentar nenhum sinal de fratura. Assim sendo, os polícatións são capazes, não só de proporcionar maior porcentagem de recuperação, mas também de gerar cascalhos mais rígidos e consistentes, os quais são fundamentais para o transporte apropriado de sólidos do fundo do poço à superfície através do *anulo*, sendo este um dos principais objetivos dos fluidos de perfuração [279].

V.3 - ADITIVOS NÃO-IÔNICOS

São apresentadas, a seguir, as discussões relativas aos experimentos realizados com poliéteres hidrofobizados. Conforme comentado no subitem III.5, a proposta aqui é complementar os estudos sobre o processo de adsorção de polímeros não-iônicos em argila, introduzindo a questão das interações hidrofóbicas (entre os grupos alquil adicionados às macromoléculas) no mecanismo de adsorção.

V.3.1 - Isotermas de Adsorção

Inicialmente, é apresentada, de forma sucinta, a discussão sobre a adsorção de homopolímeros de PEG em argila B4, de modo a se entender o efeito do tamanho da cadeia polimérica no processo de adsorção, sendo tal preâmbulo imprescindível à compreensão da adsorção dos polímeros hidrofobizados, apresentados em seguida.

Conforme visto na Figura V.27, nas condições experimentais adotadas, as isotermas de adsorção dos homopolímeros apresentam o mesmo perfil

característico de uma isoterma do tipo L, segundo Giles, sugerindo haver uma maior dificuldade do soluto em encontrar novos sítios livres para adsorção na superfície da argila [157].

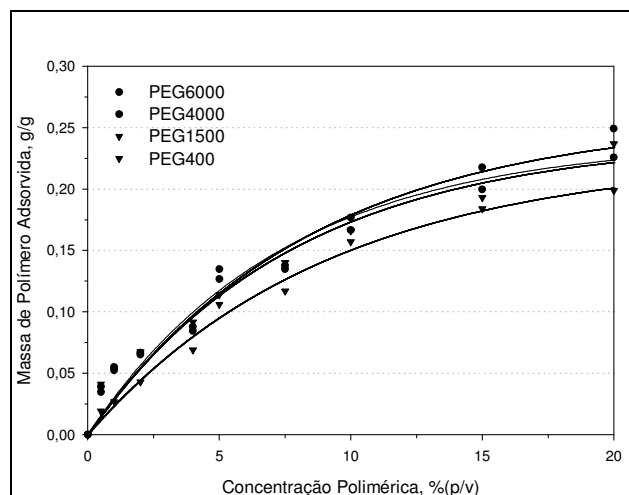


Figura V.27: Isotermas de adsorção dos homopolímeros de PEG (adaptado de Lima, 2004)

O peso molecular do adsorvato é um parâmetro determinante no processo de adsorção polimérica [155]. Estudos de Parfitt mostraram que ao se aumentar o peso molecular de polietilenoglicóis de 200 para 20.000, as suas respectivas isotermas tiveram seus perfís seguidamente modificados do tipo C para o tipo L e, por fim, para o tipo H, explicitando, assim, a dependência entre o processo de adsorção e o peso molecular do polímero [248]. No entanto, pode-se observar que a variação do tamanho da cadeia polimérica não alterou significativamente o perfil das isotermas. Isso, talvez, se deva em função da heterogeneidade do adsorvente ou da inadequação da razão sólido/líquido no procedimento experimental, ou ainda, em função da combinação de ambos.

De qualquer forma, é notório, na literatura, que a conformação do polímero adsorvido na superfície da argila depende do peso molecular do mesmo. Rossi, ao estudar a adsorção de poliglicóis em montmorilonita, propõe que a adsorção de polietilenoglicol de baixo peso molecular seja, preferencialmente, na conformação planar, portanto, com poucos segmentos não adsorvidos (em forma de *loops*) [280].

Por conseqüência, pode-se pensar analogamente, ou seja, que o PEG400 seja favoravelmente adsorvido na forma planar, a partir de múltiplos

pontos de interação com a superfície da argila, tendo acesso, portanto, tanto à superfície externa, quanto aos poros e entrecamadas. Além disso, estes domínios internos são preferencialmente ocupados por moléculas menores.

V.3.1.1- Efeito do Tamanho da Cadeia Hidrofóbica na Adsorção

Na Figura V.28 são apresentadas as isotermas de adsorção em argila B4 dos polietilenoglicóis hidrofobizados com ácido acético e láurico, mostrando que os perfís de tais curvas são modificados em função das diferentes cadeias alquílicas inseridas na molécula. A isoterma com PEG hidrofobizado com ácido acético apresentou um perfil característico do tipo L, enquanto o polímero hidrofobizado com ácido láurico apresentou um perfil do tipo H, sugerindo uma elevada afinidade entre este último e o adsorvente (argila B4).

Ao se aumentar a concentração polimérica inicial, nota-se um acréscimo contínuo na quantidade de PEG400-C₂ adsorvido, não sendo observado nenhum patamar de saturação dentro da faixa de concentração estudada. A quantidade de polímero adsorvido é pouco maior que a observada com o homopolímero, entretanto, já é suficiente para os distinguir qualitativamente. Essa diferenciação faz-se presente, principalmente, em baixas concentrações poliméricas.

Por outro lado, o PEG hidrofobizado com ácido láurico comporta-se distintamente dos demais polímeros. Verifica-se, ao se aumentar a concentração polimérica inicial, um significativo acréscimo na quantidade de polímero adsorvido, atingindo um patamar de saturação em concentrações acima de 10%(p/v) de polímero. Observa-se, também, principalmente em baixas concentrações, que PEG400-C₁₂ é capaz de adsorver quantidades superiores àquelas observadas com o homopolímero de polietilenoglicol, indicando, conseqüentemente, uma elevada afinidade pela argila B4 decorrente da presença de unidades hidrofóbicas na macromolécula.

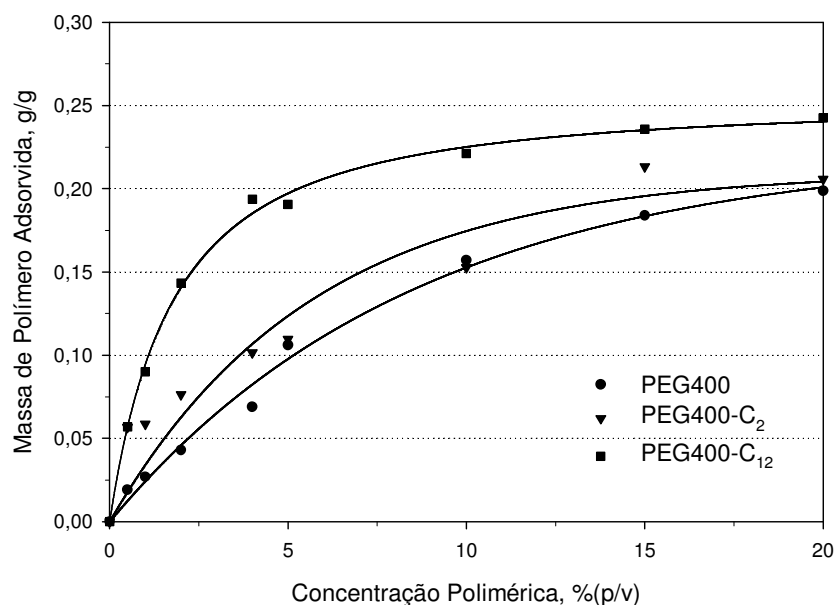


Figura V.28: Isotermas de adsorção dos PEGs hidrofobizados em bentonita B4

Resultados análogos já foram citados na literatura utilizando-se outros sistemas poliméricos [194,249,281-282]. Fica claro, portanto, que a hidrofobização do polietilenoglicol favorece, sobremaneira, o processo de adsorção em argila.

V.3.2- Teor de Água Adsorvida na Argila B4

Conforme discutido anteriormente, o peso molecular do adsorvato é um parâmetro importantíssimo para o entendimento do processo de adsorção. Como pode-se observar na Figura V.29, Lima já demonstrou que o polietilenoglicol é capaz de reduzir a quantidade de água associada ao complexo polímero/argila, sendo esta redução tanto maior, quanto maior o tamanho da cadeia de poliéter [222].

Nota-se, portanto, que o sistema obtido com solução 20%(p/v) de PEG400 proporcionou uma redução de apenas 2%, em peso, do teor de água

presente originalmente na argila, contra quase 6%, em peso, ao se utilizar solução de PEG6000.

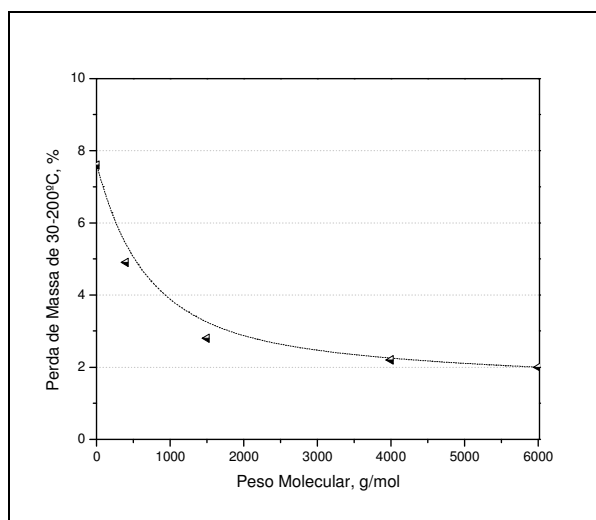


Figura V.29: Perda de massa do sistema PEG-Argila entre 30-200°C em função do peso molecular (adaptado de Lima, 2004)

Segundo antecipado por Baker, cadeias pequenas de polietilenoglicol são menos efetivas na expulsão da água presente nas superfícies da argila que os polímeros similares com cadeias longas [284].

V.3.2.1- Efeito do Tamanho da Cadeia Hidrofóbica nas Adsorções

São apresentados, na Figura V.30, os valores de perda de massa entre 30-200°C dos sistemas polímero/bentonita B4 obtidos com os polietilenoglicóis modificados ao se variar a concentração polimérica inicial de 0,50 a 20,0%(p/v). Ambos os polímeros são capazes de reduzir tais valores de perda de massa em relação ao valor obtido com o experimento de controle, *i.e.*, apenas bentonita B4 (branco). Observa-se que o uso de polímero hidrofobizado com ácido láurico implica em valores pouco menores que aqueles obtidos com PEG400-C₂.

A princípio, a ordem de grandeza de tais valores chama a atenção, sendo ainda maiores que os apresentados no subitem V.4.3.2 para os sistemas com polímeros catiônicos. No entanto, ressalta-se que os adsorventes são

diferentes, implicando características estruturais diferentes e, por conseguinte, propriedades de adsorção distintas.

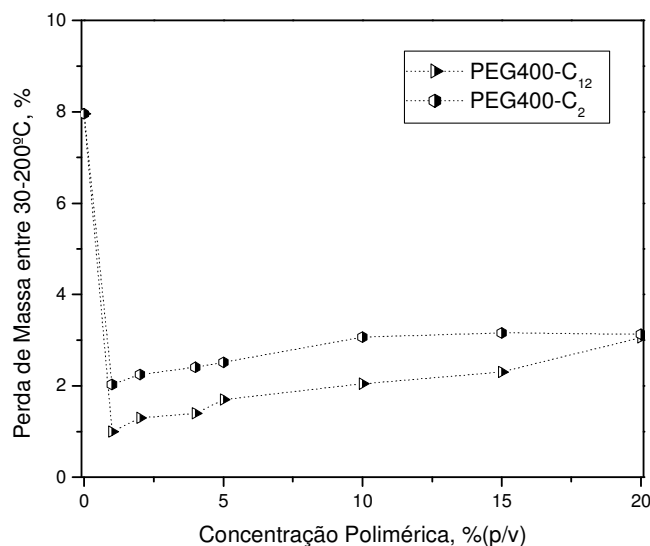


Figura V.30: Perda de massa do sistema PEG-Bentonita B4 na região de 30-200°C em função do tamanho da cadeia hidrofóbica

De fato, o uso de termogravimetria para caracterizar os complexos de adsorção polimérica de polietilenoglicóis tem sido restrito e, geralmente, correlacionando estes com suas isotermas de adsorção [192,285]. São poucos os trabalhos acerca do uso de tal técnica para avaliar as modificações nas características físico-químicas das superfícies do adsorvente, e.g., as modificações no teor de água adsorvida [203,256], sendo, por outro lado, freqüentemente utilizada para se avaliar a estabilidade térmica de materiais compósitos [256,286-287]. Apesar dessa conjuntura desfavorável, tal técnica foi empregada dada a sua facilidade de execução e, principalmente, em função dos bons resultados obtidos com os polímeros catiônicos.

Portanto, os resultados apresentados neste subitem podem, dadas as ressalvas anteriores, corroborar mais uma vez a idéia de que os polietilenoglicóis modificados ao adsorverem na argila provocam mudanças nas características de sua superfície, reduzindo sua afinidade pela água, *i.e.*, tornando-a menos hidrofílica.

V.3.3- Espaçamento Basal da Argila B4

Os valores de espaçamento basal das argilas oriundos dos experimentos de adsorção com polietilenoglicol hidrofobizado em argila B4, assim como seus respectivos difratogramas, são discutidos nos subitens a seguir. Os difratogramas apresentam a região de reflexão do plano (001), *i.e.*, do espaçamento basal das argilas, entre os ângulos $2^\circ < 2\theta < 18^\circ$, sendo os respectivos picos assinalados em Angströms.

V.3.3.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia Hidrofóbica nas Adsorções

Conforme já discutido, o efeito do tamanho da cadeia hidrofóbica no processo de adsorção é bastante percebido nos sistemas contendo polietilenoglicóis modificados. Observa-se, na Figura V.31, que ambos os polímeros promoveram o deslocamento do pico de reflexão do plano basal para ângulos menores, sugerindo fortemente a entrada de tais macromoléculas nas entrecamadas da argila B4.

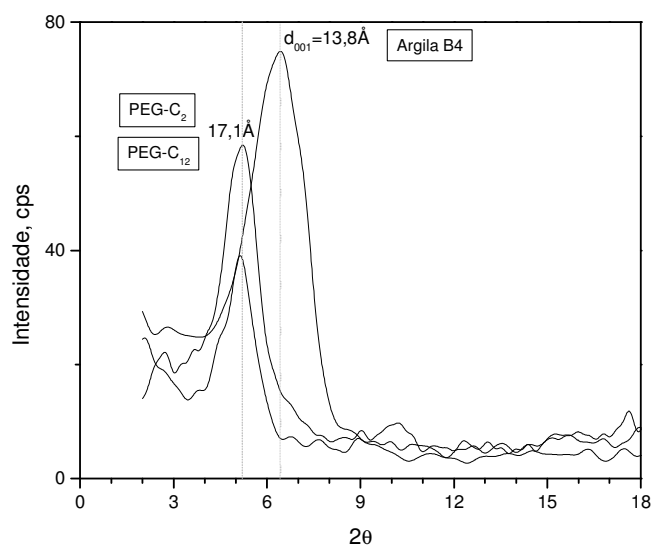


Figura V.31: Difratograma da bentonita B4 pura e adsorvida com solução 20,0%(p/v) de PEG400-C₂ e PEG400-C₁₂

Diversos trabalhos na literatura, inclusive o de Lima, sugerem que o homopolímero de polietilenoglicol de baixo peso molecular seja capaz de penetrar nas galerias das argilas, adsorvendo de forma planar nas mesmas, apresentando, assim, um valor de d_{001} em torno de $\sim 14\text{\AA}$ [222,288-290]. No presente trabalho, a matriz argilácea (argila B4) apresentou um espaçamento basal de $13,8\text{\AA}$, sendo tal valor característico das esmectitas cálcicas contendo certo teor de humidade [265]. Tais argilas, após contato com soluções poliméricas 20%(p/v) de PEG hidrofobizado, apresentaram um espaçamento basal de *ca.* 18\AA , sendo tal valor coerente com vários outros trabalhos citados na literatura sobre a adsorção de tais polímeros em argila [192,285,265,291]. Conforme repetido por tais autores, em elevadas concentrações de polietilenoglicol, atribui-se tal valor de espaçamento basal à presença de uma dupla camada de polímero adsorvido de forma planar nas entrecamadas, a partir de múltiplas interações do tipo, por exemplo, pontes de hidrogênio entre o oxigênio etéreo e a água de hidratação dos cátions interlamelares, ou do tipo íon-dipolo entre o cátion trocável e os átomos de oxigênio dos segmentos de PEG.

V.3.4- Inibição de Argilas pelos PEGs

Atualmente, os polóis são corriqueiramente utilizados como inibidores de formações reativas em fluidos de perfuração de base aquosa, embora seus mecanismos de ação ainda não estejam totalmente esclarecidos [42-44].

Lima foi capaz de demonstrar que o processo de inibição das argilas é tanto mais efetivo, quanto maior o tamanho da cadeia de poliéter empregado no fluido [222]. Além disso, a hidrofobização dessas macromoléculas também favorece sobremaneira a inibição das argilas, conforme exposto na Figura 32.

Como discutido no subitem V.3.1, o dilaurato de PEG400 apresentou maior afinidade pelo adsorvente que o homopolímero, de modo que fica explícito, portanto, uma correlação entre a quantidade de polímero adsorvido e

a capacidade do mesmo em inibir o inchamento e dispersão da argila. Tal idéia é ratificada pelo trabalho de Zaitoun, o qual verificou que poliacrilamida de baixo peso molecular inibe eficientemente argilas esmectíticas, devido a sua elevada capacidade de adsorção nas mesmas [292].

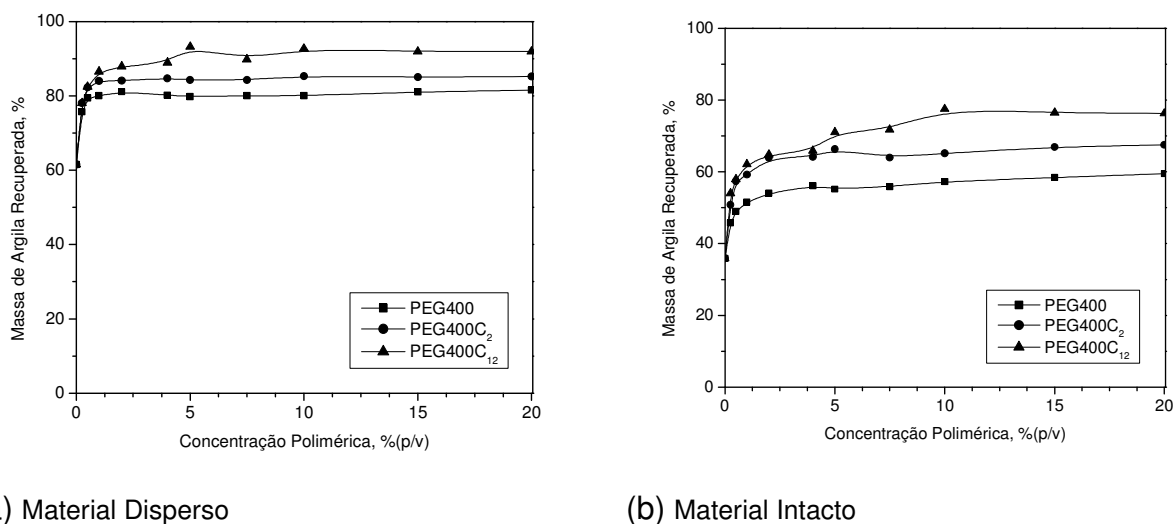


Figura V.32: Curvas de inibição de PEG hidrofobizado em argilas
(adaptado de Lima [222])

Por outro lado, segundo Lu, polímeros de baixo peso molecular não proporcionam boa inibição de folhelhos dado o pequeno comprimento de suas cadeias e, conseqüentemente, suas baixas viscosidades [293]. Por conseqüência, fica claro que o paradigma clássico, de que a inibição é favorecida por elevadas viscosidades, se aplica aos polímeros hidrofobizados, uma vez que os mesmos apresentam boas propriedades reológicas. A esterificação de polietilenoglicol, com segmentos hidrofóbicos acima de oito átomos de carbono, provoca um abrupto acréscimo nas viscosidades de suas soluções, conforme mostrado por Albuquerque [223].

