

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

Gleber Tacio Teixeira

APLICAÇÃO DE POLÍMEROS ALTAMENTE RAMIFICADOS
DERIVADOS DO GLICEROL PARA INIBIR PROBLEMAS DE
ESTABILIDADE EM PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Rio de Janeiro
2014

Gleber Tacio Teixeira

APLICAÇÃO DE POLÍMEROS ALTAMENTE RAMIFICADOS DERIVADOS DO
GLICEROL PARA INIBIR PROBLEMAS DE ESTABILIDADE EM PERFURAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Tese de Doutorado apresentada
ao Programa de Pós-graduação
em Química, do Instituto de
Química da Universidade Federal
do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ),
como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título
de Doutor em Ciências (Química).

Orientadora: Prof. Dra. Regina Sandra Nascimento - IQ/UFRJ

Co-orientadora: Dra. Rosana de Fátima Teixeira Lomba -CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro

2014

Ficha Catalográfica

T266

Teixeira, Gleber Tacio

Aplicação de polímeros altamente ramificados derivados do glicerol para inibir problemas de estabilidade em perfuração de poços de petróleo. / Gleber Tacio Teixeira. – Rio de Janeiro : UFRJ, 2014.

206 f., il., color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2014.

Orientadores: Regina Sandra Nascimento e Rosana de Fátima Teixeira Lomba.

1. Polímeros. 2. Fluidos. 3. Perfuração. 4. Poliglicerol. I. Nascimento, Regina Sandra. II. Lomba, Rosana de Fátima Teixeira. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em Química. IV. Título.

CDD 547.7

Gleber Tacio Teixeira

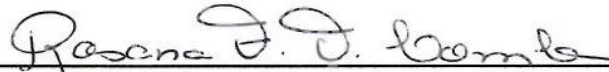
**APLICAÇÃO DE POLÍMEROS ALTAMENTE RAMIFICADOS DERIVADOS
DO GLICEROL PARA INIBIR PROBLEMAS DE ESTABILIDADE EM
PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

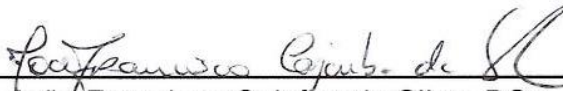
Aprovado em 26 de novembro de 2014, por:



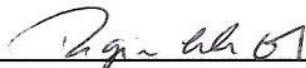
Profª Regina Sandra Veiga Nascimento, PhD – orientadora (IQ/UFRJ)



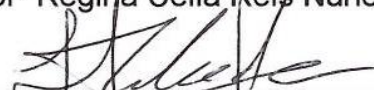
Dra. Rosana de Fátima Teixeira Lomba, PhD - co-orientadora
(CENPES/Petrobras)



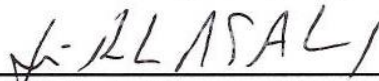
Prof. João Francisco Cajaíba da Silva, DSc - (IQ/UFRJ)



Profª Regina Célia Reis Nunes, DSc - (IMA/UFRJ)



Prof. Luís Américo Calçada, DSc - (UFRRJ)



Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, DSc - (PUC-RJ)

“Todo grande progresso da ciência resultou de uma nova audácia da imaginação”.

John Dewey

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado a saúde, a proteção, e a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Agradeço a meu pai e minha mãe (*in memoriam*) pela formação como pessoa e por ter me tornado quem eu sou hoje.

Agradeço a minha amada esposa pelo amor, pela paciência e pelo suporte emocional e incondicional que me deu nos momentos mais difíceis que passei e que com certeza precisei.

Agradeço as minhas orientadoras Regina e Rosana por todo apoio, paciência e orientação.

Sou grato aos técnicos do IQ/UFRJ, em especial a Ághata, a Simone, a Rose, Lorraine e o Deusemar pelo suporte e ajuda em todos os momentos deste trabalho. A todo pessoal do CENPES, em especial a Elis, Twane, Jefferson, Aline, e Robert pela atenção e o pronto apoio. Aos colegas do setor de Serviços de Fluidos, da Petrobras pela paciência e apoio nas minhas ausências.

Agradeço também ao professor Marcos Eberlin do laboratório THOMSOM da Unicamp, bem como a Dra. Eliara pela ajuda e disponibilização do espectrômetro de massa. E ao professor Sergio Fontoura e aos técnicos Victor Melendez e Elizânio pelos experimentos desenvolvidos na PUC-RJ.

A Petrobras-Petróleo Brasileiro S.A. pela oportunidade que me foi dada.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA A PARTIR DO TRABALHO

Artigo Publicado:

Teixeira, G. T. et al. Hyperbranched polyglycerols, obtained from environmentally benign monomer, as reactive clays inhibitors for water-based drilling fluids. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 131, issue 12, 15 Jun. 2014.
Doi:10.1002/app.40384

Publicações em anais de congressos:

Teixeira, G. T. et al. New material for wellbore strengthening and fluid losses mitigation in deepwater drilling scenario. In: SPE Deepwater Drilling and Completions Conference. Society of Petroleum Engineers, 2014.
<http://dx.doi.org/10.2118/170266-MS>

Apresentação em congressos (pôster):

Teixeira, G. T. et al. Shale inhibitive properties of hyperbranched polyglycerol. [Pôster]. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 15, 2013, Rio de Janeiro, Brasil.

RESUMO

TEIXEIRA, Gleber Tacio. **Aplicação de polímeros altamente ramificados derivados do glicerol para inibir problemas de estabilidade em perfuração de poços de petróleo.** 2014. 206 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

As empresas de perfuração de poços de petróleo sofrem grandes prejuízos em função da ocorrência de problemas relacionados à instabilidade de poço, e estes têm sido classificados como um dos mais importantes desafios a serem vencidos especialmente em poços profundos. Tais problemas podem ser resultantes de alterações, de origem química ou mecânica, que ocorrem na parede do poço, induzidas pelo fluido de perfuração. Dentre os principais problemas estão o fraturamento da rocha, a redução do diâmetro do poço, colapso e desmoronamentos das paredes e prisão de coluna. Para prevenir a degradação da parede do poço e a desintegração dos cascalhos produzidos, aditivos inibidores de inchamento de argila são usados nos fluidos de perfuração base água. Devido às suas características peculiares, vários tipos de resina têm sido utilizados na indústria do petróleo para eliminar ou tamponar zonas fraturadas. Neste trabalho, propõe-se utilizar o glicerol, um subproduto do biodiesel, como matéria-prima na síntese de aditivos para fluidos de perfuração. O objetivo principal do trabalho é o estudo de dois polímeros altamente ramificados derivados do glicerol, com vistas à sua aplicação em operações de perfuração de poços de petróleo, com o intuito de evitar ou minimizar problemas de estabilidade. O produto estudado como inibidor de inchamento de argila é um poliglicerol altamente ramificado. Os resultados dos estudos de adsorção dos polímeros em argila sugeriram existir uma elevada afinidade e forte interação entre estes. Os resultados de recuperação e de imersão de cascalhos, e de inibição de bentonita revelaram que o produto sintetizado inibiu eficientemente o inchamento e a degradação da estrutura da argila e que esse produto tem potencial para aplicação como aditivo de fluido de perfuração. O outro produto sintetizado foi uma resina epoxi altamente ramificada, obtida a partir da glicerina loura sub-produto do biodiesel. Esta foi avaliada através de ensaios mecânicos em simuladores físicos de combate a perda, e os resultados obtidos indicam que o produto estudado possui potencial para aplicações de combate a perda de circulação e fortalecimento de formações em operações de perfuração.

Palavras-chave: Perfuração, Fluidos, Estabilidade, Resinas, Poliglicerol

ABSTRACT

TEIXEIRA, Gleber Tacio. **Application of highly branched polymers derived from glycerol to inhibit stability problems in oil well drilling**. 2014. 206 f. Tese Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The oil well drilling operations can undergo large economic losses due to the occurrence of problems related to wellbore instability and these have been classified as one of the most important challenges to overcome especially in deep wells. Such problems may result from chemical or mechanical changes promoted in the wellbore by the drilling fluid, such as fracturing, reduction of the wellbore diameter, collapses and pipe sticking. In order to avoid degradation of the wellbore and disintegration of the rock cuttings, clay swelling inhibitors additives have been used in water based drilling fluids. Due to their characteristics, many types of resins have been used in the Petroleum Industry to eliminate and plug fractured zones. In this work, it is proposed the use of glycerol, a biodiesel byproduct, as raw material for the synthesis of drilling fluids additives. The main objective of this work is the study of two highly branched polymers, derivatives of glycerol, aiming to their application in oil well drilling operations, in order to avoid or minimize stability problems. The product studied as clay swelling inhibitor was a highly branched polyglycerol. The results from polymer/clay adsorption studies suggest that there is a high affinity and strong interaction between them. The result from cuttings recovery and bentonite inhibition tests reveal that the synthesized product inhibits efficiently the swelling and degradation of the clay structure and show that it has a great potential to be applied as drilling fluids additive. The other synthesized product was a highly branched epoxy resin, obtained from a biodiesel byproduct named “blond glycerin”. The epoxy was evaluated by mechanical tests in simulators of lost circulation, and the results indicate that the studied product has a good potential to be applied as loss control material and wellbore strengthening material in drilling operations.

Keywords: Drilling, Fluids, Stability, Resin, Polyglycerol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	ARGILOMINERAIS	24
3.2	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	26
3.2.1	Conceitos	26
3.3	CONCEITOS DE QUÍMICA VERDE	30
3.4	GLICEROL DO BODIESEL.....	30
3.4.1	Glicerina Loura	31
3.4.2	Derivados do Glicerol	32
3.4.3	Glicerol e derivados do glicerol como aditivos em fluidos de perfuração	33
3.5	MOLÉCULAS DENDRÍTICAS.....	33
3.5.1	Dendrímeros e polímeros altamente ramificados	33
3.5.2	Poliglicerois dendríticos.....	36
3.6	RESINAS.....	41
3.6.1	Resinas epóxi.....	41
3.6.2	Polímero poliepóxi altamente ramificado.....	42
3.6.3	Agentes de cura	44
3.6.4	Materiais de reforço: compósitos.....	44
3.6.5	Instabilidade de poço e as resinas	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1	MATERIAIS	49
4.1.1	Bentonita e folhelhos.....	49
4.1.2	Reagentes	49
4.2	MÉTODOS	51
4.2.1	Síntese dos poliglicerois altamente ramificados	51
4.2.2	Síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado baseada em glicerol	52
4.2.3	Caracterização das argilas	53

4.2.4	Adsorção dos polímeros em argila	55
4.2.5	Caracterização dos polímeros sintetizados	56
4.2.6	Testes de capacidade de inibição dos poligliceróis altamente ramificados	62
4.2.7	Formulação e testes API dos fluidos	65
4.2.8	Determinação das propriedades mecânicas das resinas epóxi curadas	65
4.2.9	Determinação das propriedades de combate à perda apresentadas pelas resinas epóxi curadas	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO: POLIGLICEROIS ALTAMENTE RAMIFICADOS COMO INIBIDORES DE REATIVIDADE DE FOLHELHOS	73
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE GLICERILA	73
5.1.1	Infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada, em tempo real	74
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	76
5.1.3	Ressonância magnética nuclear	76
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIGLICEROL ALTAMENTE RAMIFICADO	77
5.2.1	Ressonância magnética nuclear	79
5.2.2	Espectrometria de massas - MALDI-TOF	84
5.2.3	Cromatografia de permeação em gel	89
5.2.4	Análise termogravimétrica	91
5.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	94
5.2.6	Viscometria	95
5.2.7	Espalhamento de luz dinâmico	97
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS UTILIZADAS NOS TESTES	100
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura	100
5.3.2	Fluorescência de raios-X	102
5.3.3	Difração de raios-X	102
5.3.4	Capacidade de troca catiônica	103
5.4	TESTES DE INIBIÇÃO DE REATIVIDADE DE FOLHELHOS COM OS POLIGLICERÓIS ALTAMENTE RAMIFICADOS	104
5.4.1	Recuperação de cascalhos	104

5.4.2	Teste de inibição de bentonita.....	108
5.4.3	Teste de imersão de cascalhos.....	110
5.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO POLÍMERO/ARGILA.....	117
5.5.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier das argilas após adsorção com os polímeros	117
5.5.2	Difração de raios-X da argila com polímeros adsorvidos	124
5.5.3	CHN das argilas com polímeros adsorvidos.....	127
5.5.4	Análises termogravimétricas das argilas com polímeros.....	129
5.5.5	Mecanismo de inibição.....	132
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO: RESINAS EPOXÍDICAS ALTAMENTE RAMIFICADAS.....	134
6.1	SÍNTESE DO POLIEPÓXI ALTAMENTE RAMIFICADO.....	135
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POLIEPÓXI SINTETIZADOS	136
6.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	136
6.2.2	Ressonância magnética nuclear	140
6.2.3	Determinação do equivalente epoxídico.....	145
6.2.4	Espalhamento de luz dinâmico.....	146
6.2.5	Análise termogravimétrica	147
6.2.6	Viscosidade durante a cura da resina	148
6.2.7	Calorimetria exploratória diferencial – cinética de cura	150
6.2.8	Determinação das propriedades mecânicas	157
6.2.9	Determinação das propriedades de combate à perda das resinas	162
7	CONCLUSÕES.....	171
8	PERSPECTIVAS FUTURAS	173
	REFERÊNCIAS.....	174

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um argilomineral (do tipo esmectita).....	25
Figura 2 - Esquema de uma sonda de perfuração rotativa.	26
Figura 3 - Reação de obtenção do biodiesel a partir da transesterificação com etanol. Onde R, R', e R'' são longas cadeias de hidrocarbonetos.	31
Figura 4 - Arquitetura molecular de um dendrímero.....	34
Figura 5 - Ilustração dos tipos mais comuns de arquiteturas de cadeias de moléculas altamente ramificadas: (a) graftizada, (b) escova, (c) dendrimérico, (d) hiperramificado, (e) arborescente e (f) arquitetura em estrela.....	35
Figura 6 - Reação de polimerização com monômeros do tipo AB ₂ , onde A e B referem-se aos grupos reativos da molécula.....	35
Figura 7 - Síntese do poliglicerol altamente ramificado através de polimerização por abertura aniônica de anel do glicidol (2,3-epóxi-1-propanol), usando o TMP (trimetilolpropano) desprotonado como alcóxido iniciador. D, L e T referem-se às unidades monoméricas dendrítica, linear e terminal, respectivamente.	37
Figura 8 - Mecanismo da síntese do poliglicerol altamente ramificado através de polimerização por abertura aniônica de anel do glicidol. D, L e T referem-se às unidades monoméricas dendrítica, linear e terminal, respectivamente.	37
Figura 9 - Mecanismo da reação de síntese do carbonato de glicerila por transesterificação.	38
Figura 10 - Síntese do HPG a partir do carbonato de glicerila.	38
Figura 11 - Mecanismo da síntese do HPG a partir da polimerização aniônica do carbonato de glicerila	40
Fonte: Rokicki ⁹⁹	40
Figura 12 - Estrutura reticulada após a reação de cura entre a resina e o endurecedor	41
Figura 13 - Síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado a partir do glicerol, bisfenol A e epícloridrina.	42
Fonte: Adaptado de Barua ¹⁰⁶	42
Figura 14 - Mecanismo de ataque nucleofílico do íon alcóxido à epícloridrina.....	43
Figura 15 - Síntese da epícloridrina a partir do glicerol	43
Figura 16 - Reação de cura entre a resina epóxi e o endurecedor amínico.....	44

Figura 17- Ilustração do processo de combate à perda de circulação com resina. (a) Detecção da rocha fraturada durante a perfuração; (b) Interrupção da perfuração e suspensão da coluna; (c) Injeção da resina; (d) Retomada da perfuração após a cura da resina.....	48
Figura 18 - Foto da aparelhagem utilizada para a síntese do poliglicerol.	52
Figura 19 - Foto da aparelhagem utilizada para a síntese do poliepóxi.	53
Figura 20 - Reator equipado com sonda para acompanhamento de ATR-FTIR e tempo real.	60
Figura 21 - Reômetro utilizado no estudo de viscosidade durante a cura da resina.	61
Figura 22 - Cortes de rocha utilizados nos testes de imersão.....	64
Figura 23 – Moldes e corpos de prova para os testes de resistência à compressão.....	66
Figura 24 - Moldes e corpos de prova para os testes de resistência ao impacto.	66
Figura 25 - Corpos de prova cilíndricos de arenito Botucatu.....	68
Figura 26 - Corpos de prova cilíndricos de arenito Botucatu, que receberam uma fenda e foram resinados com endurecedores (a) 1 e (b) 2.	69
Figura 27 - Criação da fenda no corpo de prova de arenito.	69
Figura 28- Ilustração do procedimento para injetar a resina no corpo de prova cilíndrico de arenito sob pressão.....	69
Figura 29 - Diagrama esquemático do (a) equipamento simulador de poço, (b) estado de tensões aplicados ao corpo de prova dentro da célula de alta pressão dentro do equipamento.	71
Figura 30 - Reação de transesterificação para síntese do carbonato de glicerila.	73
Figura 31 - Espectro de ATR-FTIR – mostrando as bandas referentes às carbonilas do carbonato de glicerila e do DMC.	74
Figura 32 – Variação na intensidade das bandas referentes às carbonilas do DMC e do carbonato de glicerila, e ao estiramento CO do glicerol.	75
Figura 33 - Variação temporal na intensidade das bandas de ATR-FTIR referentes aos reagentes glicerol (917 cm^{-1}) e DMC (1757 cm^{-1}) e ao produto carbonato de glicerila (1792 cm^{-1}).....	75
Figura 34- Espectros de FTIR referentes aos reagentes DMC e glicerol e ao produto, o carbonato de glicerol.	76
Figura 35- RMN ^1H (200MHz, DMSO-d6) – Carbonato de glicerila.....	77
Figura 36- Reação de síntese do poliglicerol altamente ramificado, a partir da reação do TMP desprotonado com os monômeros de carbonato de glicerila.....	78

Figura 37 - Comparativo dos resultados de GPC e TGA entre o padrão de poliglicerol altamente ramificado (PG1000) e o produto sintetizado com alta vazão de adição. .	79
Figura 44 - Estrutura molecular e classificação utilizada na interpretação dos picos de massas do espectro de MALDI-TOF-MS.....	85
Figura 48- Espectro MALDI – TOF interpretado para o produto 500P.	89
Figura 49- Sobreposição dos cromatogramas de GPC do produto 250P e do padrão comercial de massa molar 250 Da.	90
Figura 50- Sobreposição dos cromatogramas de GPC do produto 500P e do padrão comercial de massa molar 500 Da.	90
Figura 51 - Sobreposição dos cromatogramas de GPC do produto 1000P e do padrão comercial de massa molar 1000 Da.	91
Figura 52- Termograma mostrando a decomposição térmica do polímero 1000P....	92
Figura 53- Termograma mostrando a decomposição térmica do polímero 500P.....	92
Figura 54- Termograma mostrando a decomposição térmica do polímero 250P.....	93
Figura 55 - Termograma mostrando a decomposição térmica do Padrão 1000.....	93
Figura 56- Espectros de FTIR dos reagentes TMP e carbonado de glicerila e do polímero 1000P.....	94
Figura 57– Espectros FTIR dos produtos sintetizados 250P, 500P e 1000P, comparados com o padrão PG1000.....	95
Figura 58 - Efeito da concentração do polímero 1000P na viscosidade da diferentes taxas de cisalhamento de solução de goma xantana, a uma concentração de 1,0 lb/bbl.....	96
Figura 59 - Efeito da concentração de polímero 1000P no gel inicial e final da solução de goma xantana, a uma concentração de 1,0 lb/bbl.....	96
Figura 60 - Distribuição de tamanho de partícula da solução a 20%(m/v) do poliglicerol 250P, imediatamente após o preparo (a) e após 1 hora de repouso (b).	97
Figura 61 - Distribuição de tamanho de partícula da solução a 20%(m/v) do poliglicerol 500P, imediatamente após o preparo (a) e após 1 hora de repouso (b).	98
Figura 62 - Distribuição de tamanho de partícula da solução a 20%(m/v) do poliglicerol 1000P, imediatamente após o preparo (a) e após 1 hora de repouso (b).	99
Figura 64 - Imagens de MEV da superfície da argila rosa, com ampliação de 5.000 vezes.	101

Figura 65 - Imagens de MEV da superfície da argila cinza, com ampliação de 5.000 vezes.....	101
Figura 66 - Resultados de recuperação de cascalhos dispersos, ensaio feito com argila rosa com diferentes inibidores em presença de 3% de KCl (m/v).	105
Figura 67 - Resultados de recuperação de cascalhos intactos, ensaio feito com argila rosa com diferentes inibidores em presença de 3% de KCl (m/v).	105
Figura 68 - Resultados de recuperação de cascalhos dispersos, ensaio feito com a argila rosa com os reagentes em presença de 3% de KCl (m/v).....	106
Figura 69 - Resultados de recuperação de cascalhos intactos, ensaio feito com a argila rosa com os reagentes em presença de 3% de KCl (m/v).....	106
Figura 70 - Teste de recuperação de cascalhos dispersos, feito com a argila cinza com diferentes inibidores.....	107
Figura 71 - Resultados de recuperação de cascalhos intactos, feito com a argila cinza com diferentes inibidores.	108
Figura 72 - Testes de inibição de bentonita dos produtos sintetizados expressos em leituras em graus de deflexão no viscosímetro rotativo a 3 RPM.....	109
Figura 73 - Testes de inibição de bentonita dos produtos sintetizados expressos em limite de escoamento (Lbf/100 ft ²).....	109
Figura 74 - Teste de imersão da argila cinza com soluções do polímero 250P, após 1 hora.....	110
Figura 75 - Teste de imersão da argila cinza com soluções do polímero 500P, após 1 hora.....	111
Figura 76 - Teste de imersão da argila cinza com soluções do polímero 1000P, após 1 hora.....	111
Figura 77 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 250P adsorvido em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v)	118
Figura 78 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 500P adsorvido em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v)	118
Figura 79 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 1000P adsorvido em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v)	119

Figura 80 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 250P + 3% KCl (m/v) adsorvidos em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v).....	119
Figura 81 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 500P + 3% KCl (m/v) adsorvidos em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v).....	120
Figura 82 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 1000P + 3% KCl (m/v) adsorvidos em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v).....	120
Figura 83 - Espectros de FTIR da argila (azul) e da argila com polímero 1000P (10% m/v) adsorvido em sua superfície (vermelho).....	121
Figura 84 - Espectros de FTIR da argila com polímero 1000P (10% m/v) adsorvido em sua superfície (vermelho) e da argila com polímero 1000P (10% m/v) e KCl (3% m/v) adsorvidos em sua superfície (preto).....	122
Figura 85 - Interação do HPG com o espaçamento interbasal da argila.	126
Figura 86 - Curvas de adsorção em bentonita do polímero 250P isolado e em conjunto com o KCl a 3%(m/v).....	128
Figura 87 - Curvas de adsorção em bentonita do polímero 500P isolado e em conjunto com o KCl a 3%(m/v).....	128
Figura 88 - Curvas de adsorção em bentonita do polímero 1000P isolado e em conjunto com o KCl a 3%(m/v).....	129
Figura 89 - Resultados de perda de massa na região entre 30-120°C, após adsorção dos poliglicerois em bentonita.	130
Figura 90 - Resultados de perda de massa na região entre 120 - 430°C, após adsorção dos poliglicerois em bentonita.	131
Figura 91- Mecanismo de inibição dos aglomerados poliméricos.	133
Figura 92 - Síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado.....	135
Figura 93- Espectro de FTIR do produto R15L destacando-se as principais bandas de absorção.....	137
Figura 94- Espectros de FTIR dos reagentes, o glicerol, o bisfenol A e a epícloridrina, e do produto sintetizado, R15L.....	138
Figura 95- Espetros de FTIR dos produtos sintetizados: R0PA, R5PA, R15L e R25PA.....	139

Figura 96- RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) dos reagentes, o bisfenol A, a epícloridrina e o glicerol, e do produto sintetizado, R15L.	141
Figura 97 – RMN ¹³ C (CDCl ₃) dos reagentes, o bisfenol A, a epícloridrina e o glicerol, e do produto sintetizado, R15L.....	142
Figura 98- RMN ¹³ C (CDCl ₃) dos produtos sintetizados R25PA, R15L, R15PA, R5PA e R0PA.....	143
Figura 99- Estrutura do polímero e as denominações dos carbonos interpretados no espectro de RMN ¹³ C.	144
Figura 100- RMN ¹³ C (CDCl ₃) dos produtos sintetizados R25PA e R15L mostrando os sinais referentes às unidades monoméricas tri-substituída (dendrítico), di-substituída (linear) e mono-substituída (terminal).	144
Figura 101- Relação entre o equivalente epoxídico e a incorporação de glicerol no polímero poliepóxi.	145
Figura 102- Gráficos de distribuição de tamanho de partícula medidos por DLS, (a) R0PA, (b) R5PA, (c) R15L e (d) R25PA.	146
Figura 103- Curvas de TGA dos materiais R0PA, R5PA, R15PA, R15L curados com o endurecedor 1, e do material R15L curado com o endurecedor 2 (R15Lend2)....	148
Figura 104 - Medida viscosidade (cP x 1000), à 25 °C da resina R15L com os endurecedores 1, 2 e da mistura 1 e 2 (1:1), na proporção estequiométrica grupos epóxi/hidrogênios amínicos.	149
Figura 105- Termograma (DSC) da cura da resina R15L com endurecedor 1 a temperatura constante de 120°C.....	150
Figura 106- Termograma (DSC) da cura da resina R15L com endurecedor 2 a temperatura constante de 120°C.....	150
Figura 107- Gráfico de Arrhenius da cura das resinas R0PA, R5PA, R15PA e R25PA com o endurecedor 1.	153
Figura 108- Gráfico correlacionando a energia de ativação da cura de cada resina em função do teor de glicerol na molécula do polímero poliepóxi.	154
Figura 109- Gráfico de Arrhenius da cura das resinas R15PA, R15L, R15L com um teor de endurecedor 25% menor que a relação estequiométrica dos grupos epóxi/hidrogênios ativos (R15L-25%end), e da cura da resina R15L com endurecedor 2 (R15Lend2).	154

Figura 110- Energia de ativação (J/mol) obtida a partir do coeficiente angular das retas do gráfico de Arrhenius da cura dos materiais R15PA, R15L, R15L-25%end e R15Lend2.....	156
Figura 111 – Resistencia ao impacto das resinas curadas e o teor de glicerol nos polímeros sintetizados.....	158
Tabela 23 - Resistência compressiva da resina R15L com endurecedor 2.....	160
Figura 112- gráficos de compressão da resina R15L com diferentes endurecedores e cargas.	161
Figura 113 - Ensaio de compressão da resina R15L.	162
Figura 114 - Gráfico de distribuição de volume de poro cumulativo do arenito Botucatu.....	162
Figura 115 - Gráfico de distribuição de volume de poro incremental do arenito Botucatu.....	163
Figura 116 - Gráfico de fraturamento #1 de uma amostra de arenito virgem.....	164
Figura 117 - Gráfico de fraturamento #2 de uma amostra de arenito virgem.....	164
Figura 118 - Gráfico de fraturamento #3, com amostra de arenito com fenda e resinado (R15L com endurecedor 1).....	165
Figura 119- Gráfico de fraturamento #4, com amostra de arenito com fenda e resinado (R15L com endurecedor 2).....	165
Figura 120 - Gráfico de fraturamento #5, com amostra de arenito resinado (R15L com endurecedor 1) com injeção sob pressão.....	166
Figura 121 - Fotos dos arenitos virgens (a) e (b), do arenito com fenda/resinado (R15L com endurecedor 1) (c) e do arenito com fenda/resinado (R15L com endurecedor 2) (d), após o teste de fraturamento. O circulo mostra a fratura gerada.	167
Figura 122 – Fotos do arenito resinado (R15L com endurecedor 1) e com injeção sob pressão, antes (a) e após o teste de fraturamento (b). O circulo mostra a fratura gerada.....	168
Figura 123 - Simulação de combate à perda de circulação em formação de alta permeabilidade.....	170
Figura 124 - Imagens tomográficas do leito de esferas de vidro após a simulação de combate à perda em formação de alta permeabilidade: (a) Parte do leito contendo a resina, (b) parte do leito isento de resina.	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do glicerol à 20 °C.	32
Tabela 2- Características físico-químicas dos endurecedores utilizados.	50
Tabela 3- Quantidades utilizadas dos reagentes para cada tipo de resina sintetizado.	52
Tabela 4- Razão estequiométrica utilizada entre o TMP e o carbonato de glicerila para cada uma das massas molares pretendidas para o poliglicerol altamente ramificado.....	78
Tabela 5- Massa Molar utilizadas na classificação dos picos de massa obtidos por Maldi-TOF.	85
Tabela 6- Resultados consolidados de GPC dos produtos sintetizados.	91
Tabela 7- FRX – Composição química das argilas estudadas.	102
Tabela 8- DRX – composição mineralógica das argilas.	103
Tabela 9- Capacidade de troca catiônica da bentonita utilizada nos testes medida pelo método do azul de metileno.....	103
Tabela 10- Capacidade de troca catiônica das argilas utilizadas nos testes medida por ICP-OES.	103
Tabela 11- Testes API dos fluidos.....	113
Tabela 12- Resultados das propriedades dos fluidos de perfuração.....	115
Tabela 13 - Espaçamento interbasal da argila com polímeros adsorvidos.	127
Tabela 14 - Espaçamento interbasal da argila com polímeros adsorvidos em presença de 3% de KCl (m/v).....	127
Tabela 15 - Propriedades químicas e físicas da glicerina loura usada na síntese. .	134
Tabela 16- Rendimentos obtidos na síntese de cada produto	135
Tabela 17- Valores de equivalente epoxídico dos produtos sintetizados.	145
Tabela 18- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos obtidos a partir dos termogramas de DSC utilizados na obtenção do gráfico de Arrhenius.	151
Tabela 19- Coeficiente angular, energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos do gráfico de Arrhenius em função do teor de glicerol na molécula de resina sintetizada.	154

Tabela 20 - Valores de energia de ativação e coeficientes angulares das retas do gráfico de Arrhenius da cura dos materiais R15PA, R15L, R15L-25%end e R15Lend2.....	155
Tabela 21 - Resultados de testes de resistência ao impacto das resinas curadas.	157
Tabela 22 - Resistência compressiva da resina R15L com endurecedor 1.....	160
Tabela 24 - Resistência compressiva da resina R15L com endurecedor 1, misturada com arenito Botucatu pulverizado.	160
Tabela 25- Principais propriedades do arenito Botucatu obtidas a partir dos testes de porosimetria.....	163
Tabela 26 - Pressão de fratura dos arenitos após os testes.	166

LISTA DE ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance -Fourier Transform Infrared
CG	Carbonato de Glicerol
CHN	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CMC	Carboximetilcelulose
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DLS	Dynamic Light Scattering (Espalhamento de luz dinâmico)
DMC	Dimethyl carbonate (Carbonato de dimetila)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Differential scanning calorimetry (Calorimetria exploratória diferencial)
FRX	Fluorescência de raios-X
GPC	Gel permeation chromatography (cromatografia de permeação em gel)
HPA	Hidroxipropilamido
HPG	Hyperbranched Polyglycerol (poliglicerol altamente ramificado)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
MALDI TOF MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight – Mass Spectrometry (Espectrometria de massas por tempo de voo com ionização e dessorção a laser assistida por matriz)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDADMAC	Cloreto de poli(dialildimetilamônio)
PEG	Poli(etilenoglicol)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Thermogravimetric analysis (Análise termogravimétrica)
THF	Tetrahidrofurano

1 INTRODUÇÃO

As perfurações de poços de petróleo sofrem grandes prejuízos em função da ocorrência de problemas relacionados à instabilidade de poço e estes têm sido classificados como um dos mais importantes desafios a serem vencidos especialmente em poços profundos. Tais problemas são resultantes de alterações que ocorrem na parede do poço. Estas são oriundas de uma resposta da rocha perfurada à concentração de tensões induzidas durante a perfuração, bem como alterações químicas causadas pelo fluido de perfuração e que podem culminar em redução do diâmetro do poço, colapso e desmoronamentos, prisão de coluna e perdas de circulação por fraturas na rocha.

O fluido de perfuração, que pode ser de base aquosa ou não aquosa, é obtido a partir de uma formulação complexa de aditivos sólidos e líquidos com funções específicas. Normalmente, o fluido é formulado para obter o máximo de desempenho com um mínimo de alteração da rocha perfurada, e conseqüentemente otimizar as operações de perfuração, de obtenção de informações geológicas (através de perfis, testemunhos e cascalhos) e de produção do petróleo.

A instabilidade causada por interação química entre o fluido de perfuração e a rocha, normalmente está associada ao inchamento de argilas quando em contato com a fase aquosa do fluido. Face a isto, dentre os componentes existentes nos fluidos de base aquosa destaca-se os inibidores de argila cuja função é minimizar a interação da água do fluido com a rocha.

Dentre os problemas de instabilidade citados, a perda de circulação, que significa a perda parcial ou total do fluido para a formação^a, tem sido a principal causa de tempo não produtivo na perfuração. Em geral, essas perdas severas ocorrem em formações com fraturas naturais ou induzidas ou formações com cavernas. Neste quesito, existem duas abordagens para a solução deste problema: a preventiva e a corretiva. A preventiva tem sido denominada de operação de fortalecimento de formações, e a segunda de operação de combate à perda. Em ambos os casos, existem aditivos que são adicionados ao fluido e/ou injetados diretamente no poço

^a Formação significa uma série de camadas rochosas de uma determinada região, com propriedades físicas semelhantes. *Fonte: PRESS, F. et al. Para entender a Terra. 4ª edição. Versão traduzida do livro, 2006.*

para tratar tais problemas, tais como materiais tamponantes fibrosos ou granulares, cimento e até mesmo resinas.