Ressalta-se mais uma vez a importância das características estruturais das macromoléculas, as quais, neste caso, são capazes de favorecer o processo de adsorção, conseqüentemente, auxiliando o mecanismo de inibição das argilas. A cadeia de poliéter possui elevada afinidade pela superfície da

argila, sendo rapidamente adsorvido, formando *loops* e caudas, conforme o tamanho da cadeia polimérica do mesmo (Figura 33a).

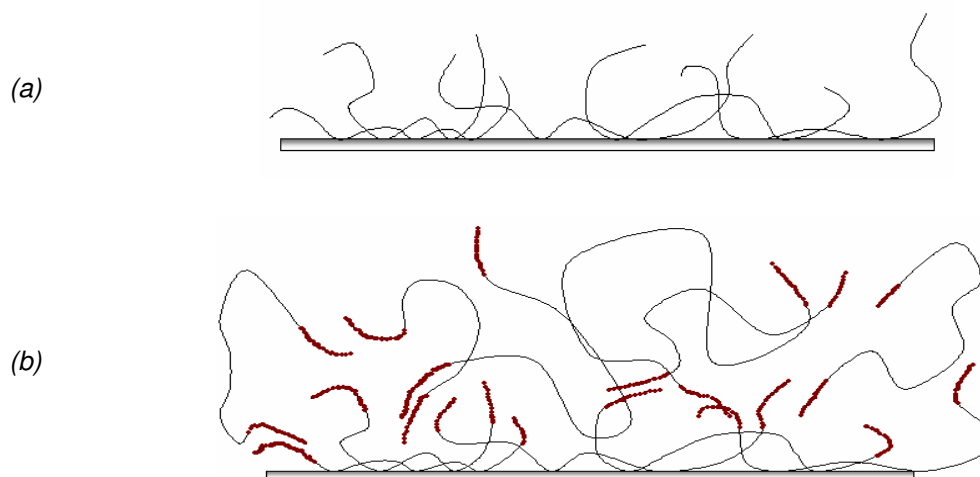


Figura 33: Ilustração esquemática da provável estrutura de adsorção de homopolímero (a) e polímero hidrofobizado (b) em argila

No entanto, a presença de segmentos hidrofóbicos nas extremidades do polímero implica na possibilidade de interação entre estes e outros segmentos de outras macromoléculas na interface sólido/líquido, favorecendo, dessa forma, a associação entre tais polímeros, gerando, portanto, múltiplas camadas adsorvidas na argila (Figura 33b). Assim sendo, a adsorção de múltiplas camadas de polietilenoglicol hidrofobizado na superfície externa e a concomitante adsorção de uma bicamada nas entrecamadas das argilas proporcionam uma excelente capacidade de inibir a desintegração e dispersão das argilas por tal polímero.

V.4- ADITIVOS ELASTOMÉRICOS

São apresentadas, em seguida, as discussões relativas aos experimentos de adsorção e de desempenho realizados com os elastômeros SBR-1502 e TR-1601, incluindo questionamentos acadêmicos a cerca dos mecanismos de adsorção dessas macromoléculas em argila organofílica.

São também debatidas questões pragmáticas quanto a ação desses polímeros como aditivo modificador das propriedades filtrantes ou reológicas.

V.4.1- Isotermas de Adsorção

As curvas de adsorção dos polímeros elastoméricos citados em argila organofílica (Geltone) foram elaboradas a partir dos resultados de teores de carbono apresentados no subitem IV.5.1 e de maneira semelhante as demais abordagens apresentadas anteriormente para os polímeros catiônicos e não-iônicos. Foram plotadas as massas de polímero adsorvido, em miligramas de polímero por grama de argila, *versus* a concentração inicial de polímero em solução (em porcentagem peso/volume).

V.4.1.1- Efeito da Estrutura do Elastômero

É notório que as propriedades físico-químicas das borrachas são dependentes do processo de polimerização, o qual determina, em última análise, a estrutura e microestrutura do polímero [294]. O efeito do ordenamento dos meros na cadeia principal do polímero sobre o processo de adsorção foi estudado confrontando-se um copolímero aleatório, no qual os meros estão distribuídos randomicamente ao longo da cadeia (SBR-1502), e um copolímero em bloco, onde os meros estão dispostos em grupos (TR-1601). Na Figura V.34 são apresentadas as isothermas de adsorção desses elastômeros em argila organofílica (Geltone) em solvente orgânico, evidenciando uma diferença nos processos de adsorção dos dois polímeros, principalmente em baixas concentrações, *i.e.*, menores que 1%(p/v). Diversamente, o perfil das curvas de adsorção desses elastômeros em altas concentrações assemelham-se muito, sendo que o copolímero aleatório apresentou maior afinidade pelo adsorvente que o elastômero em bloco.

Segundo classificação proposta por Giles, ambas as isotermas de adsorção possuem um perfil característico do tipo L3, o qual apresenta um decréscimo inicial na curvatura da isoterma, sugerindo uma dificuldade crescente do soluto em achar sítios para adsorção a medida em que se aumenta a concentração polimérica [157].

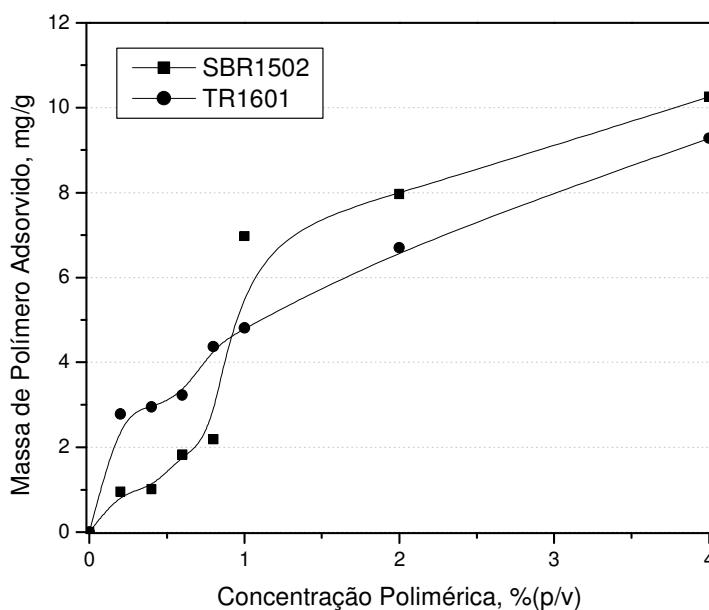


Figura V.34: Isotermas de adsorção dos elastômeros SBR-1502 e TR-1601 em argila organofílica (Geltone)

Observa-se, em ambas as curvas, um ponto de inflexão localizado num pseudo-platô, em torno de 0,5%(p/v) de elastômero, no qual há uma mudança de curvatura nas isotermas. Segundo o referido autor, isso pode representar uma barreira de energia, a qual deve ser transposta para que ocorra novas adsorções [157].

A argila organofílica em questão, Geltone¹² II, é produzida a partir da adsorção em bentonita de um sal de alquil-amônio quaternário, o qual contém, predominantemente, cadeias esteáricas em sua composição [295]. Portanto, o adsorvato depara-se com superfícies de natureza hidrofóbica, uma vez que estas, encontram-se, majoritariamente, recobertas com sais de alquil-amônio.

¹² methyl benzyl dihydrogenated tallow ammonium bentonite

Conforme já comentado no subitem V.2, a adsorção de moléculas contendo grupos catiônicos é fortemente favorecida devido às interações eletrostáticas, de modo que é descartado a possibilidade dos elastômeros promoverem a dessorção das aminas quaternárias.

As isotermas parecem propor uma certa afinidade entre o adsorvente e os elastômeros. Pode-se pensar que as borrachas, de natureza apolar, interajam de alguma forma com as cadeias esteáricas ou com os grupos benzilas das benzil-alkil-aminas adsorvidas na superfície da argila. Isso explica, de certa forma, o perfil das isotermas em altas concentrações, as quais crescem continuamente com a concentração, sem a presença, portanto, de um patamar de saturação na faixa de concentração estudada. Um comportamento análogo foi sinalizado por Volpert ao estudar o processo de adsorção de poliacrilamidas hidrofobizadas em bentonitas [194]. Ele observou que as associações hidrofóbicas polímero/polímero eram muito mais favorecidas que as interações polímero/solvente, promovendo, assim, a formação de múltiplas camadas de polímero adsorvido. Tais associações, segundo ele, sugerem a presença de uma interação fraca entre o adsorvente e o adsorvato, por exemplo do tipo van der Waals.

Copolímeros (aleatórios ou em blocos) possuem solubilidades peculiares em determinados solventes orgânicos em virtude da distribuição dos meros ao longo da cadeia, os quais possuem solubilidade distintas em cada solvente, podendo, deste modo, demonstrar propriedades coloidais em solução, inclusive formar misturas em determinados sistemas [296-298]. Os elastômeros estudados foram solúveis em CH_2Cl_2 na faixa de concentração estudada, sendo observada, de fato, uma maior morosidade ao se solubilizar o copolímero em bloco (TR-1601) em altas concentrações. As diferenças entre as isotermas de adsorção dos elastômeros pode ser compreendida, parcialmente, a partir do comportamento desses polímeros em solução. O diclorometano é um solvente termodinamicamente ruim para as frações de polibutadieno e de poliestireno, de modo que as interações polímero/polímero são favorecidas, contrariamente às interações polímero/solvente [299]. Conforme relatado por Wittbrodt, copolímeros de estireno-butadieno em bloco

agregam-se formando mistelas quando em solução de diclorometano, nas quais a fração estireno, capaz de interagir melhor com o solvente, devido ao sistema de elétrons π aromáticos, encontra-se na parte externa da miscela [300]. Por conseguinte, uma razão para a isoterma do elastômero TR exceder a do elastômero SBR, em baixas concentrações, *pode ser* a miscelização dos copolímeros em bloco, implicando uma maior densidade de adsorção de polímero por grama de argila. No mínimo pode-se supor que tais copolímeros, contendo um grande bloco de polibutadieno, de baixa polaridade, estejam arranjados de forma a interagirem, preferencialmente, entre si, evitando, assim, o solvente polar.

Por outro lado, em elevadas concentrações poliméricas, tal comportamento se inverte, sendo a isoterma de adsorção do elastômero TR excedida pelo elastômero SBR. Portanto, nessa situação, parece haver uma maior afinidade entre o copolímero aleatório e a argila organofílica, observando-se uma maior quantidade de polímero adsorvido, conforme mostrado na Figura V.34. Estudos realizados por Thies mostram que a adsorção de copolímeros de estireno-butadieno em solvente orgânico clorado sobre sílica ocorre preferencialmente devido à fração de poliestireno, atribuindo menor importância aos efeitos geométrico e de tamanho de cadeia [301-303]. No entanto, há controvérsia nesta questão, pois, como veremos a seguir, o peso molecular dos elastômeros em fluidos de perfuração pode influenciar de fato os resultados de desempenho dos mesmos.

V.4.2- Formulações dos Fluidos com SBR e TR

Os fluidos a base de ésteres metílicos de óleo de soja contendo os elastômeros SBR-1502 e TR-1601 apresentaram-se, visualmente, após o processo de envelhecimento, como uma lama de coloração bege. As lamas mantiveram-se estáveis por um longo período de tempo, sendo observado separação de fases somente após mais de 72 horas de repouso das suspensões, indicando, aparentemente, uma boa homogeneização e emulsificação dos aditivos nas fases (água e éster) dos fluidos.

Os resultados para os parâmetros reológicos, viscosidade plástica, limite de escoamento, gel inicial e final encontram-se na Figura V.35. Os valores de estabilidade elétrica, apesar de não mostrados na Figura citada, são apresentados na Tabela IV.49 a 51 e variaram entre 120-210 mV, mostrando valores relativamente baixos, uma vez que, de um modo geral, são desejados valores superiores a 1000 mV [304]. A estabilidade elétrica de fluidos é uma propriedade que mede a qualidade das emulsões formadas, sendo intrinsecamente relacionado ao tipo de emulsificante utilizado [305]. Por exemplo, Reis, ao formular fluidos a base de ésteres metílicos de soja com diferentes emulsificantes, observou valores de estabilidade elétrica que variaram de 200 a 600 mV [241]. Os valores observados de estabilidade elétrica para os fluidos padrões, formulados com ecotrol, semelhantes aos formulados pelo referido autor, sugerem uma boa reprodutibilidade do processo de formulação. Conforme exposto a seguir, nota-se que as demais propriedades desses fluidos também se assemelham com os resultados obtidos por Reis, ratificando, portanto, a idéia proposta.

A viscosidade plástica de um fluido de perfuração pode variar em função do teor de sólidos, da razão água/óleo e da concentração de viscosificante [306]. Observa-se na Figura V.35a, os valores de viscosidade plástica dos fluidos formulados com concentrações crescentes de elastômeros. A viscosidade do fluido é tanto maior, quanto maior é a concentração polimérica do mesmo, sendo notado, entretanto, uma diferença entre os valores obtidos com os elastômeros SBR-1502 e TR-1601. Este último apresentou valores de viscosidade plástica menores que o primeiro, visto que o TR-1601 possui menor tamanho médio de cadeias poliméricas (menor M_w), conforme mostrado na Tabela III.5. Variações nos valores de viscosidade plástica em função da distribuição dos meros na cadeia polimérica também foram observadas por Hernández ao estudar o uso de copolímeros de estireno-butadieno em fluidos de perfuração a base de óleo, verificando valores maiores para os fluidos formulados com copolímero randômico que para os fluidos contendo copolímero em bloco [239].

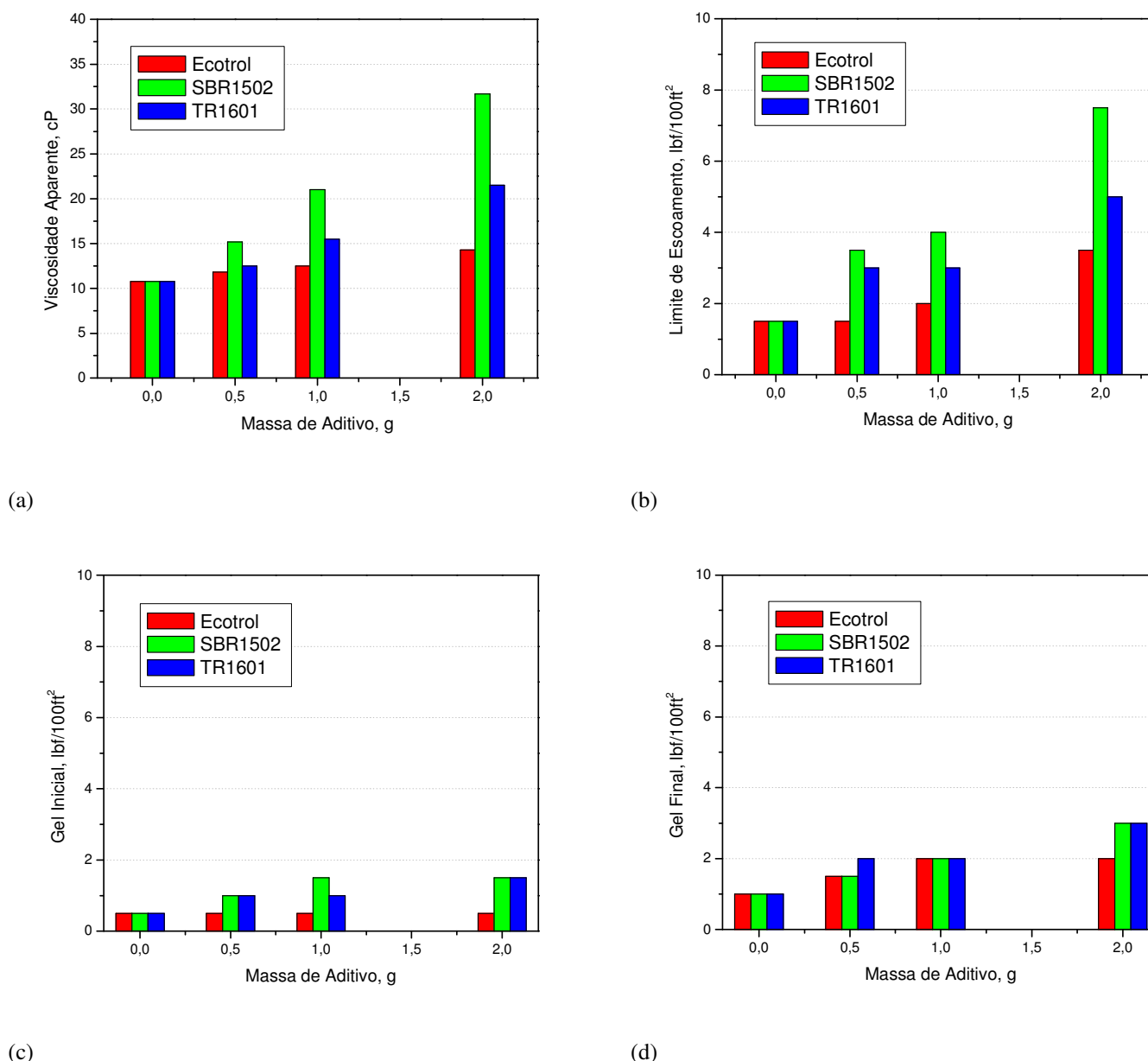


Figura V.35: Propriedades dos fluidos com SBR1502 e TR1601

É descrito na literatura a importância dos parâmetros limite de escoamento e gel inicial e final na capacidade de aumentar a viscosidade do fluido quando em repouso e de sustentar os cascalhos em suspensão, respectivamente [124]. O limite de escoamento é uma medida das forças de interação entre as partículas em suspensão, sendo matematicamente proveniente do modelo plástico de Bingham quando a taxa de cisalhamento é extrapolada para zero [242]. Observa-se na Figura V.35b que ambos os

polímeros elastoméricos SBR-1502 e TR-1601 foram capazes de aumentar o limite de escoamento ao se aumentar a concentração destes nos fluidos de perfuração formulados, sendo observado, também, que o uso de copolímero randômico nos fluidos geraram maiores valores desta propriedade, comparativamente ao copolímero em bloco. Contudo, segundo preconizado por Schmidt, diferenças no limite de escoamento devido a mudanças de variáveis na formulação do fluido, geralmente, são muito difíceis de explicar [115].

As propriedades gelificantes dos fluidos de perfuração a base de emulsão inversa são, tradicionalmente, obtidas com o uso de argilas organofílicas, as quais formam uma dispersão coloidal a partir das interações entre as partículas de argilas e entre estas e as gotículas de água da fase interna, construindo-se, assim, quando em repouso, uma estrutura tridimensional semi-rígida com o tempo, capaz de manter os sólidos em suspensão [3]. Nota-se, nas Figuras V.35.c e d, que os fluidos formulados com os elastômeros em questão apresentaram aumento nos valores de gel inicial e final quando comparados ao fluido padrão (com ecotrol). Ressalta-se, no entanto, que estes valores ainda estão abaixo (ou muito próximos) do limite dito operacional para estes parâmetros, *i.e.*, maiores que 2 lbs/100ft² [239].