Existe na literatura um interesse crescente por estudos visando obter substâncias químicas de maior valor agregado a partir do glicerol, como resultado de suas propriedades, biodisponibilidade e renovabilidade. Aqui no Brasil isso é particularmente de suma importância em função da adição obrigatória do biodiesel ao diesel combustível, estabelecida pelo Governo Federal. Como o glicerol é subproduto da produção de biodiesel, estima-se que isso esteja levando a uma quantidade excedente de glicerol da ordem de 240 mil ton./ano no mercado brasileiro. Assim, urge a necessidade de desenvolvimento de pesquisa sobre a aplicação deste excedente do glicerol, de modo a viabilizar o uso do biodiesel de maneira sustentável.

As moléculas denominadas dendríticas e dentre estas, os polímeros altamente ramificados, têm atraído muita atenção da comunidade científica devido às suas propriedades únicas, que advém de sua estrutura compacta e globular. A literatura cita inúmeras aplicações destas, principalmente na área médica e de fármacos, porém sua utilização na indústria do petróleo ainda é insipiente.

Neste trabalho foi avaliado o potencial de aplicação de dois polímeros altamente ramificados derivados do glicerol em operações de perfuração de poços de Petróleo, com o objetivo de evitar ou minimizar problemas de estabilidade em operações de perfuração, devido ao inchamento de argilas e formação de fraturas, bem como o de propor alternativas de aplicações do subproduto do biodiesel.

O produto estudado como inibidor de inchamento de argila é um poliglicerol altamente ramificado. Os resultados dos estudos de adsorção dos polímeros em argila sugeriram existir uma elevada afinidade e forte interação entre estes. Os resultados de recuperação e de imersão de cascalhos, e de inibição de bentonita revelaram que o produto sintetizado inibiu eficientemente o inchamento e a degradação da estrutura da argila e que esse produto tem potencial para aplicação como aditivo de fluido de perfuração. O outro produto sintetizado foi uma resina epoxi altamente ramificada, obtida a partir da glicerina loura sub-produto do biodiesel. Esta foi avaliada através de ensaios mecânicos em simuladores físicos de combate a perda, e os resultados obtidos indicam que o produto estudado possui potencial para aplicações de combate a perda de circulação e fortalecimento de formações em operações de perfuração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar polímeros altamente ramificados derivados do glicerol e avaliar o seu potencial de aplicação em operações de perfuração de poços de Petróleo com o objetivo de evitar ou minimizar problemas relacionados à instabilidade de poço, devido ao inchamento de argilas e formação de fraturas, bem como o de propor alternativas de aplicação do subproduto da produção do biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar e caracterizar o carbonato de glicerila obtido a partir do glicerol.
- b) Sintetizar e caracterizar os poliglicerois (poliéterespolióis) altamente ramificados (HPG) obtidos a partir do monômero derivado do glicerol, o carbonato de glicerila.
- c) Avaliar a aplicabilidade do HPG como aditivo inibidor de inchamento de argila em fluidos de perfuração.
- d) Sintetizar e caracterizar um poliepóxi altamente ramificado com glicerol, utilizando a glicerina loura, sub-produto do biodiesel, como reagente.
- e) Avaliar a aplicabilidade do poliepóxi altamente ramificado com glicerol como agente de fortalecimento de formações em operações de perfuração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas as revisões bibliográficas nos temas que contextualizam o estudo apresentado, quais sejam os argilominerais, os fluidos de perfuração, os conceitos de química verde, o glicerol do biodiesel, as moléculas dendríticas e por fim as resinas.

3.1 ARGILOMINERAIS

Os argilominerais, segundo Grim¹, são definidos como argilas^b compostas essencialmente de um pequeno grupo de partículas cristalinas extremamente pequenas pertencentes a um ou mais grupos de minerais denominados de aluminossilicatos, e cuja composição, como o próprio nome já menciona, são formados basicamente por alumínio, silício e oxigênio. Pertencem a esses grupos as caulinitas, esmectitas, paligorskita-sepiolitas, ilitas e cloritas. Ainda segundo Grim¹, as estruturas básicas desses argilomineiras são tetraedros e octaedros formados por átomos de oxigênio e íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, que são principalmente Si^{4+} e Al^{3+} . Essas estruturas ligam-se entre si formando folhas e estas se empilham formando as camadas. Nas esmectitas, essas estruturas apresentam-se como um sanduíche² (lamela), formado por duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de alumínio, estrutura do tipo 2:1(Figura 1). Na lamela, normalmente ocorrem substituições isomórficas de íons nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode aparecer substituindo o Si^{4+} , enquanto que nos octaedros os íons Mg^{2+} , Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} . Essas substituições provocam um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre essas lamelas e são intercambiáveis, e por isso essas esmectitas recebem denominações de sódica e cálcica. As superfícies das camadas, nessas argilas, estão disponíveis para hidratação e troca de cátions, ou seja, quando estão em presença de água, parte desta água é adsorvida no espaço interlamelar, e

^b O termo argila também pode ser empregado para designar qualquer partícula finamente dividida, com diâmetros menores que 0,0039 mm. Fonte: PRESS, F. et al. *Para entender a Terra*. 4ª edição. Versão traduzida do livro, 2006. Entretanto, neste trabalho, o termo argila será empregado como sinônimo de argilominerais.

resulta no afastamento das camadas e inchamento da partícula de argila. O espaçamento interlamelar (ou interbasal) varia de 14 a 15 Å para a argila seca até mais de 40 Å, quando as camadas se encontram totalmente separadas. Dependendo do tipo de cátion presente no espaço interlamelar, a argila pode apresentar maior ou menor capacidade de inchamento. Por exemplo, a esmectita sódica apresenta uma capacidade de inchamento consideravelmente maior que aquelas que possuem cálcio ou potássio no espaço interlamelar, uma vez que o íon sódio se hidrata mais facilmente. Outras características importantes desse tipo de argila, que também originaram-se do grau e do tipo de substituição isomórfica que ocorreu na estrutura da argila, são uma alta capacidade de troca catiônica, elevada área superficial e elevada carga superficial.³

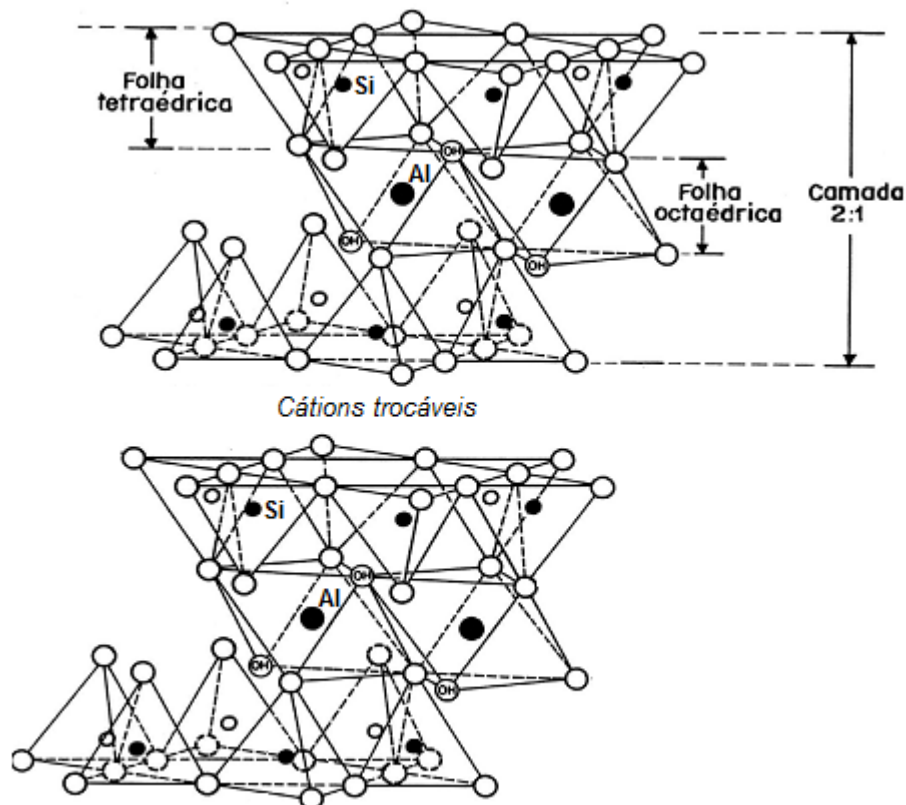


Figura 1 - Representação esquemática de um argilomineral (do tipo esmectita).
Fonte: Adaptado de Grim¹

A capacidade das argilas de adsorver polímeros a partir de soluções aquosas é conhecida há décadas e a influência dessa adsorção no processo de inchamento destas tem sido muito estudado.⁴ A adsorção de polímeros nas argilas é fortemente influenciada pela atração eletrostática, sendo que a adsorção dos

polímeros segue a ordem: catiônico > não iônico > aniônico. A adsorção dos polímeros em geral ocorre na superfície externa das argilas, portanto, os efeitos de fatores tais como o tipo de argila e a composição dos eletrólitos, na adsorção dos polímeros, são manifestados por seus efeitos na microestrutura das partículas de argilas.^{5 6} Ainda, segundo a literatura, a adsorção de polímeros não iônicos, como o Poli(etileno glicol) - PEG, é governada principalmente pelo ganho de entropia associado à dessorção de várias moléculas de água para cada molécula de polímero adsorvida na superfície da argila.⁷

3.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

3.2.1 Conceitos

O processo de perfuração de um poço de petróleo é realizado por uma sonda de perfuração, conforme ilustrado na Figura 2. Na perfuração rotativa, as rochas são perfuradas pela broca existente na extremidade da coluna de perfuração. Um fluido, denominado de fluido de perfuração, é injetado pelo interior da coluna, sai pelos jatos existentes na broca, e retorna à superfície pelo espaço anular compreendido entre as paredes do poço e a coluna, trazendo os cascalhos.⁸

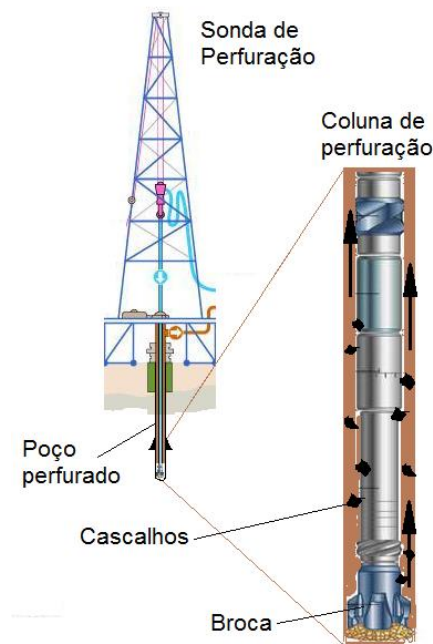


Figura 2 - Esquema de uma sonda de perfuração rotativa.

O fluido de perfuração, que pode ser de base aquosa ou não aquosa^c, é uma formulação complexa de aditivos sólidos e líquidos com funções específicas, e normalmente é desenhado para se alcançar o máximo de desempenho com um mínimo de alteração da rocha perfurada, e conseqüentemente otimizar as operações de perfuração, de obtenção de informações geológicas (através de perfis, testemunhos e cascalhos) e de produção do petróleo. O fluido possui também funções específicas tais como resfriar e lubrificar a broca e a coluna, limpar o poço e carrear os fragmentos de rocha produzidos (cascalhos) até a superfície, evitar ou minimizar o dano à formação produtora, manter a estabilidade do poço, controlar as pressões no poço e garantir uma perfuração de forma rápida e segura.^{9 10}

Dentre as principais propriedades que um fluido de perfuração base aquosa deve apresentar destacam-se o controle de filtração, a viscosidade, a densidade, a alcalinidade e a inibição.

Durante a perfuração, o fluido normalmente deve exercer uma pressão (estática ou dinâmica) sobre as formações com o objetivo de impedir o desmoronamento ou colapso das paredes do poço, bem como o de evitar que os fluidos existentes nos reservatórios perfurados migrem da formação para o poço. Normalmente, a pressão hidrostática exercida pelo fluido frente a esta formação deve ser maior que a pressão nos poros da rocha reservatório. Isso é obtido pelo ajuste da densidade do fluido através da adição de sólidos inertes de granulometria controlada, denominados de adensantes, tais como o sulfato de bário (barita) ou carbonato de cálcio (calcário).

Conforme descrito acima, a pressão positiva exercida pelo fluido nas paredes do reservatório tende a forçar a entrada do fluido nas rochas permeáveis. Nesse processo, a parte sólida tende a ficar depositada na parede do poço formando um reboco, e a parte líquida tende a penetrar na rocha, sendo esse volume denominado de filtrado. Apesar de ser um processo normal, a magnitude desse volume de líquido deve ser controlada de modo a minimizar os possíveis danos que os componentes do fluido possam causar ao reservatório. Para tal fim, são incluídos no fluido aditivos com o objetivo de formar um reboco de baixa permeabilidade, e são, portanto,

^c Os fluidos de perfuração cujo solvente é água são denominados de fluidos de base aquosa, ou simplesmente fluidos base água. Já os fluidos cujo solvente é uma base orgânica (parafina, olefinas, ésteres,...) são denominados fluidos não aquosos.

denominados de controladores de filtrado, como por exemplo os polímeros derivados de amido e celulose.

Uma função de alta relevância do fluido de perfuração está relacionada com a chamada limpeza do poço, ou seja, a capacidade que o fluido deve ter de trazer os cascalhos gerados até a superfície. Essa capacidade de carreamento é função principalmente da vazão e da viscosidade do fluido. A viscosidade é obtida através da inclusão de aditivos viscosificantes ou modificadores reológicos, tais como a goma xantana e os derivados de amido.

Outra propriedade muito importante que o fluido de perfuração deve ter é a inibição frente ao inchamento de argilas, especialmente os fluidos de base aquosa. Os folhelhos, em geral, compõem mais de 75% das formações perfuradas e causam mais de 90% dos problemas de estabilidade de poço durante a perfuração.¹¹ Isso ocorre normalmente quando formações rochosas contendo argilas (folhelhos) sensíveis à água^d são expostas ao fluido de perfuração base água, uma vez que estas têm uma tendência imediata de adsorver a água do fluido de perfuração, conforme já discutido anteriormente. Dependendo das características químicas do folhelho, isto pode causar um rápido inchamento e/ou dispersão das partículas de argila, causando problemas de instabilidade de poço, tais como fechamento de poço, desmoronamentos, empacotamento de cascalhos no anular e enceramento de brocas, entre outros.^{12 13 14}

Para minimizar os problemas associados ao inchamento de argila em presença de água, vários fluidos de perfuração com base não aquosa, tais como fluidos à base de parafina, ésteres, olefinas tem sido desenvolvidos e utilizados.^{15 16} Entretanto, questões ambientais tem limitado o uso destes sistemas em plataformas marítimas, especialmente em regiões sensíveis, tais como zonas de crescimento de corais.^{18 19}

No caso do uso de fluidos base água, para manter a estabilidade do poço durante a perfuração, especialmente em formações com alto teor de argilas, faz-se uso de aditivos denominados inibidores de inchamento de argila. Esses inibidores podem ser sais ou polímeros. No caso dos sais, o mais eficiente é o KCl²⁰, porém normalmente são exigidas altas concentrações destes para uma boa eficiência, o que também sofre restrições ambientais.¹⁰ O uso de polímeros como inibidores de

^d Argilas sensíveis a água também são conhecidas como argilas reativas.

argila tem sido intensamente reportado na literatura, e podem ser catiônicos, aniônicos ou não iônicos. Os polímeros catiônicos são muito eficientes^{21 22}, sendo que os mais utilizados são os sais de amônio quaternário. Porém, esses compostos possuem o inconveniente de serem tóxicos e incompatíveis com alguns aditivos aniônicos normalmente existentes no fluido de perfuração.²³

Os polímeros não iônicos, tais como o PEG e seus derivados, tem sido utilizados como inibidores em fluido base água, normalmente em conjunto com o KCl, e são comprovadamente menos tóxicos que os catiônicos.^{24 25}

Segundo Caenn¹⁰ o mecanismo da inibição causada pelo cátion potássio na inibição do inchamento das argilas estaria relacionado ao pequeno grau de hidratação deste íon em água, e ao fato do seu raio iônico hidratado ser de tamanho adequado para se posicionar no espaçamento interbasal. Quanto aos polímeros, segundo van Oort²⁶, além da possível interação molecular dentro do espaço interbasal, outros aspectos podem influenciar na eficiência da inibição do inchamento de argilas e na manutenção da estabilidade dos folhelhos. Segundo o autor, esses aspectos estariam mais relacionados com o processo de transporte (de água e/ou sais) dentro da rocha, e das alterações físico-químicas resultantes deste transporte. Dentre esses aspectos, citam-se: a viscosidade do fluido e do filtrado, efeitos de fluxo osmótico para dentro do folhelho e alterações na permeabilidade da rocha. Com relação à viscosidade do filtrado, alguns polímeros podem ser suficientemente pequenos para permear os poros dos folhelhos e conferir alta viscosidade ao fluido invasor, e assim o fluxo e a interação com as argilas seriam dificultados. Os efeitos de fluxo osmótico também podem governar a difusão de água no interior do folhelho através da diferença de potencial químico dentro e fora deste, pois este funcionaria como uma membrana, e por isso sofreria grande interferência quando da presença de sais (como o CaCl_2) no fluido de perfuração.^{27 28 29 30} Por último, a literatura cita que alguns aditivos a base de poliglicóis e nanopartículas de silicatos demonstraram a propriedade de se depositar e criar uma camada de baixa permeabilidade na superfície e nos poros do folhelho, conseqüentemente reduzindo de maneira efetiva a taxa de infiltração da água na argila.^{31 32 33}

3.3 CONCEITOS DE QUÍMICA VERDE

O conceito de “química verde” foi formulado no início dos anos 90³⁴ e se resume na concepção de produtos químicos e processos que buscam reduzir ou eliminar a geração de substâncias perigosas.³⁵

A química verde busca a sustentabilidade dos processos químicos, mas de maneira que estes sejam também economicamente viáveis.³⁶ Para isso, procura fazer uso de recursos como a redução da geração de resíduos, a síntese de produtos químicos mais seguros, biodegradáveis e menos tóxicos, a eliminação ou redução do uso de solventes ou substâncias auxiliares, o uso de matérias-primas renováveis e o uso de reagentes menos tóxicos.

3.4 GLICEROL DO BIODIESEL

Por serem de origem vegetal, os biocombustíveis estão se tornando uma alternativa aos combustíveis fósseis, uma vez que eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera, na medida em que o CO₂ emitido durante a sua queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo no futuro, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta.³⁷

O biodiesel, que na verdade trata-se de uma mistura de monoalquilésteres de ácidos graxos derivados de uma fonte renovável de óleo³⁸, surge como uma alternativa promissora e viável em termos de biocombustível. Sua principal rota de obtenção é a transesterificação de óleos vegetais com álcoois, em geral metanol ou etanol, em presença de um catalisador básico.³⁹ (Figura 3)

Segundo Leoneti⁴⁰, aqui no Brasil o Governo Federal decretou e desde 2008, o biodiesel vem sendo obrigatoriamente adicionado ao diesel combustível num percentual de 2%, o chamado B2. Em 2010 este percentual se elevou para 5%, o chamado B5.

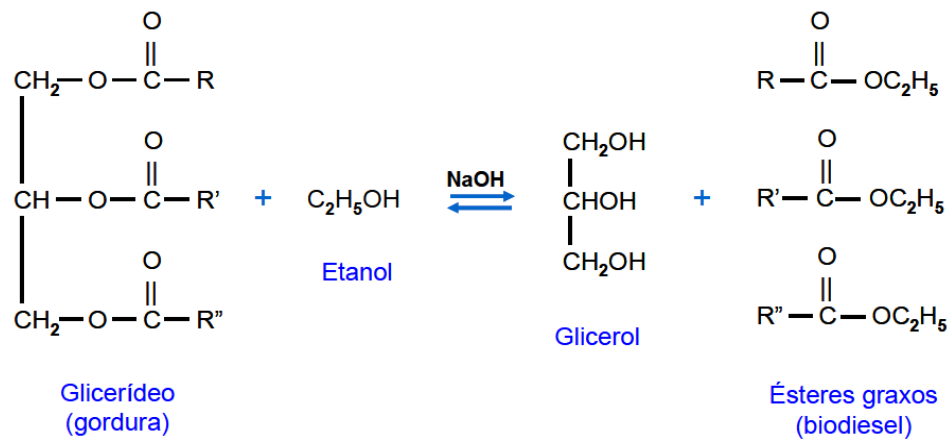


Figura 3 - Reação de obtenção do biodiesel a partir da transesterificação com etanol. Onde R, R', e R'' são longas cadeias de hidrocarbonetos.
 Fonte: Beatriz, Araújo e Lima ³⁹

Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos pela reação de transesterificação de óleos vegetais são gerados 10m³ de glicerol (1,2,3 – propanotriol). Segundo César, estima-se que a introdução do B5, esteja levando a uma excedente de glicerol da ordem de 240 mil ton./ano no mercado brasileiro.⁴¹ Assim, urge a necessidade de pesquisa sobre a aplicação deste excedente de glicerol, de modo a viabilizar o uso do biodiesel de maneira sustentável.^{42 43}

3.4.1 Glicerina Loura

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um líquido viscoso sem cor, sem cheiro e com um gosto adocicado, que pode ser derivado tanto de fontes petroquímicas, como de fontes naturais, como por exemplo a partir de triglicerídeos. O nome glicerol se origina da palavra grega “*glykys*” que significa “doce”, e o termo glicerina é frequentemente usado como sinônimo de glicerol. Entretanto, o termo glicerina geralmente se refere à solução comercial de glicerol em água, onde o principal componente é o glicerol.⁴⁴

A molécula de glicerol possui três hidroxilas que são responsáveis por este ser higroscópico e solúvel em água.⁴⁵ A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do glicerol à 20 °C.

Fórmula Química	C₃H₅(OH)₃
Massa molar	92,09382 g/mol
Densidade	1,261 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Tensão superficial	64,00 mN/m

Fonte: Lide⁴⁶

Após a reação de transesterificação, durante o processo de produção do biodiesel, a massa reacional final é constituída de duas fases, que são normalmente separadas por decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerol bruto, impregnado de resíduos do processo. Esse glicerol bruto é na verdade uma mistura de glicerol, álcoois (metanol ou etanol), água, ácidos graxos livres, mono-di e triglicerídeos não reagidos, ésteres metílicos ou etílicos e uma variedade de outros compostos denominados de *Materia Orgânica Não Glicerol* (MONGs).⁴⁷ Somente depois de purificada, a glicerina pode ser utilizada na área de química fina e no setor alimentício. Entretanto, a tecnologia exigida no processo de purificação tem custo elevado.⁴⁸

A glicerina oriunda do biodiesel, cuja concentração de glicerol gira em torno de 88%, é denominada de glicerina loura, devido à coloração característica que adquire em função das impurezas.⁴⁹

3.4.2 Derivados do Glicerol

Nos últimos anos, inúmeros estudos têm sido feitos a fim de se obter substâncias químicas de maior valor agregado a partir do glicerol, como resultado de suas propriedades, biodisponibilidade e renovabilidade.^{50 51 52 53 54}

A utilização do glicerol como matéria prima para síntese de novos produtos está de acordo com o conceito de química verde, uma vez que trata-se de matéria-prima renovável e ambientalmente segura.^{55 56 57 58}

3.4.3 Glicerol e derivados do glicerol como aditivos em fluidos de perfuração

A literatura reporta o uso do glicerol como aditivo de fluido de perfuração para melhorar a lubricidade⁵⁹, como inibidor de hidrato, inibidor de inchamento de argila e de congelamento^{60 61}, como base para fluido de perfuração⁶² e como estabilizador térmico⁶³.

Foram encontradas também patentes com oligogliceróis e poligliceróis lineares⁶⁴ bem como seus ésteres^{65 66}, sendo utilizados como aditivos com as mesmas funções já supracitadas, e também seus isômeros cíclicos como aditivos inibidores de hidrato⁶⁷ e de inchamento de argila⁶⁸ e como emulsificantes para fluidos de emulsão inversa.⁶⁹

Com base no levantamento bibliográfico realizado nesta tese, é importante ressaltar que não foi encontrada na literatura nenhuma aplicação de polímeros ramificados, incluindo-se os poligliceróis altamente ramificados, como aditivos de fluidos de perfuração de poços de petróleo, incluindo-se aí os inibidores de argila.

3.5 MOLÉCULAS DENDRÍTICAS

3.5.1 Dendrímeros e polímeros altamente ramificados

Nos últimos anos a ciência dos polímeros tem introduzido o conceito de macromoléculas dendríticas. Para Hawker, essas moléculas têm atraído muita atenção na comunidade científica devido às suas propriedades únicas, que advêm de sua estrutura compacta e globular que se assemelha a várias moléculas biológicas⁷⁰, e de sua alta concentração de densidade de grupos funcionais⁷¹. Tais espécies diferem significativamente de seus respectivos pares lineares, uma vez que a conformação de tais polímeros é restrita por sua arquitetura molecular e com isso o emaranhamento de suas moléculas é desprezível.⁷²

As moléculas dendríticas são classificadas como dendrímeros e polímeros altamente ramificados. Segundo Tomalia et al.⁷³ os dendrímeros possuem ramificações regulares com simetria radial e sua arquitetura pode ser classificada em três regiões: (a) núcleo iniciador, (b) camadas interiores, que podem ser subdivididas

em gerações, composta por unidades repetidas e radialmente conectadas ao núcleo e (c) camada exterior (funcionalidade terminal). (Figura 4)



Figura 4 - Arquitetura molecular de um dendrímero.
Fonte: Adaptado de Tomalia et al.⁷⁴

Os dendrímeros são normalmente preparados por reações com várias etapas que incluem proteção e desproteção de grupos reativos e com inúmeros procedimentos de isolamento e purificação. Estas moléculas normalmente possuem estrutura e tamanhos bem definidos.⁷⁵ Entretanto, a aplicação industrial em larga escala destes dendrímeros regulares é limitada por vários fatores, sendo o mais importante o custo de síntese e purificação.⁷⁶

Por outro lado, os polímeros altamente ramificados tem uma estrutura molecular ramificada aleatoriamente, e podem ser preparados em uma única etapa e em um mesmo recipiente (*"one-pot"*) a partir de monômeros multifuncionais do tipo AB_x, onde A e B referem-se aos grupos funcionais reativos do monômero.^{77 78 79 80} Devido à sua facilidade de preparo e menor custo, esses polímeros dendriméricos têm atraído mais atenção como materiais industriais promissores em comparação com os supracitados dendrímeros perfeitos.⁸¹ A Figura 5 mostra as arquiteturas moleculares mais comuns de polímeros altamente ramificados.

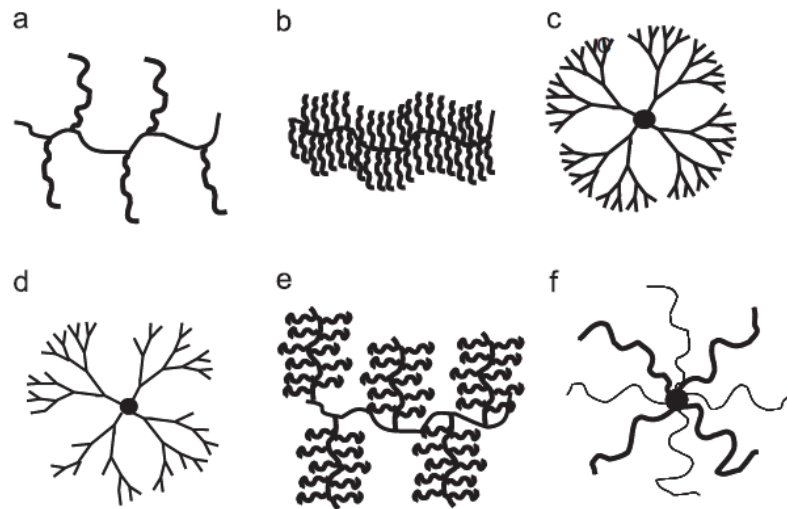


Figura 5 - Ilustração dos tipos mais comuns de arquiteturas de cadeias de moléculas altamente ramificadas: (a) graftizada, (b) escova, (c) dendrímérico, (d) hiperramificado, (e) arborescente e (f) arquitetura em estrela.

Fonte: Adaptado de Peleshanko.⁸²

Nos últimos anos uma grande variedade de monômeros tem sido desenvolvida para a síntese de polímeros altamente ramificados, tais como poliésteres, polifenilenos, polietercetonas, poliuretanos e policarbossiloxanos.^{83 84 85}

No início dos anos 90, foi demonstrado que polímeros altamente ramificados poderiam ser preparados de maneira controlada pela polimerização por abertura de anel de monômeros cíclicos do tipo AB_2 , onde os grupos B do monômero somente seriam ativados após a reação dos grupos A (Figura 6).⁸⁶

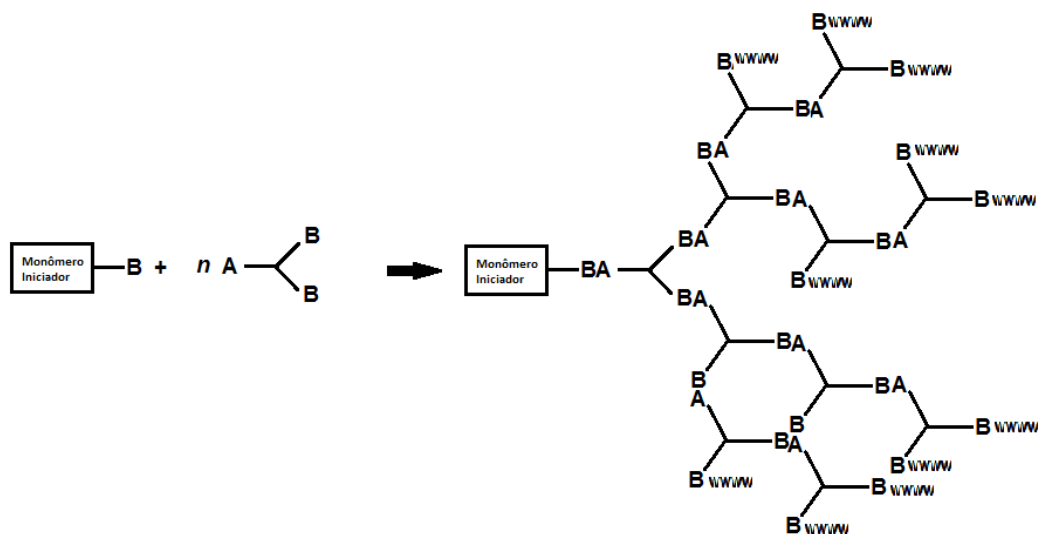


Figura 6 - Reação de polimerização com monômeros do tipo AB_2 , onde A e B referem-se aos grupos reativos da molécula.

Fonte: Esquema adaptado de Suzuki⁸⁷

3.5.2 Poligliceróis dendríticos

Em 1999, Sunder⁸⁸, sintetizou pela primeira vez um poliglicerol altamente ramificado (HPG – *hyperbranched polyglycerol*) através de polimerização por abertura aniônica de anel de monômeros cíclicos do tipo AB₂, a partir de um monômero comercial, o glicidol (2,3-epóxi-1-propanol), usando um triol desprotonado (1,1,1-tris(hidroximetil)propano - TMP) como alcóxido iniciador e núcleo da estrutura, conforme esquema mostrado na Figura 7. O mecanismo da reação está explicitado na Figura 8, onde se verifica que inicialmente ocorre a geração do alcóxido do TMP pelo iniciador, o metóxido de potássio. Após essa etapa de iniciação, ocorrem as etapas de propagação, onde o TMP desprotonado ataca os monômeros de glicidol, via substituição nucleofílica de segunda ordem, S_N2, com abertura do anel epóxido e gerando mais alcóxidos. A reação continua se propagando na medida em que mais monômeros são adicionados ao meio reacional, ocorrendo assim o aumento proporcional das ramificações. Nesta síntese, eles demonstraram que com a adição lenta do monômero ao meio reacional era possível obter um polímero altamente ramificado com baixa polidispersão ($M_w/M_n < 1,5$), com dimensões nanométricas (R_g entre 1 e 7 nm)⁸⁹ e com massas molares de até 24000 Da. A caracterização foi feita principalmente com o auxílio das técnicas de RMN, MALDI-TOF-MS e GPC.

Em função de sua arquitetura dendrítica, alta funcionalidade dos grupos terminais, estabilidade térmica, dimensões nanométricas e biocompatibilidade dos grupos poliéteres/polióis, e sua menor toxicidade em relação ao polietilenoglicol (PEG), o poliglicerol altamente ramificado tem sido intensamente estudado para aplicações médicas, como por exemplo, carreadores de drogas (nanocarreadores), agentes encapsulantes (nanocápsulas), dentre outros.^{90 91 92 93 94 95 96}

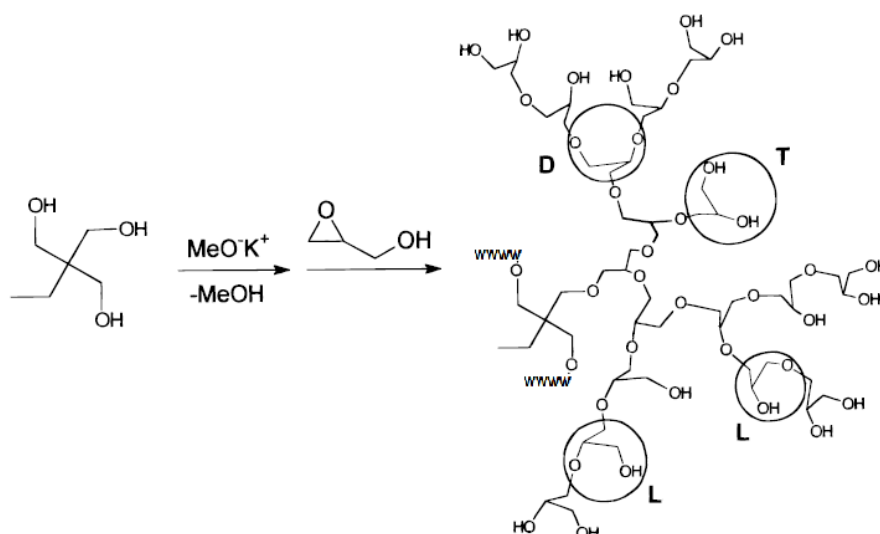


Figura 7 - Síntese do poliglicerol altamente ramificado através de polimerização por abertura aniônica de anel do glicidol (2,3-epóxi-1-propanol), usando o TMP (trimetilolpropano) desprotonado como alcóxido iniciador. D, L e T referem-se às unidades monoméricas dendrítica, linear e terminal, respectivamente.

Fonte: Sunder, Mülhaupt e Frey⁹⁷

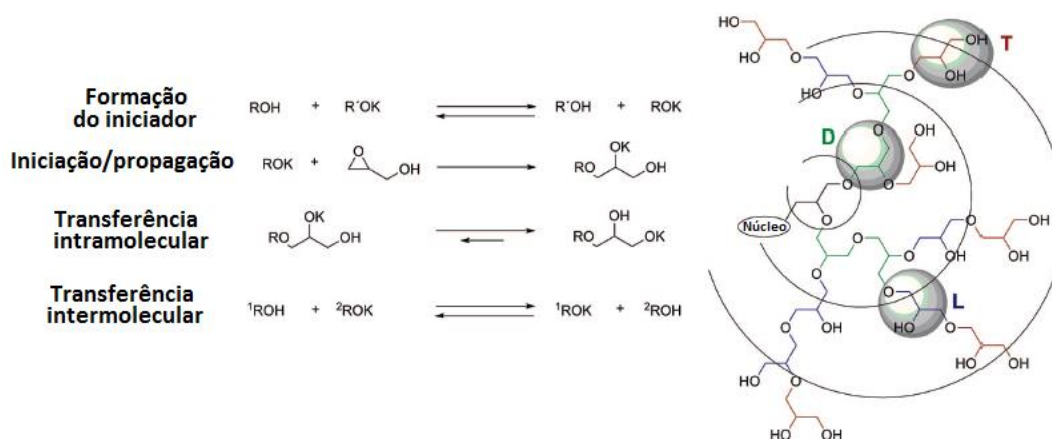


Figura 8 - Mecanismo da síntese do poliglicerol altamente ramificado através de polimerização por abertura aniônica de anel do glicidol. D, L e T referem-se às unidades monoméricas dendrítica, linear e terminal, respectivamente.

Fonte: Adaptado de Wilms, D. et al., 2009⁹⁸

Rokicki et al. 2005, 2005⁹⁹ também sintetizaram um poliglicerol altamente ramificado por polimerização aniônica usando o TMP como núcleo central e inicializador da polimerização (Figura 10), porém fazendo uso do carbonato de glicerila^e, como monômero. O HPG obtido é muito semelhante àquele proposto por Sunder, entretanto essa rota sintética é muito mais interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que o carbonato de glicerila (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) é um monômero obtido a partir de fontes renováveis, como o glicerol e o carbonato de

^e O carbonato de glicerila é também conhecido como carbonato de glicerol.

dimetila (DMC). O carbonato de glicerila foi obtido por transesterificação em meio básico do carbonato de dimetila com o glicerol, segundo mecanismo mostrado na Figura 9.

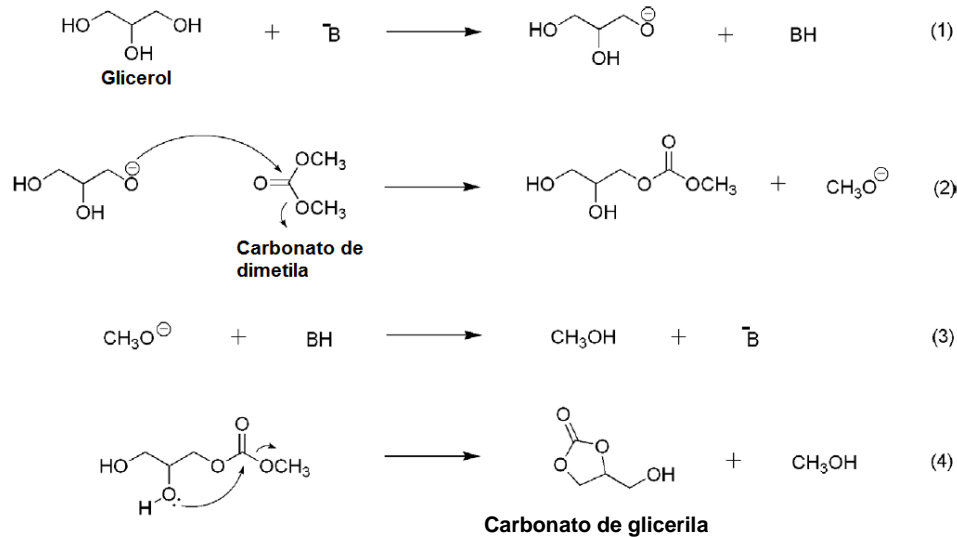


Figura 9 - Mecanismo da reação de síntese do carbonato de glicerila por transesterificação.
 Fonte: Adaptado de Ochoa-Gómez¹⁰⁰

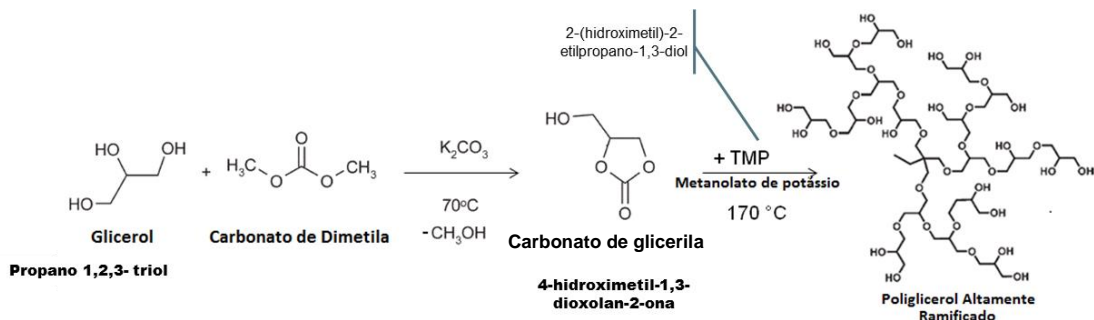


Figura 10 - Síntese do HPG a partir do carbonato de glicerila.
 Fonte: Adaptado de Rokicki⁹⁹

O mecanismo proposto por Rokicki⁹⁹ para a etapa de propagação da reação está mostrado na Figura 11. Os alcóxidos do TMP são gerados na etapa de iniciação, com a desprotonação das hidroxilas do TMP pelo catalisador metóxido de potássio. A etapa de propagação ocorre quando os alcóxidos atacam os monômeros de carbonato de glicerila que são lentamente adicionados ao meio reacional. O ataque deste nucleófilo ao carbonato de glicerila pode ocorrer por dois caminhos. Se o nucleófilo atacar o carbono carbonílico ocorrerá uma transesterificação e levará à formação de um carbonato linear (etapas 1a e 1b). Este ataque é cineticamente favorecido, porém é reversível. Se o ataque acontecer no carbono alquila ocorrerá a

formação de uma ligação éter no intermediário mostrado na etapa 2, que é um intermediário instável e sofre rápida descarboxilação, com liberação de CO₂ do grupo terminal (etapa 3), tornando-se assim o produto termodinâmico por ser irreversível.

Tanto o alcóxido primário quanto o secundário também podem realizar um ataque intramolecular a um carbono que esteja na 7^a posição na molécula. O carbonato formado dessa transesterificação também sofre descarboxilação com liberação de CO₂. Todas essas reações, após sofrerem transferência de prótons ou neutralização, irão gerar as unidades de éter primário-primário, primário-secundário, dendritico, ou unidades com hidroxilas primárias-primárias e primárias-secundárias. (Figura 11). Segundo o artigo, o rendimento da reação foi determinado como quantitativo.

Conforme a caracterização efetuada pelo autor, a estrutura química deste poliglicerol altamente ramificado obtido a partir do monômero de carbonato de glicerila é muito similar àquela obtida pelo uso do monômero do glicidol, proposta por Sunder⁹⁷, diferindo apenas na existência do grupo terminal contendo hidroxilas na posição 1,3 que só aparece na rota sintética proposta por Rokicki⁹⁹. O autor ainda salienta que quaisquer propostas de alteração dos grupos funcionais que foram endereçadas para os poliglicerois ramificados de Sunder também podem ser usadas no seu produto, uma vez que a arquitetura molecular de ambos é idêntica.

Ambas as rotas sintéticas podem ser caracterizadas como reações conhecidas como “*one-pot*”¹⁰¹, ou seja, o produto é produzido em um único recipiente e em uma única etapa, o que aumenta a atratividade em termos de produção industrial e em termos ambientais devido à possibilidade de uma menor geração de resíduos¹⁰². Outra vantagem, ainda do ponto de vista industrial segundo o Rokicki⁹⁹, é o fato de o rendimento ser praticamente quantitativo, as condições reacionais não serem muito extremas e não existir a necessidade de etapas adicionais de purificação, como por exemplo, a destilação.

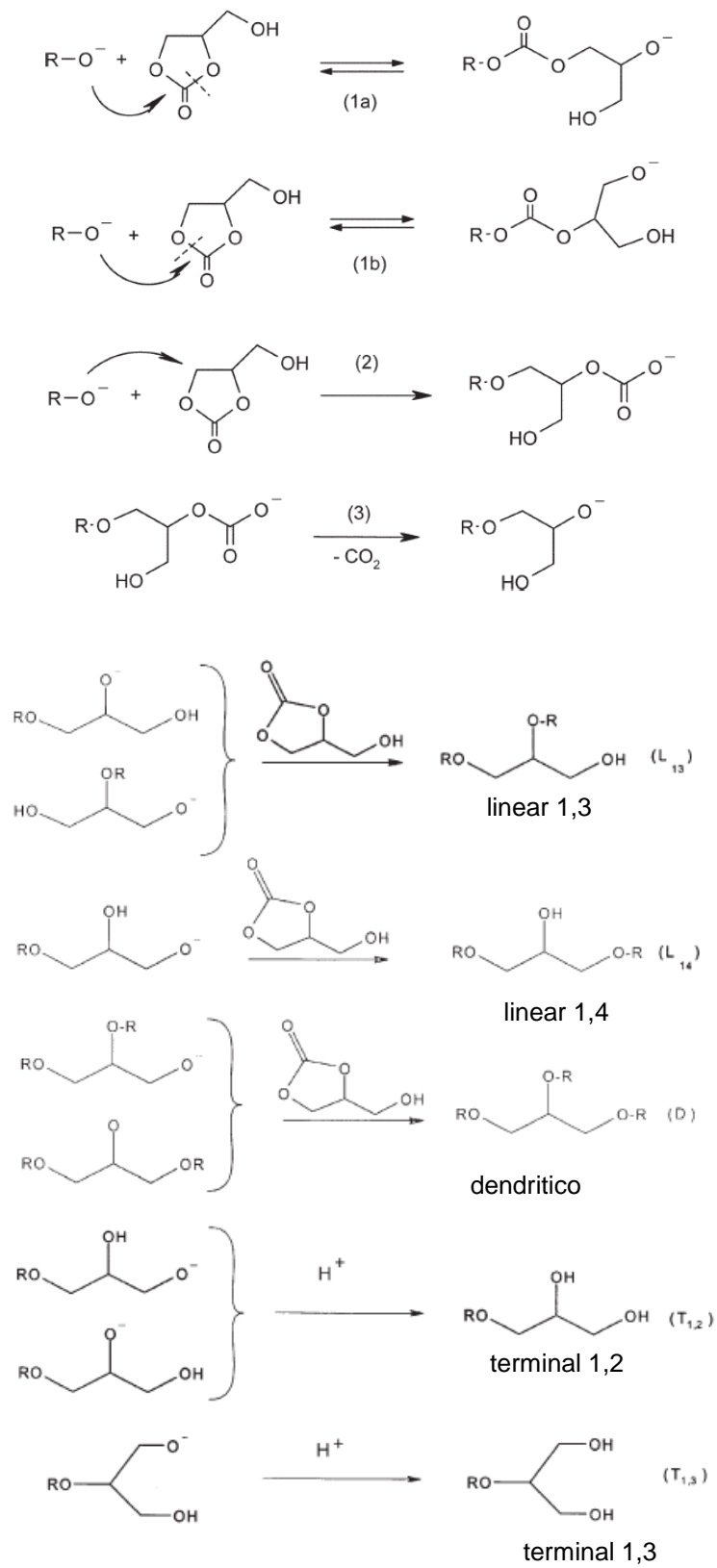


Figura 11 - Mecanismo da síntese do HPG a partir da polimerização aniônica do carbonato de glicerila
 Fonte: Rokicki⁹⁹

3.6 RESINAS

3.6.1 Resinas epóxi

Resinas poliepóxi, ou simplesmente, resinas epóxi, são sistemas formados a partir de um polímero ou oligômero contendo ao menos dois grupos epóxi (poliepóxi) e um agente de cura, que pode ser tanto um composto amínico quanto um diácido.¹⁰³ Elas estão associadas a propriedades muito interessantes para a ciência dos materiais, tais como boa resistência térmica e química, alta força de adesão e resistência à tração.¹⁰⁴

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos químicos^f por um processo chamado de reação de cura, pela ação dos endurecedores (agentes de cura), e que, dependendo do sistema utilizado, pode ocorrer tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas.¹⁰⁵ Após a reação de cura o sistema adquire uma estrutura altamente reticulada semelhante a uma rede tridimensional, conforme Figura 12.

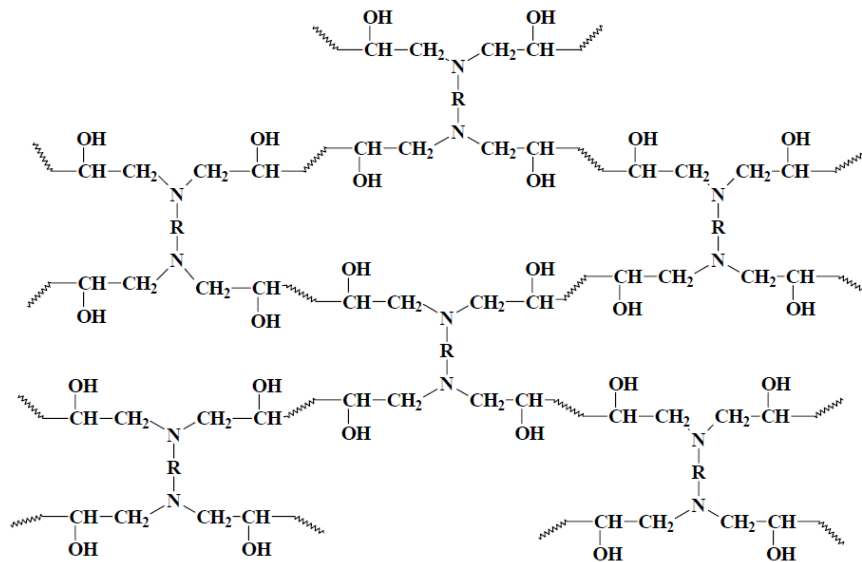


Figura 12 - Estrutura reticulada após a reação de cura entre a resina e o endurecedor
Fonte: Adaptado de Almeida¹⁰⁵

^fPolímeros termorrígidos químicos, também chamado de termofixos, são aqueles que não sofrem fusão por aquecimento. Fonte: MANO, Eloísa B.; MENDES, Luís Cláudio. Introdução a Polímeros; ed. Edgard Blücher Ltda; 2ª edição; 1999. São Paulo. P. 15

3.6.2 Polímero poliepóxi altamente ramificado

Barua, et al.¹⁰⁶ em 2013, sintetizou pela primeira vez um polímero poliepóxi⁹ altamente ramificado, tendo como reagentes o glicerol, o bisfenol A e a epícloridrina (Figura 13). Em uma reação bastante atrativa, por ser do tipo *onepot*, o artigo relata a síntese de diferentes tipos de moléculas onde se variou a proporção de glicerol em relação à do bisfenol A na molécula do polímero poliepóxi, obtendo rendimentos superiores a 95% em suas reações. Tais produtos ramificados apresentaram uma viscosidade relativamente baixa (entre 18 a 39 Pa.s) quando comparada com a do análogo linear (200 Pa.s). O artigo relata ainda que foi feita a cura das resinas citadas com um endurecedor a base de poliamidoamina, obtendo-se boas características em termos de estabilidade térmica e mecânica, resistência química e adesividade.

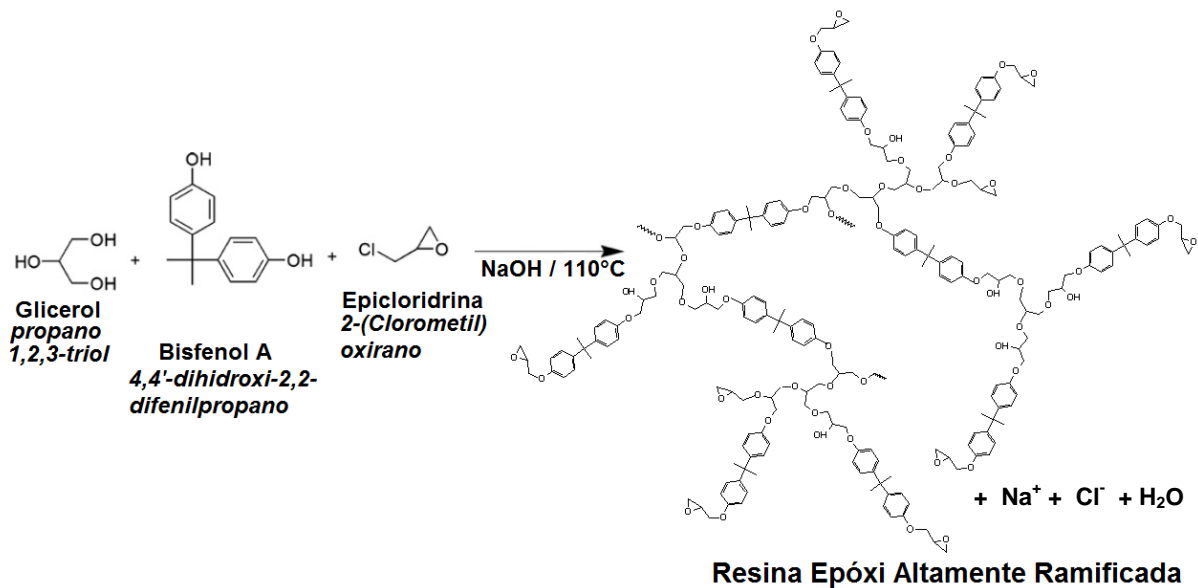


Figura 13 - Síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado a partir do glicerol, bisfenol A e epícloridrina.

Fonte: Adaptado de Barua¹⁰⁶

O mecanismo da reação de polimerização mostrada acima ocorre em função da abertura do anel epóxido da epícloridrina devido ao ataque do nucleófilo, que neste caso será o oxigênio dos álcoois. Esse ataque ocorre via S_N2 no carbono

⁹ O polímero poliepóxi é um dos reagentes necessários para a obtenção de uma resina curada, também chamado de pré-polímero. O outro reagente é o endurecedor ou agente de cura. Entretanto, por ser comum o uso do termo resina para designar o próprio pré-polímero, serão usados da mesma maneira, estes termos como sinônimos.

menos substituído do anel epóxido.^{107,108} Posteriormente, ocorre uma S_N2 intramolecular do alcóxido atacando o carbono clorado adjacente, ocorrendo assim a eliminação do cloro e a formação de novo anel oxirano. Este, por sua vez, poderá sofrer novo ataque nucleofílico, propagando a reação. (Figura 14)

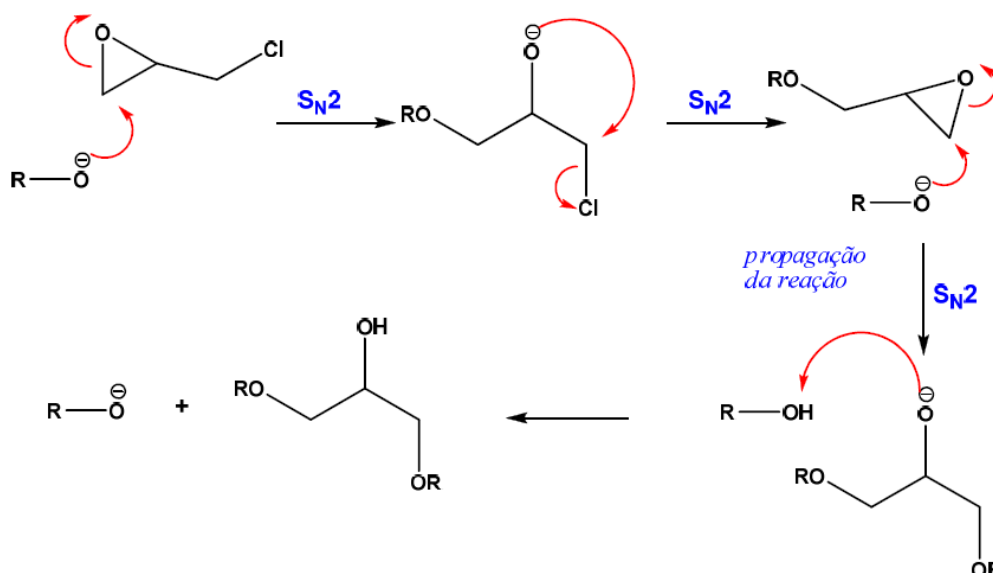


Figura 14 - Mecanismo de ataque nucleofílico do íon alcóxido à epícloridrina.

Fonte: Brandão¹⁰⁹

Apesar da epícloridrina e do bisfenol A da reação acima, diferentemente do glicerol, serem reagentes obtidos normalmente de fontes não renováveis, hoje já existe uma rota sintética alternativa mais “verde” para a produção da epícloridrina a partir do próprio glicerol (Figura 15), patenteada em 2008, por Krafit et. al.¹¹⁰ Da mesma forma, pode-se citar a obtenção do bisfenol A a partir de monômeros obtidos da decomposição de resíduos plásticos de policarbonato, proposta por Ikeda et al.¹¹¹ Tais propostas tornam a reação criada por Barua¹⁰⁶ muito mais atraente do ponto de vista ambiental.

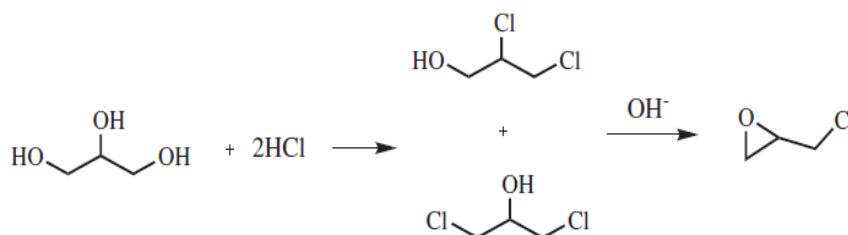


Figura 15 - Síntese da epícloridrina a partir do glicerol

Fonte: Krafit¹¹⁰

3.6.3 Agentes de cura

Os endurecedores mais utilizados para a cura das resinas epóxi são as aminas, primárias ou secundárias. O nitrogênio da amina primária ataca o anel epóxi e gera um álcool e uma amina secundária. Esta, por sua vez pode atacar outro grupo epóxi, produzindo uma amina terciária e outra hidroxila. As hidroxilas também podem atacar o grupo epóxi gerando um éter, mas na maior parte dos sistemas essa reação pode ser desprezada. (Figura 16)¹¹²

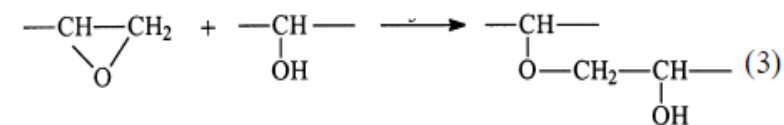
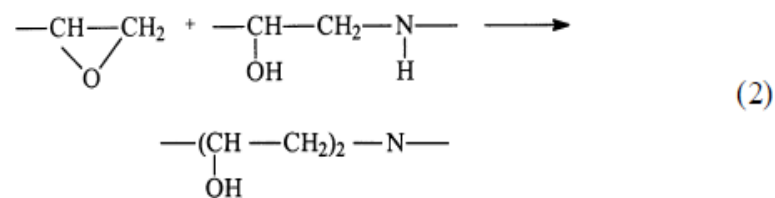
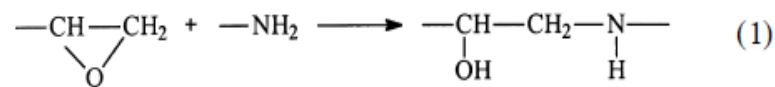


Figura 16 - Reação de cura entre a resina epóxi e o endurecedor amínico.
Fonte: Adaptado de Ritzenthaler et al., 2000¹¹²

As propriedades finais da resina curada serão fortemente dependentes da estrutura química do polímero epóxi e dos endurecedores utilizados, da razão estequiométrica entre eles, das condições de cura, como tempo e temperatura, e da presença ou não de modificadores, como por exemplo, as partículas de argila.^{113 114}

3.6.4 Materiais de reforço: compósitos

Materiais compósitos normalmente são definidos como um sistema formado por dois ou mais constituintes com propriedades e composições distintas e que estão separados por uma interface, uma vez que são insolúveis entre si.¹¹⁵ A resina epóxi tem sido largamente utilizada e estudada como matriz polimérica de materiais compósitos e normalmente esses sistemas apresentam melhoras nas propriedades

mecânicas e térmicas quando comparadas com a resina pura.¹¹⁶ Argilas, tais como a montmorilonita, tem sido amplamente utilizadas como material de reforço, sendo inclusive utilizadas na forma de argila organofílica. Para receber a designação de nanocompósitos, essas partículas de argilas devem estar na forma de nanopartículas uniformemente dispersas na matriz polimérica. Entretanto, certas estruturas podem ser ainda obtidas na forma de nanocompósitos intercalados, ou nanocompósitos esfoliados.^{103 117 118 119 120 121}

3.6.5 Instabilidade de poço e as resinas

Segundo Soroush, Sampaio e Nakagawa¹²², os problemas de instabilidade de poço ocorrem tanto em perfurações exploratórias quanto de desenvolvimento e geram um prejuízo global estimado em mais de 2 bilhões de dólares, e são classificados como sendo um dos mais importantes desafios a serem vencidos, especialmente em poços profundos. Ainda segundo o autor, tais problemas são resultantes de alterações na parede do poço, oriundas de uma resposta da rocha devido à concentração de tensões induzidas durante a perfuração, bem como alterações químicas causadas pelo fluido e que podem culminar em redução do diâmetro do poço, colapso e desmoronamentos, prisão de coluna e perdas de circulação por fraturas na rocha.¹²³

A instabilidade causada por interação química entre o fluido de perfuração e a rocha normalmente está associada ao inchamento de argilas¹²⁴ conforme já discutido anteriormente, porém, dentre todos os problemas de instabilidade citados, a perda de circulação, que significa a perda parcial ou total do fluido para a formação, tem sido a principal causa de tempo não produtivo na perfuração. Em geral essas perdas severas ocorrem em formações com fraturas naturais ou induzidas ou em formações com cavernas ou vulgs.¹²⁵ As fraturas induzidas originam-se quando as pressões dinâmicas exercidas pela circulação do fluido de perfuração, frente às paredes do poço, forem maiores que a resistência à fratura da rocha. Neste quesito, segundo Wang et al.¹²⁶, existem duas abordagens que podem ser seguidas como soluções para o referido problema, quais sejam a preventiva e a corretiva. A preventiva tem sido denominada de operação de fortalecimento de formações, e a segunda de operação de combate à perda.

Segundo Soroush¹²², o termo fortalecimento de formações refere-se a qualquer técnica que tenta aumentar a resistência à fratura, ou à propagação de fraturas já existentes em uma rocha, ou diminuir sua permeabilidade e/ou porosidade. As resinas têm sido citadas na literatura e em patentes como técnicas com alto potencial pra o uso em fortalecimento de formações.

As operações de combate à perda consistem no bombeamento para o poço de materiais que tenham a capacidade de plugar ou tamponar as fraturas por onde se perdem os fluidos, de modo a restituir a circulação e o retorno do fluido à superfície.¹²⁷

Os materiais utilizados normalmente para esse fim são calcários de diferentes granulometrias, materiais inertes granulados ou fibrosos (micas, cascas de nozes, fibras celulósicas e grafites, entre outros).¹²⁸ Em alguns casos tem-se feito uso de produtos com alta tixotropia¹²⁹ ou ainda produtos que se solidificam, como o cimento¹³⁰ e resinas¹³¹.

O cimento é o material de combate à perda de circulação severa mais utilizado na indústria do petróleo, primeiro devido a sua disponibilidade em todas as sondas, uma vez que é também utilizado na cimentação do revestimento do poço, e também por ser um material cujo processo de preparo e cura é bastante conhecido, além de ter um custo mais atraente que as resinas. Entretanto, o cimento possui algumas limitações, uma vez que exibe comportamento mecânico frágil e sem resiliência, possui pouca capacidade de penetração em fraturas estreitas ou microfissuras devido à sua viscosidade e presença de sólidos, e por fim, não apresenta boa adesividade em algumas formações rochosas.¹³²

Devido às suas características de adesividade e alta resistência mecânica para selar fraturas e canais, vários tipos de resinas, tais como poliepóxi, poliéster e poliuretanas, têm sido utilizadas na indústria do petróleo. Dentre as principais aplicações das resinas em operações relativas a poços de petróleo, pode-se destacar o combate à perda de circulação ou fortalecimento de formação^{133 134 135}, a consolidação de formações¹³⁶, o uso como revestimento para impedir produção de água por canalização^{140 141} e como substituto do cimento em operações de perfuração.¹⁴²

Kuznetsova et al.¹³² aplicaram uma resina a base de acetona-formaldeído para selar fraturas em poços de petróleo. Wasnik et al.¹⁴³ demonstraram, através de testes laboratoriais que simulavam um poço de petróleo, a aplicação de resina

melamínica para consolidação de areias, combate a perda de circulação e para impedir produção de água por canalização no reservatório. Obtiveram valores de resistência compressiva com diferentes concentrações de catalisadores e reagentes, que variaram de 4000 a 7000 psi e consideraram estes resultados satisfatórios para as aplicações citadas. Morris et al.¹⁴⁴ avaliaram através de testes laboratoriais uma formulação de resina epóxi para ser usada como substituta de cimento. Obtiveram resultado de resistência compressiva da ordem de 3600 psi e com tempo de espessamento entre 4 e 6 horas e concluíram que o material possui alto potencial para ser usado em operações de combate a perda e fortalecimento de formações. Smit et al.¹⁴⁵ aplicaram com sucesso uma resina epóxi para restaurar a integridade de um poço de petróleo. A resistência compressiva da resina foi da ordem de 9000 psi. Eoff et al.¹⁴⁶ também avaliaram através de testes laboratoriais uma formulação de resina epóxi alifática para ser usada em operações de fortalecimento de formações e obtiveram um valor de resistência compressiva da ordem de 3700 psi.

A Figura 17 ilustra o processo de combate à perda de circulação pelo bombeio de uma resina. Durante o processo de perfuração frequentemente são encontradas formações fraturadas que podem gerar perdas de circulação, e por isso são chamadas de zonas de perdas (Figura 17.a). Nesse momento, pode-se optar por bombear um material tamponante, denominado de material de combate à perda. Se o material a ser bombeado sofre solidificação, como uma resina ou cimento, normalmente suspende-se a coluna (Figura 17.b), desloca-se o material, pelo interior da coluna, para dentro do poço e aguarda-se a cura do mesmo (Figura 17.c). Se, após esse tempo, a perda de circulação foi eliminada, significa que o material conseguiu tamponar as fraturas, e com isso retoma-se a perfuração do poço. Frequentemente é necessário perfurar o material curado que permanece no interior do poço (Figura 17.d).