Os fluidos com os diferentes elastômeros apresentaram, praticamente, leituras iguais de gel no viscosímetro Fann-35A, independentemente da distribuição dos meros na cadeia polimérica, sugerindo que, ou eles contribuem de forma semelhante para a formação do gel, ou o ensaio não é apropriado para tal distinção. Essa segunda idéia é fortemente embasada em diversos trabalhos, os quais apontam para o limitado domínio de medição dos equipamentos padronizados pelo Instituto Americano de Petróleo (API), não sendo capazes de quantificar variações de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento [114,307-310]. Ainda assim, a partir dos resultados expostos nas Figuras V.35.c e d, pode-se conjecturar que os elastômeros são capazes de favorecer, em alguma medida, a formação de uma estrutura tipo gel nos fluidos a partir das interações ente os elastômeros e a argila organofílica.

É apresentado na Figura V.36, o comportamento reológico desses fluidos em função da taxa de cisalhamento à 115°F, evidenciando-se um perfil

pseudo-plástico, onde a viscosidade decresce à medida em que a taxa de cisalhamento aumenta. Observa-se que ambos os fluidos com elastômeros apresentam valores de viscosidade comparativamente maiores que os fluidos formulados com ecotrol, conforme já comentado.

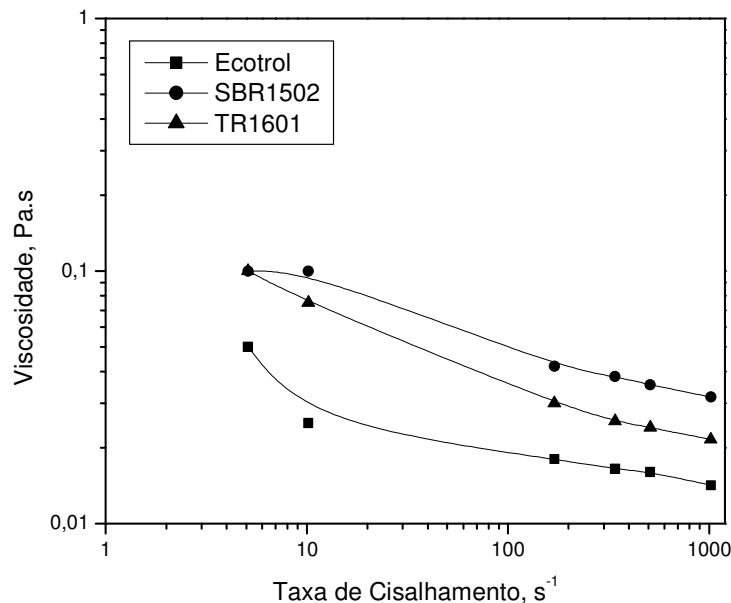


Figura V.36: Curvas de fluxo dos fluidos com SBR1502 e TR1601

O volume de filtrado é um dos parâmetros operacionais mais importantes a ser controlado num fluido de perfuração, podendo acarretar danos severos, por vezes permanentes ao poço perfurado [311]. A Figura V.37 mostra a evolução dos valores de volume de filtrado com o aumento da concentração de aditivo dos fluidos de perfuração preparados com os elastômeros SBR-1502 e TR-1601 e, também, com o ecotrol. Pode-se observar que dos elastômeros estudados apenas o copolímero aleatório (SBR-1502) foi capaz de provocar uma redução no volume de filtrado, atingindo valores até próximos daqueles obtidos ao se utilizar ecotrol. Os fluidos formulados com este último aditivo apresentaram, todos, volumes de filtrado menores que 10ml (valor limítrofe de operacionalidade). Hernández, estudando o uso de copolímeros de estireno-butadieno, randômico e em bloco, em fluidos de perfuração, também verificou que o copolímero aleatório era o que

proporcionava menor volume de filtrado comparativamente ao copolímero em bloco [239].

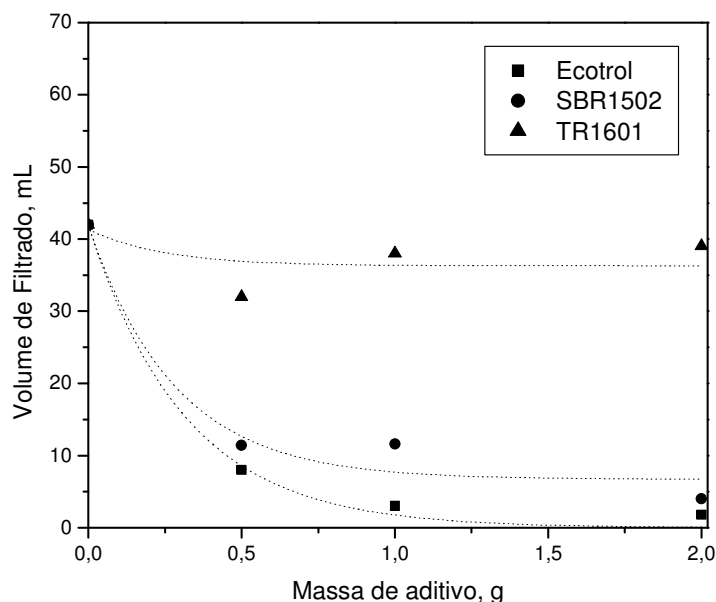


Figura V.37: Volume de filtrado dos fluidos com SBR1502 e TR1601

Observa-se que o fluido formulado sem um aditivo específico para controlar o filtrado apresentou um volume final de aproximadamente 40ml, revelando que apenas o uso de argila organofílica e barita no fluido não garante boas propriedades filtrantes. Todavia, os fluidos formulados com o copolímero aleatório SBR-1502 foram capazes de reduzir expressivamente os valores de volume de filtrado, contrariamente aos fluidos formulados com o copolímero em bloco, chamando a atenção, portanto, para a importância das características estruturais dos aditivos poliméricos em seu desempenho.

Apesar de haver vários trabalhos na literatura acerca do processo de filtração durante a perfuração de poços petrolíferos, o mecanismo de formação e crescimento do reboco ainda não é claramente compreendido [312-316]. Segundo Sharma, o estado coloidal do fluido exerce um papel fundamental na construção do reboco, tendo as argilas organofílicas um efeito determinante neste contexto [316]. Por conseguinte, a maneira como os elastômeros irão interagir com as argilas organofílicas passa a ter muita importância no

entendimento da formação do reboco. De fato, a discussão presente no subitem anterior sugere uma maior afinidade do elastômero SBR-1502 para as argilas, além disso, os resultados de reologia dos fluidos formulados com tais polímeros também sugerem uma maior interação entre o copolímero randômico e a argila organofílica.

Durante o processo de filtração, partículas grandes e pequenas são depositadas sobre um meio filtrante devido à pressão aplicada, levando, assim, ao crescimento do reboco. Os resultados sinalizam, portanto, que o copolímero aleatório favorece, de algum modo, um arranjo mais ordenado dessas partículas durante o processo de filtração, gerando um reboco mais homogêneo e menos poroso, conseqüentemente, reduzindo o volume de filtrado. Esta hipótese é corroborada por Aston, o qual teoriza que os aditivos polímeros agem na interface sólido/miscela de modo a bloquear a passagem de líquido [99].

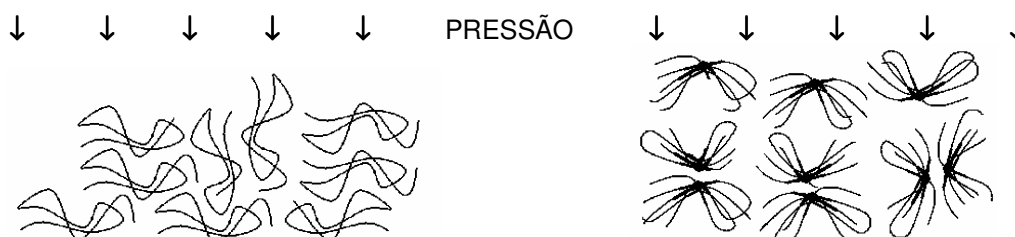


Figura V.38: Ilustração esquemática do arranjo entre os elastômeros na interface argila/micela durante a filtração

A Figura V.38 ilustra, de forma esquemática, como os copolímeros aleatório e em bloco poderiam estar se associando na interface argila/micela, gerando uma disposição mais compacta ou menos compacta, respectivamente.

V.5- FLUIDOS A BASE DE ÉSTERS COM ELASTÔMEROS

São apresentadas, em seguida, as discussões relativas aos experimentos de desempenho realizados com as séries de elastômeros a frio, a quente e de SSBR. São também debatidas questões operacionais quanto a

ação desses polímeros como aditivo modificador das propriedades filtrantes ou reológicas.

V.5.1 – Ensaio de Desempenho dos Fluidos

Todos os fluidos formulados contendo elastômero apresentaram, posteriormente ao envelhecimento em estufa rotatória por 16 horas à 150°F, um aspecto visual de uma lama viscosa de coloração marrom, a qual manteve-se estável, *i.e.*, sem separação de fases por mais de 36 horas, demonstrando, a princípio, uma boa homogeneização e emulsificação dos fluidos formulados. Todos os fluidos formulados com estes elastômeros apresentaram valores de estabilidade elétrica, após envelhecimento, na faixa de 100-150mV, conforme mostrado nas Tabelas IV.53 a 55. Apesar desses valores serem relativamente baixos, os mesmos foram aceitos, tendo-se em vista que eles estão na mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Reis, ao formular fluidos muito semelhantes [241].

As propriedades reológicas e filtrantes dos fluidos de perfuração contendo os diversos elastômeros serão discutidos a diante, separadamente, conforme a classificação proposta no subitem III.7.1

V.5.1.1 – Grupo de SBR a Frio

Os fluidos formulados com os elastômeros SBR-1006, 1011 e 1028 apresentaram, conforme exposto na Tabela IV.53, valores de viscosidade plástica entre 33-35cP, calculados segundo a norma API, sendo tais valores maiores que os obtidos antes do envelhecimento. Os valores de limite de escoamento e gel inicial e final, os quais caracterizam a capacidade do fluido em carrear e sustentar os cascalhos, demonstraram um pequeno aumento após o envelhecimento. Isso sugere que tais polímeros são capazes de viscosificar o fluido sem alterar o comportamento pseudoplástico do mesmo. Patel, ao estudar o uso de diferentes copolímeros de estireno em fluidos de

perfuração a base de óleo diesel, da mesma forma observou que o copolímero de estireno-butadieno era capaz de aumentar a viscosidade plástica do fluido sem promover uma melhora na capacidade de carreamento do fluido, ou seja, sem aumentar significativamente os valores de limite de escoamento e gel inicial e final do fluido [317].

A seguir são apresentadas, na Figura V.39, as curvas de fluxo dos fluidos de perfuração formulados com o grupo de SBR a frio, elaboradas a partir das medições feitas no viscosímetro Fann-35A.

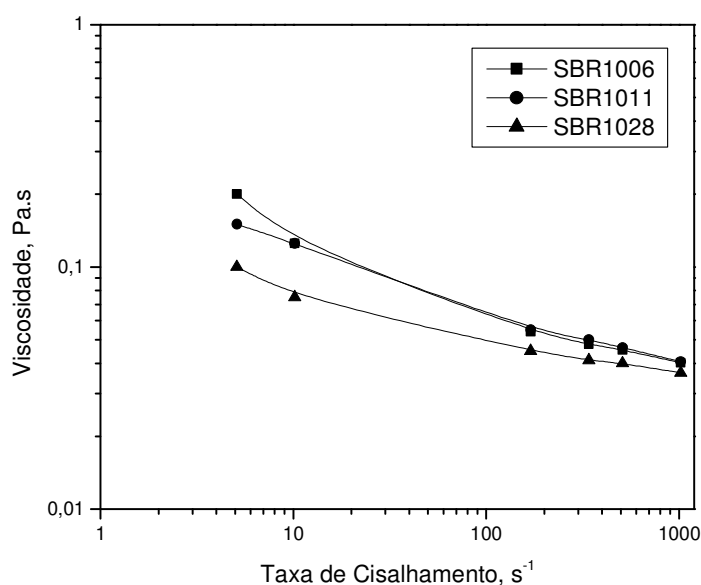


Figura V.39: Curvas de fluxo dos fluidos com SBR a Frio

Pode-se observar que os fluidos deste grupo apresentam um indício de comportamento pseudo-plástico, onde a viscosidade decresce à medida em que a taxa de cisalhamento aumenta. Nota-se uma pequena diferença nos valores absolutos de viscosidade para os diferentes copolímeros, sendo estes, concordantes com seus respectivos pesos moleculares (*vide* Tabela III.5). Assim sendo, o elastômero SBR-1028, de menor peso molecular poderal médio ($M_w \sim 300.000$) apresentou menores valores de viscosidade plástica.

Observa-se na Figura V.40 que todos os copolímeros sintetizados por polimerização a frio são capazes de minimizar o volume de filtrado,

independentemente do peso molecular do polímero, atingindo valores muito próximos ao obtido com o uso de ecotrol (estrela azul inferior na figura).

Existem pouquíssimos trabalhos citados na literatura com referência à correlação entre estrutura do aditivo polimérico e seu desempenho em fluidos de perfuração, sendo tais estudos, predominantemente, para fluidos a base de água [96,273,318-319].

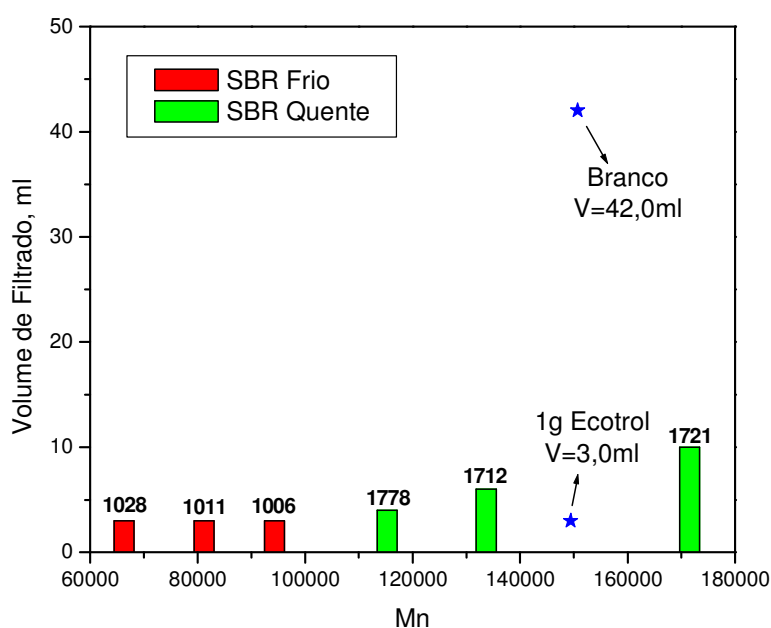


Figura V.40: Volume de filtrado dos fluidos com SBR a Frio e a Quente

Por exemplo, Zhang, estudando o uso de celuloses grafitizadas em fluidos aquosos, verificou que quanto maior o número de ramificações na cadeia principal, maior a viscosidade plástica e verifica-se ainda um decréscimo no valor de volume de filtrado [318]. Por outro lado, Aston ressalta que não há correlação entre os valores de viscosidade plástica e de filtração API ao se estudar a dinâmica de formação dos rebocos em fluidos de perfuração a base de óleo [99]. De fato, os resultados de viscosidade dos fluidos formulados com SBR a frio variaram muito pouco em função do peso molecular, assim como os valores de volume de filtrado, sugerindo, portanto,

que tais propriedades, neste caso, são pouco influenciadas pelo peso molecular do elastômero. Isso decorre fundamentalmente da estrutura ramificada do copolímero. Assim sendo, aumentar o peso molecular da macromolécula implica aumentar o número ou o tamanho das ramificações, fazendo a molécula crescer tridimensionalmente. Diferentemente, um polímero linear (não-ramificado) teria um crescimento preferencialmente longitudinal. Portanto, pode-se pensar que os copolímeros aleatórios ramificados (SBR a frio) são capazes de, ao interagirem com a argila organofílica, formarem com estas uma estrutura mais homogênea e compacta, reduzindo a permeabilidade do reboco e, assim, minimizando o volume de filtrado.

V.5.1.2- Grupo de SBR a Quente

Na Figura V.41 são apresentados os comportamentos reológicos dos fluidos de perfuração formulados com os elastômeros SBR-1712, 1721 e 1778, sendo observado que tais polímeros elastoméricos são capazes de imprimir certo caráter pseudo-plástico aos fluidos, diminuindo-se os valores de viscosidade conforme aumenta-se a taxa de cisalhamento. Observam-se que as curvas de fluxo de tais fluidos assemelham-se muito, encontrando-se praticamente sobrepostas em menores taxas de cisalhamento. Essa semelhança deve-se, possivelmente, à proximidade dos valores de peso molecular dos copolímeros, os quais variam entre 400.000-550.000Da. Por outro lado, em taxas maiores, evidencia-se uma diferenciação entre as curvas, sem, no entanto, correlacionar-se com os respectivos pesos moleculares dos copolímeros.

Na Tabela III.5 são apresentados os valores de limite de escoamento e gel inicial e final dos fluidos formulados com SBR a quente, os quais variaram, respectivamente entre 6-11 lbf/100ft² e 2-3/1,5-2 lbf/100ft², sendo tais valores não muito diferentes daqueles obtidos com os fluidos formulados com SBR a frio. Por consequência, fica claro novamente, o quê parece ser um apanágio para os copolímeros de estireno-butadieno aleatórios, que eles modificam

muito pouco as propriedades gelificantes dos fluidos, proporcionando, no entanto, em alguns casos, uma melhora nas propriedades filtrantes do mesmo.

Sabe-se que os fluidos de perfuração a base de ésteres possuem como uma de suas principais limitações a inevitável hidrólise básica dos mesmos, gerando os respectivos ácidos graxos e alcoóis, alterando perigosamente as propriedades reológicas de tais fluidos, principalmente em altas temperaturas e elevada alcalinidade [320-322].

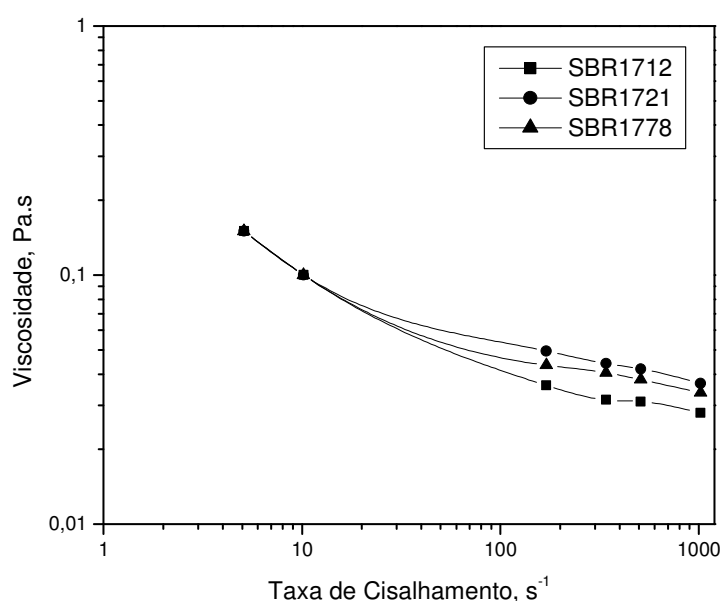


Figura V.41: Curvas de fluxo dos fluidos com SBR a Quente

Amanullah chega a afirmar que é impossível formular um fluido operacional a base de éster sem a redução das características reológicas do óleo vegetal ou a adição de um aditivo afinante, *i.e.*, capaz de reduzir a viscosidade [321]. Logo, aditivos poliméricos com as características citadas no parágrafo anterior são muito desejados, uma vez que eles são capazes de minimizar o volume de filtrado, sem aumentar significativamente a viscosidade e o gel dos fluidos.

A Figura V.40 mostra que os volumes de filtrado obtidos com os fluidos formulados com os elastômeros SBR-1778, 1712 e 1721 foram tanto menores quanto menor foi o peso molecular do copolímero utilizado (4,0; 6,0 e 10,5ml,

respectivamente). Esse resultado é particularmente interessante, pois, à princípio, teríamos a propensão a pensar o contrário, ou seja, quanto maior o peso molecular, maior a quantidade de polímero presente no reboco e, portanto, menor volume de filtrado. Portanto, da mesma opinião de Quintero ao estudar o uso de copolímeros (alquil-metacrilato/estireno e butadieno/estireno) em fluidos de perfuração de base oleosa, o qual observou que ao aumentar o tamanho das cadeias poliméricas de 100.000 para 450.000Da, o volume de filtrado foi reduzido de 10,6 para 3,8ml [121]. Todavia, tal autor não deixa de mencionar a importância da interação entre copolímero e argila organofílica nos resultados finais de filtração.

De fato, conforme apresentado na Tabela III.5, os copolímeros da série SBR a quente são aleatórios, lineares e, parcialmente, estereoregulares (contendo 75% do butadieno na configuração trans), portanto, tais características irão determinar o mecanismo de formação do reboco. Segundo exposto no subitem anterior, tais copolímeros randômicos apresentam uma certa afinidade pela argila organofílica, favorecendo o processo de adsorção. Assim sendo, aumentando-se o tamanho da cadeia polimérica, aumenta-se, o número de segmentos adsorvidos e, também, o número de segmentos não adsorvidos em forma de loops e caudas, as quais se projetam para o seio da solução, facilitando, assim, a formação de pontes entre as partículas. Neste contexto, tem-se a formação de um reboco heterogêneo, no qual as diferentes partículas sólidas não conseguem um empacotamento eficiente, possibilitando a existência de poros e canais, que comprometem o processo de filtração. Por outro lado, copolímeros com cadeia polimérica menor, provavelmente, possuem poucos segmentos não adsorvidos em forma de loops e caudas, de modo que, neste caso, as partículas podem se aproximar mais umas das outras, formando uma estrutura mais homogênea e, portanto, reduzindo o volume de filtrado.

Vale ressaltar que o copolímero SBR-1502, discutido no subitem V.4, também faz parte da série de SBR a quente, sendo o polímero de menor peso molecular. O fluido formulado com tal elastômero apresentou volume de filtrado de 4,0ml, portanto, concordante com a discussão apresentada acima.

V.5.1.3- Grupo de SSBR

Os fluidos formulados com os copolímeros SSBR-4525 e 4548 apresentaram, conforme apresentado na Tabela IV.55, resultados bem distintos de desempenho. O fluido formulado com SSBR-4548 apresentou um valor de estabilidade elétrica significativamente menor que o apresentado pelo fluido contendo SSBR-4525, já antecipando uma qualidade inferior das emulsões formadas com aqueles fluidos.

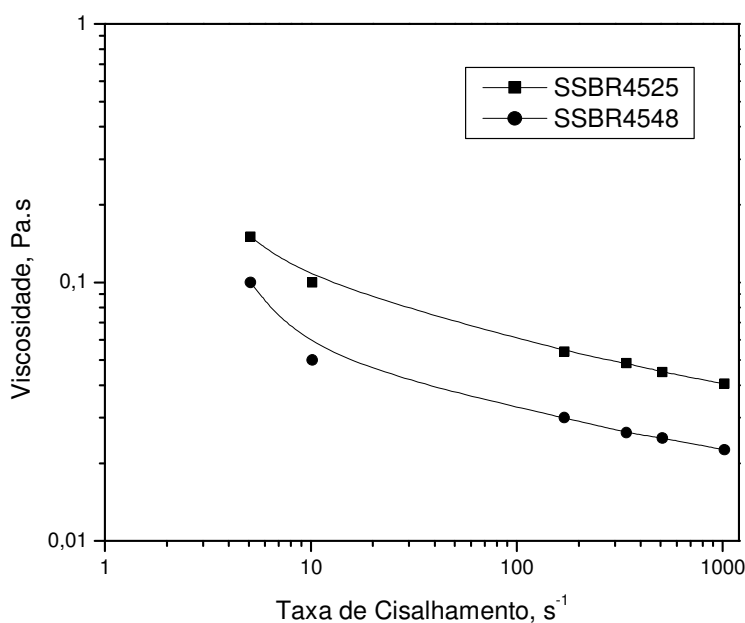


Figura V.42: Curvas de fluxo dos fluidos com SSBR

Nota-se, na referida Tabela, que ambos os copolímeros são capazes de viscosificar os fluidos, sendo tal efeito mais pronunciado com o uso do elastômero SSBR-4525, obtendo-se um valor de viscosidade plástica de 36,0cP contra apenas 20,0cP obtido ao ser utilizado o copolímero SSBR-4548. A Figura V.42 ilustra os comportamentos reológicos dos fluidos formulados com tais elastômeros, obtidos com o uso do viscosímetro Fann-35A, portanto, com todas as limitações inerentes ao equipamento, conforme já comentado. Pode-se observar que as curvas de fluxo diferenciam-se em termos quantitativos, no

entanto, assemelham-se muito quanto ao seu perfil qualitativo, qual seja, a viscosidade diminui a medida que se aumenta a taxa de cisalhamento. Pode-se especular, novamente, que tais diferenças devem-se às características estruturais de tais copolímeros.

Observa-se, na Tabela IV.55, que as propriedades gelificantes (limite de escoamento e gel inicial e final) dos dois fluidos também variaram em função do copolímero utilizado. O uso do copolímero SSBR-4548 implicou valores extremamente baixos dessas propriedades, sugerindo uma inabilidade do fluido na elaboração de uma estrutura tridimensional ao cessar o cisalhamento. Tal elastômero é um copolímero de estireno-butadieno, no qual parte do estireno (ca. 30%) encontra-se na forma de bloco, sendo o restante da molécula uma cadeia aleatória de estireno-butadieno linear (não ramificada), conforme mostrado nas Tabelas III.4 e 5. No subitem V.4, também foi observado que o uso do elastômero TR-1061, um copolímero de estireno-butadieno do tipo tribloco (SBS), proporcionou fluidos com propriedades gelificantes e filtrantes inferiores àquelas obtidas com o uso de copolímeros aleatórios.

O copolímero SSBR-4548, além disso, apresenta a particularidade de possuir um elevado teor de estireno, comparativamente aos demais elastômeros, com exceção ao elastômero SBR-1721, que possui um teor próximo a este (*vide* Tabela III.4). O uso deste último copolímero também acarretou propriedades reológicas e filtrantes inferiores quando comparados aos demais fluidos. Isso pode sugerir que elastômeros com elevado número de unidades de estireno, principalmente arranjados em grupos, não interajam de forma favorável com a argila organofílica, formando emulsões pouco estáveis, comprometendo, assim, as propriedades reológicas e filtrantes de tais fluidos. No entanto, vale ressaltar que, contrariamente a esta tendência, Van Slyke propõe o uso de copolímero de estireno-butadieno juntamente com poliestireno em fluidos de perfuração a base de óleo como aditivos redutores de filtrado [113]. Conforme visto na Figura V.43, o uso de SSBR-4548 em fluido a base de éster não foi capaz de garantir a formação de um reboco consistente, de modo que o volume de filtrado foi extremamente elevado (quase 30ml), aproximando-se do valor obtido com o branco (controle).

Observa-se que o copolímero aleatório SSBR-4548 apresentou um volume de filtrado pouco maior que o apresentado pelo SBR-1502. Segundo a correlação observada, com o uso dos copolímeros randômicos, entre o volume de filtrado e o peso molecular seria de se esperar que o primeiro elastômero, o qual possui menor peso molecular, apresentasse menor volume de filtrado.

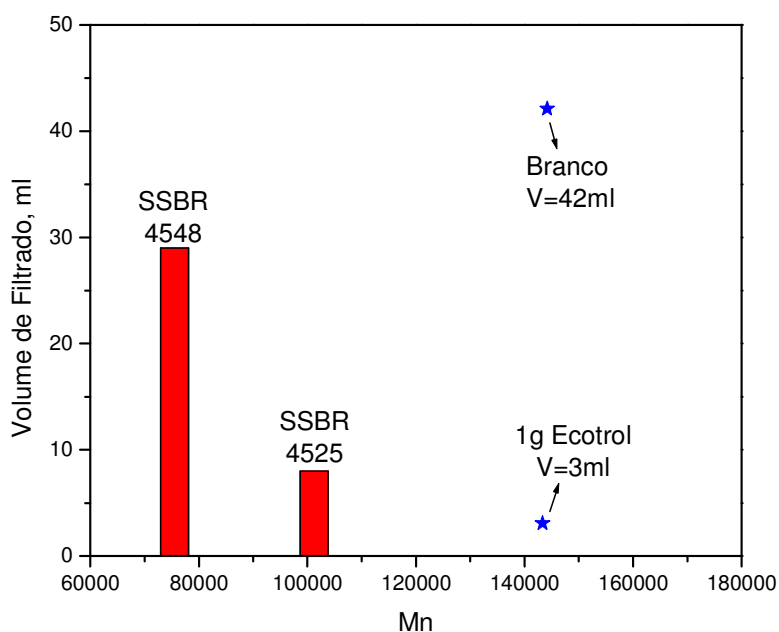


Figura V.43: Volume de filtrado dos fluidos com SSBR

Esse comportamento talvez se deva a composição dos elastômeros da série SSBR, a qual contém uma combinação de aditivos anti-oxidantes, a fim de proteger o polímero durante as fases de secagem e acabamento. Por conseguinte, pode-se conjecturar que, de alguma forma, tais anti-oxidantes estejam desfavorecendo a ação sinérgica entre os componentes do fluido, gerando rebocos de baixa qualidade. Ainda pode-se lembrar que o copolímero SSBR-4548 possui um elevado teor de estireno em sua composição química, sendo tal característica, conforme teorizado anteriormente, também desfavorável para as propriedades filtrantes dos fluidos.



CONCLUSÃO

A seguir é apresentado, de forma sistemática, um epílogo das observações mais importantes obtidas a partir dos resultados experimentais da tese, sendo em seguida enunciadas as conclusões gerais.

↳ As isotermas de adsorção sugerem uma *especial afinidade* entre os polycations e as argilas estudadas, sobrevivendo um processo de adsorção abalizado nas *interações eletrostáticas* entre os grupos funcionais do polímero positivamente carregados e os sítios negativamente carregados das argilas.

↳ As isotermas de adsorção também sugerem uma estreita relação entre a quantidade de polímero adsorvido na argila B1 e o seu respectivo peso molecular, sendo tanto maior, quanto menor o tamanho da cadeia polimérica.

↳ As quantidades necessárias para a formação da monocamada de polímero na superfície da argila (N_m), segundo a Equação de Langmuir, são 24,01; 26,28; 31,87 e 53,39mg/g para o PDADMAC-HMW, MMW, LMW e VLMW, respectivamente.

↳ O polímero catiônico de alto peso molecular apresenta maior afinidade pela superfície dos argilominerais do tipo 2:1 (*e.g.* esmectita), que pelos mesmos do tipo 1:1 (*e.g.* caulinita).

↳ As isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B4 enriquecida com sódio, potássio e cálcio apresentam perfis distintos, mostrando uma maior afinidade entre o polímero e a argila B4 enriquecida com sódio.

↳ As isotermas de adsorção de PDADMAC-VLMW em argila B4 enriquecida com Na^+ , K^+ e Ca^{++} mostram uma menor quantidade de polímero adsorvido na argila B4 enriquecida com potássio.

↪ O aumento da concentração de adsorvente provoca uma significativa mudança no perfil da isoterma de adsorção, passando do tipo C para o tipo H.

↪ A quantidade de polímero catiônico adsorvido nas argilas é tanto maior, quanto maior o teor de esmectita presente nas mesmas.

↪ Todos os polímeros catiônicos provocam uma redução no teor de água (30-200°C) da argila B1 após o processo de adsorção, sendo tal comportamento nitidamente dependente do peso molecular polimérico.

↪ A redução no teor de água (30-200°C) da argila B1 após o processo de adsorção é tanto maior, quanto maior a concentração polimérica inicial.

↪ A adsorção de PDADMAC-VLMW na argila B1 provoca uma expressiva redução no teor de água da mesma.

↪ A adsorção de polímero catiônico em argila B4 enriquecida com sódio e cálcio acarreta uma redução no teor de água das argilas.

↪ A adsorção de polícatión em argila B4 potássica não modifica o teor de água (30-200°C) da argila após o processo de adsorção, independentemente da concentração polimérica.

↪ A redução nos teores de água (30-200°C) das argilas contendo diferentes quantidades de esmectita (B1, B2 e B3), após o processo de adsorção, correlaciona-se com as respectivas isotermas de adsorção, ou seja, quanto maior o teor de esmectita, maior a quantidade de polímero adsorvido e, portanto, menor o teor de água.

↪ Os polímeros catiônicos são capazes de adsorver nos domínios internos da argila enriquecida com sódio, desviando os picos de reflexão do plano basal da

mesma para baixos ângulos, a medida em que se aumenta o tamanho da cadeia polimérica.

↳ O ângulo de reflexão do plano basal da argila B4 enriquecida com sódio e potássio é reduzido para baixos ângulos após a adsorção polimérica, no entanto, o mesmo não ocorre com a argila enriquecida com cálcio.

↳ O processo de adsorção de polímero catiônico em argila B1 é um fenômeno exotérmico, no qual a ordem de grandeza da energia observada para a entalpia de adsorção é de *ca.* 5kJ.

↳ O valor de entalpia molar da adsorção de polímero catiônico em argila B1 decresce com o aumento do tamanho da cadeia polimérica, sendo tanto menor, quanto maior o peso molecular do polímero.

↳ A entalpia molar da adsorção dos polímeros catiônicos em argila B1, aparentemente, independe da concentração polimérica inicial.

↳ A entalpia molar da adsorção do PDADMAC-HMW é maior no argilomineral do tipo 2:1 (esmectita), que no argilomineral do tipo 1:1 (caulinita).

↳ Os valores de entalpia molar da adsorção de PDADMAC-HMW em argila B1 sugerem uma tendência de acréscimo destes valores, a medida em que se diminui o tamanho médio de partícula da argila.

↳ Pode-se dizer, sob o aspecto da evolução de calor no calorímetro, que o processo de adsorção é um fenômeno extremamente rápido, durando pouco menos que 15 minutos.

↳ Todos os polímeros catiônicos estudados são capazes de inibir a desintegração e dispersão das argilas nos ensaios de rolamento.

↪ O ensaio de rolamento não permite avaliar o efeito do tamanho da cadeia polimérica no processo de inibição da argila B1.

↪ Os resultados dos ensaios de rolamento sugerem que o processo de inibição por polímeros catiônicos é menos favorecido em argilas ricas em esmectita (e.g. B3).

↪ A partir dos resultados dos ensaios de rolamento pode-se inferir que os polímeros catiônicos estudados são melhores inibidores das argilas que o cloreto de potássio.

↪ As isotermas de adsorção dos polietilenoglicóis modificados em argila B4 mostram que o processo de adsorção de tais moléculas é positivamente influenciado pela presença de segmentos hidrofóbicos na cadeia polimérica.

↪ A isoterma de adsorção do PEG400-C₁₂ sugere uma elevada afinidade deste pelo adsorvente, apresentando um perfil característico do tipo H.

↪ A isoterma de adsorção do diacetato de polietilenoglicol assemelha-se muito a isoterma do homopolímero, apresentando um perfil característico do tipo L.

↪ Os resultados de DRX mostram o deslocamento do pico de reflexão do plano (001) da argila B4 após adsorção com os polietilenoglicóis, sugerindo a entrada destes na entrecamada da argila.

↪ As características inibitivas advindas da hidrofobização do polietilenoglicol parecem ser concordantes com as isotermas de adsorção, ou seja, quanto maior a quantidade de polímero adsorvida, maior a inibição.

↪ Ambos os elastômeros, SBR-1502 e TR-1601, em solução de diclorometano, apresentaram certa afinidade pela argila organofílica geltone, adsorvendo-se, continuamente, na superfície da argila, quantidades crescentes de polímero.

↳ As isotermas de adsorção apresentaram um perfil característico do tipo L3, no qual observa-se um decréscimo da curvatura da isoterma, sem, entretanto, atingir um patamar de saturação.

↳ Observam-se, em ambas as isotermas, um pseudo-platô e um ponto de inflexão, em baixa concentração, onde há uma mudança na curvatura da isoterma.

↳ As isotermas sugerem que o ordenamento dos meros ao longo da cadeia polimérica é determinante no processo de adsorção, sendo que o copolímero aleatório parece apresentar uma maior afinidade pelo adsorvente.

↳ Os fluidos formulados com os elastômeros SBR-1502 e TR-1601 apresentam propriedades elétricas, reológicas e filtrantes típicas dos fluidos a base de ésteres, *i.e.*, com valores dentro do limite de operacionalidade.

↳ Ambos os copolímeros são capazes de viscosificar os fluidos a base de ésteres, sendo este efeito mais pronunciado com o uso do copolímero randômico.

↳ O limite de escoamento dos fluidos contendo SBR-1502 e TR-1601 aumenta proporcionalmente com o acréscimo da concentração de elastômero presente na formulação. Tal comportamento é mais evidente com o uso de copolímero aleatório.

↳ O uso de SBR-1502 e TR-1601 em fluidos de perfuração a base de ésteres não altera, de forma significativa, os valores de gel inicial e final de tais fluidos.

↳ A utilização de copolímero randômico SBR-1502 em fluidos a base de éster é capaz de reduzir expressivamente o volume de filtrado de tais fluidos, apresentando desempenho semelhante ao aditivo de controle (ecotrol).

↪ Copolímeros com estrutura em bloco, como o elastômero TR-1601, parecem desfavorecer a formação de um reboco de boa qualidade, gerando fluidos com elevados valores de volume de filtrado.

↪ Todos os elastômeros estudados são solúveis nos ésteres de soja, formando, juntamente com os demais aditivos, uma emulsão estável por mais de 36 horas.

↪ Os fluidos formulados com os elastômeros da série *SBR a frio* são capazes de provocar um acréscimo nos valores de viscosidade plástica após envelhecimento, sendo este efeito tanto mais acentuado, quanto maior o peso molecular do copolímero.

↪ As curvas de fluxo dos fluidos formulados com os elastômeros da série SBR a frio são muito semelhantes. Tais curvas sugerem um comportamento pseudo-plástico.

↪ As propriedades gelificantes dos fluidos preparados com os elastômeros da série SBR a frio mantêm-se, praticamente, inalteradas após o processo de envelhecimento.

↪ Todos os fluidos formulados com os elastômeros da série SBR a frio apresentam valores similares e pequenos de volume de filtrado, próximos ao valor obtido com o aditivo controle (ecotrol), *ca.* 3,0ml.

↪ Os copolímeros aleatórios ramificados de estireno-butadieno são capazes de viscosificar o fluido a base de éster sem alterar, significativamente, os valores das propriedades gelificantes e, além disso, atuam como excelentes redutores de filtrado.

↪ Fluidos a base de ésteres formulados com elastômeros da série SBR a quente apresentam valores de viscosidade plástica pouco menores que aqueles observados com os copolímeros da série a frio.

↪ Fluidos a base de ésteres contendo elastômeros SBR-1712, 1721 e 1778 exibem um certo caráter pseudo-plástico, não havendo, contudo, uma correlação entre tal efeito e os respectivos pesos moleculares dos polímeros.

↪ Fluidos a base de ésteres contendo elastômeros da série SBR a quente possuem características gelificantes constantes, mesmo após envelhecimento por 16 horas.

↪ Fluidos a base de ésteres formulados com SBR-1712, 1721 e 1778 apresentam propriedades filtrantes dependentes do tamanho da cadeia polimérica, sendo tanto menor o volume de filtrado, quanto menor o peso molecular do elastômero.

↪ Copolímeros aleatórios lineares de estireno-butadieno de baixo peso molecular, preferencialmente menores de 400.000, são capazes de promover boas propriedades reológicas, manter as características gelificantes em níveis operacionais e minimizar o volume de filtrado.