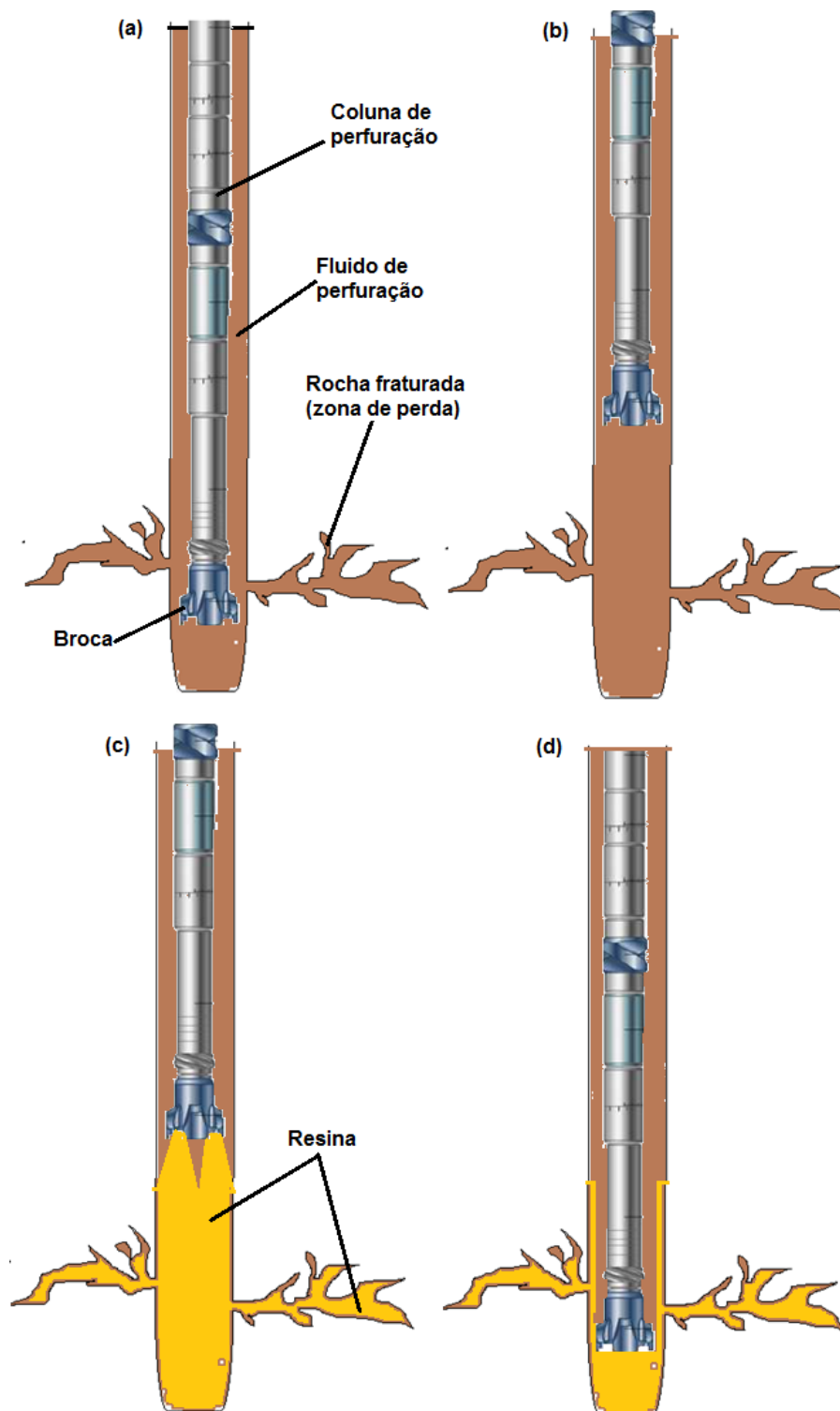


Figura 17- Ilustração do processo de combate à perda de circulação com resina. (a) Detecção da rocha fraturada durante a perfuração; (b) Interrupção da perfuração e suspensão da coluna; (c) Injeção da resina; (d) Retomada da perfuração após a cura da resina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Na parte de materiais estão apresentadas as argilas utilizadas no trabalho, bem como os reagentes usados para a síntese dos polímeros altamente ramificados. Na parte de métodos serão apresentadas as técnicas utilizadas nas sínteses e caracterizações dos polímeros supracitados.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Bentonita e folhelhos

Todas as amostras de folhelhos^h e de bentonita utilizadas neste trabalho foram gentilmente fornecidas pela companhia Bentonorte (Paraíba). Para facilitar o entendimento, as amostras de folhelhos foram classificadas em argila rosa e argila cinza, devido às suas colorações características, e foram recebidas da empresa supracitada na forma de pedaços de rocha, sendo posteriormente fragmentados e peneirados de acordo com o interesse durante os testes. A bentonita foi recebida na forma de pó fino em saco de 25 Kg, tal qual é utilizada nas unidades de perfuração para a formulação de fluidos.

4.1.2 Reagentes

Na síntese do poliglicerol altamente ramificado utilizou-se glicerol PA, carbonato de dimetila, 1,1,1-trishidroximetilpropano (TMP), metóxido de potássio, metanol. Além disso, foram utilizados também os polímeros comerciais PEG400 e PDADMAC (LMW), todos da *Sigma Aldrich*. Os padrões de poliglicerol altamente ramificados, de diferentes massas molares, denominados de Padrão 2000, Padrão 1000, Padrão 500 e Padrão 250, com massas molares de 2000 Da, 1000 Da, 500

^h Folhelhos - Rocha sedimentar de granulação fina composta de silte e argila. As argilas são constituídas em grande parte por argilomineirais. *Fonte: PRESS, F. et al. Para entender a Terra. 4ª edição. Versão traduzida do livro, 2006.* – Por questão de comodidade será usado aqui o termo argila como sinônimo de folhelho, que é uma substituição bastante usual na indústria do petróleo.

Da e 250 Da, respectivamente, foram fornecidos pela Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Alemanha.

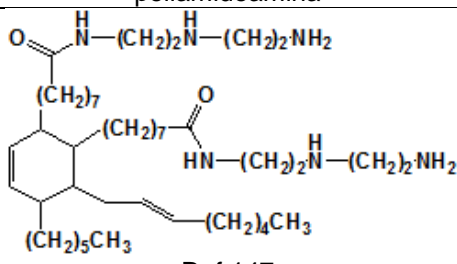
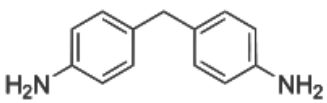
Para a formulação do fluido de perfuração utilizou-se goma xantana, hidroxipropil amido (HPA), carboximetilcelulose (CMC), NaOH, CaCO₃ e baritina, todos fornecidos pelo CENPES e são os mesmos utilizados nas unidades de perfuração.

A argila organofílica utilizada nos testes com a resina foi fornecida pelo CENPES, e é a mesma que é utilizada como viscosificante para a formulação de fluidos de perfuração de base parafínica.

Para a síntese da resina epóxi altamente ramificada utilizou-se bisfenol A, epicloridrina, THF P.A., já o glicerol PA foi utilizado na síntese do produtos denominados de R0PA, R5PA, R15PA e R25PA e a glicerina loura, que foi fornecida pelo CENPES/Petrobras, oriunda da usina de produção de biodiesel de Candeias-BA, foi utilizada na síntese do produto denominado de R15L.

Os endurecedores usados na cura da resina epóxi FD138 (poliamidoamina) e FD141 (diaminodifenilmetano) foram fornecidos pela Epoxyfiber, sendo seus equivalentes de amina 142,8 e 110 g/eq, respectivamente. Na Tabela 2 são mostradas as características físico-químicas dos mesmos, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 2- Características físico-químicas dos endurecedores utilizados.

Endurecedor	FD138	FD141
Fornecedor	Epoxyfiber	Epoxyfiber
Composição	poliamidoamina	4,4'-diaminodifenilmetano
Estrutura Química	 Ref.147	
Viscosidade (cP a 25°C)	8000	3200
Equivalente Amínico AHEW (g/eq)	142,8	110
Peso Específico (g/cc a 20°C)	0,9	1,13
Ponto de ebulição (°C)	>200	>200

Fonte: Fichas técnicas dos produtos fornecidas pelo fabricante.

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Os polímeros de interesse foram sintetizados conforme procedimentos descritos a seguir.

4.2 MÉTODOS

A seguir são descritos os métodos e procedimentos utilizados. Exceto quando especificado de maneira diferente, todos os testes foram feitos à temperatura ambiente de 25° C.

4.2.1 Síntese dos poliglicerois altamente ramificados

A síntese do poliglicerol altamente ramificado foi executada conforme a metodologia proposta por Rokicki⁹⁹. Esta foi executada em duas etapas, a primeira compreendendo a síntese do monômero carbonato de glicerila, e a segunda, a síntese do polímero propriamente dito a partir do monômero conforme sucintamente descrito a seguir.

Síntese do carbonato de glicerila

Em um balão de 100 mL equipado com agitador magnético, condensador e termômetro pesou-se 40,00g (0,435 mol) de glicerol PA, 117,50g (1,305 mol) de carbonato de dimetila e 1,8g (13,05 mol) de K₂CO₃. Procedeu-se a reação em refluxo a 70°C por 3h. O progresso da reação de transesterificação foi monitorado observando-se a mudança do sinal no IR da carbonila cíclica a 1796 cm⁻¹. Após isso, o metanol e o excesso de carbonato de dimetila foram destilados a 40 °C a pressão reduzida (0,5 mmHg).

Síntese do polímero poliglicerol

Em um balão de três bocas de 100 mL equipado com agitador magnético e bomba dosadora (Figura 18), adicionou-se 1,1,1-trishidroximetilpropano (TMP) que foi parcialmente desprotonado com a adição de 5 mL de solução de metóxido de potássio em metanol (25%). Após o excesso de metanol ter sido removido por aquecimento a 70 °C, a quantidade de monômero carbonato de glicerila calculada

para se atingir a massa molar desejada foi lentamente adicionado (2,0 mL/h) por meio de bomba dosadora para o sistema reacional a 150 °C por 12 h.



Figura 18 - Foto da aparelhagem utilizada para a síntese do poliglicerol.

4.2.2 Síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado baseada em glicerol

A síntese do poliepóxi altamente ramificado baseada em glicerol foi executada conforme a metodologia proposta por Barua¹⁰⁶. A Tabela 3 mostra as quantidades de reagente utilizadas na síntese de cada tipo de resina. A coluna denominada de % (m/m) refere-se à porcentagem em massa do glicerol adicionada para reagir em função da massa total dos reagentes, a saber, a massa do bisfenol A mais a do glicerol. A designação L, no nome R15L refere-se à resina obtida a partir da glicerina loura como reagente, e a designação PA refere-se à resina obtida com o glicerol comercial de grau P.A.

Tabela 3- Quantidades utilizadas dos reagentes para cada tipo de resina sintetizado.

Nome	% (m/m)*	Glicerol (g)	Bisf. (g)	Glicerol (mols)	Bisf. (mol)	Razão Epiclor./OH	Epiclor. (mols)	Epiclor. (g)	vol.NaOH (mL)
R0PA	0%	0	60,0	0	0,2628	2	1,051	97,3	105,1
R5PA	5%	3,0	57,0	0,0326	0,2497	2	1,194	110,5	119,4
R15PA	15%	9,0	51,0	0,0978	0,2234	2	1,481	137,0	148,1
R15L	15%	9,0	51,0	0,0978	0,2234	2	1,481	137,0	148,1
R25PA	25%	15,0	45,0	0,1630	0,1971	2	1,767	163,5	176,7

* massa de glicerol/(massa de glicerol + massa de bisfenol A)

Para a síntese foi colocada a quantidade adequada de glicerol e bisfenol A com epicloridrina para cada produto desejado (Vide Tabela 3) em um balão de 250 mL, equipado com agitador magnético e acoplado a um condensador e a um funil de adição (Figura 19). Adicionou-se lentamente uma solução 5N de NaOH através do funil ao meio reacional, que foi mantido em 110 °C. Após 3h de reação, separou-se a massa viscosa (fase orgânica) com auxílio de um funil de separação, que foi posteriormente lavada com água por 4 vezes. Finalmente, o produto foi então coletado em THF e em seguida fez-se uma secagem à vácuo a 70 °C por 24h.



Figura 19 - Foto da aparelhagem utilizada para a síntese do poliepóxi.

4.2.3 Caracterização das argilas

A seguir serão apresentados os métodos utilizados na caracterização das argilas utilizadas e, excetuando-se a análise de CTC pelo método de azul de metileno, foram todas executadas no Departamento de Interação Rocha-Fluido do CENPESⁱ.

a) Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica das argilas foi executada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Cada amostra foi inicialmente fragmentada, de modo a oferecer uma superfície fresca e irregular, aderida em

ⁱ CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello. Rio de Janeiro - RJ

suporte condutor de latão e recoberta por uma delgada camada de ouro-paládio, através do metalizador EMITECH K750X. Posteriormente, foi analisada ao microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO LS15, em imagens por elétrons secundários, operando em alto vácuo, a 20kV e com distância de trabalho de cerca de 12mm.

b) Análise química - Espectrometria de fluorescência de raios-X

A análise química das amostras pulverizadas das argilas foi feita por espectrometria de fluorescência de raios-X, por energia dispersiva, através do espectrômetro EDX-800HS Shimadzu, do laboratório de Interação Rocha-Fluido do CENPES.

c) Capacidade de troca catiônica - CTC

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um importante parâmetro de caracterização da reatividade dos argilominerais e, como o próprio nome diz, está relacionada com a capacidade do argilomineral em trocar e reter cátions na sua superfície coloidal.¹⁴⁸

Neste trabalho, as CTC das argilas foram medidas por dois métodos, conforme explicitados a seguir.

▪ **Capacidade de troca catiônica por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-OES**

Foi utilizado o método estabelecido pelo CENPES, que basicamente consistiu em desagregar a amostra até obter uma consistência de talco, remover os cátions livres através de lavagem com etanol e pesar cerca de 4g da amostra limpa e seca. Em seguida, adicionou-se 30 mL de solução de acetato de sódio a 8%, recém-preparada com água deionizada. A amostra foi então agitada manualmente por 2 minutos e centrifugada a 2000 rpm por 10 minutos. Por fim, recolheu-se quantitativamente o sobrenadante e efetuou-se a análise por ICP-OES, com o auxílio do equipamento Optima 5300DV Perkin Elmer ICP-OES

▪ **Capacidade de troca catiônica pelo método do azul de metileno**

Para este teste utilizou-se o procedimento descrito no procedimento API RP 13I¹. O princípio do método se baseia na propriedade que o corante orgânico azul de metileno (cloridrato de metiltiamina) tem de substituir os cátions adsorvidos pelos argilominerais, tais como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ .¹⁴⁹ Mede-se assim a capacidade de troca catiônica, sendo o cálculo obtido através da Equação 1.

$$CTC = \frac{V_a \times C \times 100}{m}$$

Equação 1

Onde V_a é o volume da solução de azul de metileno (mL), C é a concentração da solução de azul de metileno (N) e m é a massa de bentonita seca (g).

4.2.4 Adsorção dos polímeros em argila

a) Procedimento para o processo de adsorção.

Amostras de 1g de bentonita foram adicionadas em diversos beakers contendo 35 mL de soluções com diferentes concentrações do polímero a ser estudado. Os sistemas permaneceram em agitação por 2 horas à uma temperatura de 25°C e posteriormente as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 15 min. Após essa etapa, as amostras foram lavadas 3 vezes com água destilada (sempre centrifugando e descartando a água) e posteriormente foram secas em estufa a 60°C por 16 horas. Separou-se o sólido para análises de TGA, CHN e DRX.

b) Avaliação do espaçamento interbasal – Difração de raios-X.

Para a determinação dos valores de espaçamento interbasal (d_{001}) das argilas puras e daquelas adsorvidas com polímeros, nos estudos de caracterização e de inibição das mesmas, fez-se uso da técnica de difração de raios-X (DRX). Nessa técnica, a distância interbasal é calculada segundo a Lei de Bragg (Equação 2)¹⁵⁰

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

Equação 2

¹Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids, 2009, 8th vol. 13I (RP 13I). API (American Petroleum Institute), Washington, USA, 76-78

Onde as variáveis que interferem nos valores da distância interplanar d são a ordem de difração n , o comprimento de onda da radiação incidente λ (neste caso, $\lambda_{\text{cobre}} = 1,5418 \text{ \AA}$) e o ângulo de difração θ .

A análise quantitativa dos argilominerais foi feita pelo método WPPF de Rhitveld¹⁵¹ através do software do equipamento. Os testes foram executados no equipamento Miniflex II, com fonte de Cu, 30Kv, 15 mA, com varredura de $2^\circ - 72^\circ$, a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$. Antes das primeiras leituras, as amostras foram secas a 70°C , sob vácuo (-420mmHg), durante 24h e depois analisadas na forma de pó. Após a primeira leitura, essas amostras foram mantidas em um dessecador contendo glicol, para proporcionar uma atmosfera com umidade controlada de 48%, durante 24h. Após este processo, foram feitas novas leituras de difração de raios-X e determinados os valores de espaçamento das argilas úmidas.

c) Curvas de adsorção - CHN

Para se avaliar a afinidade do polímero pela argila (bentonita), quando em solução, foram criadas curvas de adsorção, plotando-se a massa de polímero adsorvido por grama de argila em função da concentração inicial do polímero na solução em que foi colocada a argila. A massa de polímero adsorvida foi calculada a partir dos resultados da análise de carbono presente na argila.

As análises de carbono para a elaboração das curvas de adsorção polímero/argila foram feitas com o auxílio do equipamento CHN Analyser, da ThermoFinniganCo., Modelo Flash EA-1112, a partir da combustão direta de aproximadamente 15 mg de amostra de argila adsorvida com polímero e determinação de carbono por absorção de radiação no infravermelho.

A massa de polímero adsorvida foi obtida multiplicando-se a massa adsorvida de carbono detectada pelo equipamento pela massa molar teórica do polímero e dividida pela massa molar teórica de carbonos no polímero.

4.2.5 Caracterização dos polímeros sintetizados

a) Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN utilizados na caracterização dos produtos de síntese foram feitos nos espectrômetros Bruker Advance DPX-200 e DRX-300, a 200 e 300 MHz respectivamente para as análises de ^1H e 75.4 MHz

para as análises de ^{13}C . Os valores dos deslocamentos químicos foram expressos por (δ), em partes por milhão (ppm) da frequência aplicada. O deslocamento químico de um átomo ou grupo de átomos na amostra foi medido em relação ao sinal de tetrametilsilano (referência). A análise dos poliglicerois ramificados foi feita em DMSO- d_6 , e a análise dos poliepóxi foi feita em clorofórmio deuterado.

b) Espectrometria de massa - MALDI-TOF

A técnica de ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI - *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*) é uma técnica de ionização em espectrometria de massa, considerada branda, por causar mínima degradação da molécula a ser analisada, e por isso tem sido muito utilizada em análise de polímeros e que normalmente está associada a um analisador de massas por tempo de voo (TOF – *Time Of Flight*). Nesta técnica inicialmente prepara-se a amostra misturando-se uma solução diluída do polímero com uma solução concentrada de matriz. A matriz tem basicamente as funções de absorver energia dos fótons do feixe de laser (UV) e transferi-la na forma de excitação para o sistema e de diluir as moléculas do analito de modo a minimizar sua agregação. Posteriormente, uma alíquota desta mistura é aplicada a um porta-amostra para permitir a evaporação do solvente e a cocristalização do polímero com a matriz. Um pulso de laser é aplicado na amostra, causando a vaporização do polímero, usualmente ionizado por um próton ou associado a um cátion metálico e com um mínimo de degradação térmica. Este, por fim, será conduzido ao analisador por tempo de voo¹⁵².

Em uma placa de aço inox porta amostra com 96 furos, foi inoculado 1 μL da amostra de polímero previamente solubilizada em metanol a uma concentração de 5 g/L, em triplicata, seguido de 1 μL da matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico (10 mg/mL). Após a completa evaporação do solvente, as amostras foram analisadas em espectrômetro de massa Autoflex III MALDI-TOF e analisadas no *software* Flex Analysis (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) do laboratório THOMSON da Unicamp, em modo *reflectron* positivo. Os espectros gerados foram filtrados e classificados com o auxílio dos softwares Microsoft Excel e Origin 6.0.

c) Cromatografia de permeação em gel

As medidas de massa molar dos poliglicerois altamente ramificados foram determinadas com o auxílio do equipamento de GPC Waters com injetor manual

Rheodyne e detector por índice de refração W2414. Os dados foram manipulados com auxílio do software EMPOWER 3 que acompanha o sistema. Foi utilizada como fase móvel solução aquosa de NaNO_3 , com fluxo de 0,5 mL/min e com o uso da coluna POLYSEP 4000. Para a calibração foram usados os padrões de poligligliol altamente ramificados fornecidos pela Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Alemanha.

d) Calorimetria exploratória diferencial

A DSC (Calorimetria exploratória diferencial) é uma técnica em que se mede a diferença entre os valores de energia absorvidos pela substância e pelo material de referência, sujeitos a uma programação controlada de temperatura. Esta tem sido empregada no estudo das reações de cura de resinas epóxi, uma vez que, na prática, o curso das reações de cura da maioria dos sistemas termorrígidos pode ser adequadamente descrito em termos de modelos cinéticos simples.^{153 154} Nesse estudo utilizou-se o método ASTM E698, onde as premissas básicas são que o calor medido dH/dt , é diretamente proporcional à taxa de reação, $d\alpha/dt$, que obedece a equação de Arrhenius, que a reação é de primeira ordem e que o pico máximo representa o ponto de conversão constante para cada taxa de aquecimento. Este método é baseado nos cálculos de Ozawa e Kissinger¹⁵⁵.

Assume-se que a taxa de reação a um dado tempo t é função da fração de conversão α , ou

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$$

Equação 3

Onde k é a constante da taxa de reação, e pode ser expressa pela forma de Arrhenius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Equação 4

Onde k_0 é uma constante.

A energia de ativação E_a pode então ser obtida através do gráfico gerado pela equação de Ozawa na qual $\ln\phi$ é plotado versus $1/T_p$, onde T_p é a temperatura do pico exotérmico, sendo a E_a determinada a partir da inclinação do gráfico de Ozawa ($-E_a/RT$).

$$\ln\phi = \ln K - \frac{E_a}{RT_p}$$

Equação 5

Onde R é a constante universal dos gases, E_a é a energia de ativação, T é a temperatura absoluta e $\phi = dT/dt$, que representa as diferentes taxas de aquecimento nos experimentos de DSC.

A cinética da cura da resina foi determinada com o auxílio do equipamento de calorimetria exploratória diferencial, DSC-7 da Perkin Elmer, em atmosfera de N_2 , da temperatura ambiente até 600°C, com razões de aquecimento variando entre 5 e 20°C/min.

e) Análise termogravimétrica

Com o intuito de avaliar as propriedades térmicas das amostras foi utilizado o Analisador Termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851, em atmosfera de N_2 , da temperatura ambiente até 600°C.

A referida técnica também foi empregada para se avaliar o grau de incorporação de água nas argilas, durante os testes de adsorção com polímeros.

f) Infravermelho com transformada de Fourier

Para auxiliar na elucidação da estrutura química dos produtos e no mecanismo de inibição dos polímeros adsorvidos nas argilas, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sendo que para a maioria das amostras foi usado um espectrômetro Nicolet 6700 FTIR, com 128 varreduras, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , na forma de pastilhas de KBr. Nas determinações das amostras de polímeros adsorvidos em argilas usou-se um aparelho Shimadzu IRAffinity-1.

Todas essas análises foram feitas no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ.

- g) Infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada, em tempo real.

As medidas de ATR-FTIR em tempo real foram feitas no espectrômetro Mettler Toledo *ReactIR45* equipado com um reator EASYMAX 102. Nesta técnica, uma sonda é inserida dentro do meio reacional (reator) e através desta, é possível acompanhar as variações no espectro do IV em tempo real durante toda a reação (Figura 20). Essa técnica tem sido muito utilizada para se monitorar a cinética de reações, em estudos de mecanismos e em quantificação de rendimentos.¹⁵⁶ As condições operacionais foram as mesmas já descritas no procedimento de síntese do carbonato de glicerila.



Figura 20 - Reator equipado com sonda para acompanhamento de ATR-FTIR e tempo real.

- h) Viscometria das soluções e dos fluidos de perfuração

Para o estudo do comportamento reológico das soluções foi utilizado um viscosímetro Fann modelo 35A, sendo os parâmetros de viscosidade plástica e limite de escoamento calculados de acordo com a recomendação contida no procedimento descrito na norma API RP 13D^k. Neste viscosímetro, os resultados obtidos são expressos em graus de deflexão (θ) em função da velocidade da rotação (N) aplicada no equipamento cuja unidade é RPM. As velocidades de rotação (N) disponíveis no equipamento são 3, 6, 100, 200, 300 e 600 RPM e equivalem às taxas de cisalhamento de 5,1; 10,2; 170,3; 340,6; 511,0 e 1022,0 s^{-1} respectivamente.

O viscosímetro Fann 35A, bem como a norma API RP 13D foram escolhidos por serem utilizados mundialmente de forma padrão na indústria do petróleo, nas operações de perfuração.

^k API RP 13D, *Recommended Practice on the Rheology and Hydraulics of Oil-Well Drilling Fluids*

A viscosidade, em centi-Poise¹ (cP) é obtida através da equação mostrada abaixo.

$$\mu_a = 300 \frac{\theta}{N}$$

Equação 6

Onde θ é o grau de deflexão lido no equipamento e N é a velocidade da rotação aplicada.

i) Viscometria da cura das resinas

O teste de viscosidade durante a cura da resina foi feito a temperatura ambiente com o auxílio do reômetro Brookfield modelo RVT, sendo que as leituras foram feitas a uma rotação de 20 rpm com o Spindle #7 inserido no meio reacional durante a cura, conforme mostrado na Figura 21. Esse equipamento foi escolhido por ter uma geometria mais simples, o que propicia uma rápida limpeza do Spindle antes que ocorra a cura completa do material, o que danificaria o equipamento.



Figura 21 - Reômetro utilizado no estudo de viscosidade durante a cura da resina.

j) Espalhamento de luz dinâmico

A técnica de espalhamento de luz é normalmente utilizada para a obtenção de parâmetros como a massa molar ponderada média (M_w), o raio de giração (R_g , distancia radial na qual a totalidade da massa da partícula pode estar localizada), o raio hidrodinâmico (R_h , raio de uma esfera rígida hipotética que se difunde com a

¹ 1 cP = 1 mPa s.

mesma velocidade que a partícula em estudo), coeficientes de difusão e o coeficiente virial estático e dinâmico (medidas das interações atrativas e repulsivas entre a partícula e o solvente). Na técnica de espalhamento de luz dinâmico são medidas as flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada pelas partículas, devido aos movimentos destas em solução.¹⁵⁰

A análise de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico (DLS) foi feita com o auxílio do equipamento Malvern Zetasizer NS com ângulo de análise de 173°. As amostras de poliglicerol foram solubilizadas em água a uma concentração de 20% (m/v) e foi utilizado um índice de refração de 1,33. Já as amostras de poliepóxi foram solubilizadas em THF a uma concentração de 1% (m/v) e foi utilizado um índice de refração de 1,57. As leituras foram feitas em uma cubeta de vidro, à temperatura ambiente.

k) Determinação do equivalente epoxídico dos polímeros poliepóxi sintetizados

A determinação do equivalente epoxídico dos poliepóxi sintetizados foi efetuada segundo o procedimento ASTM D1652. Neste método a resina é titulada com HBr, que é gerado in situ pela adição de ácido perclórico ao brometo de tetraetilamônio, uma vez que o HBr reage estequiometricamente com os grupos epóxido para formar bromohidrininas.

4.2.6 Testes de capacidade de inibição dos poligliceróis altamente ramificados

Nos subitens a seguir, serão detalhados os testes utilizados para se avaliar a capacidade dos poligliceróis altamente ramificados de inibir o inchamento de argilas, isto é, se poderão ser utilizados como aditivos inibidores em fluidos de perfuração.

a) Recuperação de cascalhos

Este teste estima o grau de inchamento e/ou desintegração que uma formulação de fluido pode causar à argila quando a mesma é imersa neste fluido. Os testes de rolamento/recuperação de cascalhos foram executados utilizando dois diferentes procedimentos, denominados de teste de mapeamento e teste de recuperação API. O teste de recuperação API foi feito seguindo o procedimento descrito na norma API RP 13I, que é um padrão internacional utilizado em operações de perfuração. Nesse teste, 50g de cascalho da argila cinza, previamente

separados em peneiras com telas de malha entre 4 e 8, foram colocadas em uma célula metálica com 350 mL de fluido a ser testado. Depois de fechada, esta foi colocada em um forno rotativo e mantida em rolamento por 16h a 60°C. Após esse período, os materiais dispersos e intactos, coletados em peneiras de malha 30 e 8, respectivamente, foram secos e pesados. O percentual de cascalho recuperado foi calculado em termos de massa seca conforme a equação abaixo:

$$\text{Recuperação de cascalhos (\%)} = \frac{m}{m_0} \times 100$$

Equação 7

Nessa equação, m_0 e m referem-se aos pesos antes e depois do rolamento, respectivamente. Os dados apresentados referem-se às médias das duplicatas.

Os testes de mapeamento foram executados utilizando uma argila altamente reativa, a argila rosa, e em função disto o procedimento foi modificado usando 2,5g de cascalho, em 15 mL de solução, e rolado por 15 min a 60°C. Todos os polímeros foram testados em uma faixa de concentração de 2 a 20% (m/v) e combinados com 3% de KCl (m/v). Os resultados foram comparados com os dos respectivos brancos, que consistiam em água destilada e solução de KCl, e também com os de soluções de PDADMAC e PEG.

b) Teste de inibição de bentonita

O teste de inibição de bentonita é usado rotineiramente como um método para se avaliar a capacidade que um determinado produto tem de inibir a dispersão da bentonita e assim manter controlada a viscosidade da suspensão com essa argila. Esse método, proposto por Patel¹⁵⁷, simula a incorporação de argilas altamente reativas ao fluido de perfuração, de maneira a simular aquela que ocorre durante a perfuração de um folhelho com fluido base água. Quanto maior for a concentração de bentonita necessária para promover um aumento significativo da viscosidade da suspensão, melhor será o aditivo.

Neste teste, diferentes concentrações de polímero com bentonita em 350 mL de água destilada foram preparadas e deixadas em agitação por 20 min. Após isso foram colocadas em uma célula e levadas a uma estufa de rolamento, sendo

mantidas rolando a 60 °C por 16 horas. Após esse tempo seu comportamento reológico foi medido. O processo foi repetido após nova adição de bentonita.

c) Testes de imersão de cascalhos

O teste de imersão de cascalho foi executado conforme o procedimento proposto por Gomez¹⁵⁸. Trata-se de um método rápido e fácil, mas que proporciona uma maneira visual de se avaliar, ainda que qualitativamente, a eficiência de um determinado aditivo de inibir mudanças, indução de fraturas e desestabilização nas rochas, oriundas do inchamento causado pelo contato com a água. Neste teste, a argila cinza foi cortada em pedaços medindo aproximadamente 2 x 2 cm (Figura 22), e posteriormente colocadas imersas em 20 mL de soluções dos poliglicerois sintetizados 250P, 500P e 1000P, com concentrações variando entre 2 e 20% (m/v) e combinados com 3% de KCl (m/v). Após 1 hora, foram tiradas fotos a fim de se visualizar as alterações ocorridas nessas amostras. Os resultados foram comparados com os dos respectivos brancos, que consistiam em água destilada e soluções de KCl (a 3% e 7% m/v).



Figura 22 - Cortes de rocha utilizados nos testes de imersão.

4.2.7 Formulação e testes API dos fluidos

Com o intuito de avaliar a ocorrência de possíveis interações dos poliglicerois altamente ramificados com outros aditivos do fluido, bem como a sua eficiência no fluido de perfuração frente à inibição das argilas, fez-se a formulação de um fluido base água contendo esses aditivos. A avaliação das formulações dos fluidos de perfuração contendo os produtos sintetizados neste trabalho foi executada segundo o procedimento API RP 13I, quais sejam, os testes de viscosidade, massa específica, filtrado e lubricidade.

4.2.8 Determinação das propriedades mecânicas das resinas epóxi curadas

Nos subitens a seguir são descritos os procedimentos dos testes utilizados na determinação das propriedades mecânicas das resinas epóxi após a cura, que foram os testes de resistência ao impacto e os testes de resistência à compressão.

- a) Moldagem dos corpos de prova da resina epóxi para testes de impacto e de compressão

Os corpos de prova da resina epóxi foram obtidos pela mistura do poliepóxi com o endurecedor em proporções estequiométricas do equivalente epoxídico do primeiro com o equivalente de hidrogênios ativos do segundo. A mistura foi submetida à agitação manual por 1 minuto, sendo em seguida vazada (*casting*) em moldes de silicone, previamente umedecidos com desmoldante, com medidas de 50 mm x 10 mm x 5,0 mm para os testes de resistência ao impacto ou em moldes metálicos cilíndricos bipartidos de 1,0 polegada de diâmetro e 2,0 polegadas de altura para os testes de resistência à compressão. Primeiramente, os corpos de prova foram deixados curar à temperatura de 25 °C durante 24 horas e após esse período, estes foram desmoldados e pós-curados em estufa à temperatura de 120 °C durante 20 min. A Figura 23 mostra os moldes cilíndricos metálicos e os corpos de prova obtidos para os testes de compressão. A Figura 24 mostra os moldes de silicone e os corpos de prova obtidos para os testes de resistência ao impacto.

Para avaliar a resistência compressiva que seria adquirida por um arenito inconsolidado quando na presença da resina, foram feitos corpos de prova da mistura resina/endurecedor 1 contendo 10% (m/m) e 50% (m/m) de massa do

arenito Botucatu pulverizado, sendo que o arenito foi pulverizado com o auxílio de um graal e pistilo de cerâmica e o material gerado foi utilizado sem peneiramento.



Figura 23 – Moldes e corpos de prova para os testes de resistência à compressão.

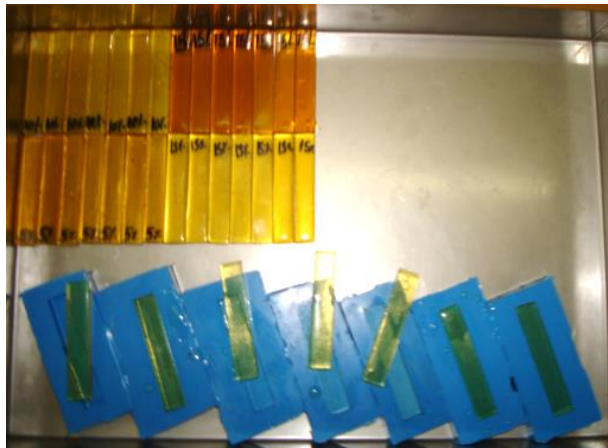


Figura 24 - Moldes e corpos de prova para os testes de resistência ao impacto.

b) Testes de resistência ao impacto

O teste de resistência ao impacto foi executado à temperatura de 25°C seguindo a norma ASTM D256, com o auxílio do equipamento de impacto instrumentado Resil Impactor, equipado com martelo de 2 Joules, no IMA (Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro) . O teste foi executado com os corpos de prova sem entalhe por ser um procedimento mais simples, uma vez que o objetivo do teste era essencialmente comparativo.

c) Testes de resistência à compressão

O teste para se avaliar a resistência compressiva dos materiais foi executado no laboratório de cimentação do CENPES, seguindo a norma API RP 10Bm. O

^m **API RP 10B** - Recommended Practice for Testing Well Cements.

equipamento utilizado foi a Prensa Digital Chandler, Modelo 4207D, e o teste foi executado com uma taxa de carregamento de 16000 lbf/min, em triplicatas.

Como o teste anterior não gerava a curva de tensão contra deformação do corpo de prova durante o ensaio de compressão, foram feitos também testes de compressão, em duplicatas, em uma prensa instrumentada EMIC DL 2000, com capacidade máxima de 20 kN, a uma taxa de 5 mm/min, também no IMA (Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro).