↪ Elastômeros do grupo SSBR são capazes de viscosificar fluidos a base de ésteres, sendo esta ação dependente da estrutura e peso molecular do elastômero.

↪ As curvas de fluxo dos fluidos a base de ésteres formulados com elastômeros SSBR-4525 e 4548 apresentam um perfil pseudo-plástico

↪ O uso de copolímero SSBR-4525 é capaz de proporcionar certa qualidade gelificante ao fluido a base de éster, sendo tal ocorrência inobservada com o uso de SSBR-4548.

⇨ Fluidos a base de ésteres formulados com SSBR-4525 apresentam boas propriedades filtrantes, contrariamente ao observado como uso de SSBR-4548.

⇨ Fluidos a base de ésteres formulados com copolímeros do grupo SSBR possuem propriedades dependentes do tipo de estrutura do elastômero utilizado. O copolímero randômico apresentou melhores resultados de desempenho, principalmente quanto a capacidade de minimizar o volume de filtrado dos fluidos.

CONCLUSÕES GERAIS

Pode-se afirmar, sem grandes pretensões, que os resultados deste trabalho contribuíram para um melhor entendimento a respeito dos mecanismos de adsorção de aditivos poliméricos (hidro e lipossolúveis) em matrizes argiláceas, bem como demonstraram que tais aditivos são capazes de minimizar a desintegração e dispersão das argilas (os primeiros) e, também, promover excelentes propriedades filtrantes aos fluidos a base de ésteres de soja (os últimos).

Pode-se conjecturar, baseando-se nos resultados obtidos, que o mecanismo de adsorção dos polímeros catiônicos em bentonita seja fundamentado no processo de troca iônica entre os cátions hidratados associados à superfície da argila e os grupamentos amônio quaternário da macromolécula. Esse processo é exotérmico, conforme mostrado pela calorimetria reacional, e entropicamente favorecido pela dessorção dos cátions e moléculas de água presentes na superfície da argila, por conseguinte, termodinamicamente favorecido. Frente a forte interação eletrostática existente entre o adsorvato e o adsorvente e a extrema rapidez do fenômeno de adsorção, observado pela evolução de calor envolvido no processo, pode-se supor que os polímeros catiônicos sejam adsorvidos na superfície da argila a partir de múltiplos pontos de contatos, adotando, dessa forma, uma conformação predominantemente estendida (*flat*). Tal idéia é corroborada pelos

resultados de DRX, os quais mostram um espaçamento basal de 15Å para as argilas tratadas com PDADMAC-HMW, sugerindo, assim, a adsorção de uma monocamada de polímero nas entrecamadas das argilas. Esse modelo, de certa forma, explica a excelente capacidade de tais polímeros em minimizar a desintegração e dispersão das argilas, mesmo em baixas concentrações poliméricas, preservando a integridade dos cascalhos de forma muito mais eficiente que o cloreto de potássio.

As isotermas de adsorção dos PEGs hidrofobizados sugerem que o mecanismo de adsorção dos mesmos em bentonita é significativamente influenciado pela inserção de cadeias hidrocarbônicas nas extremidades do polímero, aumentando sensivelmente a afinidade do mesmo pelo adsorvente, principalmente devido as interações hidrofóbicas entre as referidas cadeias. Os resultados de TGA confirmam que tal mecanismo baseia-se na competição entre o polímero e as moléculas de água pelos sítios ativos na superfície da argila. Conforme mostrado pela análise de DRX, a hidrofobização do PEG não limita a sua entrada na entrecamada da argila, observando-se, pelo contrário, um espaçamento basal, após a adsorção, de 17Å, correspondendo a existência de uma dupla camada estendida de polímero adsorvido neste domínio. A capacidade inibitiva dos polietilenoglicóis é limitada, dada a natureza das interações envolvidas no respectivo processo de adsorção, de modo que se faz necessário o uso de KCl para otimizar tal propriedade. Entretanto, ressalta-se que a hidrofobização de tais polímeros acarreta uma expressiva melhora na capacidade inibitiva dos mesmos.

As isotermas de adsorção dos elastômeros em argila organofílica mostram que os mecanismos de adsorção desses polímeros são distintos, variando conforme a distribuição dos meros ao longo de suas cadeias. Tais elastômeros apresentaram relativa afinidade pelo adsorvente, possivelmente decorrente das interações hidrofóbicas dos segmentos de estireno com a argila organofílica. Os resultados de desempenho dos fluidos a base de ésteres formulados com diferentes elastômeros revelam que os copolímeros aleatórios são mais eficientes na redução do volume de filtrado que os copolímeros contendo segmentos dispostos em bloco, evidenciando, portanto, o potencial

do uso destes elastômeros randômicos como aditivo redutor de filtrado em fluido de perfuração a base de éster, dado seu baixo custo de mercado. Ressalta-se, também, o fato de que tais elastômeros não interferem de forma significativa nas propriedades reológicas dos fluidos a base de éster.

Capítulo VII

BIBLIOGRAFIA

- [1] COSTA, D.F.O., RODRIGUES, R.S., NEGRÃO, A.F., The Evolution of Deepwater Drilling in Brazil, *SPE Latin American Petroleum Engineering Conference*, Rio de Janeiro, nº 21158, **1990**, 1-11.
- [2] PETROBRAS – Tecnologia – Áreas de Atuação, Disponível na Internet via http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/areadeatuacao_exploracaoaguas.asp, Arquivo consultado em Outubro/**2006**.
- [3] DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Gulf Publishing Company, 5th Edition, **1988**, 2-8.
- [4] TAN, C.P., WU, B., MODY, K., TARE, U.A., Development and Laboratory Verification of High Membrane Efficiency Water-Based Drilling Fluids with Oil-Based Drilling Fluid-Like Performance in Shale Stabilization, *SPE/ISRM Rocks Mechanics Conference*, Texas, nº 78159, **2002**, 1-12.
- [5] FRYDMAN, M., FONTOURA, S.A.B., Modeling Aspects of Wellbore Stability in Shales, *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Buenos Aires, nº 69529, **2001**, 1-8.
- [6] HALE, A.H., MODY, F.K., Experimental Investigation of the Influence of Chemical Potential on Wellbore Stability, *IADC/SPE Drilling Conference*, New Orleans, nº 23885, **1992**, 377-389.
- [7] M-I Drilling Fluids, *Engineering Manual*, 1st Edition, Chapter 2, 32-38, **1998**.
- [8] CHILINGARIAN, G.V., VORABUTR, P., *Drilling and Drilling Fluids, Developments in Petroleum Science 11*, Elsevier Science Publishing Company, 729-730, **1981**.
- [9] CHAPMAN, M.T., *Apparatus for and Process of Sinking Wells*, US Patent No. 443,069, **1890**.
- [10] PATEL, A.D., *Oil-Based Drilling Fluid*, US Patent No. 5,888,944, **1999**.
- [11] PIERCE, D., GADDIS, C., WOOD, B., Lessons Learned from Treating 500,000 Tons of Oil-Based Drill Cuttings on Five Continents, *IADC/SPE Drilling Conference*, Miami, nº 99027, **2006**, 1-5.
- [12] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – IBAMA – DIRETORIA DE LICENCIAMENTO AMBIENTAL – COORDENAÇÃO GERAL DE PETRÓLEO E GÁS, Disponível na internet via

http://www.anp.gov.br/guias_r8/perfuracao_r8/Bibliografia/TR_RCA_Modelo.doc, Arquivo consultado em Outubro/**2006**.

- [13] CAENN, R., CHILLINGAR, G.V., Drilling Fluids: State of the Art, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14, **1996**, 221-228.
- [14] STRICKLAND, S.D., Polymer Drilling Fluids in the 1990's: Will They Replace Oil-Based Muds?, *Journal of Petroleum Technology*, **1994**, 691-676.
- [15] HEMPHILL, T., BALE, P., VALENZIANO, R., SKETCHLER, B., Cationic Drilling Fluid Improves ROP in Reactive Formations, *Oil and Gas Journal*, June, 8, **1992**, 60-64.
- [16] WELCH, O., LEE, L., Cationic Polymer Mud Solves Gumbo Problems in North Sea, *Oil and Gas Journal*, July, 13, **1992**, 53-56.
- [17] THENG, B.K., *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Developments in Soil Science, Elsevier Publishing, 9 (**1979**), 37-45.
- [18] GEEHAN, T., MCKEE, A., Drilling Mud: Monitoring and Managing It, *Oilfield Review*, 1(2), **2000**, 41-49.
- [19] BLOYS, B., *et al*, Designing and Managing Drilling Fluid, *Oilfield Review*, April, **1994**, 33-48.
- [20] LAUZON, R.V., Water Soluble Polymers for Drilling Fluids, *Oil and Gas Journal*, April 19, **1982**, 93-109.
- [21] CARICO, R.D., BAGSHAW, F.R., Description and Use of Polymers Used in Drilling, Workovers and Completions, *AIME Production Technology Symposium*, New Mexico, nº 7747, **1978**, 1-6.
- [22] HALL, J., Designing the Perfect Drilling Fluid Additive: Can It be Done? *SPE Asia Pacific Health, Safety and Environment Conference and Exhibition*, Malaysia, nº 95196, **2005**, 1-6.
- [23] JONES, F.V., HOOD, C., MOISEYCHENKO, G., International Methods of Evaluating the Discharge of Drilling Fluids in Marine Environments, *SPE International Conference on Health, Safety and Environment*, Venezuela, nº 46826, **1998**, 1-18.
- [24] CAMPBELL, J.A., An E&P Industry Perspective on Acceptability Criteria for the Marine Discharge of Cuttings Drilled with Synthetic Based Drilling, *SPE*

International Conference on Health, Safety and Environment, Venezuela, nº 46704, **1998**, 7-10.

[25] NEDWED, T., Best Practices for Drill Cuttings & Mud Discharge Modeling, *SPE International Conference on Health, Safety and Environment*, Canada, nº 86699, **2004**, 1-6.

[26] DEGOUY, D., ARGILLIER, J.F., DEMOULIN, A., VELGHE, F., Biodegradable Muds: An Attractive Answer to Environmental Legislations Around Offshore Drilling, *Offshore Europe Conference*, Aberdeen, nº 26737, **1993**, 507-514.

[27] BURKE, C.J., VEIL, J.A., Synthetic-Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses, *Oil and Gas Journal*, Nov 27, **1995**, 59-64.

[28] MELTON, H.R., *et al.*, Environmental Aspects of the Use and Disposal of Non-Aqueous Drilling Fluids Associated with Offshore Oil & Gas Operations, *SPE International Conference on Health, Safety and Environment*, Canada, nº 86696, **2004**, 14-26.

[29] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), *Environmental Assessment of Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for Synthetic-Based Drilling Fluids and Others Non-Aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category*, EPA-821-B-00-014, Washington, **2000**.

[30] INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL AND GAS PRODUCTION (OGP), Environmental Aspects of the Use and Disposal of Non-Aqueous Drilling Fluids Associated with Offshore Oil & Gas Operations, Report nº 342, London, **2003**.

[31] BLANCHET, D., AUDIBERT, A., ARGILLIER, J.F., Anaerobic Biodegradability of Oil Based Fluid for Invert Emulsion Drilling Fluids, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, nº 39386, **1998**, 799-806.

[32] THORESEN, K.M., HINDS, A.A., A Review of the Environmental Acceptability and the Toxicity of Diesel Oil Substitutes in Drilling Fluid Systems, *IADC/SPE Drilling Conference*, Louisiana, nº 11401, **1983**, 343-350.

- [33] OSISANYA, S.O., CHENEVERT, M.E, Physico-Chemical Modelling of Wellbore Stability in Shale Formations, *Journal of Petroleum Technology*, 35(2), **1996**, 23-32.
- [34] MODY, F.K., HALE, A.H., Borehole-Stability Model to Couple the Mechanics and Chemistry of Drilling Fluid/Shale Interactions, *Journal of Petroleum Technology*, 45(11), **1993**, 1093-1105.
- [35] CHENEVERT, M.E., *Diffusion of Water and Ions into Shales - Rock at Great Depth*, Maury and Fourmaintraux Editors, Rotterdam, **1990**, 1177.
- [36] HORSRUD, P., BOSTROM, B., SONSTEBRO, E.F., HOLT, R.M., Interaction Between Shale and Water-Based Drilling Fluids, *SPE/Annual Technical Conference and Exhibition*, Louisiana, nº 48986, **1998**, 215-224.
- [37] SANTOS, H., DIEK, A., ROEGIERS, J.C., Wellbore Stability: A New Conceptual Approach Based on Energy, *SPE/Annual Technical Conference and Exhibition*, Louisiana, nº 49264, **1998**, 805-811.
- [38] LOMBA, R.F.T., CHENEVERT, M.E., SHARMA, M.M., The Ion Seletive Membrane Behavior of Native Shales, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 25, **2000**, 9-23.
- [39] SCHLEMMER, R., FRIEDHEIM, J.E., GROWCOCK, F.B., BLOYS, J.B., Chemical Osmosis, Shale and Drilling Fluids, *SPE Drilling & Completion*, Dec, **2003**, 318-331.
- [40] SCHLEMMER, R., FRIEDHEIM, J.E., GROWCOCK, F.B., BLOYS, J.B., Membrane Efficiency in Shale – An Empirical Evaluation of Drilling Fluid Chemistries and Implications for Fluid Design, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, nº 74557, **2002**, 1-12.
- [41] TWYNAM, A.J., CALDWELL, P.A., MEADS, K., Glycol-Enhanced Water Based Muds, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, nº 27451, **1994**, 191-207.
- [42] REID, P.I., DOLAN, B., Mechanism of Shale Inhibition by Polyols in Water Based Drilling Fluids, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, nº 28960, **1995**, 155-167.
- [43] REID, P.I., MINTON, R.C., New Water Based Muds for Tertiary Shale Control, *Offshore European Conference*, Aberdeen, nº 23077, **1991**, 425-432.

- [44] REID, P.I., ELLIOT, G.P., MINTON, R.C., CHAMBERS, B.D., Reduced Environmental Impact and Improved Drilling Performance with Water-Based Muds Containing Glycols, *SPE/EPA Exploration & Production Environmental Conference*, Texas, nº 25989, **1993**, 453-463.
- [45] GRIFFIN, J.M., HAYATDAVOUDI, A., GHALAMBOR, A., Design of Chemically Balanced Polymer Drilling Fluid Leads to a Reduction in Clay Destabilization, *SPE Drilling Engineering*, Feb, **1986**, 31-42.
- [46] CARMINATI, S., GAUDIO, L., PIERO, G., BRIGNOLI, M., Water-Based Muds and Shale Interactions, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, nº 65001, **2001**, 1-10.
- [47] ASTON, M.S., ELLIOT, G.P., Water-Based Glycol Drilling Muds: Shale Inhibition Mechanisms, *European Petroleum Conference*, London, nº 28818, **1994**, 107-113.
- [48] GROWCOCK, F.B., SINOR, L.A., REECE, A.R., POWERS, J.R., Innovative Additives Can Increase the Drilling Rates of Water-Based Muds, *SPE International Petroleum Conference and Exhibition*, Mexico, nº 28708, **1994**, 393-398.
- [49] BLAND, R.G., SMITH, G.L., EAGARK, P., Low Salinity Polyglycol Water-Based Drilling Fluids as Alternatives to Oil-Based Muds, *SPE/IADC Drilling Conference*, Amsterdam, nº 29378, **1995**, 405-418.
- [50] LINHARES, R.W., SILVA, A.L.C., FLORES, J.M.L., QUEZADA, A.E.D., Fluido de Perfuração, Patente Brasileira, PI 9705304-0 A, **1999**.
- [51] PERRICONE, C.A., CLAPPER, D.K., ENRIGHT, D.P., Modified Non-Polluting Liquid Phase Shale Swelling Inhibition Drilling Fluid and Method of Using, US Patent, No. 4830765, **1989**.
- [52] OORT, E.V., BLAND, R.G., HOWARD, S.K., WIERSMA, R.J., Improving HPHT Stability of Water Based Drilling Fluids, *SPE/IADC Drilling Conference*, Amsterdam, nº 37605, **1997**, 249-261.
- [53] AUDIBERT, A., BAILEY, L., HALL, P.L., KEALL, M., LECOURTIER, J., The Role of Clay/Polymer Interactions in Clay Stabilization During Drilling, *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*, **1992**, 203-218.

- [54] KADASTER, A.G., GUILD, G.J., Field Application of PHPA Muds, *SPE/Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, No. 19531, **1989**, 129-136.
- [55] ARGILLIER, J.F., AUDIBERT, A., DURIEZ, G., Evaluation of HP/HT Drilling Fluid Formulations for Deep Drilling, *Reveu de L'Institute Français du Pétrole*, 50(4), **1995**, 481-489.
- [56] COURBIN, G., PAC or CMC Can You Simply and Quickly Make the Difference on Field? *Reveu de L'Institute Français du Pétrole*, 49(3), **1994**, 241-245.
- [57] AUDIBERT, A., ROUSSEAU, L., KIEFFER, J., Novel High-Temperature Fluid Loss Reducer for Water Based Formulation, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, n° 50724, **1999**, 1-8.
- [58] PALUMBO, S., GIACCA, D., FERRARI, M., PIROVANO, P., The Development of Potassium Cellulosic Polymers and Their Contribution to the Inhibition of Hydratable Clays, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, n° 18477, **1989**, 173-182.
- [59] CHESSER, B.G., Design Considerations for an Inhibitive and Stable Water-Based Mud System, , *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, n° 14757, **1986**, 271-276.
- [60] SHEU, J.J., PERRICONE, A.C., Design and Synthesis of Shale Stabilizing Polymers for Water Based Drilling Fluids, *63rd Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, n° 18033, **1986**, 163-178.
- [61] STELGER, R.P., Fundamentals and Use of Potassium/Polymer Drilling Fluids to Minimize Drilling and Completion Problems Associated with Hydratable Clays, *56rd Annual Fall Technical Conference and Exhibition*, Texas, n° 10100, **1981**, 1-7.
- [62] ZHANG, L.M., SUN, B.W., Inhibition of Water Soluble Cationic Cellulosic Polymers to Clay Hydration, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, **1999**, 3088-3093.
- [63] ZHANG, L.M., TAN, Y.B., LI, Z.M., Application of a New Family of Amphoteric Cellulose-Based Graft Copolymers as Drilling Mud Additives, *Colloid Polymer Science*, 277, **1999**, 1001-1004.

- [65] TSAI, J., *Method and Composition for Thickening or Stabilizing Aqueous Media with Polyamphoteric Polysaccharides*, European Patent Application, EP 0.339.372.A2, **1989**.
- [66] DEBOLT, M.A., JARRETT, M.A., New Polymer/Surfactant Systems for Stabilizing Troublesome Gumbo Shale, *SPE International Petroleum Conference and Exhibition*, Mexico, nº 28741, **1994**, 699-708.
- [67] BRUTON, J.R., MCLAURINE, H.C., Modified Polyamino Acid Hydration Suppressant Proves Successful in Controlling Reactive Shales, *68rd Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, nº 26327, **1993**, 127-135.
- [68] GUAN, W.H., CHENG, Y.L., KUN, T.H., An Amphoteric Copolymer Profile Modification Agent, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, nº 28986, **1995**, 433-445.
- [69] YABIN, N., DAMING, Z., PINGYA, L., JIAN, L., Research and Application of Amphoteric Polymers for drilling Fluid, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, nº 029012, **1995**, 729-741.
- [70] FERNÁNDEZ, I.J., Evaluation of Cationic Water Soluble Polymers with Improved Thermal Stability, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, nº 93003, **2005**, 1-13.
- [71] ROSA, R.C.R.S., ROSA, A.L.A., FARIAS, S.B., GARCIA, M.H., A New Inhibitive Water Based Fluid: A Completely Cationic System, *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Rio de Janeiro, nº 94523, **2005**, 1-8.
- [72] STAMATAKIS, E., THAEMLITZ, C.J., COFFIN, G., REID, W., A New Generation of Shale Inhibitors for Water Based Muds, *SPE/IADC Drilling Conference*, Amsterdam, nº 29406, **1995**, 71-76.
- [73] BISHOP, L.W., HOLTMYER, M.D., Method for Clay Stabilization, United States Patent, No. 5887653, **1999**.
- [74] HORTON, D., JONES, A., Clay Stabilizing Agent and a Method of Use in Subterranean Formations to Inhibit Clay, United States Patent, No. 5771971, **1998**.

- [75] AFTEN, C.W., GABEL, R.K., Clay Stabilizing Method for Oil and Gas Well Treatment, United States Patent, No. 5099923, **1992**.
- [76] PATEL, A.D., THAEMLITZ, C.J., MCLAURINE, H.C., STAMATAKIS, E., Drilling Fluid Additive and Method for Inhibiting Hydration, United States Patent, No. 5908814, **1999**.
- [77] RETZ, R.H., FRIEDHEIM, J., LEE, L.J., WELCH, O.O., An Environmentally Acceptable and Field-Practical Cationic Polymer Mud System, *Offshore Europe Conference*, Aberdeen, nº 23064, **1991**, 325-336.
- [78] PIAO, C., QIN, L., SHEN, D., LI, Y., Study on HDCDF and Its Application in Troublesome Ultra-Deep Well YK-1, *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference*, Malaysia, No 38056, **1997**, 335-343.
- [79] ALCÁNTARA, C.A., GÚZMAN, C., RODRÍGUEZ, A., Characterization and Synthesis of Synthetic Drilling Fluid Shale Stabilizer, *SPE International Petroleum Conference and Exhibition*, Mexico, nº 59050, **2000**, 1-7.
- [80] MCLAUGHLIN, H.C., HALL, B.E., Oil Well Treating Method and Composition, United States Patent, No. 4462718, **1984**.
- [81] RUSCHKE, H., ROTTER, U., Bohrspülung und Verfahren zum Bohren eines Bohrloches, Deutsches Patentamt, DE 3926970 A1, **1990**.
- [82] CRASTER, B.T., BALSON, T.G., REID, P.I., Shale Stabilizing Additives, International Application Published – PCT, WO 09109, **1999**.
- [83] HIMES, R.E., VINSON, E.F., TOTTEN, P.L., Well Drilling Fluids and Methods, European Patent Application, EP 0.545.677.A1, **1992**.
- [84] REID, P.I., Drilling Fluid, UK Patent Application, GB 2245294A, **1992**.
- [85] SMITH, K.W., Method of Treating Shale and Clay in Hydrocarbon Formation Drilling, International Application Published – PCT, WO 14066, **1995**.
- [86] ZHANG, L.M., TAN, Y.B., LI, Z.M., New Water-Based Ampholytic Polysaccharide for Oilfield Drilling Treatment, *Carbohydrate Polymers*, 44, **2001**, 255-260.
- [87] SINQUIN, A., VELLY, M., DURAND, J.P., Procédé pour Inhiber ou Retarder la Formation ou L'agglomération D'hydrates dans un Effluent de Production, European Patent Application, EP 0.807.678.A1, **1997**.

- [88] THOMAS, T.R., SMITH, K.W., Method of Maintaining Subterranean Formation Permeability and Inhibiting Clay Swelling, United States Patent, No.5211239, **1993**.
- [89] BREEN, C., RAWSON, J.O., MANN, B.E., ASTON, M., The Interaction of Polymers with Clays in Water Based Drilling Muds, *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 38, **1994**, 119-125.
- [90] LI, J., ZHANG, J., LUO, P., XIAO, Y., Case History: High Density Weighted Polymer Drilling Fluid, *SPE International Conference on Horizontal Well Technology*, Canada, **1996**, 145-152.
- [91] BEIHOFFER, T.W., DORROUGH, D.S., DEEM, C.K., SCHMIDT, D.D., Cationic Polymer Drilling Fluid Can Sometimes Replace Oil-Based Mud, *Oil and Gas Journal*, Mar 16, **1992**, 47-52.
- [92] OSISANYA, S.O., CHENEVERT, M.E., Rigsite Shale Evaluation Techniques for Control of Shale-Related Wellbore Instability Problems, *IADC/SPE Drilling Conference*, No 16054, New Orleans, **1987**, 51-66.
- [93] CHENEVERT, M.E., OSISANYA, S.O., Shale/Mud Inhibition Defined with Rig-Site Methods, *SPE Drilling Engineering*, September, **1989**, 261-268.
- [94] NESBITT, L.E., KING, G.P., THURBER, N.E., Shale Stabilization Principles, *60th Annual Technical Conference and Exhibition*, Las Vegas, n^o 14248, **1985**, 1-4.
- [95] HALE, A.H., Method to quantify Viscosity Effects on Dispersion Test Improves Testing of Drilling Fluid Polymers, *SPE Drilling Engineering*, March, **1991**, 44-50.
- [96] LECOURTIER, J., DEGOUY, D., Relations between Structure and Efficiency of Polymeric Additives for Drilling Fluids, *Reveu de L'Institut Français du Pétrole*, 49(2), **1994**, 177-186.
- [97] BEIHOFFER, T.W., DORROUGH, D.S., SCHMIDT, D.D., The Development of an Inhibitive Cationic Drilling Fluid for Slim-Hole Coring Applications, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas , n^o 19953, **1990**, 341-351.
- [98] BEIHOFFER, T.W., DORROUGH, D.S., SCHMIDT, D.D., The Separation of Electrolyte Effects from Rheological Effects in Studies of Inhibition of Shales

with Natural Moisture Contents, *63rd Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas , nº 18032, **1988**, 153-161.

[99] ASTON, M., MIHALIK, P., TUNBRIDGE, CLARKE, S., Towards Zero Fluid Loss Oil Based Muds, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, nº 77446, **2002**, 1-9.

[100] GIARD, C., AUDIBERT, A., DALMAZZONE, C., Development and Application of Surfactant-Based Systems for Treatment of Wells Drilled with OBM, *SPE European Formation Damage Conference*, Netherlands, May 22, **2001**, 1-9.

[101] ASHJLAN, H., PEEL, L.C., SHEERING, T.J., WILLIAMSON, R.S., Non Toxic Biodegradable Well Fluids, International Application Published – PCT, WO 09215, **1995**.

[102] ELLICE, M., HELMY, S., SHUMATE, T.G., Based Oil for Wellbore Fluids, UK Patent Application GB 2,297,103-A, Jul, **1996**.

[103] GEE, J., LAWRIE, C.J., WILLIAMSON, R.C., Drilling Fluid Comprising Mostly Linear Olefins, International Application Published – PCT, WO 21226, **1995**.

[104] HABERMAN, L.M., NAHM, J.J.W., Aqueous Displacement Fluid Compositions For Use In Wellbores, United States Patent, No. 6063737, **2000**.

[105] HALE, A.H., LOFTIN, R.E., Glycoside-In-Oil Drilling Fluid System, United States Patent, No. 5494120, **1996**.

[106] LIN, K.F., Synthetic Paraffinic Hydrocarbon Drilling Fluid, United States Patent, No. 5569642, **1996**.

[107] M-I, Drilling Fluids Engineering Manual, **1998**.

[108] MUELLER, H., HEROLD, C.P., WESTFECHTEL, A., TAPAVICZA, S.V., Esters of Carboxylic Acids of Medium Chain-Length as a Component of the Oil Phase in Invert Drilling Muds, United States Patent, No. 5403822, **1995**.

[109] SAWDON, C.A., Wellbore Fluid, United States Patent, No. 5627143, **1997**.

[110] WITTENBRINK, R.J., MART, J., RYAN, D.F., COOK, B.R., High Performance Environmentally Friendly Drilling Fluids, United States Patent, No. 6096690, **2000**.

- [111] HERNÁNDEZ, M.I., MAS, M., GABAY, R.J., QUINTERO, L., Thermally Stable Drilling Fluid, United States Patent, No. 5883054, **1999**.
- [112] HEY, S.M., DUNGWORTH, H.R., Oil Based Drilling Fluid and Copolymer Based on Styrene, Lauryl Methacrylate and (Meth)acrylic Acid, International Application Published – PCT, WO 78891, **2000**.
- [113] VAN SLYKE, C.D., STEINWAND, P.J., SPADA, L.T., Thermally Stable Oil-Based Drilling Fluid, International Application Published – PCT, WO 09201, **1993**.
- [114] ALDEA, C., GROWCOCK, F.B., LEE, L.J., FRIEDHEIM, J.E., OORT, E.V., Preventing of Dynamic Sag in Deepwater Invert Emulsion Fluids, *National Drilling Technical Conference*, Texas, AADE-01-NC-HO-51, **2001**.
- [115] SCHMIDT, D.D., ROOS, A.F., CLINE, J.T., Interaction of Water with Organophilic Clay in Base Oils to Build Viscosity, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, No. 16683, Texas, Sep 27, **1987**.
- [116] HEMPHILL, T., Prediction of Rheological Behavior of Ester Based Drilling Fluids Under Downhole Conditions, *SPE International Petroleum Conference and Exhibition*, Mexico, nº 35330, **1996**, 243-253.
- [117] MAS, M., TAPIN, T., MÁRQUEZ, R., GABAY, R., A New High Temperature Oil Based Drilling Fluid, *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Caracas, nº 53941, **1999**, 1-14.
- [118] FINLAYSON, C., JORDAN, J.W., Organophilic Clay Having Enhanced Dispersibility, United States Patent, No. 4105578, **1978**.
- [119] KNUDSON, M., JONES, T.R., Process For Manufacturing Organoclays Having Enhanced Gelling Properties, United States Patent, No. 45699239, **1986**.
- [120] SUAREZ, S., RIOS, C., LAYRISSE, I., TOVAR, J.G., Thixotropic Fluid for Well Insulation, United States Patent, No. 5677267, **1997**.
- [121] QUINTERO, L., STOCKS, S., BRADFORD, W.R., CLAPPER, D.K., Polyalkyl Methacrylate Copolymers for Rheological Modification and Filtration Control for Ester and Synthetic Based Drilling Fluids, United States Patent, No. 6204224, **2001**.

- [122] SHUMATE, T.G., SOKOL, L.P., Oil Based Well Bore Fluids and Gellants Therefor, European Patent Application, EP 0321130-A2, **1988**.
- [123] NEWLOVE, J.C., PORTNOY, R.C., WERLEIN, E.R., Low Toxicity Oil Base Mud Systems, UK Patent Application, GB 2212192, **1988**.
- [124] CHAPMAN, J.W., Additives for Controlling or Modifying Thixotropic properties, UK Patent Application, GB 2195685, **1987**.
- [125] THALER, W.A., WALKER, T.O., LUNDBERG, R.D., WAGENSOMMER, J., Drilling Muds Viscosification Agents Based on Sulfonated Ionomers, United States Patent, No. 4442011, **1984**.
- [126] CHEREMISINOFF, N.P., *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker Inc, 1st Edition, Volume 2, Chapter 1, **1989**.
- [127] BRYDSON, J.A., *Rubbery Materials and Their Compounds*, Elsevier Applied Science Publisher, 1st Edition, Chapter 2, **1988**.
- [128] WATANABE, H., KOTAKA, T., Viscoelastic Properties of Blends of Styrene-Butadiene Diblock Copolymer and Low Molecular Weight Homopolybutadiene, *Macromolecules*, 16, **1983**, 769-773.
- [129] ROVERS, J., Properties of the Plateau Zone of Star-Branched Polybutadienes and Polystyrenes, *Polymer*, 26, 1985, 1091-1101.
- [130] SCHULZ, D.N., GLASS, J.E., *Polymers as Rheology Modifiers*, ACS Symposium Series 462, 2nd Edition, **1994**.
- [131] IUPAC, *Pure and Applied Chemistry*, 68, **1996**, 2287.
- [132] MUSCAT, D., STANSSENS, D.A.W., Oil Soluble Hyperbranched Polyesteramides and Method for Making the Same, European Patent Application, EP 1306401-A1, **2001**.
- [133] HARSTICK, C.S., HENDERSON, K.O., Graft Copolymer Comprising a Star-Shaped Polymer and an N-Allyl-Amide, United States Patent, No. 5534174, **1996**.
- [134] RHODES, R.B., Star Polymer Viscosity Index Improver for Oil Composition, International Application Published – PCT, WO 42542, **1999**.
- [135] ECKERT, R.J.A., Lube Oil Additive, United States Patent, No. 4358565, **1982**.

- [136] DEWALD, J.R., TOMALIA, D.A., Dense Star Polymer, United States Patent, No. 4558120, **1985**.
- [137] VITUS, F.J., HARGIS, I.G., LIVIGNI, R.A., AGGARWAL, S.L., Preparation of Star Polymers, United States Patent, No. 4409368, **1983**.
- [138] BAVOUZET, B., DESTARAC, M., TATON, D., HERVE, P., Composition Comprising a Copolymer at Least Two Charged Blocks and Type of Opposite Charge, United States Patent, No. 65599233, **2003**.
- [139] GRIM, R.E., Clay Mineralogy, 2nd Edition, McGraw-Hill, **1968**.
- [140] SANTOS, P.S., Ciência e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blücher Ltda, 2^a Edição, Volume 1, **1992**.
- [141] GUGGENHEIM, S., MARTIN, R.T., Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees, *Clay Minerals*, 30, **1995**, 257-259.
- [142] DURAND, C., FORSANS, T., RUFFET, C., AUDIBERT, A.. Influence of Clays on Borehole Stability – Part One, *Reveu de L'Institute Français du Pétrole*, 50(2), **1995**, 187-218.
- [143] DURAND, C., FORSANS, T., RUFFET, C., AUDIBERT, A.. Influence of Clays on Borehole Stability – Part Two, *Reveu de L'Institute Français du Pétrole*, 50(3), **1995**, 353-369.
- [144] CRESSER, M., KILLHAM, K., EDWARDS, T., *Soil Chemistry and Its Applications*, Cambridge Environmental Chemistry Series 5, Cambridge University Press, Chapter 2, **1993**.
- [145] WARSHAW, C.M., ROY, R., Classification and a Scheme for the Identification of Layer Silicates, *Geological Society of America Bulletin*, 72, **1961**, 1455-1492.
- [146] BRADY, N.C., Natureza e Propriedade dos Solos, Livraria Freitas Bastos, 7a Edição, **1989**, 171.
- [147] GAGGIOTTI, K.V.B., Caracterização de Folhelhos Baseada em Amostras de Calha, Testemunhos e Interpretação de Perfis, *Tese de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **1999**.

- [148] CHEN, M.Y.G., CHENEVERT, M.E., SHARMA, M.M., Chemical and Thermal Effects on Wellbore Stability of Shale Formations, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Louisiana, No. 71366, **2001**, 1-11.
- [149] CHARLEZ, P.A., The Impact of Constitutive Laws on Wellbore Stability: A General Review, *SPE Drilling & Completion*, June, **1997**, 119-127.
- [150] CHENEVERT, M.E., AMANULLAH, M., Shale Preservation and Testing Techniques for Borehole Stability Studies, *SPE Drilling & Completion*, September, **2001**, 146-149.
- [151] SANTOS, H., PEREZ, R., What Have We Been Doing Wrong in Wellbore Stability? *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Buenos Aires, nº 69493, **2001**, 1-8.
- [152] MCLEAN, M.R., ADDIS, M.A., Wellbore Stability Analysis: A Review of Current Methods of Analysis and Their Application, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, nº 19941, **1990**, 261-274.
- [153] SCHLEMMER, R., FRIEDHEIM, J.E., GROWCOCK, F.B., BLOYS, J.B., Membrane Efficiency in Shale, *IADC/SPE Drilling Conference*, Dallas, nº 74557, **2002**, 1-12.
- [154] THENG, B.K., Clay-Polymer Interactions: Summary and Perspectives, *Clays and Clay Minerals*, 30(1), **1982**, 4-23.
- [155] SATO, T., RUCH, R., *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker Inc., Chapter 1, **1980**.
- [156] ROSEN, M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Publisher, New York, 2nd Edition, **1989**.
- [157] TEKIN, N., DEMIRBAS, O., ALKAN, M., Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Kaolinite, *Microporous Mesoporous Materials*, 18, **2005**, 340-350.
- [158] LEVY, N., GARTI, N., MAGDASSI, S., Flocculation of Bentonite Suspensions with Cationic Guar, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 97, **1995**, 91-99.
- [159] GÜNISTER, E., PERTRELI, D., ÜNLÜ, C.H., GÜNGÖR, N., Synthesis and Characterization of Chitosan MMT Biocomposite Systems, *Carbohydrate Polymers*, 12, **2006**, 63-72.

- [160] BREEN, C., RAWSON, O., MANN, B.E., Adsorption of Polycations on Clays: an in Situ Study Using ^{133}Cs Solution-Phase NMR, *Journal of Materials Chemistry*, 6, **1996**, 253-260.
- [161] BILLINGHAM, J., BREEN, C., RAWSON, J.O., YARWOOD, J., Adsorption of Polycations on Clays: A Comparative in situ Study Using ^{133}Cs and ^{23}Na Solution Phase NMR, *Journal of Colloid and Interface Science*, 193, **1997**, 183-189.
- [162] BREEN, C., WATSON, R., Acid Activated Organoclays: Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Polycation Treated Bentonites, *Applied Clay Science*, 12, **1998**, 479-494.
- [163] BILLINGHAM, J., BREEN, C., YARWOOD, J., Adsorption of Polyamine, Polyacrylic Acid and Polyethylene Glycol on Montmorillonite: An in Situ Study Using ATR-FTIR, *Vibrational Spectroscopy*, 14, **1997**, 23-34.
- [164] PARAZAK, D.P., BURKHARDT, C.W., MCCARTHY, K.J., STEHLIN, M.P., Hydrophobic Flocculation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 123(1), **1988**, 59-67.
- [165] UEDA, T., HARADA, S., Effect of the Structure of Cationic Polysulfone on the Flocculation of Kaolinite, *Journal of Applied Polymer Science*, 12, **1968**, 2383-2393.
- [166] UEDA, T., HARADA, S., Adsorption of Cationic Polysulfone on Bentonite, *Journal of Applied Polymer Science*, 12, **1968**, 2395-2401.
- [167] SCHWARZ, S., BUCHHAMMER, H.M., LUNKWITZ, K., JACOBASCH, H.J., Polyelectrolyte Adsorption on Charged Surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 140, **1998**, 377-384.
- [168] KOKUFUTA, E., FUJII, S., HIRAI, Y., NAKAMURA, I., Study on Adsorption of Nonionic and Cationic Polymers on Sílica Gel by Using Total Organic Carbon Analysis, *Polymer*, 23, 1982, 452-456.
- [169] OERTEL, U., SCHWARZ, S., BUCHHAMMER, H.M., PETZOLD, G., Cationic Surface Modification by Polyelectrolytes, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 207, **1993**, 203-213.