Ambos os testes foram executados a temperatura de 25° C.

4.2.9 Determinação das propriedades de combate à perda apresentadas pelas resinas epóxi curadas

Nos subitens a seguir são apresentados os procedimentos usados para a caracterização do arenito Botucatu e para os testes utilizados para se avaliar a propriedade de combate à perda de circulação e de fortalecimento de parede de poço.

- a) Caracterização do arenito Botucatu e preparo dos corpos de prova (CP) para o teste de fraturamento

Para caracterizar o arenito Botucatu, foi obtida a distribuição de tamanho de poros com o auxílio do porosímetro de mercúrio Micromeritics Autopore IV, seguindo-se os procedimentos propostos na norma ISRMⁿ.

Nos testes de fraturamento descritos na próxima seção foram utilizados três tipos de CPs: CPs de arenito virgem (Figura 25), CP de arenito com fenda resinada (Figura 26) e CP de arenito com injeção de resina sob pressão (Figura 28). Esses corpos de prova foram obtidos a partir de amostras do arenito Botucatu^o. Estas amostras foram cortadas em cilindros com um comprimento de aproximadamente 131 mm e com diâmetro de 37.5 mm contendo um furo concêntrico com 9.6 mm de

ⁿISRM(International Society for Rock Mechanics). Suggested methods for determining water content, porosity, density, absorption and related properties and swelling and slake-durability index properties, 1992

^o O arenito Botucatu é uma rocha sedimentar depositada por ação eólica, presente na Bacia do Paraná. *Martins, F.B.; Bica, A.V.D.; and Bressani, L.A.; Pre-failure behaviour of a sandstone residual soil. In Proceedings of the 3rd International Symposium on Deformation Characteristics of Geomaterials, 2003*

diâmetro. Nas amostras de arenito com fenda resinada (denominadas de arenito resinado), foi criada inicialmente uma fenda de 2 mm de espessura com o auxílio de uma lâmina metálica (Figura 27) e a fenda foi preenchida com a mistura resina/endurecedor em proporções estequiométricas do equivalente epoxídico do primeiro (resina) com o equivalente de hidrogênios ativos do segundo (agente de cura), com o uso de uma seringa. A resina foi curada em estufa a 80°C por 1 hora.

No caso do CP preparado com injeção de resina sob pressão, foi utilizada a mistura resina/endurecedor 1, nas mesmas proporções descritas anteriormente. Neste preparo, colocou-se o corpo de prova de arenito Botucatu dentro da célula de pressão metálica, envolto por um filme plástico e sustentado por anéis de borrachas (Figura 28a) para mantê-lo centralizado dentro da célula (Figura 28b). Acima e abaixo deste, foram colocados cilindros de borracha bem ajustados com o auxílio de uma prensa hidráulica (Figura 28c). A borracha superior possuía um furo (Figura 28d) pelo qual foi injetada a mistura de resina/endurecedor com o auxílio de uma seringa (Figura 28e). Em seguida, a célula metálica foi fechada e pressurizada com 150 psi^P com o intuito de forçar a penetração da resina dentro dos poros do CP sob pressão. Após 5 minutos retirou-se o CP da célula, e limpou-se o furo central com o auxílio de um bastão de vidro. Posteriormente, o CP foi curado em estufa a 80°C por 1 hora.

No dia seguinte, os CPs foram colocados dentro da célula do simulador de poço, descrito na próxima seção, para a execução do teste de fraturamento.



Figura 25 - Corpos de prova cilíndricos de arenito Botucatu.

^P 1 MPa = 145,03 PSI

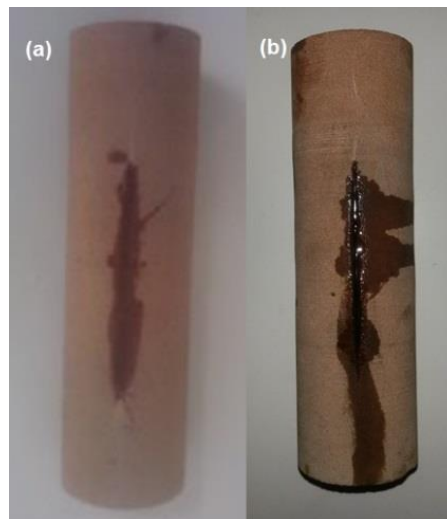


Figura 26 - Corpos de prova cilíndricos de arenito Botucatu, que receberam uma fenda e foram resinados com endurecedores (a) 1 e (b) 2.

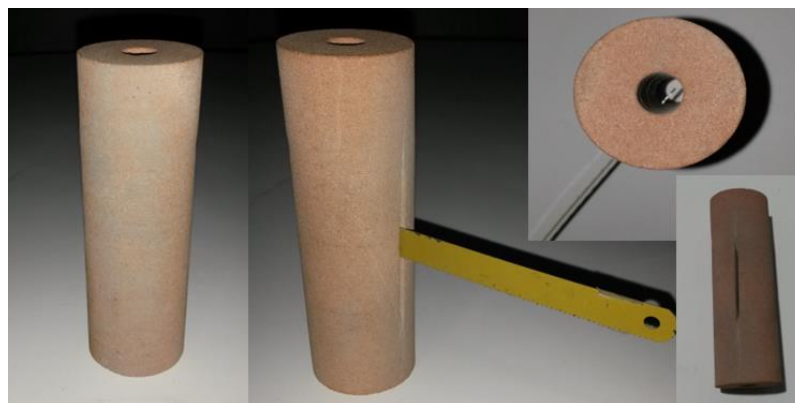


Figura 27 - Criação da fenda no corpo de prova de arenito.

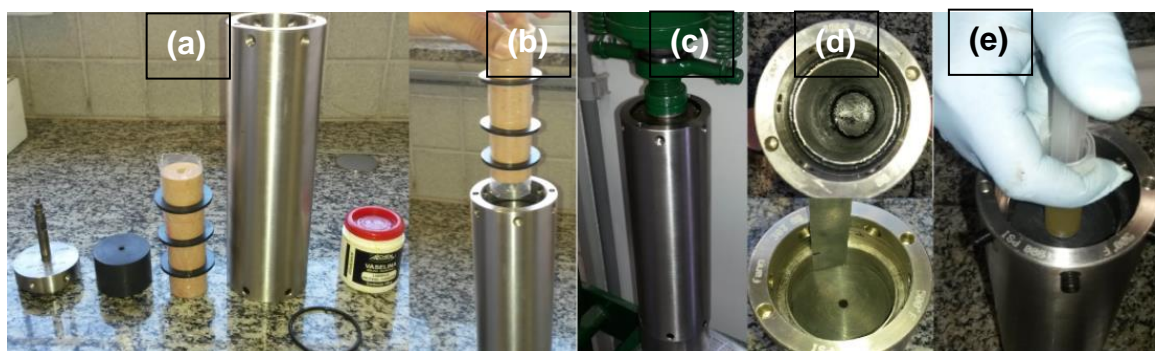


Figura 28- Ilustração do procedimento para injetar a resina no corpo de prova cilíndrico de arenito sob pressão.

b) Teste de fraturamento

Para avaliar a capacidade da resina de fortalecer a parede do poço e de combater a perda de circulação utilizou-se um equipamento desenvolvido na PUC/RJ que simula as condições de fundo de poço, no sentido de criar fraturas ou

colapsos em um corpo de prova cilíndrico de arenito, com um furo central e submetido a pressões axiais e confinantes.

A Figura 29 mostra um esquema do equipamento utilizado o qual possui em seu interior uma célula de pressão, no interior da qual é colocado o corpo de prova cilíndrico. Ali aplicam-se as pressões confinante e axial, que são mantidas e controladas por dois controladores digitais automatizados (Figura 29 (b)). O fluido de perfuração é bombeado, a uma vazão constante, para o interior através do orifício concêntrico do corpo de prova. Esse orifício representa o poço. O filtrado do fluido que atravessa o corpo de prova é coletado através dos drenos existentes. O cilindro é envolto por uma manta de borracha de modo que o filtrado saia pelos drenos existentes. Todas as pressões geradas durante o teste de fraturamento no interior do equipamento são registradas e gravadas no computador controlador.

Antes da execução do teste de fraturamento, o corpo de prova cilíndrico (arenito) foi inicialmente saturado (imerso) em água destilada a uma pressão reduzida menor que 0,12 psi por um período de 4h. Após isso, este foi colocado em uma célula de pressão para simular as condições de fundo de poço, aumentando as pressões axiais e confinantes a uma baixa vazão (~8 psi/min) e o interior do corpo de prova, que representa o interior do poço, foi mantido a pressão atmosférica. A parte externa do corpo de prova foi selada com uma membrana de borracha a fim de isolar o fluido confinante (óleo) da amostra. Durante a execução do teste, as pressões axial e confinante foram mantidas respectivamente a 1450 psi (~10000 KPa) e 145 psi (~1000 KPa). Após 12 horas de aplicação dessas pressões, as válvulas dos drenos foram fechadas e um fluido de perfuração base água, formulado com 4,0 lb/bbl de carboximetilcelulose (CMC) e 1,5 lb/bbl de goma xantana, foi bombeado para o interior do “poço” a uma vazão constante de 4 mL/min, com a saída ao final da célula aberta e à pressão atmosférica. Após algum tempo, o fluido de perfuração começou a sair por essa referida saída. Neste momento, a válvula de saída foi fechada e as válvulas dos drenos foram abertas. Nesse interim a pressão no interior do “poço” aumentou e o fluido de perfuração então começou a se infiltrar no arenito (corpo de prova) e a formar o reboco na parede do poço. Uma vez que o reboco se torna suficientemente efetivo, a pressão no interior do furo (“poço”) começa a aumentar até que ocorra a fratura do arenito. Um procedimento semelhante foi utilizado por Eoff, et al.¹⁴⁶ para avaliar a capacidade de uma resina epóxi alifática em tamponar fraturas.

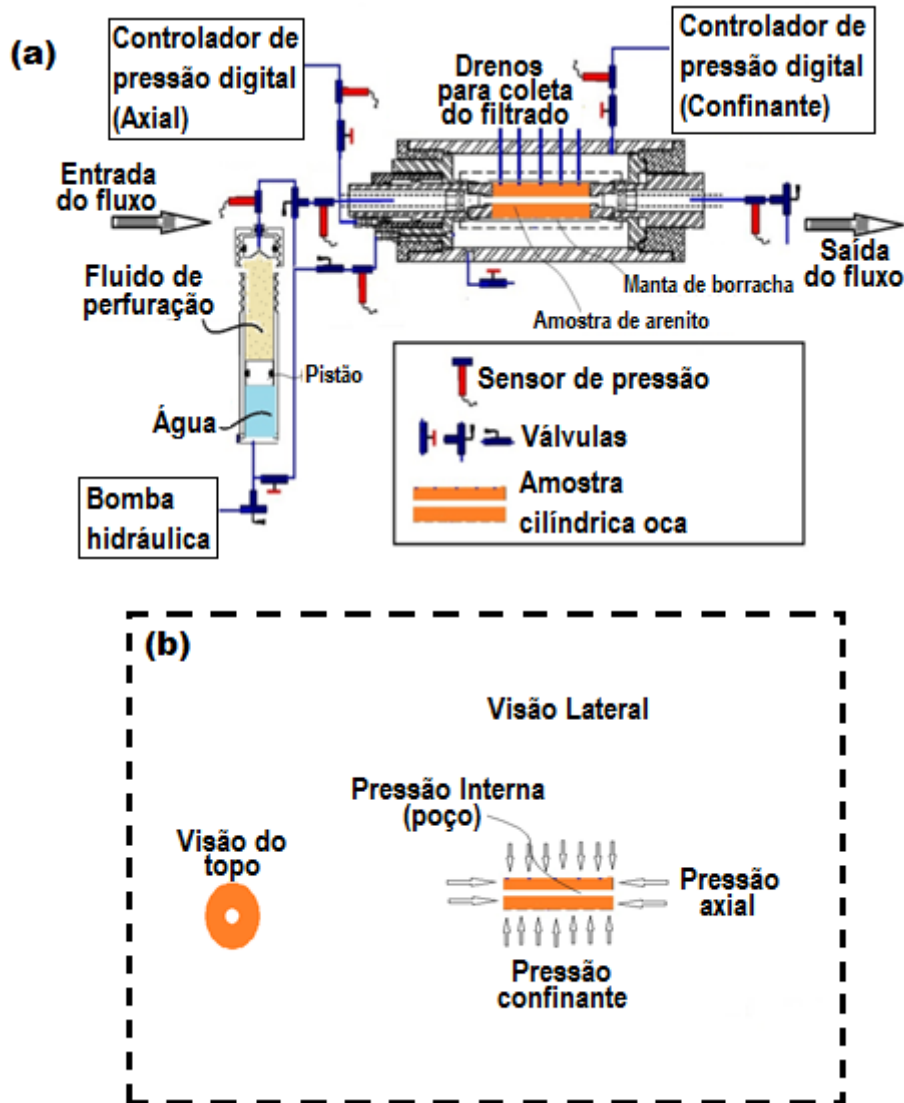


Figura 29 - Diagrama esquemático do (a) equipamento simulador de poço, (b) estado de tensões aplicados ao corpo de prova dentro da célula de alta pressão dentro do equipamento.

c) Simulador de combate à perda

A simulação de combate à perda de circulação em formações de alta permeabilidade foi feita no laboratório de Interação Rocha-Fluido do CENPES, utilizando-se uma célula de pressão que consiste em um tubo de acrílico (21 cm de altura x 5 cm de diâmetro) com conexões e válvulas para pressurizar o sistema pela parte superior com nitrogênio. A parte de baixo do tubo possui uma saída equipada com uma válvula. O interior do tubo é recheado com esferas de vidro de 2 mm de diâmetro. Em seguida, coloca-se a mistura de resina/endurecedor a ser avaliada e aplica-se uma pressão de 40 psi com nitrogênio com o objetivo de injetar toda a mistura através do leito de esferas de vidro, sendo em seguida despressurizado o

sistema. Após certo período, o sistema é então pressurizado com 100 psi a fim de se observar o comportamento da mistura dentro do leito.

d) Tomografia do leito de esferas de vidro

A tomografia do leito de esferas de vidro utilizado no teste descrito acima foi executada no Microtomógrafo GE Phoenix L300 do Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios-X do CENPES, sendo que os principais parâmetros de aquisição foram: 150 kilovolts, 260 microamperes, 1440 projeções, rotação 360°, resolução de 11,683 micrômetros e tempo de aquisição de 18 minutos.

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados, a partir deste ponto os mesmos serão separados em dois capítulos. Primeiramente serão apresentados os resultados referentes aos poligliceróis altamente ramificados e no subgrupo seguinte, os resultados referentes aos polímeros poliepóxi altamente ramificados (resinas).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: POLIGLICEROIS ALTAMENTE RAMIFICADOS COMO INIBIDORES DE REATIVIDADE DE FOLHELHOS

Neste capítulo são descritos os resultados da síntese dos poligliceróis altamente ramificados e da avaliação do seu potencial como aditivo inibidor de argila em fluidos de perfuração. Para isso fez-se uso de testes de inibição de reatividade de folhelhos com os poligliceróis altamente ramificados tais como testes de recuperação e de imersão de cascalhos. Além disso, foram executados estudos de adsorção dos poligliceróis na argila (bentonita) por diferentes FTIR, CHN, DRX e TGA, a fim de esclarecer os possíveis mecanismos envolvidos no processo de inibição, por esses polímeros, na hidratação dessas argilas, bem como avaliar a sua eficiência como aditivo inibidor de argila.

Conforme já relatado anteriormente, a síntese do poliglicerol altamente ramificado foi executada segundo a metodologia proposta por Rokicki⁹⁹, a qual é realizada em duas etapas, a primeira envolvendo a síntese do monômero carbonato de glicerila, e a segunda envolvendo a síntese do polímero a partir do monômero.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE GLICERILA

A síntese do monômero carbonato de glicerila (CG) foi feita a partir de uma reação de transesterificação do carbonato de dimetila (DMC) pelo glicerol em presença do K_2CO_3 como catalisador, conforme a Figura 30.

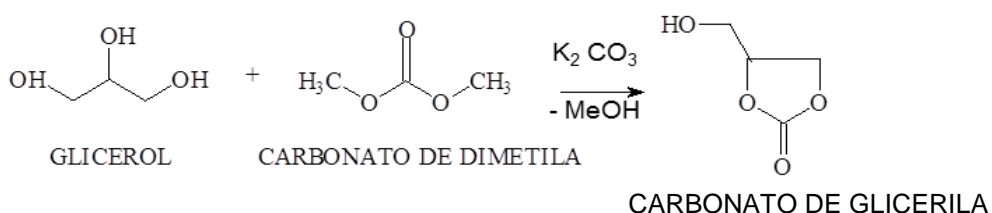


Figura 30 - Reação de transesterificação para síntese do carbonato de glicerila.
Fonte: Adaptado de Rokicki⁹⁹.

Foram obtidas nesta reação 49,70g (rendimento bruto de 97%) de carbonato de glicerila (líquido viscoso transparente). A reação foi monitorada por FTIR em tempo real, conforme descrito na seção a seguir.

5.1.1 Infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada, em tempo real

O carbonato de glicerila foi sintetizado e monitorado por ATR-FTIR em tempo real. A Figura 31 mostra as bandas referentes às deformações axiais das carbonilas do reagente DMC (1757 cm^{-1}) e do produto carbonato de glicerila (1792 cm^{-1}) escolhidas para se acompanhar o progresso da reação em tempo real.

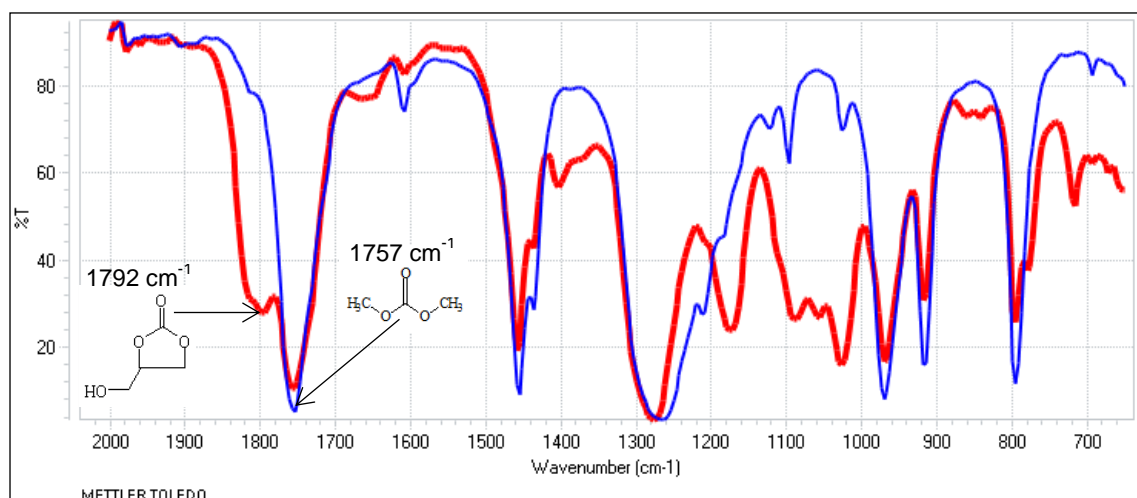


Figura 31 - Espectro de ATR-FTIR – mostrando as bandas referentes às carbonilas do carbonato de glicerila e do DMC.

As figuras 32 e 33 mostram o surgimento da banda de estiramento C=O derivada da carbonila cíclica (1792 cm^{-1}) com o progresso da reação, indicando a formação do produto desejado. A intensidade da banda referente à carbonila do DMC (1757 cm^{-1}) sofre redução com o progresso da reação, mas verifica-se que permanece um valor residual deste sinal até o final da reação, uma vez que este reagente foi adicionado em excesso em uma razão de 3:1 (DMC: Glicerol).

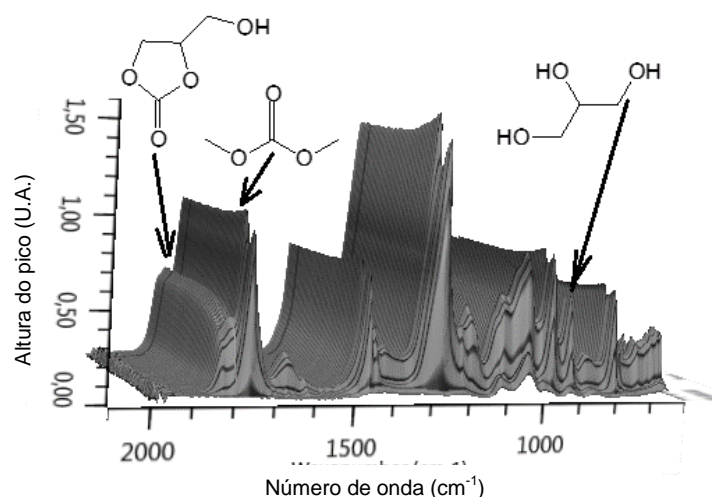


Figura 32 – Variação na intensidade das bandas referentes às carbonilas do DMC e do carbonato de glicerila, e ao estiramento CO do glicerol.

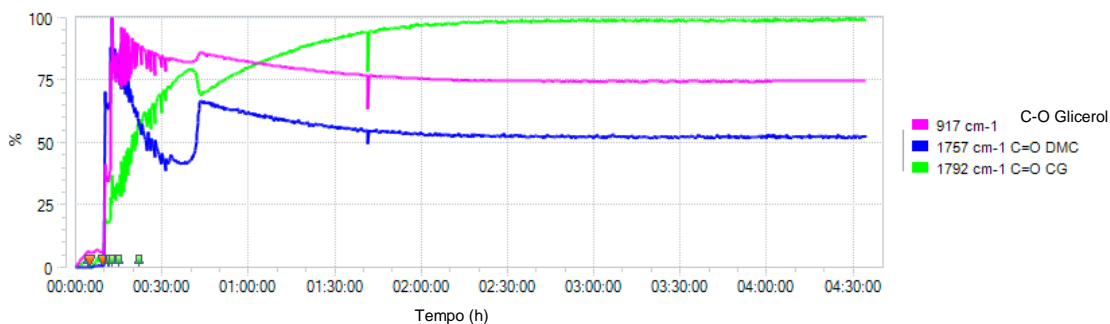


Figura 33 - Variação temporal na intensidade das bandas de ATR-FTIR referentes aos reagentes glicerol (917 cm^{-1}) e DMC (1757 cm^{-1}) e ao produto carbonato de glicerila (1792 cm^{-1}).

O gráfico das figuras 32 e 33 mostram a variação com o tempo das bandas de ATR-FTIR referentes aos reagentes, glicerol (νCO , 917 cm^{-1}) e DMC ($\nu\text{C=O}$, 1757 cm^{-1}) e ao produto, o carbonato de glicerila ($\nu\text{C=O}$, 1792 cm^{-1}), onde se observa claramente, em função da estabilização da intensidade das bandas que após 3 horas, que a reação de transesterificação havia praticamente terminado. O comportamento instável nos primeiros 45 minutos observado nas curvas da Figura 33 se deve ao fato de que os reagentes ainda não haviam atingido a homogeneização total no meio reacional.

Os subitens a seguir são referentes à caracterização do carbonato de glicerila por FTIR e RMN.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 34 mostra os espectros de FTIR referentes aos reagentes DMC e glicerol e ao produto da reação, onde se verifica claramente o surgimento, a 1792 cm^{-1} , da banda da carbonila cíclica. Foram explicitados também as bandas referentes ao νOH em 3300 cm^{-1} , νCH , 2917 cm^{-1} e ao νCOC em 1102 cm^{-1} , todos de acordo com a literatura.⁹⁹

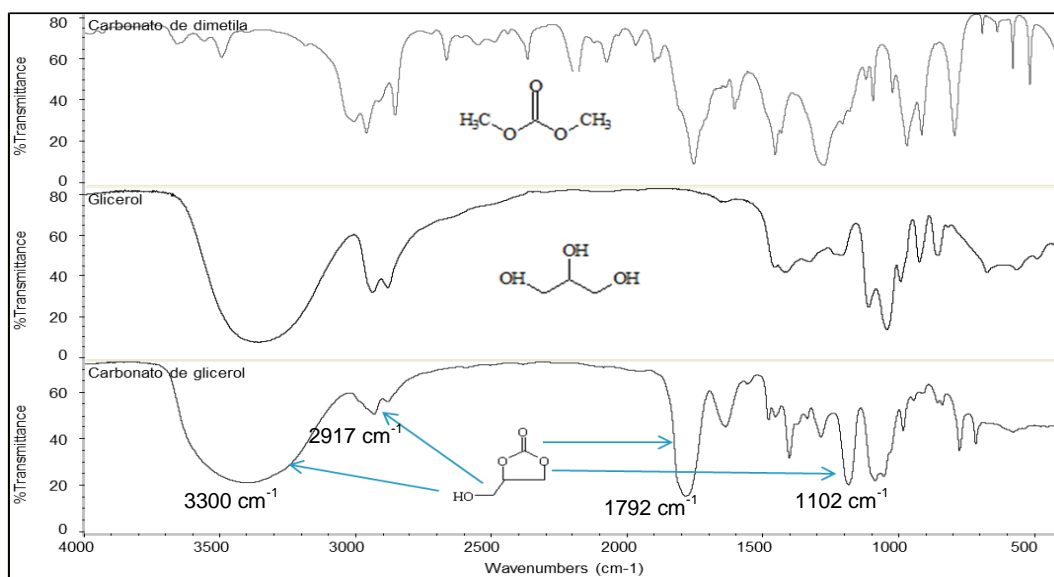


Figura 34- Espectros de FTIR referentes aos reagentes DMC e glicerol e ao produto, o carbonato de glicerol.

5.1.3 Ressonância magnética nuclear

A caracterização do carbonato de glicerila também foi feita com o auxílio da técnica de RMN de ^1H . A Figura 35 mostra o espectro de RMN ^1H (200MHz, DMSO-d_6) do carbonato de glicerila, bem como a designação dos respectivos sinais na molécula. Os resultados também estão de acordo com aqueles fornecidos pela literatura.⁹⁹

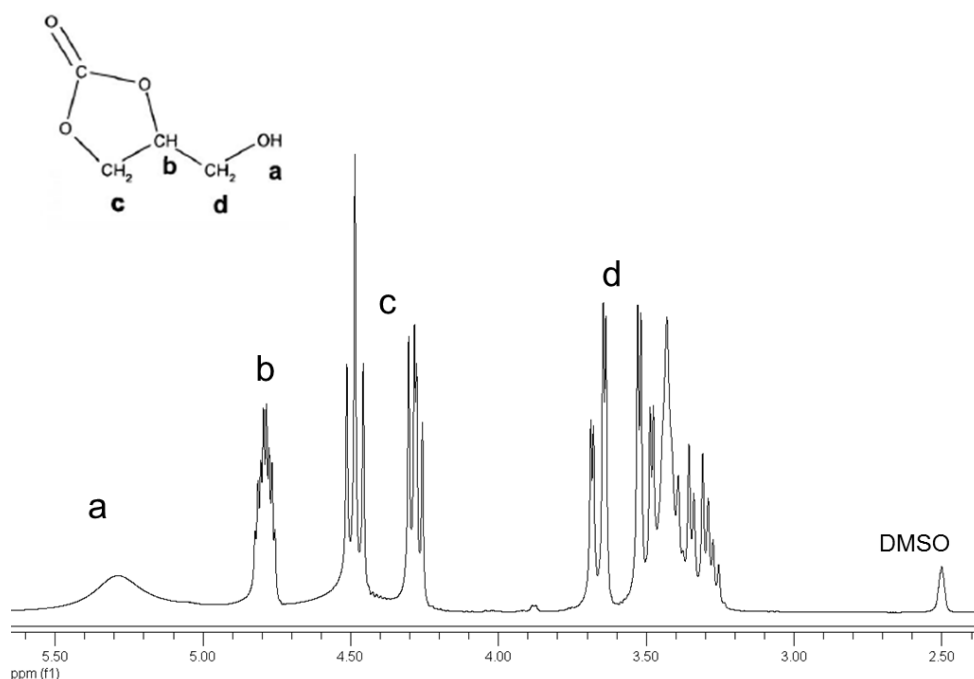


Figura 35- RMN ^1H (200MHz, DMSO- d_6) – Carbonato de glicerila.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIGLICEROL ALTAMENTE RAMIFICADO

Neste trabalho foram sintetizados poliglicerois com três massas molares diferentes: 250, 500 e 1000 Da, a partir da reação do iniciador, o trimetilolpropano (TMP) desprotonado por metóxido de potássio, com o monômero de carbonato de glicerila (Figura 36). As diferentes massas molares foram obtidas em função da relação estequiométrica entre o TMP e o carbonato de glicerila, utilizada. As relações estequiométricas para cada massa molar obtida, bem como a denominação dada a cada produto estão apresentadas na Tabela 4. Para efeito de comparação na caracterização estrutural, foram feitas também análises nos padrões comerciais de poliglicerois altamente ramificados e de triglicerol.

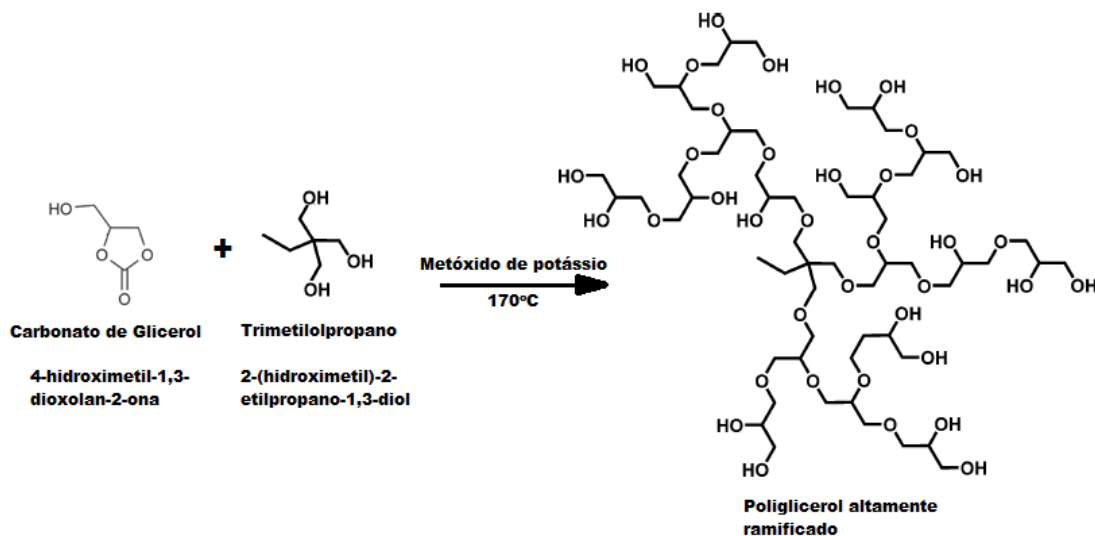


Figura 36- Reação de síntese do poliglicerol altamente ramificado, a partir da reação do TMP deprotonado com os monômeros de carbonato de glicerila.

Tabela 4- Razão estequiométrica utilizada entre o TMP e o carbonato de glicerila para cada uma das massas molares pretendidas para o poliglicerol altamente ramificado.

TMP (mol)	Monômero (mol)	Massa Molar pretendida para o polímero (Da)	Denominação do produto
1	12	1000	1000P
1	6	500	500P
1	3	250	250P

O produto obtido se mostrou altamente viscoso e foi utilizado sem nenhuma etapa posterior de purificação.

É importante ressaltar que uma variável extremamente importante durante a síntese é a vazão de adição do monômero que deve ser rigorosamente baixa (2 mL/h). Inicialmente, devido às dificuldades de obtenção de bombas peristálticas com estas características, foram tentadas vazões maiores, porém os resultados demonstraram que não se obtinha o produto altamente ramificado, e sim poliglicerois lineares de baixo peso, conforme mostrado na Figura 37, onde é possível visualizar a comparação entre os resultados de GPC e TGA do produto obtido nestas condições e do padrão comercial de poliglicerol altamente ramificado. Isso ocorre porque uma alta concentração de monômeros no meio reacional favorece o ataque de um monômero ao outro, podendo ocorrer inclusive ciclização, e por isso são gerados oligômeros lineares.

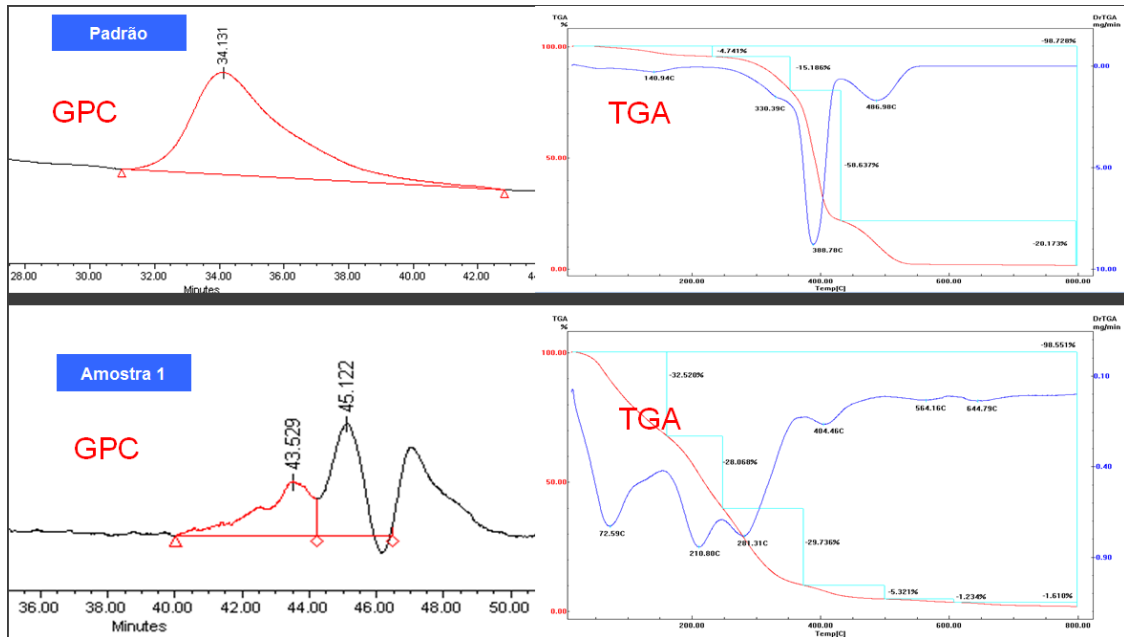


Figura 37 - Comparativo dos resultados de GPC e TGA entre o padrão de poliglicerol altamente ramificado (PG1000) e o produto sintetizado com alta vazão de adição.

Os subitens apresentados a seguir são referentes aos resultados da caracterização por RMN, FTIR, MALDI-TOF-MS, GPC, TGA, viscometria e DLS dos poligliceróis altamente ramificados.

5.2.1 Ressonância magnética nuclear

A seguir são apresentados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C utilizados na caracterização estrutural do poliglicerol. A Figura 38 mostra os espectros de RMN de ^1H do produto 1000P e do monômero carbonato de glicerila, onde é possível verificar a existência de uma diferença significativa entre eles e a ausência de sinais do monômero no produto final. No espectro do 1000P é possível visualizar também os sinais referentes aos prótons dos grupos CH_2 e CH das cadeias contendo poliéter (de 3,2 a 3,9 ppm) e dos grupos CH_2 e CH_3 incorporados do TMP (de 0,6 a 1,3 ppm).

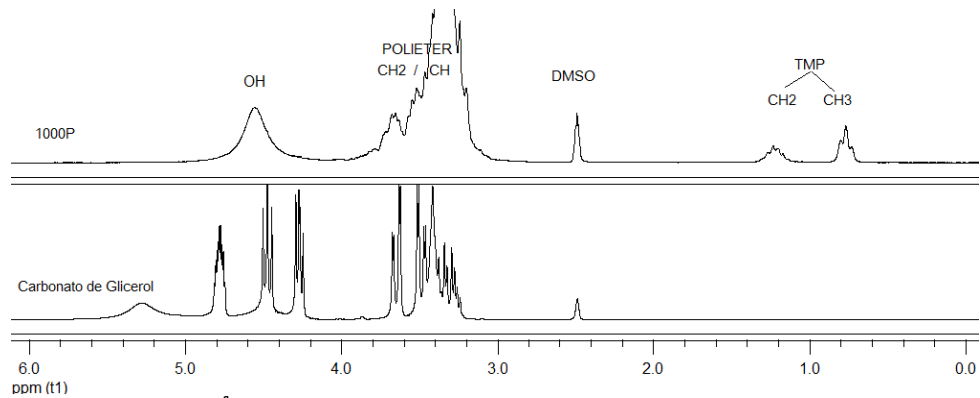


Figura 38 - RMN ^1H (200MHz, DMSO-d₆) do poliglicerol 1000P e do monômero carbonato de glicerila.

Na Figura 39 é apresentada uma composição contendo os espectros de RMN ^1H do padrão comercial de poliglicerol altamente ramificado e dos produtos sintetizados, onde visualiza-se uma boa concordância entre os espectros o que nos leva a concluir que se tratam do mesmo tipo de polímero. Novamente verifica-se a presença dos sinais referentes aos prótons dos grupos CH_2 e CH das cadeias contendo poliéter (de 3,2 a 3,9 ppm) e dos grupos CH_2 e CH_3 incorporados do TMP (de 0,6 a 1,3 ppm).

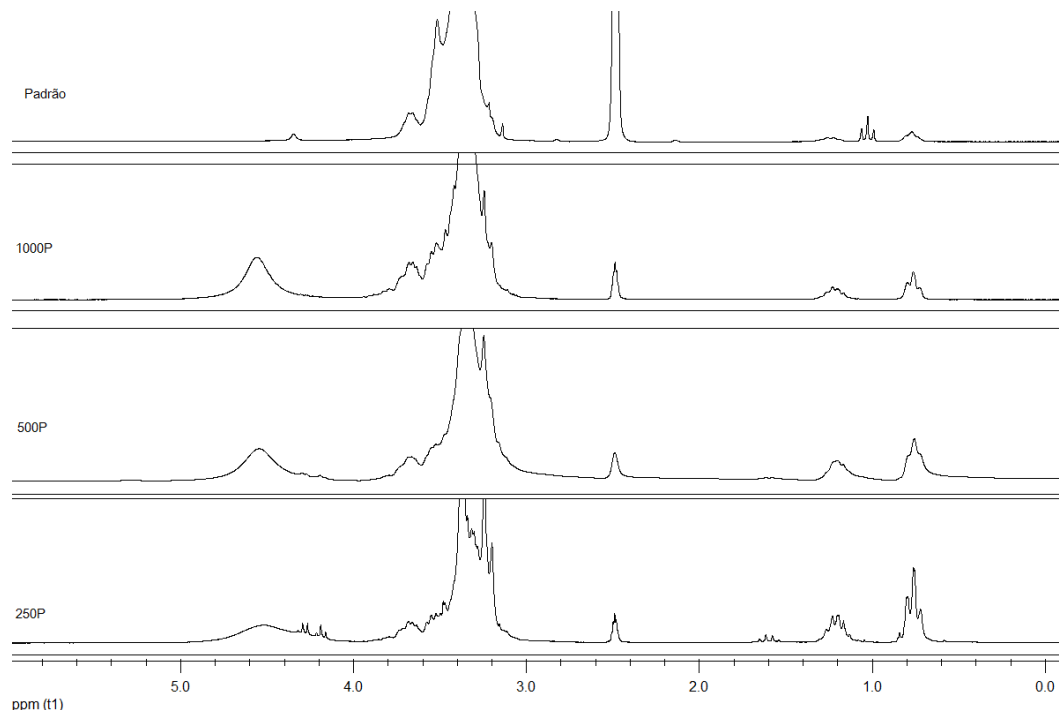


Figura 39 - RMN ^1H (200MHz, DMSO-d₆) – Comparação entre os espectros do produto comercial usado como padrão e dos produtos sintetizados de poligliceróis altamente ramificados.

A Figura 40 mostra o espectro de RMN ^{13}C do produto sintetizado 1000P, bem como a região entre 60 e 80 ppm em destaque. Nesta, se observam os sinais referentes aos carbonos do poliglicerol referentes às unidades monoméricas terminais (T), lineares (L) e dendríticas (D) do glicerol. Procurou-se também seguir a denominação proposta na literatura^{159 160}, onde T_{13} refere-se à unidade terminal onde estão duas hidroxilas não substituídas nas posições 1 e 3 do monômero, e o oxigênio fazendo uma ligação éter na posição 2. A T_{12} refere-se à unidade terminal com duas hidroxilas nas posições 1 e 2 e uma ligação éter na posição 3. Já as denominações L_{13} e L_{14} referem-se às unidades lineares onde são encontradas ligações éter nos oxigênios das posições 1,2 e 1,3 respectivamente. Por fim a designação D refere-se à unidade com as três hidroxilas substituídas, formando ligações éter.

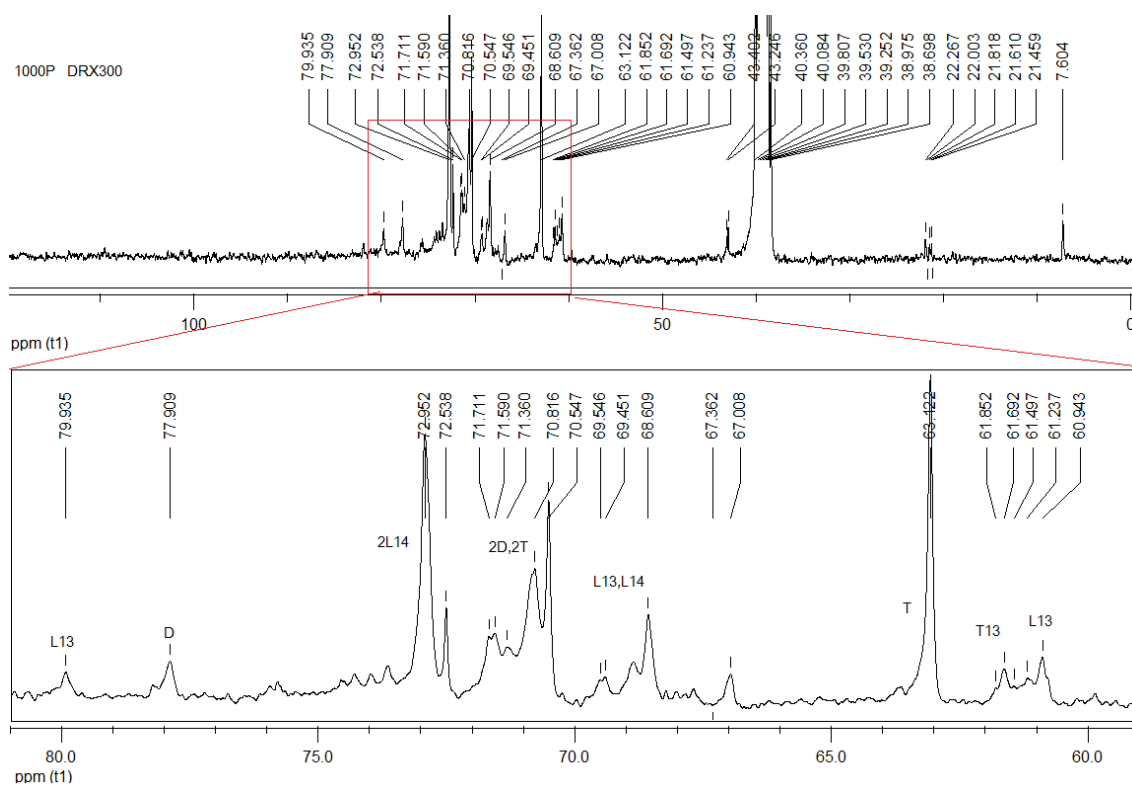


Figura 40- RMN ^{13}C (DMSO- d_6) do polímero 1000P destacando-se os sinais atribuídos às unidades monoméricas dendríticas (D), terminais (T) e lineares (L).

A Figura 41 mostra uma composição com os espectros de RMN ^{13}C (entre 60 e 80 ppm) do padrão comercial de poliglicerol altamente ramificado e do produto sintetizado (1000P), onde é possível verificar que os picos são coincidentes, e conseqüentemente tratam-se do mesmo polímero. A única diferença significativa

está na presença de um pico em 61,1ppm (T_{13}) que está ausente no padrão. Isso ocorre porque o padrão foi sintetizado seguindo a rota sintética da polimerização do glicidol proposta por Sunder⁹⁷, onde não se verifica o aparecimento deste devido ao mecanismo inerente a essa reação. Na mesma figura é apresentado também o espectro do monômero carbonato de glicerila para efeito comparativo e verificação da ausência de sinais deste no produto, e por fim visualiza-se também o espectro do triglicerol que é um oligômero linear do glicerol. É importante ressaltar que o sinal dendrítico em 77,9 ppm (D), presente no espectro do padrão e do produto inexistente no do triglicerol. Isso era esperado, uma vez que sua ausência confirma que o triglicerol é um produto linear e não ramificado. Esse sinal efetivamente comprova que o produto sintetizado 1000P é ramificado.

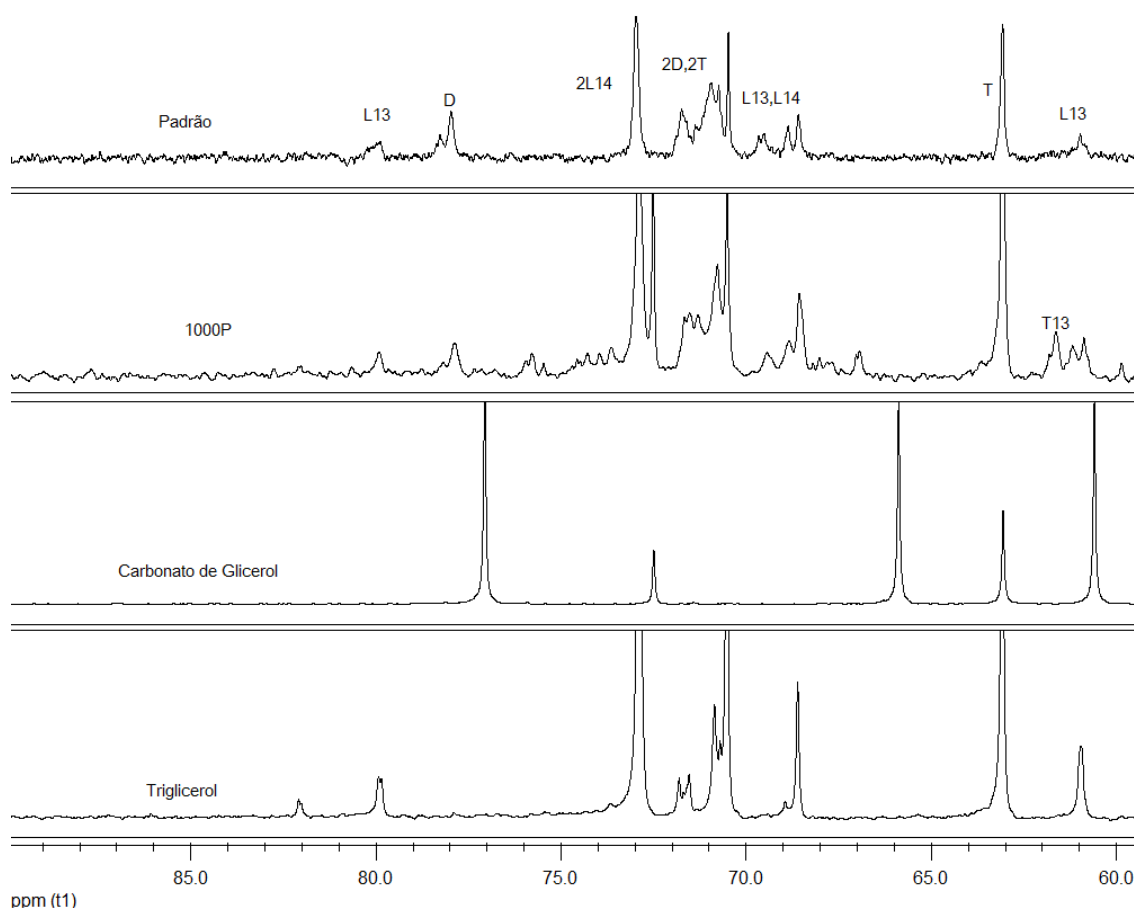


Figura 41- RMN ^{13}C (DMSO- d_6) do padrão, do polímero 1000P, do monômero carbonato de glicerila e do triglicerol destacando-se os sinais atribuídos às unidades monoméricas dendríticas (D), terminais (T) e lineares (L).

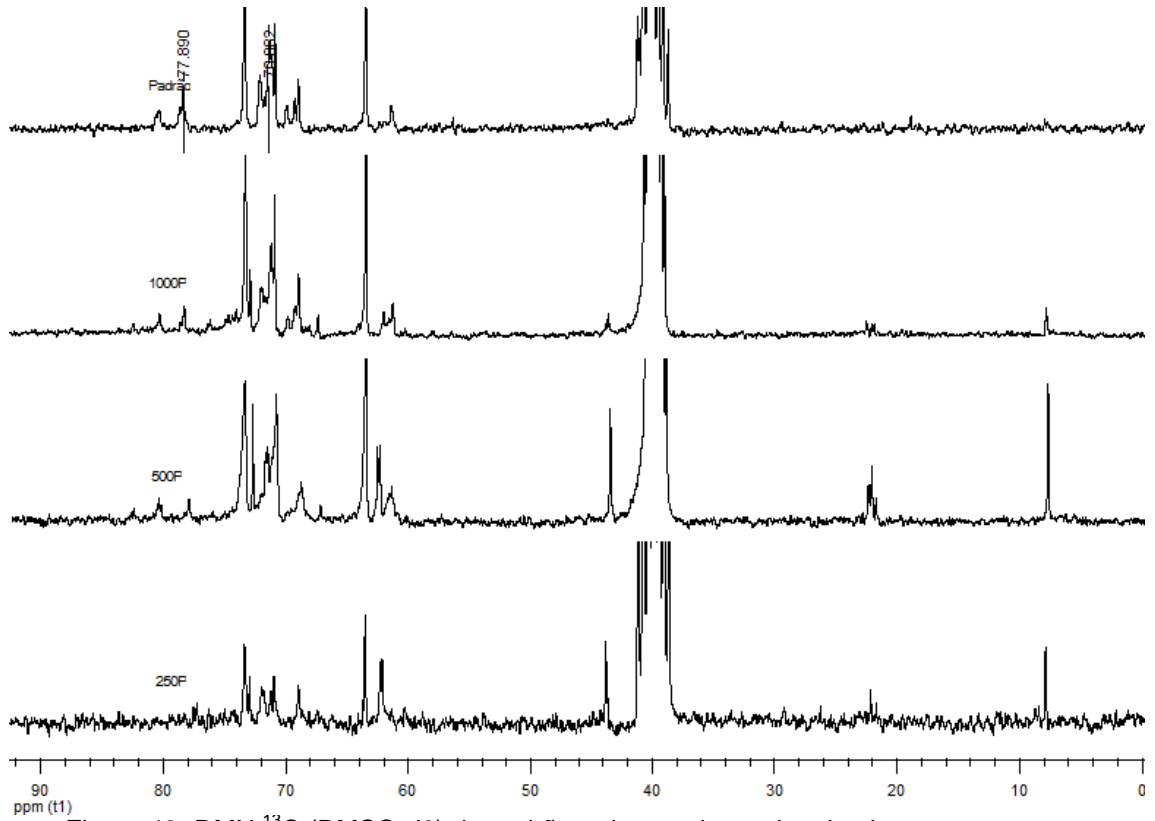


Figura 42- RMN ^{13}C (DMSO-d₆) do padrão e dos produtos sintetizados.

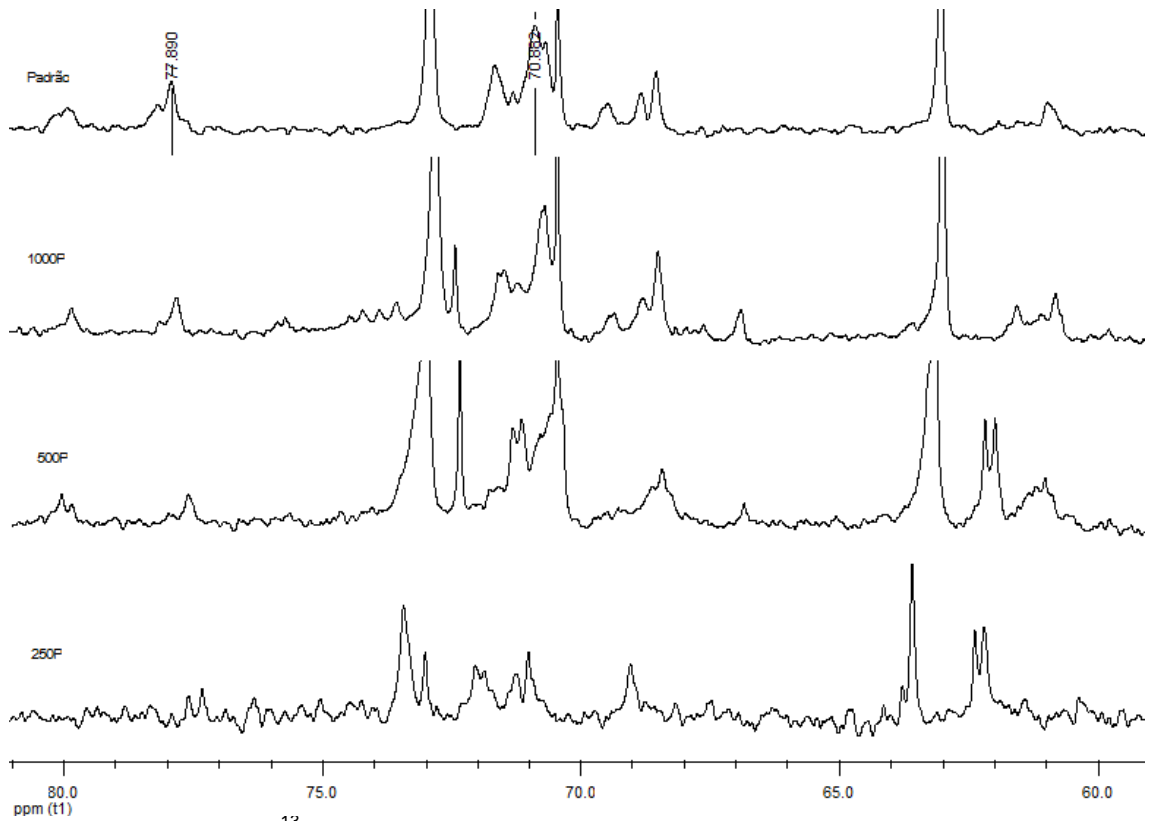


Figura 43 - RMN ^{13}C (DMSO-d₆) do padrão e dos produtos sintetizados (região entre 60 e 80 ppm).

Nas figuras 42 e 43 são apresentados os espectros de RMN ^{13}C de todos os produtos obtidos neste trabalho bem como o do padrão comercial para efeito de comparação, mostrando com destaque a região entre 60 e 80 ppm (Figura 43), onde mais uma vez se verifica a existência dos picos já mencionados, o que comprova que os produtos sintetizados são realmente os poliglicerois altamente ramificados.

5.2.2 Espectrometria de massas - MALDI-TOF

Para comprovar a incorporação do TMP na estrutura molecular, bem como para se avaliar a massa molar obtida, fez-se uso da espectrometria de massas por tempo de voo com ionização/dessorção à laser assistida por matriz (MALDI-TOF-MS). Conforme foi dito, a técnica de ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI - *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*) é uma técnica de ionização em espectrometria de massa, considerada branda, por causar mínima degradação da molécula a ser analisada, e por isso tem sido muito utilizada em análise de polímeros e que normalmente está associada a um analisador de massas por tempo de voo (TOF - *Time Of Flight*). Assim, a estrutura do polímero pode ser determinada com boa precisão baseando-se em sua massa molar. Para a interpretação de cada pico, primeiro foi feita uma categorização dos principais tipos de estrutura possíveis de serem encontrados nos produtos da síntese. A Figura 44 mostra as estruturas previstas, bem como os respectivos códigos utilizados na classificação. O grupo (a) refere-se ao produto desejado, o poliglicerol altamente ramificado contendo a estrutura molecular do núcleo iniciador (TMP). O grupo (b) refere-se ao poliglicerol ramificado com o núcleo iniciador sendo o próprio glicerol que porventura exista como impureza residual do monômero. O grupo (c) refere-se ao dímero de poliglicerol com núcleo de TMP e o grupo (d) é formado por moléculas contendo cadeias cíclicas. A partir destas estruturas determinou-se as possíveis massas molares dos polímeros de cada família, e fez-se uma tabela variando-se a quantidade de monômeros, com acréscimos de múltiplos da massa de 74 Da (vide Tabela 5). Os grupos foram então relacionados e os picos foram interpretados com o auxílio do software Microsoft Excel e posteriormente foram gerados os gráficos com os picos interpretados no software Origin 6.0. Os picos não interpretados foram excluídos. Os espectros completos estão mostrados no Anexo A.

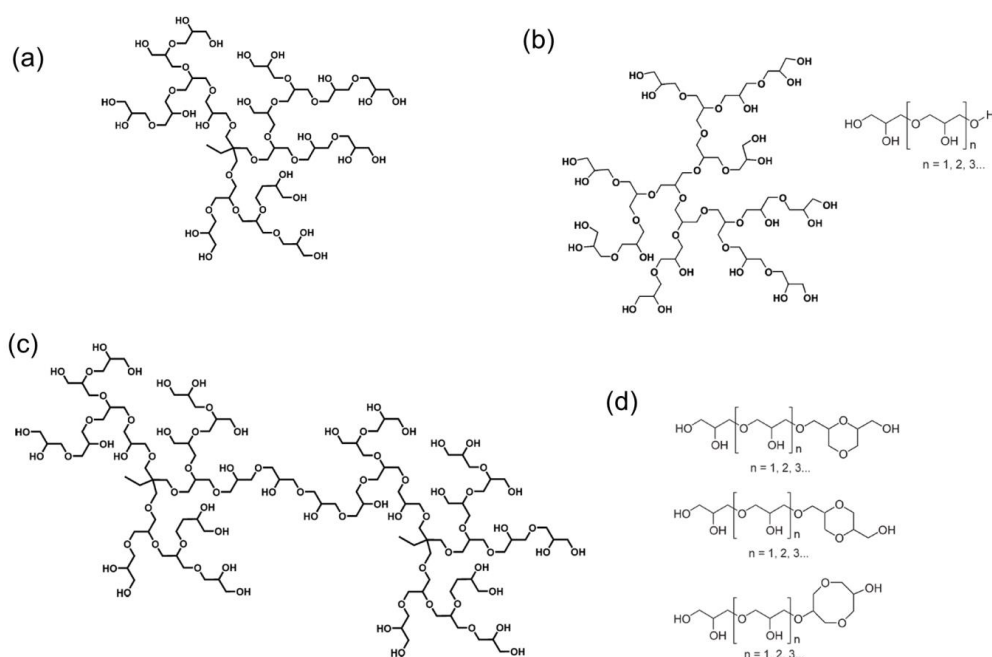


Figura 44 - Estrutura molecular e classificação utilizada na interpretação dos picos de massas do espectro de MALDI-TOF-MS.

Tabela 5- Massa Molar utilizadas na classificação dos picos de massa obtidos por Maldi-TOF.

MM (Da)	Grupo	MM (Da)	Grupo	MM (Da)	Grupo	MM (Da)	Grupo
208,3	a	247,4	a*	90,1	b	129,2	b*
282,4	a	321,5	a*	164,2	b	203,3	b*
356,5	a	395,6	a*	238,3	b	277,4	b*
430,6	a	469,7	a*	312,4	b	351,5	b*
504,7	a	543,8	a*	386,5	b	425,6	b*
578,8	a	617,9	a*	460,6	b	499,7	b*
652,9	a	692	a*	534,7	b	573,8	b*
727	a	766,1	a*	608,8	b	647,9	b*
801,1	a	840,2	a*	682,9	b	722	b*
875,2	a	914,3	a*	757	b	796,1	b*
949,3	a	988,4	a*	831,1	b	870,2	b*
1023,4	a	1062,5	a*	905,2	b	944,3	b*
1097,5	a	1136,6	a*	979,3	b	1018,4	b*
1171,6	a	1210,7	a*	1053,4	b	1092,5	b*
1245,7	a	1284,8	a*	1127,5	b	1166,6	b*
1319,8	a	1358,9	a*	1201,6	b	1240,7	b*
1393,9	a	1433	a*	1275,7	b	1314,8	b*
1468	a	1507,1	a*	1349,8	b	1388,9	b*
1542,1	a	1581,2	a*	1423,9	b	1463	b*
1616,2	a	1655,3	a*	1498	b	1537,1	b*
1690,3	a	1729,4	a*	1572,1	b	1611,2	b*
1764,4	a	1803,5	a*	1646,2	b	1685,3	b*
1838,5	a	1877,6	a*	1720,3	b	1759,4	b*
1912,6	a	1951,7	a*	1794,4	b	1833,5	b*
1986,7	a	2025,8	a*	1868,5	b	1907,6	b*
2060,8	a	2099,9	a*	1942,6	b	1981,7	b*
2134,9	a	2174	a*	2016,7	b	2055,8	b*

MM (Da)	Grupo	MM (Da)	Grupo	MM (Da)	Grupo	MM (Da)	Grupo
2209	a	2248,1	a*	2090,8	b	2129,9	b*
2283,1	a	2322,2	a*	2164,9	b	2204	b*
2357,2	a	2396,3	a*	2239	b	2278,1	b*
326,5	c	365,6	c*	74,1	d	113,2	d*
400,6	c	439,7	c*	148,2	d	187,3	d*
474,7	c	513,8	c*	222,3	d	261,4	d*
548,8	c	587,9	c*	296,4	d	335,5	d*
622,9	c	662	c*	370,5	d	409,6	d*
697	c	736,1	c*	444,6	d	483,7	d*
771,1	c	810,2	c*	518,7	d	557,8	d*
845,2	c	884,3	c*	592,8	d	631,9	d*
919,3	c	958,4	c*	666,9	d	706	d*
993,4	c	1032,5	c*	741	d	780,1	d*
1067,5	c	1106,6	c*	815,1	d	854,2	d*
1141,6	c	1180,7	c*	889,2	d	928,3	d*
1215,7	c	1254,8	c*	963,3	d	1002,4	d*
1289,8	c	1328,9	c*	1037,4	d	1076,5	d*
1363,9	c	1403	c*	1111,5	d	1150,6	d*
1438	c	1477,1	c*	1185,6	d	1224,7	d*
1512,1	c	1551,2	c*	1259,7	d	1298,8	d*
1586,2	c	1625,3	c*	1333,8	d	1372,9	d*
1660,3	c	1699,4	c*	1407,9	d	1447	d*
1734,4	c	1773,5	c*	1482	d	1521,1	d*
1808,5	c	1847,6	c*	1556,1	d	1595,2	d*
1882,6	c	1921,7	c*	1630,2	d	1669,3	d*
1956,7	c	1995,8	c*	1704,3	d	1743,4	d*
2030,8	c	2069,9	c*	1778,4	d	1817,5	d*
2104,9	c	2144	c*	1852,5	d	1891,6	d*
2179	c	2218,1	c*	1926,6	d	1965,7	d*
2253,1	c	2292,2	c*	2000,7	d	2039,8	d*
2327,2	c	2366,3	c*	2074,8	d	2113,9	d*
2401,3	c	2440,4	c*	2148,9	d	2188	d*
2475,4	c	2514,5	c*	2223	d	2262,1	d*

*Refere-se ao aduto da molécula com o cátion potássio.

Nas figuras 45 e 46 é mostrada a interpretação dos espectros de massas do padrão, de massa molar 2000 Da (Padrão 2000) e do produto 1000P. Nos espectros mostrados é possível visualizar os picos referentes à estrutura do grupo (a), que é a do produto de interesse e na faixa de massa pretendida na síntese. Isso efetivamente comprova de maneira irrefutável que o polímero desejado foi sintetizado com sucesso. Visualiza-se também a existência dos picos de outras estruturas moleculares que também se formaram no meio reacional, mostrando que os produtos também contêm essas espécies.

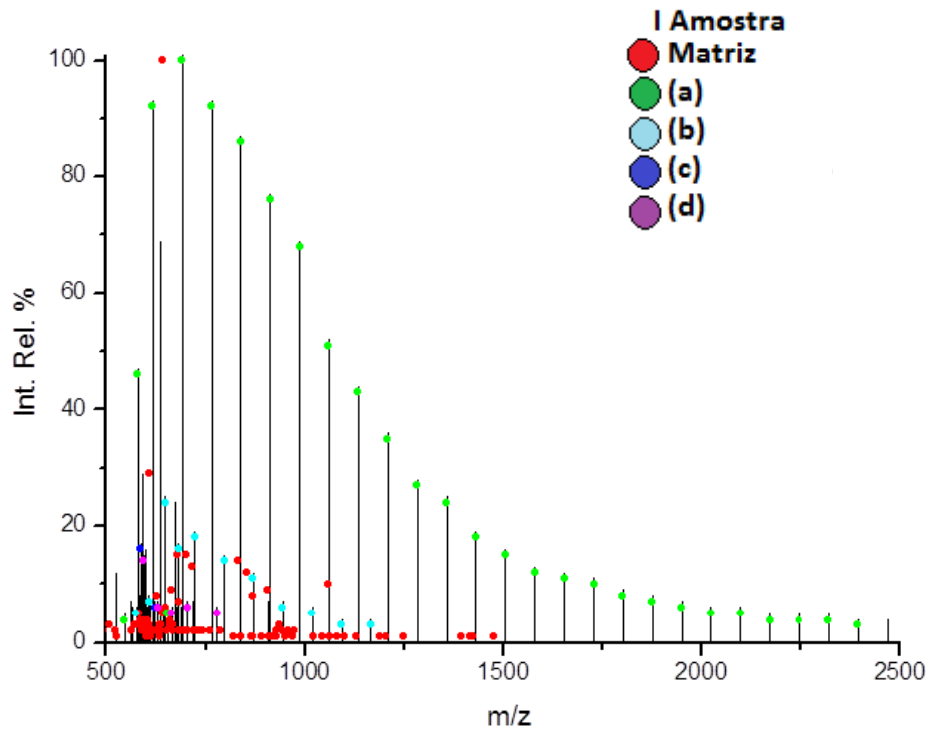


Figura 45- Espectro MALDI – TOF interpretado – Padrão 2000.

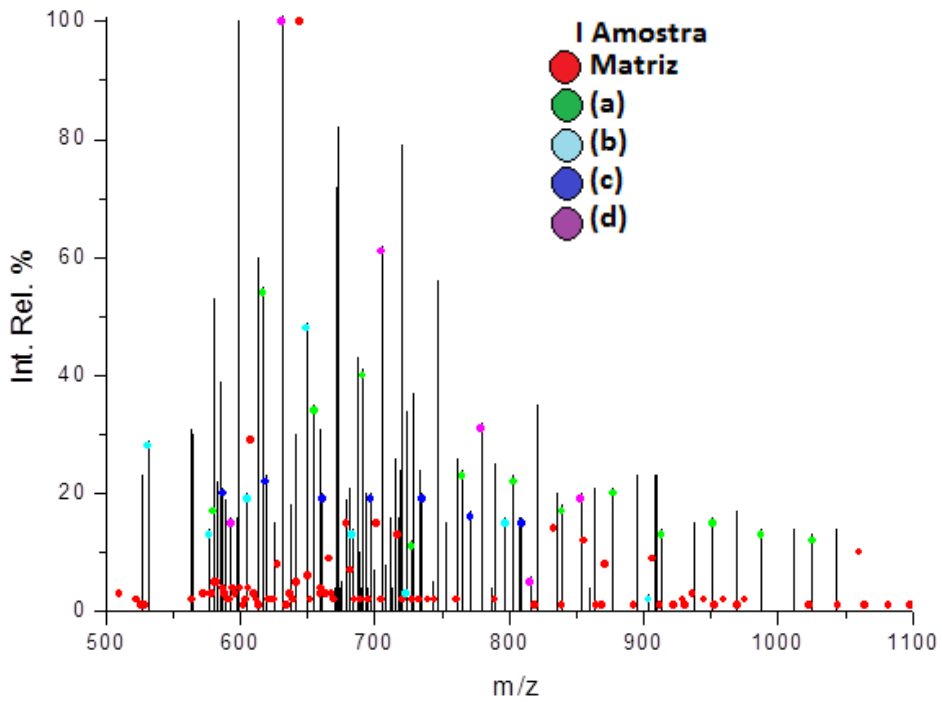


Figura 46- Espectro MALDI – TOF interpretado – Produto 1000P.