- [170] PETZOLD, G., BUCHHAMMER, H.M., Properties of Polyelectrolyte-Modified Clays: Influence of the Particles Concentration on the Degree of Modification, *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 2000, 16-.
- [171] KOKUFUTA, E., TAKAHASHI, K., Adsorption of Poly(diallyl-dimethylammonium chloride) on Colloidal Silica from Water and Salt Solution, *Macromolecules*, 19, **1986**, 351-354.
- [172] MAGDASSI, S., RODEL, B.Z., Flocculation of Montmorillonite Dispersions Based on Surfactant Polymer Interactions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 119, **1996**, 51-56.
- [173] KOTOV, N.A., *et al.*, Mechanism of and Defect Formation in Self Assembly of Polymeric Polycation Montmorillonite Ultrathin Films, *Journal of American Chemistry Society*, 119, **1997**, 6821-6832.
- [174] ROSSI, S., LUCKHAM, P.F., GREEN, N., COSGROVE, T., NMR Solvent Relaxation Studies of Na⁺ Montmorillonite Clay Suspensions Containing Non Ionic Polymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 215, **2003**, 11-24.
- [175] ZHAO, X., URANO, K., OGASAWARA, Adsorption of PolyethyleneGlycol from Aqueous Solution on Montmorillonite Clays, *Colloid & Polymer Science*, 267, **1989**, 899-906.
- [176] EL'TEKOV, A.Y., EL'TEKOVA, N.A., ROLDUGHIN, V.I., Isotherms of Polyethylene Glycol Adsorption from Aqueous Solutions by Carbon Adsorbents, *Colloid Journal*, 66(6), **2004**, 771-774.
- [177] FOX, G.J., BLOOR, D.M., HOLZWARTH, J.F., JONES, E.W., Use of Isothermal Titration Microcalorimetry to Monitor the adsorption/Desorption Processes of Sodium Dodecyl Sulfate with Neutral Polymers, *Langmuir*, 14, **1998**, 1026-1030.
- [178] PATTANAYEK, S.K., JUVEKAR, A., Prediction of Adsorption of Nonionic Polymers from Aqueous Solutions to Solid Surfaces, *Macromolecules*, 35, **2002**, 9574-9585.
- [179] DURO, R., *et al.*, Interfacial Adsorption of Polymers and Surfactans, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 25(7), **1999**, 817-829.

- [180] MPOFU, P., MENSAH, J.A., RALSTON, J., Temperature Influence of Nonionic Polyethylene Oxide and Anionic Polyacrylamide on Flocculation and Dewatering Behavior of Kaolinite Dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, **2004**, 145-156.
- [181] LEE, L.T., RAHBARI, R., LECOURTIER, J., CHAUVETEAU, G., Adsorption of Polyacrylamides on the Different Faces of Kaolinites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2), **1991**, 351-357.
- [182] AUDIBERT, A., BAILEY, L., HALL, P.L., KEALL, M., LECOURTIER, J., The Role of Clay/Polymer Interactions in Clay Stabilization During Drilling, *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*, **1992**, 203-212.
- [183] BAILEY, L., KEALL, M., Effect of Clay/Polymer Interactions on Shale Stabilization During Drilling, *Langmuir*, 10, **1994**, 1544-1549.
- [184] MARCO, P., LLORENS, J., Adsorption of some Linear Copolymers onto Kaolin Particles in Concentrated Suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 270, **2005**, 291-295.
- [185] CHIEM, L.T., HUYNH, L., RALSTON, J., BEATTIE, D.A., An in situ ATR-FTIR Study of Polyacrylamide Adsorption at the Talc Surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, **2005**, 54-61.
- [186] MORRIS, G.E., FORNASIERO, D., RALSTON, J., Polymer Depressants at the Talc Water Interface, *International Journal of Mineral Processing*, 67, **2002**, 211-227.
- [187] MPOFU, P., MENSAH, J.A., RALSTON, J., Flocculation and Dewatering Behavior of Smectite Dispersions: Effect of Polymer Structure Type, *Minerals Engineering*, 17, **2004**, 411-423.
- [188] SAMOSHINA, Y., *et al.*, Adsorption of Cationic, Anionic and Hydrophobically Modified Polyacrylamides on Silica Surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 231, **2003**, 195-205.
- [189] BROSETA, D., MEDJAHED, F., Effects of Substrate Hydrophobicity on Polyarylamide Adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 170, **1995**, 457-465.

- [190] HUANG, Y., SANTORE, M.M., Dynamics in Adsorbed Layers of Associative Polymers in the Limit of Strong Backbone Surface Attractions, *Langmuir*, 18, **2002**, 2158-2165.
- [191] KISLENKO, V.N., VERLINSKAYA, R.M., Adsorption of Aminoalkylated Polyacrylamide on Montmorillonite and Palygorskite, *Colloid Journal*, 63(1), **2001**, 79-82.
- [192] BREEN, C., RAWSON, J.O., MANN, B.E., Aston, m., In Situ ^{133}Cs and ^1H Solution-Phase NMR, Thermoanalytical and X-Ray Diffraction Studies of adsorption of Polyalkyleneglycol on Texas Bentonite, *Colloids and Surface A*, 123, **1998**, 17-30.
- [193] TAYLOR, K., DIN, H.A., Water Soluble Hydrophobically Associating Polymers for Improved Oil Recovery: A Literature Review, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 19, **1998**, 265-280.
- [194] VOLPERT, E. *et al.*, Adsorption of Hydrophobically Associating Polyacrylamides on Clay, *Langmuir*, 14, **1998**, 1870-1879.
- [195] LIN, J.J., CHEN, Y.M., Amphiphilic Properties of Poly(oxyalkylene)amine Intercalated Smectite Aluminosilicates, *Langmuir*, 20, **2004**, 4261-4264.
- [196] CHOU, C.C., CHANG, Y.C., CHIANG, M.I., LIN, J.J., Conformational Change of Trifunctional Poly(oxypropylene)amines Intercalate within a Layered Silicate Confinement, *Macromolecules*, 37, **2004**, 473-477.
- [197] VOLPERT, E., SELB, J., CANDAU, F., Influence of Hydrophobe, Structure on Composition, Microstructure and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization, *Macromolecules*, 29, **1996**, 1452-1463.
- [198] SANTOS, H., A New Conceptual Approach to Shale Stability, *Tese de Doutorado*, The University of Oklahoma, Oklahoma, **1997**.
- [199] SANTOS, H., FONTOURA, S.A.B., GUPTA, A., ROEGIERS, J.C., Laboratory Tests for Wellbore Stability in Deepwater Brazil, *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Rio de Janeiro, nº 38977, **1997**, 1-9.
- [200] FONTOURA, A.B., RABE, C., LOMBA, F.T., Characterization of Shales for Drilling Purposes, *SPE/ISRM Rock Mechanics Conference*, Texas, nº 78218, **2002**, 1-6.

- [201] MACKENZIE, R.C., *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, 1st Edition, Volume 1, **1970**, 504.
- [202] GUNGÖR, N., KARAOLAN, S., Interactions of Polyacrylamide Polymer with Bentonite, *Materials Letters*, 48(3), 2001, 168-171.
- [203] COSTA, A.C.S., BIGHAM, J.M., TORMENA, C.A., PINTRO, J.C., Clay Mineralogy and Cation Exchange Capacity of Brazilian Soils from Water Contents Determined by Thermal Analysis, *Thermochimica Acta*, 413, **2004**, 73-79.
- [204] DENG, Y., *et al.*, Bonding Between Polyacrylamide and Smectite, *Colloids and Surface A*, 281, **2006**, 82-91.
- [205] GROSZEK, A.J., Flow Adsorption Microcalorimetry, *Thermochimica Acta*, 312, **1998**, 133-143.
- [206] KILLMANN, E., KUZENKO, M., STRASSER, H.J., WINTER, K., Structure of Macromolecular Adsorption Layers on Solids, *Angewandte Chemie, International Edition*, 13, **1974**, 415-424.
- [207] M. KORN, E. KILLMANN, Infrared and Microcalorimetric Studies of the Adsorption of Polymers at the Silica/Carbon Tetrachloride Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 76, **1980**, 19-28.
- [208] LANDAU, R.N., Expanding the Role of Reaction Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 289, **1996**, 101-128.
- [209] GREEN, D., FENWICK, P., Use of the Ultra Low RC1 Reaction Calorimeter, *Organic Process Research & Development*, 7, **2003**, 214-216.
- [210] BARRETO, A.G., *et al.*, Evaluating the Effect of the Antimonium Pentachloride Feed Rate to Ensure Safer Conditions During the Synthesis of Meglumine Antimoniate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, **2005**, 6578-6584.
- [211] KILLMANN, E., EISENLAUER, J., The Adsorption of Macromolecules on Solid/Liquid Interfaces, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 61, **1977**, 413-424.
- [212] KILLMANN, E., ECKART, R., Kalorimetrische Untersuchungen zur Adsorption von Makromolekülen aus verdünnten Lösungen, *Makromolekulare Chemie*, 144, **1971**, 45-59.

- [213] BACKFOLK, K.A., ROSENHOLM, J.B., HUSBAND, J.C., EKLUND, D.E., Electroacoustic and Calorimetric Characterization of Polymer Adsorption on Kaolin, *Colloids and Surface A*, 195, **2001**, 155-167.
- [214] DENOYEL, R., DURAND, G., LAFUMA, F., AUDEBERT, R., Adsorption of Cationic Polyelectrolytes onto Montmorillonite and Silica: Microcalorimetric Study of their Conformation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 139, **1990**, 281-284.
- [215] HUANG, P.C., RREICHERT, K.H., Polymerization of Diallyl-dimethyl-ammonium Chloride in Inverse Emulsion, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 165 (2715), **1989**, 1-7.
- [216] HANN, M., JAEGER, W., Kinetics of the Free Radical Polymerization of Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 198(3452), **1992**, 165-178.
- [217] ALI, SK.A., AAL-E-ALI, Synthesis and Solution Properties of a Quaternary Ammonium Polyelectrolyte and Its Corresponding Polyampholyte, *Polymer*, 42, **2001**, 7961-7970.
- [218] BRAND, F., DAUTZENBERG, H., JAEGER, W., HAHN, M., Polyelectrolytes with Various Charge Densities: Synthesis and Characterization of Diallyldimethylammonium Chloride Acrylamide Copolymer, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 248(4286), **1997**, 41-46.
- [219] MASTERMAN, T.C., DANDO, N.R., WEAVER, D.G., SEYFERTH, D., Investigation of the Microstructure of Poly(diallyldimethyl-ammonium chloride) by Nitrogen-14(15) NMR Spectroscopy, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 32, **1994**, 2263-2270.
- [220] BUTLER, G.B., Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization, *Accounts of Chemical Research*, 15, **1982**, 370-378.
- [221] SOUZA, C.E.C., Estudo da Utilização de Polímeros Catiônicos em Fluidos de Perfuração de Base Aquosa, *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2002**.
- [222] LIMA, A.S., Poliéteres como Inibidores da Reatividade Natural de Folhelhos em Fluidos de Perfuração de Base Aquosa, *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2004**.

- [223] ALBUQUERQUE, A.C.C., Utilização de Polímeros Quimicamente Modificados como Aditivos para Fluidos de Perfuração de Base Aquosa, *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
- [224] ROSEN, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, 2nd Edition, **1982**, 184.
- [225] HOLDEN, G., LEGGE, N.R., QUIRK, R., SCHOEDER, H.E., *Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publishers, New York, 2nd Edition, **1996**
- [226] GOPINATH, T.R., SCHUSTER, H.D., SCHUCKMANN, W.K., Modelo de Ocorrência e Gênese da Argila Bentonítica de Boa Vista, *Revista Brasileira de Geociências*, 11(3) **1981**, 185.
- [227] GOPINATH, T.R., CRUZ, V.C.A., FREIRE, J.A., Estudo Comparativo da Composição Química e as Variedades de Argilas Bentoníticas das Região de Boa Vista, Paraíba, *Revista de Geologia*, 16(1) **2003**, 35.
- [228] *MUNSEL SOIL COLOR CHARTS*, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, Maryland, **1975**.
- [229] ALVES, D.B., Desenvolvimento da Metodologia de Preparação de Amostras para Análise Difratométrica de Argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRAS, *Boletim de Geociência da PETROBRAS*, 1(2), **1987**, 157-175.
- [230] THIRY, M., Technique de Préparation dex Mineraux en Veu de L'analyse aux Rayons X, *Centre de Sédimentologie et Geochimie de la Surface*, Strasbourg, **1974**, 25.
- [231] O'CONNOR, B.H., CHANG, W.J., The Amorphous Character and Particle Size Distributions of Powders Produced with the Micronizing Mill for Quantitative X-Ray Powder Diffractometry, *X-Ray Spectrometry*, 15, **1986**, 267-270.
- [232] BROWN, G., BRINDLEY, G.W., *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, London Mineralogical Society, **1980**, 305-359.
- [233] ALLEN, T., *Particle Size Measurement*, 3rd Edition, Chapman and Hall, **1981**, 125-128.
- [234] *MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO*, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2^a Edição, Rio de Janeiro, **1997**.

- [235] BLACK, C.A., *METHODS OF SOIL ANALYSIS*, Part 2, American Society of Agronomy Publisher, 1st Edition, Chapter 57, Wisconsin, **1965**.
- [236] LEAL, L.H.M., *Fundamentos de Microscopia*, 1^a Edição, Editora da UERJ, **2000**, 53-54.
- [237] EVANS, B., ALI, S., Selecting Brines and Clay Stabilizers to Prevent Formation Damage, *World Oil*, May, **1997**, 65-68.
- [238] WALKER, T.O., DEARING, H.L., SIMPSON, J.P., The Role of Potassium in Lime Muds, 59rd *Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, nº13161, **1984**, 1-6.
- [239] HERNÁNDEZ, M.I., MAS, M., GABAY, R.J., QUINTERO, L., Thermally Stable Drilling Fluid, US Patent 5883054, **1999**.
- [240] HOWARD, G.J., Adsorption of Polymers at the Solution/Solid Interface XI. Adsorption and Stabilization Behavior of Acrylonitrile-Containing Copolymers, *Applied Polymer Symposium*, 25, **1974**, 89-95.
- [241] REIS, S.C.M., Desenvolvimento de Fluidos de Perfuração de Poços Petrolíferos de Base Orgânica Sintética, *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2003**.
- [242] MACHADO, J.C., *Reologia e Escoamento de Fluidos*, Ed. Interciência Ltda., Capítulo 3, **2002**.
- [243] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API, Standard Procedure for Testing Drilling Fluids, *API Recommended Practice 13A/B*, Dallas, 7th Edition, April, **1978**.
- [244] MERMUT, A.R., CANO, A.F., Baseline Studies on the Clay Minerals Society Source Clays: Chemical Analyses of Major Elements, *Clays and Clay Minerals*, 49(5), **2001**, 381-386.
- [245] ALLEN, T., *Particle Size Measurement*, 3rd Edition, Chapman and Hall, Chapter 5, **1981**.
- [246] INYANG, H.I., BAE, S., *Chemosphere*, 58, **2005**, 19-31.
- [247] CHAMP, N., HUYLEBROECK, J., Adsorption of Polymers on Clays, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 42, **1973**, 553-562.
- [248] PARFITT, R.L., GREENLAND, D.J., The Adsorption of Poly(Ethylene Glycols) on Clay Minerals, *Clay Minerals*, 8, **1970**, 305-315

- [249] ARGILLIER, J.F., AUDIBERT, A., LECOURTIER, J., MOAN, M., Solution and Adsorption Properties of Hydrophobically Associating Water-Soluble Polyacrylamides, *Colloids and Surface A*, 113, **1996**, 247-257
- [250] LIAO, W.A., SIEMS, D.R., Adsorption Characteristics of PHPA on Formation Solids, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, nº 19945, **1990**, 297-307.
- [251] HILL, D.G., Clay Stabilization – Criteria for Best Performance, SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, **1982**, 127-137.
- [252] BREEN, C., WATSON, R., Polycation-Exchanged Clays as Sorbents for Organic Pollutants: Influence of Layer Charge on Pollutant Sorption Capacity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208, **1998**, 422-429.
- [253] GLINEL, K., LASCHEWSKY, A., JONAS, A.M., Ordered Polyelectrolyte “Multilayers”.3. Complexing Clay Platelets with Polycations of Varing Structure, *Macromolecules*, 34 (**2001**), 5267-5274.
- [254] FAISANDIER, K., PONS, C.H., TCHOUBAR, D., THOMAS, F., Structural Organization of Na and K-Montmorillonite Suspensions in Response to Osmotic and Thermal Stresses, *Clays and Clay Minerals*, 46 (6), **1998**, 636-648.
- [255] BISHOP, J.L., PIETERS, C.M., EDWARDS, J.O., Infrared Spectroscopic Analysis on the Nature of Water in Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 42 (6), **1994**, 702-716.
- [256] REINHOLDT, M.X., KIRKPATRICK, R.J., PINNAVAIA, T.J., Montmorillonite-Poly(ethylene oxide) Nanocomposites: Interlayer Alkali Metal Behavior, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, **2005**, 16296-16303.
- [257] LØKLINGHOLM, G., The Drilling Fluid Inhibition Properties Effect on Hole Quality – A Well Survey, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas, nº 74544, **2002**, 1-7.
- [258] CHURCHMAN, G.J., Formation of Complexes Between Bentonite and Different Cationic Polyelectrolytes and Their Use as Sorbents for Non-Ionic and Anionic Pollutants, *Applied Clay Science*, 21, **2002**, 177-189.
- [259] BOEK, E.S., SPRIK, M., Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Hydration of a Sodium Smectite Clay, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, **2003**, 3251-3256.

- [260] KARABORNI, S., SMIT, B., HEIDUG, W., URAI, J., OORT, E.V., The Swelling of Clays: Molecular Simulations of the Hydration of Montmorillonite, *Science*, 271, **1996**, 1102-1104.
- [261] SPOSITO, G., PROST, R., Structure of Water Adsorbed on Smectites, *Chemical Reviews*, 82(6), **1982**, 553-573.
- [262] BOEK, E.S., COVENEY, P.V., SKIPPER, N.T., Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectite, *Journal of American Chemical Society*, 117, **1995**, 12608-12617.
- [263] DENG, Y., DIXON, J.B., WHITE, G.N., Adsorption of Polyacrylamide on Smectite, Illite and Kaolinite, *Soil Science Society of America Journal*, 70, **2006**, 297-304.
- [264] ALEMDAR, A., GÜNGÖR, N., ECE, O.I., ATICI, O., The Rheological Properties and Characterization of Bentonite Dispersions in the Presence of Non-Ionic polymer PEG, *Journal of Materials Science*, 40, **2005**, 171-177.
- [265] ÖNAL, M., SARIKAYA, Y., ALEMDAROGLU, T., BOZDOGAN, I., The Effect of Acid Activation on Some Physicochemical Properties of a Bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 26 (**2002**), 409-416.
- [266] SAMOSHIMA, Y. *et al.* Equilibrium Aspects of Polycation Adsorption on Silica Surface: How the Adsorbed Layer Responds to Changes in Bulk Solution, *Langmuir*, 21, **2005**, 5872-5883.
- [267] BOTTERO, J.Y., BRUANT, M., CASES, J.M. Adsorption of Non-ionic Polyacrylamide on Sodium Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(2), **1988**, 515-527.
- [268] WANG, T.K., AUDEBERT, R., Adsorption of Cationic Copolymers of Acrylamide at Silica-Water Interface: Hydrodynamic Layer Thickness Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 121, **1988**, 30-32.
- [269] PANASEVICH, A.A., KLIMOVA, G.M., TARASEVICH, Y.I., Study of Poly(Vinyl Alcohol) Adsorption on Kaolinite, *Kolloidnyi Zhurnal*, 38 (**1976**), 1188-1191.
- [270] ÖZTEKIN, N., ALEMDAR, A., GÜNGÖR, N., ERIM, F.B., Adsorption of Polyethyleneimine from Aqueous Solutions on Bentonite Clays, *Materials Letters*, 55 (**2002**), 73-76.