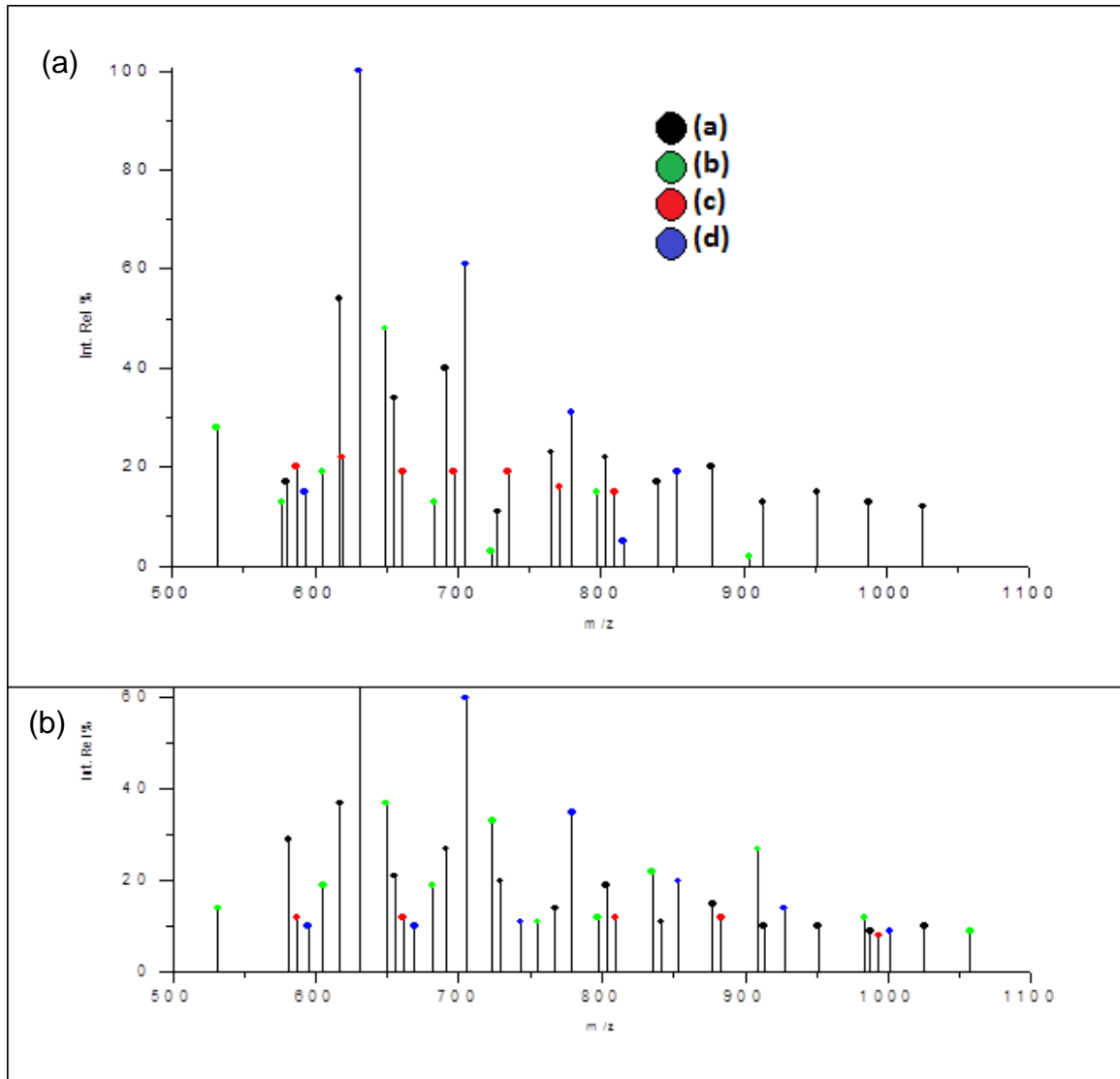


FIGURA 47- Espectro MALDI – TOF interpretado – Comparativo 1000P com atmosfera de nitrogênio (a) e sem atmosfera de nitrogênio (b).

Os resultados mostrados na Figura 47 permitem uma comparação entre os espectros interpretados dos produtos 1000P, sintetizados com (a) e sem atmosfera de nitrogênio (b), onde se verifica que esses produtos são semelhantes entre si. Por esse motivo, optou-se por abandonar o uso do fluxo constante de nitrogênio durante a síntese de modo a torná-la mais atrativa do ponto de vista industrial.

Na Figura 48 visualiza-se o espectro de MALDI-TOF do produto sintetizado 500P. Mais uma vez é possível observar os picos referentes à estrutura do grupo (a), que é a do produto de interesse e na faixa de massa pretendida na síntese. Isso efetivamente comprova de maneira irrefutável que o polímero desejado foi sintetizado com sucesso. Visualiza-se também a existência dos picos de outras

estruturas moleculares que também se formaram no meio reacional, mostrando que os produtos também contêm essas espécies.

Em função do limite de detecção do equipamento, o poliglicerol de massa molar de 250 Da não pode ser avaliado.

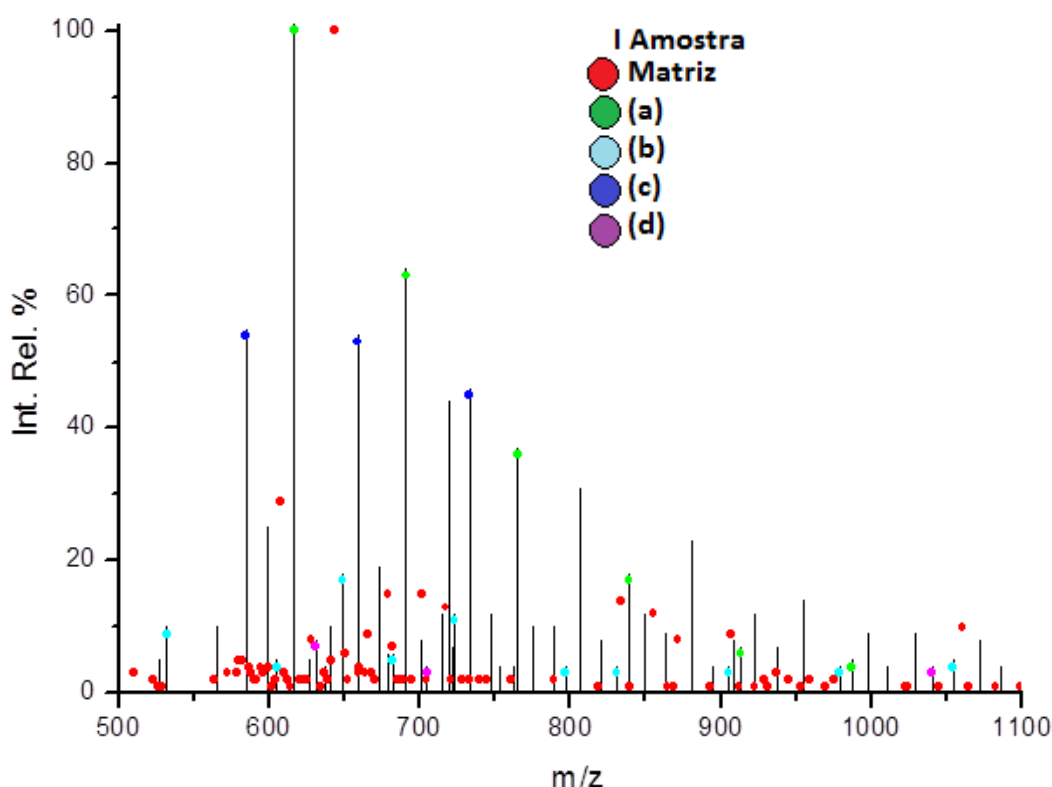


Figura 48- Espectro MALDI – TOF interpretado para o produto 500P.

5.2.3 Cromatografia de permeação em gel

A seguir são mostrados os cromatogramas dos polímeros sintetizados (250P, 500P e 1000P) sobrepostos aos dos respectivos padrões comerciais de mesma massa (vide Figuras 49, 50 e 51), aonde é possível observar uma boa correlação entre os mesmos. Nos cromatogramas dos produtos 1000P e 500P verifica-se a existência de produtos de menor massa molar (maior tempo de retenção) em comparação com os padrões, e essa diferença se deve ao fato dos produtos não

terem sido purificados após a síntese. A Tabela 6 mostra os resultados consolidados do GPC para os produtos supracitados.

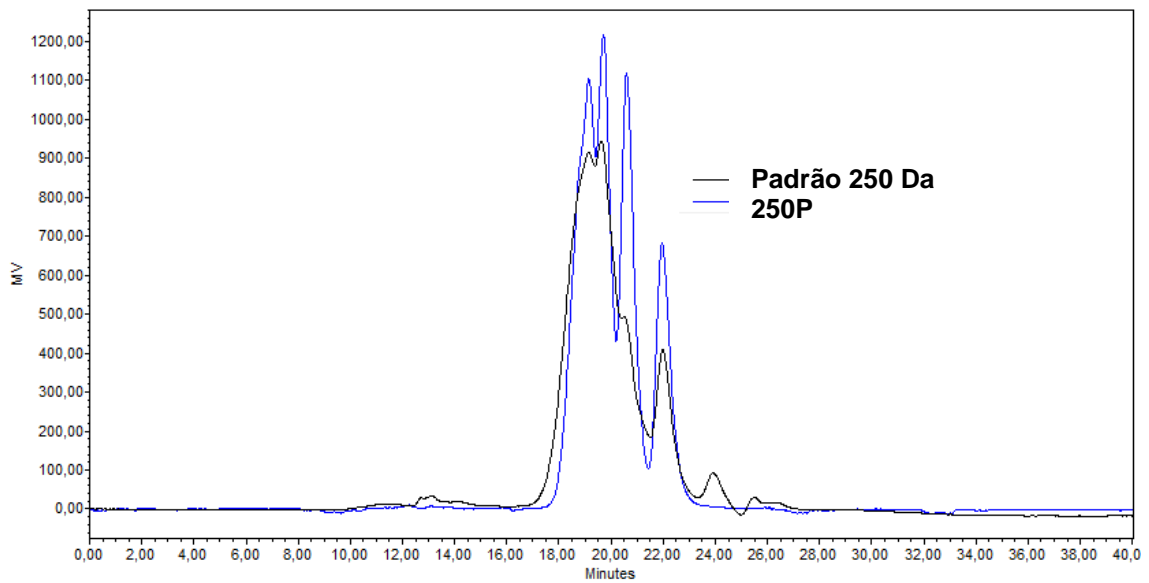


Figura 49- Sobreposição dos cromatogramas de GPC do produto 250P e do padrão comercial de massa molar 250 Da.

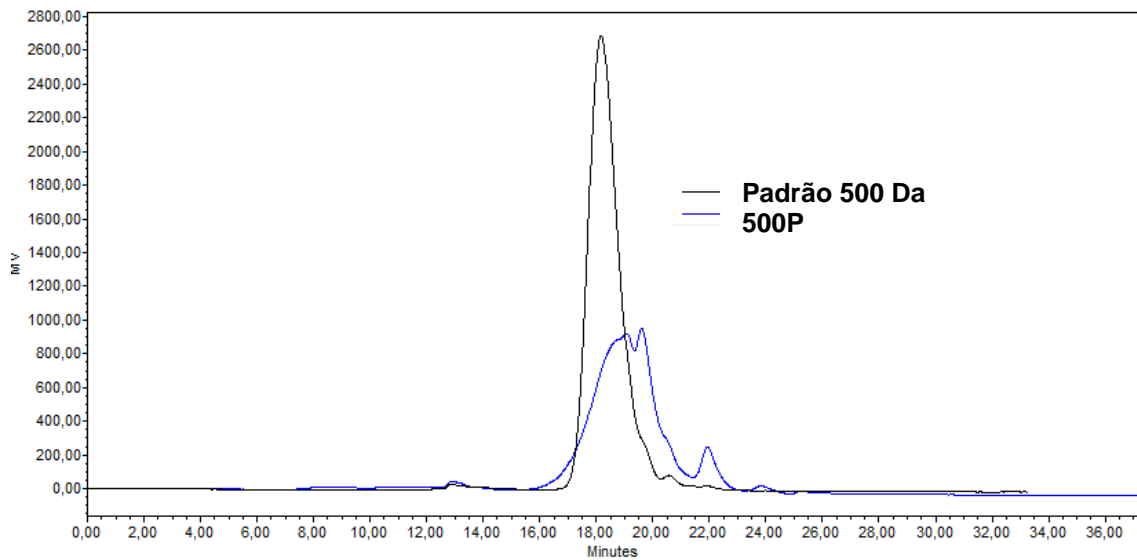


Figura 50- Sobreposição dos cromatogramas de GPC do produto 500P e do padrão comercial de massa molar 500 Da.

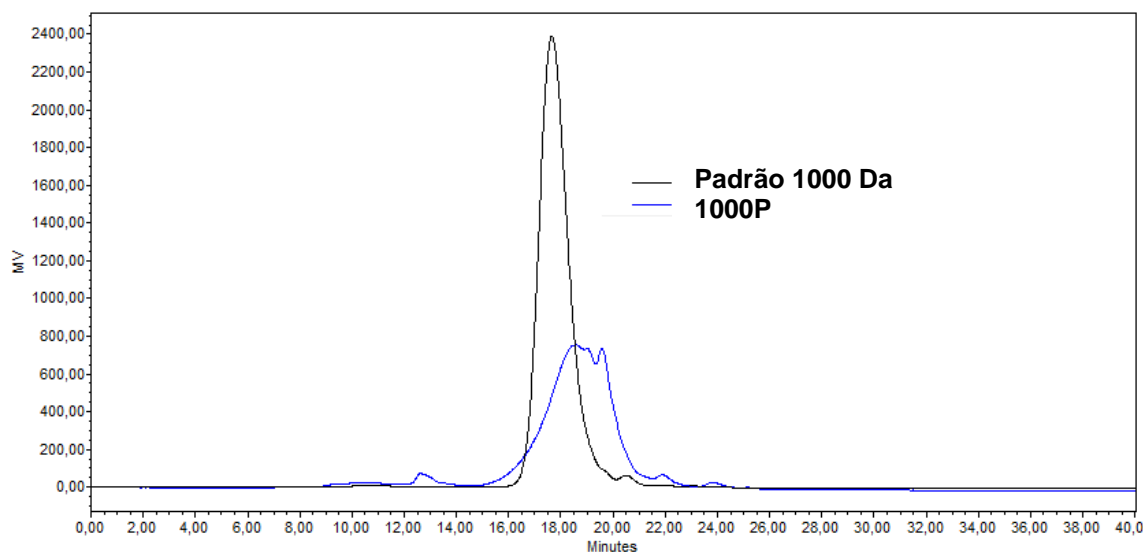


Figura 51 - Sobreposição dos cromatogramas de GPC do produto 1000P e do padrão comercial de massa molar 1000 Da.

Tabela 6- Resultados consolidados de GPC dos produtos sintetizados.

Amostra	Tempo de retenção (min.)	Mn (Da)	Mw (Da)	Polidispersão (Mw/Mn)
250P	19,628	278	325	1,16
500P	36,301	459	677	1,47
1000P	36,725	562	1155	2,05

Na Tabela 6 é possível observar a boa concordância das massas molares teóricas pretendidas durante a síntese dos polímeros com as massas molares ponderais médias, indicando que o polímero foi sintetizado com sucesso e foram obtidas as massas molares pretendidas. Observa-se também que a polidispersão foi maior para os polímeros de maiores massas molares, 500P e 1000P.

5.2.4 Análise termogravimétrica

As Figuras 52, 53 e 54, mostram os termogramas referentes à decomposição térmica em atmosfera de N_2 dos polímeros sintetizados 1000P, 500P e 250P. A Figura 55 mostra o termograma referente à decomposição térmica em atmosfera de N_2 do padrão 1000 (massa molar 1000 Da) para efeito de comparação, onde é possível visualizar a boa concordância deste com os produtos sintetizados.

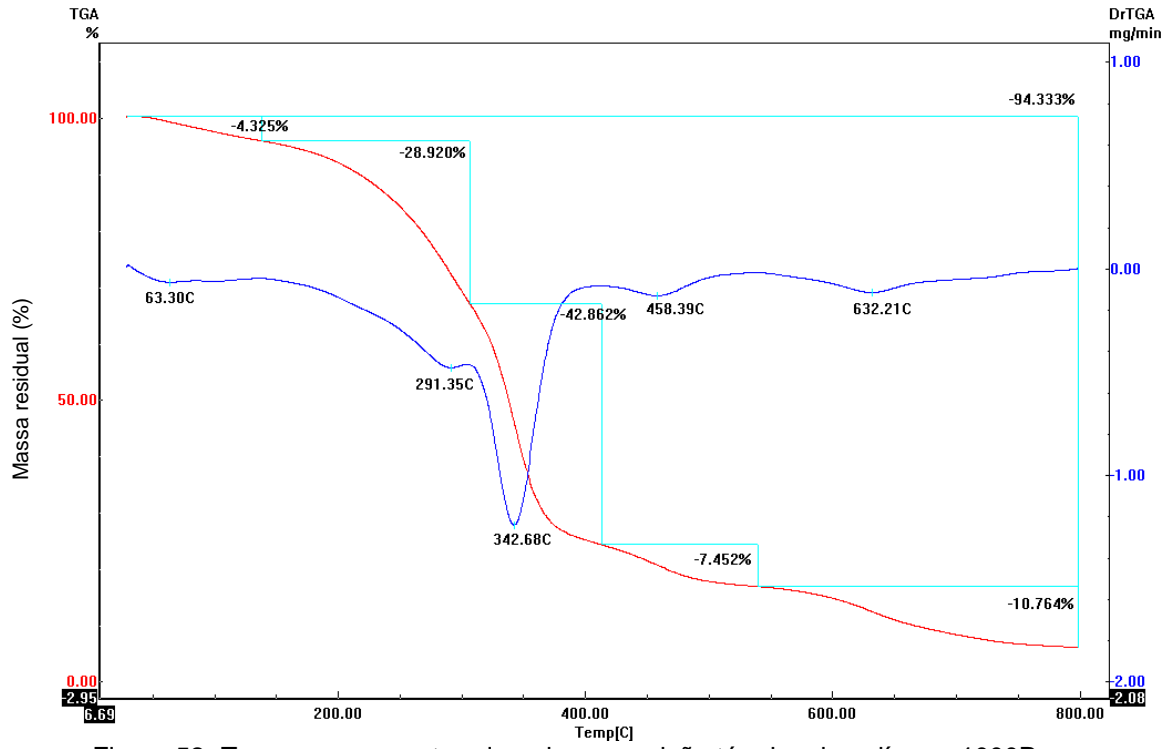


Figura 52- Termograma mostrando a decomposição térmica do polímero 1000P.

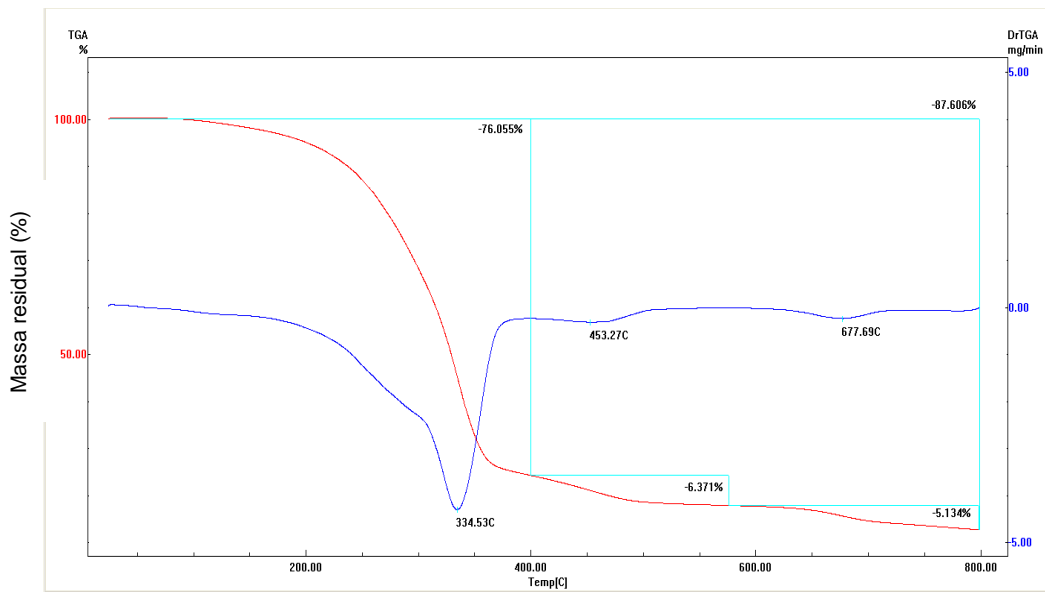


Figura 53- Termograma mostrando a decomposição térmica do polímero 500P.

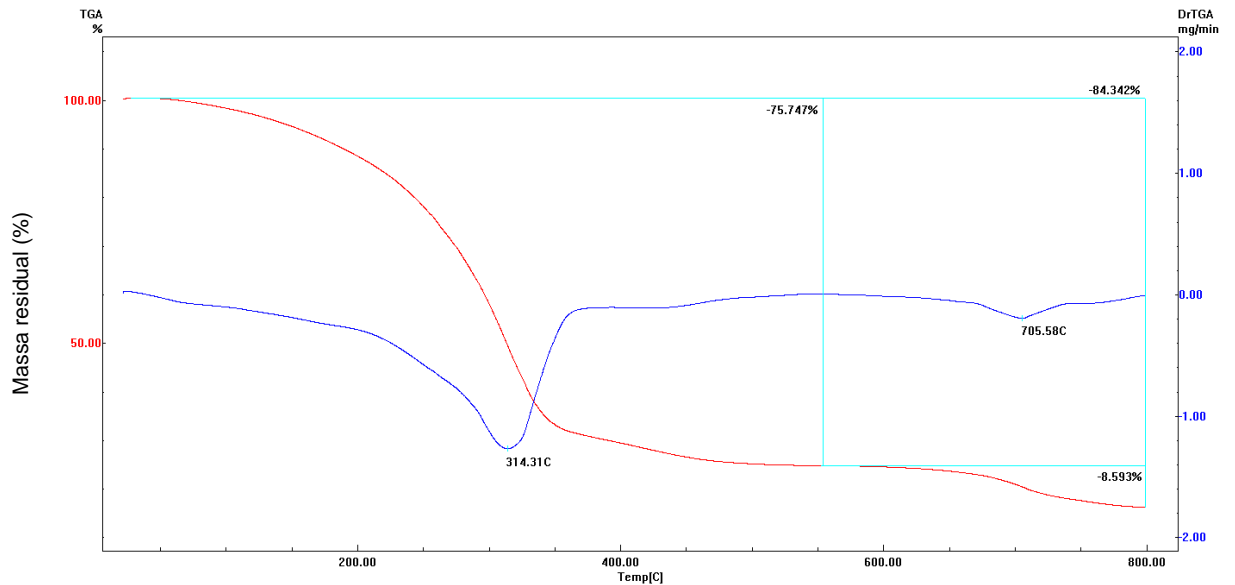


Figura 54- Termograma mostrando a decomposição térmica do polímero 250P.

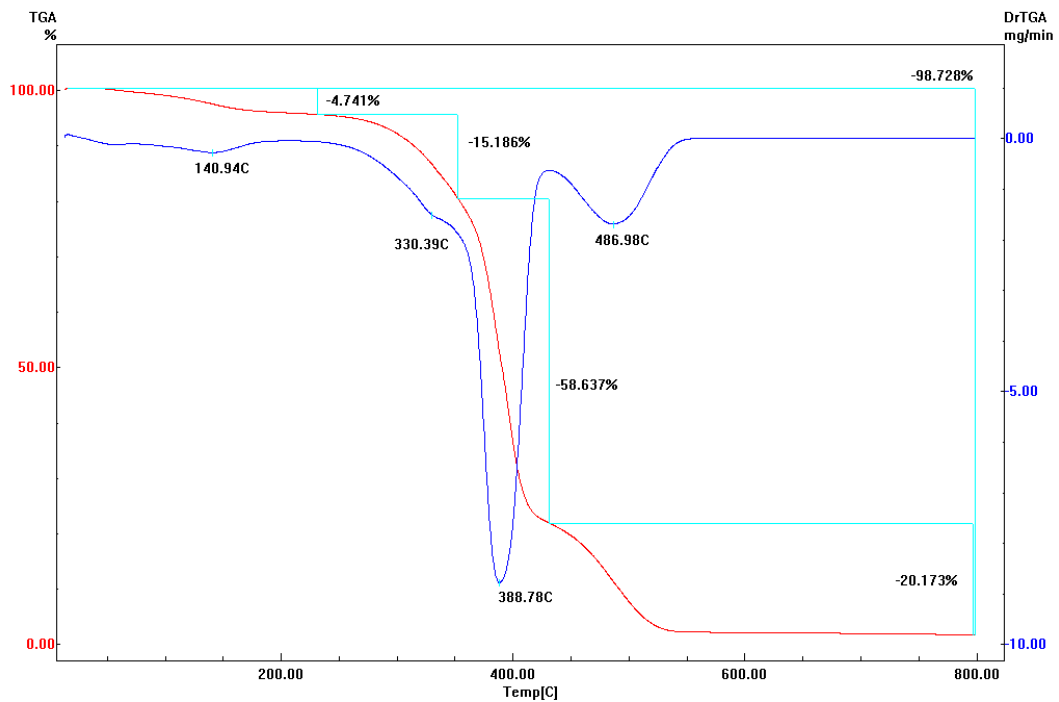


Figura 55 - Termograma mostrando a decomposição térmica do Padrão 1000.

As curvas de DTGA dos três produtos sintetizados revelam que as temperaturas de maior velocidade de perda de massa desses polímeros se situam em torno de 315 a 342 °C, mostrando que estes são termicamente estáveis e, portanto adequados para aplicação em perfuração de poços de petróleo, uma vez que a temperatura da maioria dos poços dificilmente ultrapassa 200°C.

5.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 56 mostra os espectros de FTIR do políglicerol altamente ramificado sintetizado (1000P) e de seus respectivos reagentes, onde não se observa nenhuma banda referente à presença da carbonila cíclica, em torno de 1792 cm^{-1} no espectro do 1000P, quando comparado com o espectro do monômero, o carbonato de glicerila. Na Figura 57 é possível analisar e comparar os espectros dos produtos sintetizados com o do padrão de políglicerol comercial. Em todos os espectros é possível observar claramente as bandas características da deformação axial de OH dos poliálcoois (3401 cm^{-1}), da deformação axial dos grupos metilenos (2931 e 2908 cm^{-1}), deformação axial CH (1403 cm^{-1}) e dos grupos do poliéter com a deformação axial de C-O-C (1102 cm^{-1}). Além desses, é possível destacar também a deformação axial de C-O-H (1054 cm^{-1}). Observa-se que todos eles apresentam o mesmo “*fingerprint*” e assim pode-se concluir que a estrutura dos produtos sintetizados e do padrão são idênticas, e estão de acordo com os dados apresentados por Rokicki.⁹⁹

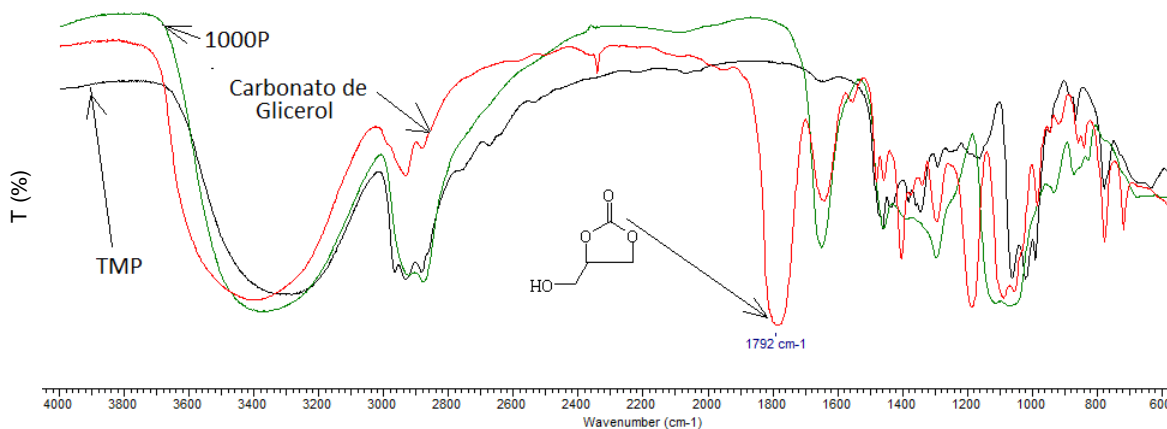


Figura 56- Espectros de FTIR dos reagentes TMP e carbonato de glicerila e do polímero 1000P.

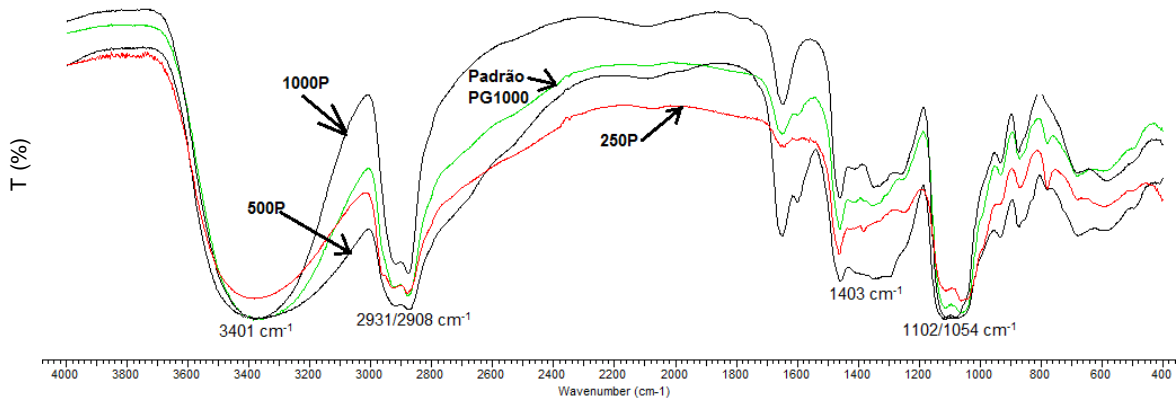


Figura 57– Espectros FTIR dos produtos sintetizados 250P, 500P e 1000P, comparados com o padrão PG1000.

5.2.6 Viscometria

Foram feitas medidas de viscosidade e força gel de soluções de goma xantana em presença dos polímeros sintetizados a fim de avaliar possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos entre os componentes. Os resultados a seguir mostram a ocorrência de alterações na viscosidade aparente a diferentes taxas de cisalhamento (Figura 58), e também nos valores de gel inicial e final (Figura 59) da solução de goma xantana (1 lb/bbl^q), com o aumento da concentração de polímero 1000P. As curvas mostram que essas propriedades sofrem uma diminuição com o aumento da concentração do polímero 1000P, até que se atinja a concentração de 1 lb/bbl, quando ocorre a estabilização das propriedades.

Isso parece estar relacionado com a estrutura globular e altamente compacta da molécula do poliglicerol altamente ramificado. Provavelmente, esta molécula se infiltra entre as cadeias da goma xantana, interferindo nas interações intermoleculares da goma e trazendo maior mobilidade ao sistema, e conseqüentemente uma menor restrição ao fluxo. Isso explicaria o efeito de redução da viscosidade.

Isso poderia trazer implicações durante o tratamento do fluido de perfuração uma vez que a viscosidade e a tixotropia são propriedades importantes e que devem ser mantidas dentro de certos limites para garantir um bom carregamento dos cascalhos, tal efeito, porém, se torna desprezível quando avaliamos a formulação completa do fluido, conforme será visto na seção 5.4.3.

^q A unidade Lb/bbl trata-se de uma unidade muito usual na indústria do Petróleo, e por isso também será utilizada neste trabalho, sendo que 1 Lb/bbl equivale a 0,29%(m/v).