- [271] VANGEYTE, P. *et al.* Adsorption of Poly(ethylene oxide)-b-poly(ϵ -caprolactone) Copolymers at Silica-Water Interface. *Langmuir*, 21 (**2005**), 2930-2940.
- [272] FRASER, L., REID, P., SAWDON, C., Water Based Muds: Recent Enhancements in Hole Cleaning, Shale Stabilisation and Formation Damage Control, *Proceedings of the IBC Technical Services Limited Previews of Oil Discharge from Drilling Operations – The Options Conference*, **1994**, Aberdeen, June 15-16, 1-13.
- [273] LI, Y., ROSENBERG, E., ARGILLIER, J.F., DURRIE, J., MONTES, J., Correlation Between Filter Cake Structure and Filtration Properties of Model Drilling Fluids, *SPE International Symposium*, Texas , nº 28961, **1995**, 169-179.
- [274] HUGGETT, J.M., SHAW, H.F., Field Emission Scanning Electron Microscopy – A High-Resolution Technique for the Study of Clay Minerals in Sediments, *Clay Minerals*, 32 (**1997**), 197-203.
- [275] RAHMAN, S.S., RAHMAN, M.M., KHAN, F.A., Response of Low-Permeability, Illitic Sandstone to Drilling and Completion Fluids, *Petroleum Science and Engineering*, 12 (**1995**), 309-322.
- [276] HORTON, R.L., *et al.*, A New Biopolymer-Free, Low-Solids, High-Density Reservoir Drilling Fluid: Laboratory Development and Field Implementation, *SPE Drilling & Completion*, March, 2004, 29-39.
- [277] WATSON, P., MAIZE, B., ALDEA, C., BLACKWELL, B., Eastern Gulf of Mexico: Inhibitive Water-Based Drilling Fluid Sets Ultra-Deepwater Records, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas , nº 87131, **2004**, 1-14.
- [278] BOL, G.M., The Effect of Various Polymers and Salts on Borehole and Cuttings stability in Water-Base Shale Drilling Fluids, *IADC/SPE Drilling Conference*, Texas , nº 14802, **1986**, 657-663.
- [279] MACHADO, J.C.V., ARAGÃO, A.F.L., Gel Strength as Related to Carrying Capacity of Drilling Fluids, *SPE Latin American Petroleum Engineering Conference*, Rio de Janeiro, nº 21106, **1990**, 1-7.

- [280] ROSSI, M S., LUCKHAM, P.F., TADROS, T.F., Influence of Non-Ionic Polymers on the Rheological Behavior on Na⁺-Montmorillonite Clay Suspensions, Part II, *Colloids and Surface A*, 215, **2003**, 1-10.
- [281] FENG, Y. *et al.*, Hydrophobically Associating Polyacrylamides and Their Partially Hydrolyzed Derivatives Prepared by Post-Modification, *Polymer*, 46, **2005**, 9283-9295.
- [282] NEVSKAIA, D.M., GUERRERO-RUIZ, A., LOPEZ-GONZÁLEZ, J.D., Adsorption of Polyoxyethylene Surfactants on Quartz, Kaolin and Dolomite: A Correlation Between Surfactant Structure and Solid Surface Nature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, **1996**, 571-580.
- [283] PARIDA, S.K., DASH, S., PATEL, S., MISHRA, B.K., Adsorption of organic Molecules on Silica Surface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, **2006**, 77-110.
- [284] BAKER, S., BEGUM, R., ZALUPSKI, P., DURHAM, M., Polyethylene Glycol Penetration Into Clay Films: Real Time Experiments, *Colloids and Surface A*, 238, **2004**, 141-149.
- [285] MONTARGES, E., MOREAU, A., MICHOT, L.J., Removing of Organic Toxicants from Water by Al₁₃-Pluronic Modified Clay, *Applied Clay Science*, 13, **1998**, 165-185.
- [286] CHAIKO, D.J., New Poli(Ethylene Oxide) Clay Composite, *Chemistry of Materials*, 15, **2003**, 1105-1110.
- [287] HARRIS, D.J., BANAGAMBA, T.J., SCHMIDT-ROHR, K., Conformation of Poly(ethylene oxide) Intercalated in Clay and MoS₂ Study by Two-Dimensional Double-Quantum NMR, *Macromolecules*, 32, **1999**, 6718-6724.
- [288] ARANDA, P., RUIZ-HITZKY, E., Poly(ethylene oxide) Silicate Intercalation Materials, *Chemistry of Materials*, 4, **1992**, 1395-1403.
- [289] CHAPPELL, M.A., LAIRD, D.A., THOMPSON, M.L., EVANGELOU, V.P., Cosorption of Atrazine and Lauryl Polyoxyethylene Oxide Nonionic Surfactant on Smectite, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, **2005**, 10127-10133.

- [290] PARFITT, R.L., GREENLAND, D.J., Adsorption of Water by Montmorillonite Poly(Ethylene Glycol) Adsorption Products, *Clay Minerals*, 8, **1970**, 317-324.
- [291] DENG, Y., DIXON, J.B., WHITE, G.N., Bonding Mechanisms and Conformation of Poly(ethylene oxide) Based Surfactants in Interlayer of Smectite, *Colloid Polymer Science*, 284, **2006**, 347-356.
- [292] ZALTOUN, A., BERTON, N., Stabilization of Montmorillonite Clay in Porous Media by High Molecular Weight Polymers, *SPE Production Engineering*, May, **1992**, 160-170.
- [293] LU, C.F., A New Technique for the Evaluation of Shale Stability in the Presence of Polymeric Drilling Fluid, *SPE Production Engineering*, August, **1988**, 366-374.
- [294] NIELSEN, L.E., BUCHDAHL, R., CLAVER, G.C., Molecular Structure of Styrene-Butadiene Copolymers, *Industrial and Engineering Chemistry*, 43 (2), **1951**, 341-345.
- [295] HOUSE, R.F., Organophilic Clay Gellants, *United States Patent*, No.4425244, **1984**.
- [296] WATANABE, H., KOTAKA, T., HASHIMOTO, T., SHIBAYAMA, M., Rheological and Morphological Behavior of Styrene-Butadiene Diblock Copolymer Solutions in Selective Solvents, *Journal of Rheology*, 26(2), **1982**, 153-179.
- [297] ENYIEGBULAM, M., HOURSTON, D.J., Styrene-Butadiene Block Copolymers in Dilute Solution, *Polymer*, 20, **1979**, 818-822.
- [298] WHITMORE, M.D., NOOLANDI, J., Theory of Micelle Formation in Block Copolymer-Homopolymer Blend, *Macromolecules*, 18(4), **1985**, 657-665.
- [299] LIPATOV, Y., CHORNAYA, V., TODOSIJCHUK, T., MENZHERES, G., Energy of Adsorption Interaction and Surface Coverage from Polymer of Various Molecular Structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, **2006**, 273-280.
- [300] MALAU, G.E., WITTBRODT, W.M., Colloidal Properties of Styrene-Butadiene Block Copolymers, *Macromolecules*, 1(3), **1968**, 260-264.

- [301] BOTHAM, R.A., THIES, C., The Adsorption Behavior of Mixtures of Styrene and Butadiene Polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 45(3), **1973**, 512-520.
- [302] C. THIES, Adsorption of Styrene/Butadiene Copolymers and Stabilization of Silica Dispersed in Perchloroethylene, *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(1), **1976**, 13-21.
- [303] BOTHAM, R.A., THIES, C., The Adsorption Behavior of Polymer Mixtures Containing Styrene/Butadiene Block Copolymers, *Journal of Polymer Science*, Part C, 30, **1970**, 369-381.
- [304] STEFAN, P., *Manual de Fluidos de Perfuração*, DEPER/CENPES, VXi-12, **1981**.
- [305] LISSANT, K.J., *Emulsions and Emulsion Technology*, Surfactant Science Series Volume 6, Marcel Dekker Inc., Chapter 1, **1974**, 1-4.
- [306] OAKLEY, D.J., JAMES, S.G., CLIFFE, S., The Influence of Oil-Based Drilling Fluid Chemistry and Physical Properties on Oil Retained on Cuttings, *SPE Offshore Europe Conference*, Aberdeen , nº 23060, **1991**, 279-290.
- [307] HERZHAFT, B., ROUSSEAU, L., NEAU, L., MOAN, M., Influence of Temperature and Clays/Emulsion Microstructure on Oil-Based Mud Low Shear Rate Rheology, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, No. 77818, **2002**.
- [308] CARLSON, T., HEMPHILL, T., Meeting the Challenges of Deepwater Gulf of Mexico Drilling with Non-Petroleum Ester-Based Drilling Fluids, *SPE International Petroleum Conference*, Veracruz, No.28739, **1994**.
- [309] SAASEN, A., Sag of Weight Materials in Oil Based Drilling Fluids, *IADC/SPE Asian Pacific Drilling Technology*, Jakarta, No. 77190, **2002**.
- [310] DYE, W., HEMPHILL, T., Correlation of ultra-Low Shear Rate Viscosity and Dynamic Barite Sag in Invert-Emulsion Drilling Fluids, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas, No.56636, **1999**, 1-11.
- [311] SANTOS, H., VILAS-BOAS, M.B., LOMBA, R.F.T., SÁ, C.H.M., API Filtrate and Drilling Fluid Invasion: Is There Any Correlation?, *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Caracas, No. 53791, **1999**, 1-9.

- [312] SHERWOOD, J.D., MEETEN, G.H., The Filtration properties of Compressible Mud Filtercakes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 18, **1997**, 73-81.
- [313] ARTHUR, K.G., PEDEN, J.M., The Evaluation of Drilling Fluid Filter Cake Properties and Their Influence on Fluid Loss, *SPE International Meeting on Petroleum Engineering*, Tianjin, No.17617, **1988**, 705-717.
- [314] CIVAN, F., ENGLER, T., Drilling Mud Filtrate Invasion – Improved Model and Solution, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 11, **1994**, 183-193.
- [315] GALLINO, G., MIGLIORI, M., CINDIO, B., A Rheological Approach to Drill-in-Fluids Optimization, *Rheology Acta*, 40, **2001**, 196-2003.
- [316] SHARMA, M.M., JIAO, D., Mechanism of Cake Buildup in Crossflow Filtration of Colloidal Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 162, **1993**, 454-462.
- [317] PATEL, A.D., SALANDANAN, C.S., Thermally Stable Polymeric Gellant for Oil-Based Drilling Fluids, *International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry*, Arizona, n° 13560, **1985**, 105-108.
- [318] ZHANG, CH.G., WU, Y.M., SUN, D.J., ZHANG, B.Q., Properties of High Temperature Drilling Fluids Incorporating Disodium Itaconate/Acrylamide/Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate Terpolymers as Fluid-Loss Reducers, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, **2002**, 3068-3075.
- [319] LOEBER, L., DURAND, C., LECOURTIER, J., ROSENBERG, E., Relationship Between Composition, Structure and Permeability of Drilling Filter Cakes, *Reveu de L'Institut Français du Pétrole*, 51(6), **1996**, 777-788.
- [320] PATEL, A.D., Negative Alkalinity Invert Emulsion Drilling Fluid Extends the Utility of Ester-Based Fluids, *Offshore Europe Conference*, Scotland, No. 56968, **1999**, 1-9.
- [321] AMANULLAH, MD., Physico-Chemical Characterisation of Vegetable Oils and Preliminary Test Results of Vegetable-Oil-Based Muds, *SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition*, Dubai, No. 97008, **2005**, 1-9.

[322] PATEL, A.D., Choosing the Right Synthetic-Based Drilling Fluids: Drilling Performance Versus Environmental Impact, *SPE India Oil & Gas Conference and Exhibition*, New Delhi, No. 39508, **1998**, 95-108.

[323] CLICK MACAÉ, Disponível na Internet via <http://www.clickmacae.com.br/home.asp>, Arquivo consultado em Novembro de **2006**.

[324] ENCICLOPÉDIA ELETRÔNICA WIKIPEDIA, Disponível na Internet via http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page, Arquivo consultado em Novembro de **2006**.

[325] SCHLUMBERGER OILFIELD GLOSSARY, Disponível na Internet via <http://www.glossary.oilfield.slb.com/default.cfm>, Arquivo consultado em Novembro de **2006**.

[326] PETROLEUM TIMES GLOSSARY, Disponível na Internet via <http://www.petroleumtimes.com/glossary/index.php>, Arquivo consultado em Janeiro de **2007**.

[327] WORLD_OIL®MAGAZINE, Disponível na Internet via http://www.worldoil.com/Magazine/Magazine_Content.asp, Arquivo consultado em Janeiro de **2007**.

[328] NIND, T.E.W., *Principles of Oil Well Production*, McGraw-Hill Book Company, Texas, 1st Edition, Chapter 1, **1981**.



GLOSSÁRIO

Poço em Águas Profundas: poço em profundidade superior a 400 m, onde já é inviabilizada a ancoragem convencional das plataformas semi-submersíveis³²³.

Anulo (ou Espaço Anular): espaço físico existente entre a tubulação e a parede do poço perfurado por onde circula o fluido de perfuração⁸.

Beamsplitter: equipamento ótico que divide um feixe de luz em dois, sendo um componente muito importante nos interferômetros³²⁴.

Cauda (Tail): designação dada aos segmentos (não adsorvidos) nas extremidades de polímeros, os quais estendem-se para a solução, durante o processo de adsorção polimérica na interface sólido/líquido¹⁷.

d_{001} : espaçamento basal (ou distância interplanar basal) entre as camadas estruturais dos argilominerálios medidos, de um modo geral, em Å ou nm¹⁴⁰.

Depósito de Barita (Barite Sag): processo de deposição de barita no espaço anular do poço, sendo um problema seriíssimo nas perfurações de poços horizontais ou com grandes inclinações³²⁵.

Envelhecimento (Aging): etapa da formulação de fluidos de perfuração, onde ocorre a homogeneização dos diferentes aditivos no fluido base, sendo realizada numa célula apropriada sob temperatura (150°F) e agitação (rolamento)³²⁶.

Estabilidade Elétrica: é uma propriedade dos fluidos de perfuração a base de óleo ou sintética, a qual indica a qualidade das emulsões³²⁵.

Fluido a Base de Óleo: fluido em que a fase externa (fluido base) é um produto obtido de um óleo, e.g., óleo diesel ou mineral³²⁵.

Fluido a Base de Sintéticos: fluido de emulsão inversa em que a fase externa é composta por produtos sintéticos de maior biodegradabilidade como ésteres e olefinas³²⁵.

Fluido de Completação: fluido isento de sólidos, geralmente salino, utilizado nas etapas anteriores ao início da produção³²⁵.

Fluido de Fraturamento: fluido utilizado para fraturar a zona produtora de óleo de modo a aumentar sua produtividade, sendo geralmente um fluido pouco viscoso e com baixa concentração de gel³²⁷.

Folhelho (Shale): rocha sedimentar de finos grãos formada pela consolidação de partículas de argilas e silte em finas camadas,³²⁵.

Formações Reativas: folhelhos sensíveis à água, os quais adsorvem água nas entremadas, inchando e esfoliando-se totalmente³²⁵.

lb/bbl (libra por barril): unidade de concentração utilizada pela indústria americana de petróleo. 1(um) lb/bbl é equivalente a 1(um) libra de aditivo em 42 galões (US) de fluido. [1lb/bbl = 2,85 kg/m³]

Loops: designação dada aos segmentos de polímero não adsorvidos, os quais estendem-se para a solução, durante o processo de adsorção polimérica na interface sólido/líquido¹⁷.

Perda de Circulação (Lost Circulation): diminuição ou ausência total de efluxo de fluido, ocorrendo quando a broca encontra uma fissura, fratura ou caverna³²⁶.

Permeabilidade: é uma característica atribuída às rochas reservatórios pelos engenheiros de petróleo, a qual mede a facilidade com que um fluido escoar em uma rocha, sendo uma função do grau de interconexão entre os poros da rocha³²⁸.

Peso Molecular Poderal Médio (M_w): tem como base de cálculo o peso das frações do polímero²²⁴.

Peso Molecular Numérico Médio (M_n): tem como base de cálculo o número de moléculas nas frações do polímero²²⁴.

Pressão Diferencial (Differential Sticking): condição na qual a tubulação fica presa à parede do poço, sendo um dos problemas de perfuração que mais consomem tempo para resolver, elevando os custos operacionais³²⁵.

Reboco (Filter Cake): material sólido retido no meio poroso durante o processo de filtração de um fluido de perfuração³²⁵.

Thickening: é um efeito indesejável observado na maioria dos fluidos de perfuração e que consiste no acréscimo gradual dos parâmetros reológicos³²⁶.

Volume de filtrado (ou Filtrado): parte líquida que passa através do meio poroso durante o processo de filtração de um fluido de perfuração³²⁵.

All.1 - Cinética de Adsorção

São apresentados, nas Tabelas All.1-4, os valores de entalpia de reação da adsorção de PDADMAC-VLMW em bentonita branca (B1) ao longo do tempo reacional e, também, os respectivos valores de conversão de calor (em porcentagem). *Vide* página 93.

Tabela All.1: Calores de adsorção de PDADMAC-HMW 1,0%(p/v) em bentonita

Tempo Reacional	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Conversão de Calor, %
000:00:00	0,00000	0
000:02:32	0,292853	5
000:02:36	0,518614	10
000:02:40	0,784372	15
000:02:44	1,09610	20
000:02:48	1,44802	25
000:02:50	1,62681	30
000:02:52	1,80558	35
000:02:56	2,16303	40
000:02:58	2,34172	45
000:03:02	2,69908	50
000:03:04	2,87777	55
000:03:08	3,23523	60
000:03:10	3,41405	65
000:03:14	3,17208	70
000:03:16	3,94560	75
000:03:20	4,2581	80
000:03:22	4,39835	85
000:03:26	4,64388	90
000:04:32	4,92801	95
000:06:14	5,21758	100

Tabela AII.2: Calores de adsorção de PDADMAC-MMW 1,0%(p/v) em bentonita

Tempo Reacional	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Conversão de Calor, %
000:00:00	0,000000	0
000:03:54	0,234571	5
000:04:02	0,491232	10
000:04:08	0,745164	15
000:04:12	0,932045	20
000:04:16	1,11898	25
000:04:22	1,39956	30
000:04:26	1,58662	35
000:04:32	1,86710	40
000:04:36	2,05413	45
000:04:42	2,30832	50
000:04:48	2,50981	55
000:04:56	2,71998	60
000:05:06	2,94264	65
000:05:14	3,13806	70
000:05:22	3,39727	75
000:05:26	3,58317	80
000:05:30	3,83531	85
000:05:34	4,06742	90
000:05:40	4,32102	95
000:09:36	4,47312	100

Tabela AII.3: Calores de adsorção de PDADMAC-LMW 1,0%(p/v) em bentonita

Tempo Reacional	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Conversão de Calor, %
000:00:00	0,000000	0
000:03:52	0,238535	5
000:04:00	0,423062	10
000:04:08	0,656141	15
000:04:16	0,827725	20
000:04:24	0,999190	25
000:04:32	1,25623	30
000:04:40	1,42750	35
000:04:50	1,59878	40
000:04:56	1,85586	45
000:05:02	2,01660	50
000:05:06	2,21756	55
000:05:10	2,41520	60
000:05:14	2,64910	65
000:05:18	2,84988	70
000:05:22	3,06450	75
000:05:28	3,21198	80
000:05:32	3,42654	85
000:05:36	3,62813	90
000:05:40	3,79564	95
000:010:30	3,99256	100

Tabela AII.4: Calores de adsorção de PDADMAC-VLMW 1,0%(p/v) em bentonita

Tempo Reacional	Entalpia de Reação, ΔH (KJ)	Conversão de Calor, %
000:00:00	0,000000	0
000:07:20	0,240204	5
000:07:26	0,437154	10
000:07:32	0,663758	15
000:07:36	0,890984	20
000:07:40	1,11903	25
000:07:46	1,34057	30
000:07:50	1,51430	35
000:07:54	1,73526	40
000:08:00	1,95320	45
000:08:04	2,24143	50
000:08:10	2,47352	55
000:08:18	2,69572	60
000:08:26	2,90314	65
000:08:32	3,08675	70
000:08:38	3,24628	75
000:08:42	3,50787	80
000:08:48	3,70907	85
000:08:56	3,92653	90
000:09:04	4,12309	95
000:17:58	4,31737	100

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)