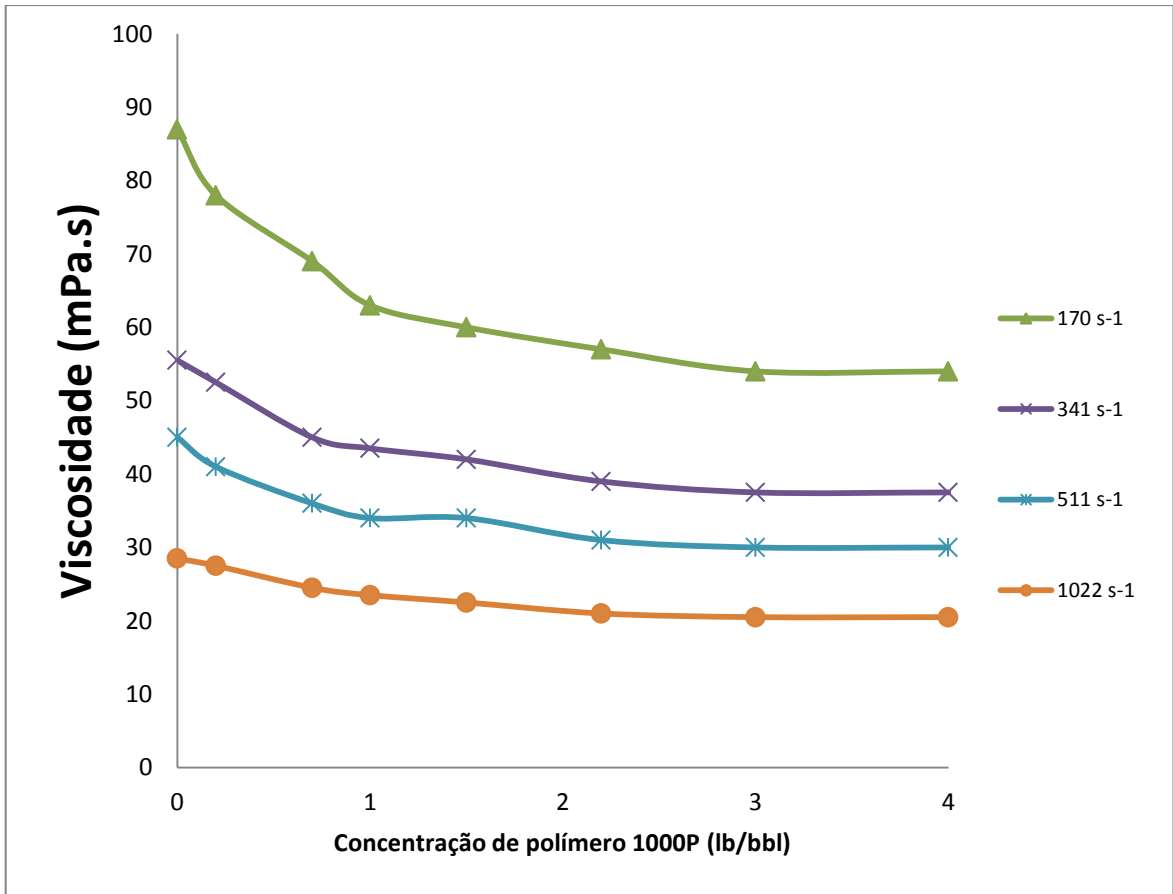


Figura 58 - Efeito da concentração do polímero 1000P na viscosidade da diferentes taxas de cisalhamento de solução de goma xantana, a uma concentração de 1,0 lb/bbl.

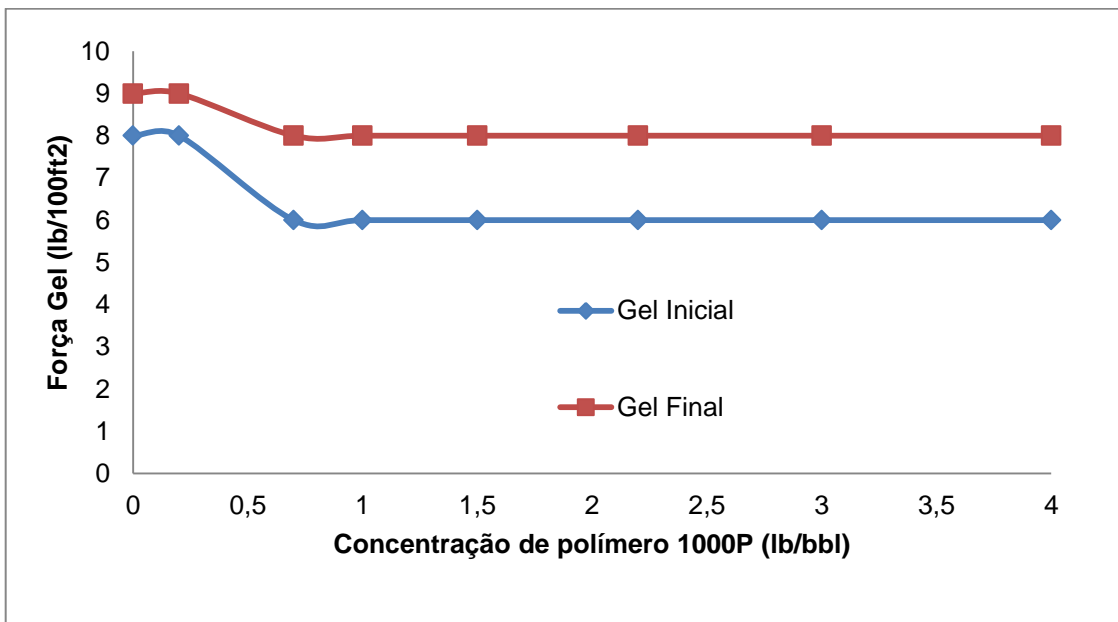


Figura 59 - Efeito da concentração de polímero 1000P no gel inicial e final da solução de goma xantana, a uma concentração de 1,0 lb/bbl.

5.2.7 Espalhamento de luz dinâmico

Com o intuito de se avaliar a ocorrência de agregação das moléculas dos polímeros quando em soluções concentradas, foram feitas análises de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico, das soluções dos poliglicerois 250P (Figura 60), 500P (Figura 61) e 1000P (Figura 62) a 20% (m/v), imediatamente após o preparo das mesmas e após 1 hora de repouso da solução dentro do equipamento. Pode-se observar que a agregação realmente ocorre e que esta se torna muito mais intensa com o aumento da massa molar do poliglicerol, sendo que a solução com o polímero 1000P atinge valores de tamanho de partícula maiores que 100 nm.

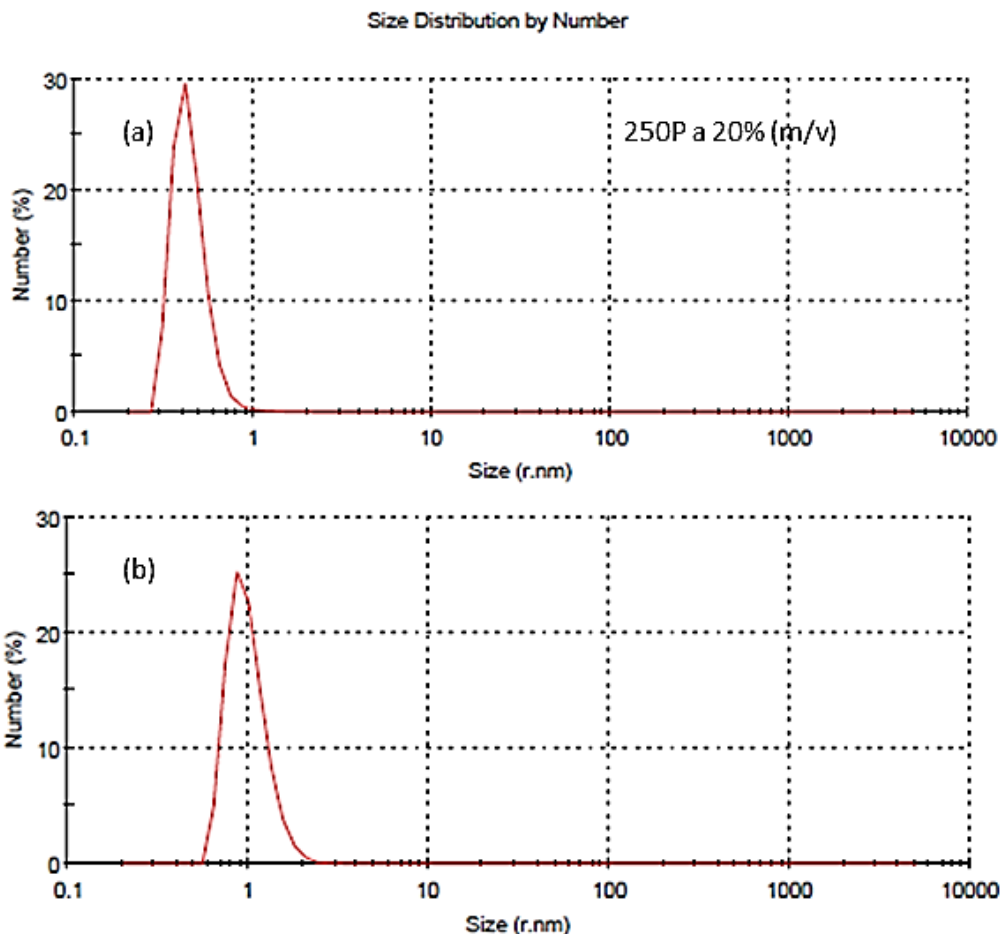


Figura 60 - Distribuição de tamanho de partícula da solução a 20%(m/v) do poliglicerol 250P, imediatamente após o preparo (a) e após 1 hora de repouso (b).

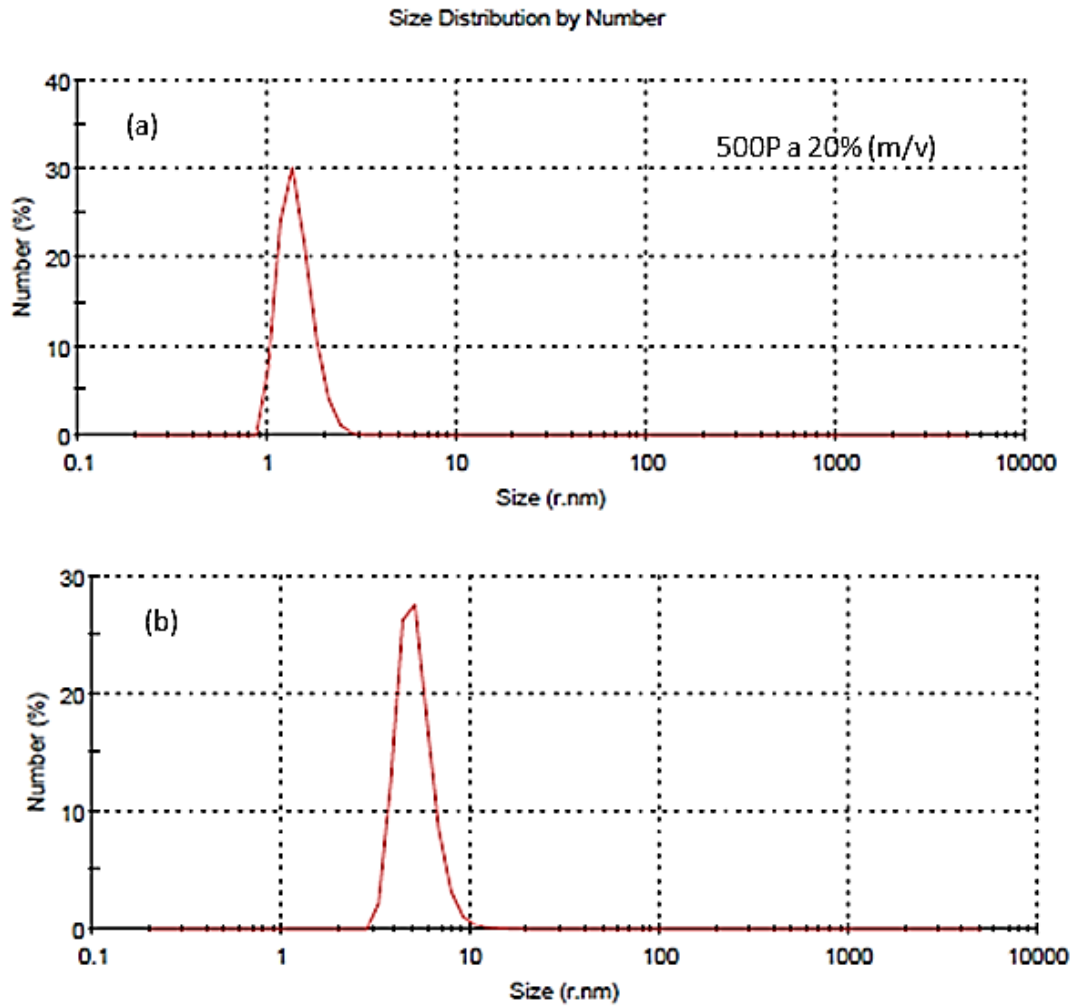


Figura 61 - Distribuição de tamanho de partícula da solução a 20%(m/v) do poliglicerol 500P, imediatamente após o preparo (a) e após 1 hora de repouso (b).

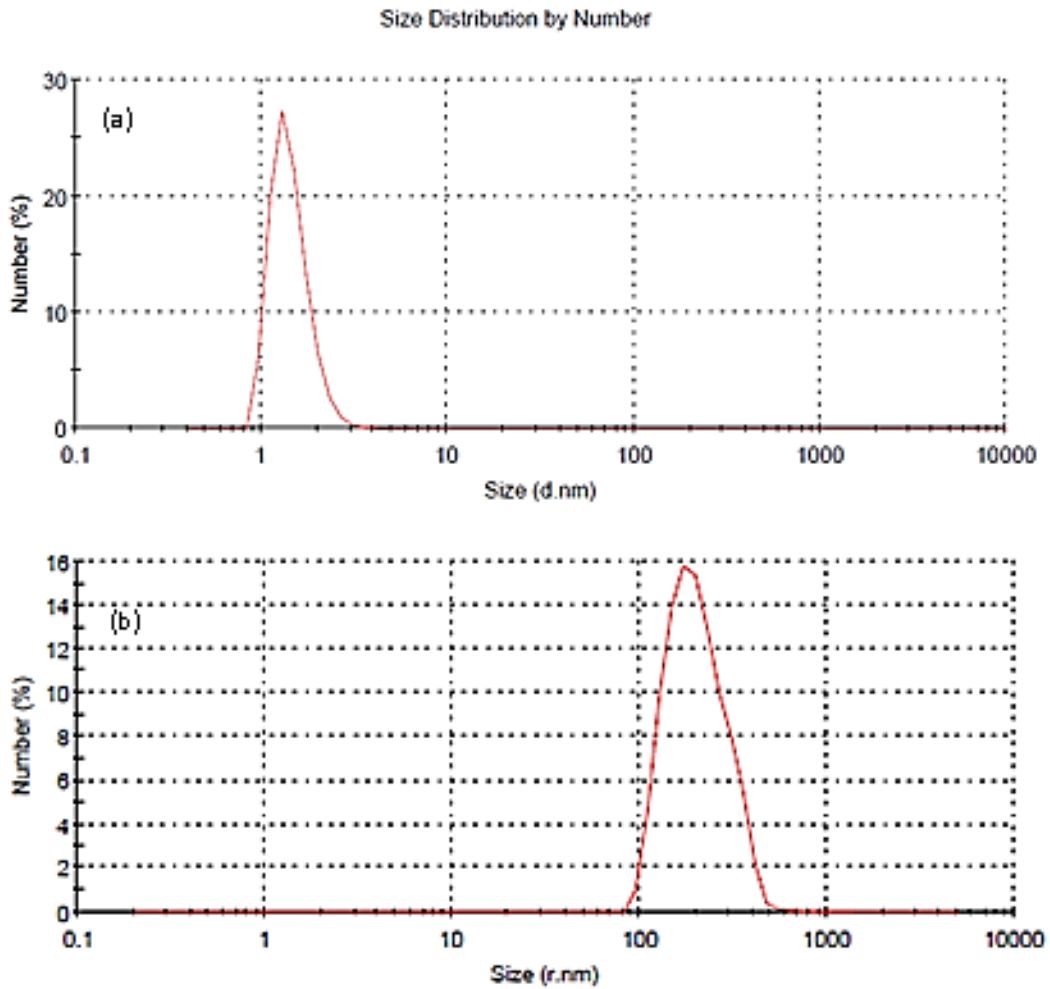


Figura 62 - Distribuição de tamanho de partícula da solução a 20%(m/v) do poliglicerol 1000P, imediatamente após o preparo (a) e após 1 hora de repouso (b).

Neste subitem que foi apresentado pode-se concluir que os poliglicerois altamente ramificados derivados do glicerol com as massas molares de 250, 500 e 1000 Da foram sintetizados e caracterizados com sucesso.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS UTILIZADAS NOS TESTES

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de argila. A bentonita, que foi adquirida na forma de pó, tal qual é utilizada como viscosificante de fluido de perfuração, e as argilas denominadas de rosa e cinza devido à sua coloração, e que foram adquiridas na forma de pedaços de rocha, conforme mostrado na Figura 63. A seguir, serão mostrados os resultados referentes à caracterização das argilas utilizadas neste trabalho.



Figura 63 - Amostra das argilas utilizadas.

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 5.000 vezes, da superfície das argilas rosa e cinza estão mostradas respectivamente nas Figuras 63 e 64. Na micrografia referentes à argila rosa (Figura 64), é possível identificar que essa apresenta uma textura bastante granular e particulada, podendo-se visualizar inclusive a presença de poros bem definidos. Este aspecto é bem diferente daquele que se apresenta na micrografia referente à argila cinza, onde é possível visualizar uma superfície escamosa e densa, com difícil identificação de poros aparentes (Figura 65). Tais diferenças talvez possam explicar a maior reatividade da argila rosa em comparação com a da argila cinza, uma vez que devido à sua alta heterogeneidade e à presença de espaços vazios mais

pronunciados, a água teria mais facilidade de penetrar no interior da rocha e interagir com os espaços interbasais das esmectitas, causando inchamento, dispersão e desintegração.

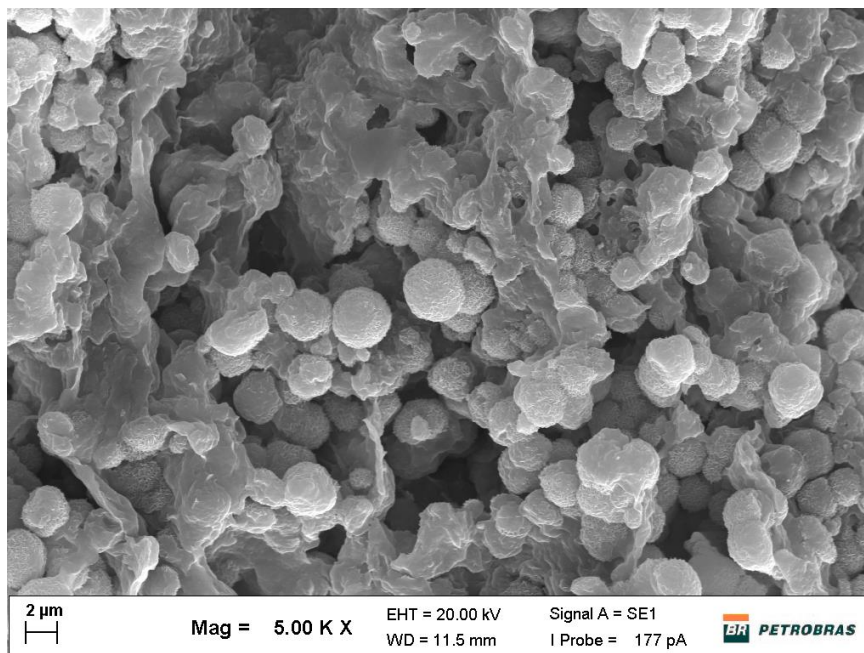


Figura 64 - Imagens de MEV da superfície da argila rosa, com ampliação de 5.000 vezes.

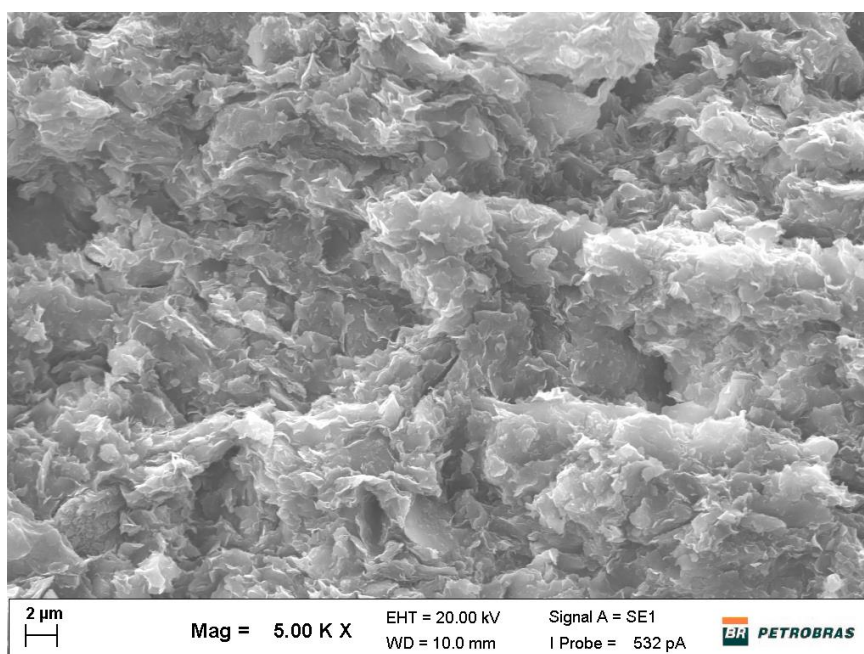


Figura 65 - Imagens de MEV da superfície da argila cinza, com ampliação de 5.000 vezes.

5.3.2 Fluorescência de raios-X

A Tabela 7 mostra os resultados da análise da composição química das argilas utilizadas neste trabalho. Como já era esperado, foram encontradas altas concentrações de Si e Al, que são inerentes aos argilominerais, por se tratarem de aluminossilicatos. A argila rosa apresenta maiores teores de ferro que a argila cinza. Isso pode ser reflexo de presença de hematita na rocha, o que poderia explicar, em parte, sua maior heterogeneidade em relação à argila cinza, conforme visualizado com o auxílio da técnica de MEV e discutido na seção anterior. Outro fato que é importante destacar é o baixo teor de potássio na argila rosa quando comparada com a cinza e com a bentonita. Isso também ajuda a explicar a maior reatividade da argila rosa, uma vez que o potássio é um inibidor de hidratação, conforme anteriormente apresentado e se ele está presente na estrutura da argila isso tende a torná-la menos reativa.

Tabela 7- FRX – Composição química das argilas estudadas.

Elemento	Bentonita	Argila Cinza (C)	Argila Rosa (R)
Si	35.2 %	46.5 %	45.6%
Al	18.3 %	28.2 %	13.1%
Fe	34.6 %	16.5 %	37.5 %
Mg	1.3%	2.7 %	1.4 %
Ca	2.7%	0.8 %	0.4 %
K	3.2 %	2.6 %	0.2 %

5.3.3 Difração de raios-X

A Tabela 8 mostra os resultados de caracterização das argilas utilizadas nesta tese por DRX. Pelos resultados pode-se observar que todas elas apresentam teores de esmectitas maiores que 68%, que são considerados altos, fato este que as torna ideais para serem utilizadas em testes de inibição com os polímeros sintetizados, uma vez que tais classes de argila são as principais responsáveis pelo inchamento, desintegração e dispersão dos cascalhos, e desestabilização das paredes do poço quando em presença de água ou fluido de perfuração aquoso.¹⁶¹ Os resultados mostram que a argila rosa apresenta uma quantidade considerável de

hematita, em torno de 13%, e que está de acordo com o maior teor de ferro observado nesse tipo de argila nos resultados da seção anterior.

Tabela 8- DRX – composição mineralógica das argilas.

Amostra	Esmectita %	Ilita %	Caulinita %	Clorita %	Quartzo %	Hematita %	Feldspato %
Argila Cinza	68.3	7.6	19.7	-	4.2	-	-
Argila Rosa	80.9	-	5.4	-	0.5	13.1	-
Bentonita	81.7	2.1	8.6	-	7.5	-	-

A argila rosa, por apresentar um teor de esmectita da ordem de 80%, mostra uma maior reatividade em termos de inchamento que a argila cinza, reatividade esta que está também corroborada pela caracterização morfológica por MEV, e por isso, seus cascalhos foram escolhidos para os testes preliminares de recuperação de cascalhos, conforme detalhado na seção 5.4.1.

5.3.4 Capacidade de troca catiônica

A Tabela 9 mostra os resultados da medida da capacidade de troca catiônica da bentonita utilizada nos testes, pelo método do azul de metileno. Já a Tabela 10 mostra os resultados de CTC da bentonita e das argilas utilizadas neste trabalho, obtidas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os valores obtidos indicam que as argilas estudadas possuem alta retenção catiônica, típica das argilas esmectíticas, e estão em conformidade com os resultados de DRX da seção anterior.

Tabela 9- Capacidade de troca catiônica da bentonita utilizada nos testes medida pelo método do azul de metileno.

Volume de azul metileno (mL)	CTC (meq/100g)	Média	DesvPad
35,1	41,04	40,52	0,74
34,2	39,99		

Tabela 10- Capacidade de troca catiônica das argilas utilizadas nos testes medida por ICP-OES.

Análise química	Bentonita	Argila Cinza	Argila Rosa
K+	0,26	1,60	0,96
Ca++	10,50	9,63	11,00
Mg++	5,14	25,10	24,49
Li+	0,00	0,00	0,00
Sr++	0,00	0,00	0,00
Na+	41,30	17,72	12,49
CTC (meq/100g)	57,20	54,05	48,93

5.4 TESTES DE INIBIÇÃO DE REATIVIDADE DE FOLHELHOS COM OS POLIGLICERÓIS ALTAMENTE RAMIFICADOS

Nos subitens a seguir são mostrados os resultados relativos aos testes de inibição dos poliglicerois altamente ramificados com o intuito de se verificar a sua capacidade de inibir o inchamento das argilas, a dispersão e a desestabilização dos cascalhos de rochas argilosas.

5.4.1 Recuperação de cascalhos

Os testes de recuperação de cascalhos quantificam a capacidade do fluido de perfuração, ou da solução do aditivo, de inibir o inchamento das argilas e a posterior desintegração dos cascalhos, e foram usados para comparar essa capacidade nos polímeros 250P, 500P e 1000P. Os testes foram executados utilizando-se dois diferentes procedimentos, denominados de testes de mapeamento e testes de recuperação API. Os testes de mapeamento foram executados utilizando-se uma argila altamente reativa, a argila rosa, uma vez que esta possibilita a obtenção de um resultado rápido e usando uma menor quantidade de polímeros. O teste de recuperação API foi feito seguindo o procedimento descrito na norma API RP 13I, e para isso usou-se a argila cinza, que por ser menos reativa que a argila rosa, possibilita que o teste seja executado no intervalo de tempo padronizado (16 h) sem a desintegração total da argila. Todos os polímeros foram testados em uma faixa de concentração de 2 a 20% (m/v) e combinados com 3% de KCl (m/v). Os resultados foram comparados com os dos respectivos brancos, que consistiam em água destilada. Foram feitos também testes comparativos de eficiência com o Poli (glicol etilênico) - PEG, um conhecido inibidor de argila não iônico, com o KCl e com o polímero catiônico PDADMAC, que são também muito utilizados como inibidores de argila.

Os resultados dos testes de mapeamento com a argila rosa demonstram claramente o efeito inibidor dos polímeros sintetizados, obtendo-se altas taxas de recuperação, especialmente em termos de cascalhos dispersos (Figura 66), que chegaram a valores em torno de 85 a 90%, já em concentrações de polímeros em torno de 5%(m/v). No caso da recuperação de cascalhos intactos (Figura 67) o

polímero 1000P obteve os melhores resultados, atingindo valores da ordem de 68-75% em concentrações acima de 10% (m/v).

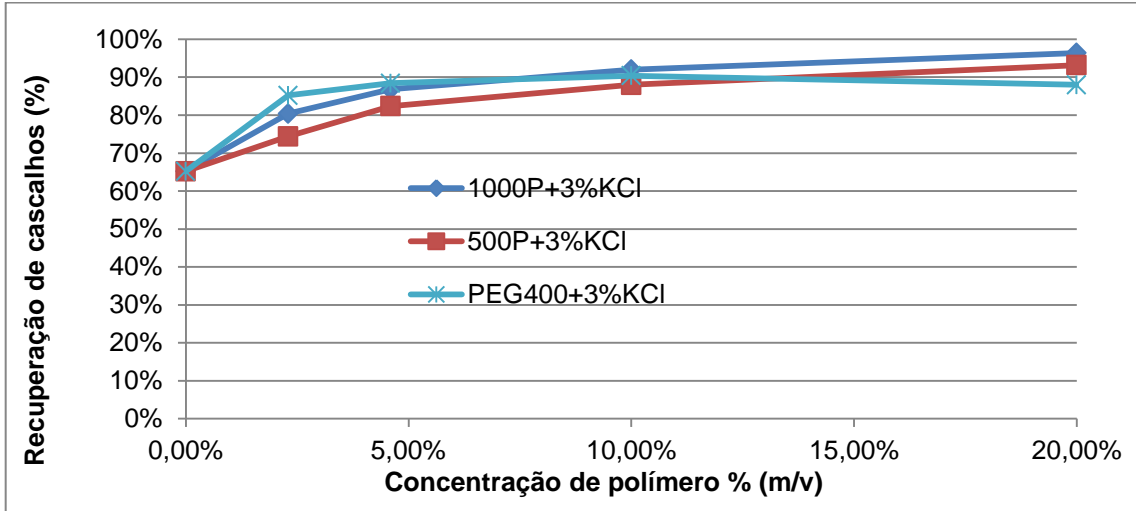


Figura 66 - Resultados de recuperação de cascalhos dispersos, ensaio feito com argila rosa com diferentes inibidores em presença de 3% de KCl (m/v).

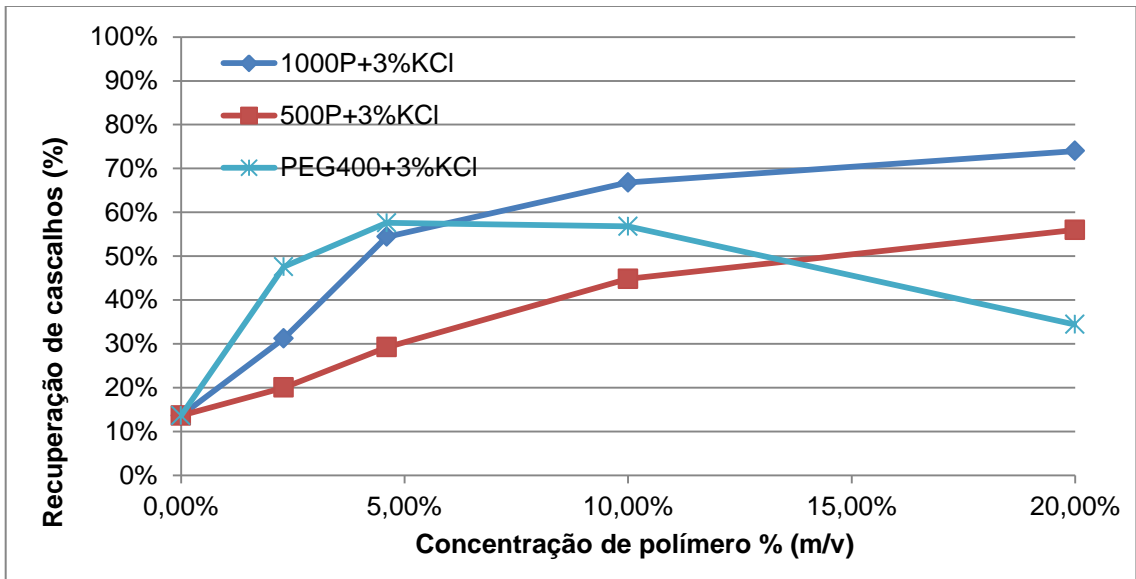


Figura 67 - Resultados de recuperação de cascalhos intactos, ensaio feito com argila rosa com diferentes inibidores em presença de 3% de KCl (m/v).

Para efeito de comparação foram feitos testes de recuperação também com os reagentes usados na síntese, a fim de se avaliar se estes também teriam alguma propriedade de inibição. As Figuras 67 e 68 mostram esses resultados para os cascalhos dispersos e intactos, respectivamente, onde se verifica que os percentuais de recuperação são baixos, não indicando, portanto, que tenham tido qualquer atividade na inibição da argila.

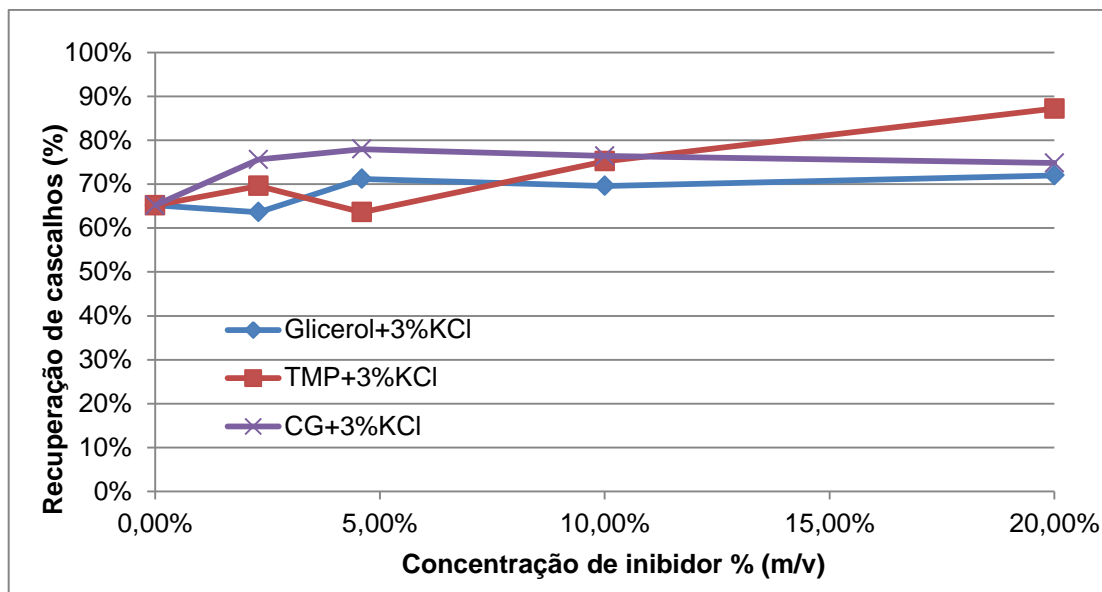


Figura 68 - Resultados de recuperação de cascalhos dispersos, ensaio feito com a argila rosa com os reagentes em presença de 3% de KCl (m/v).

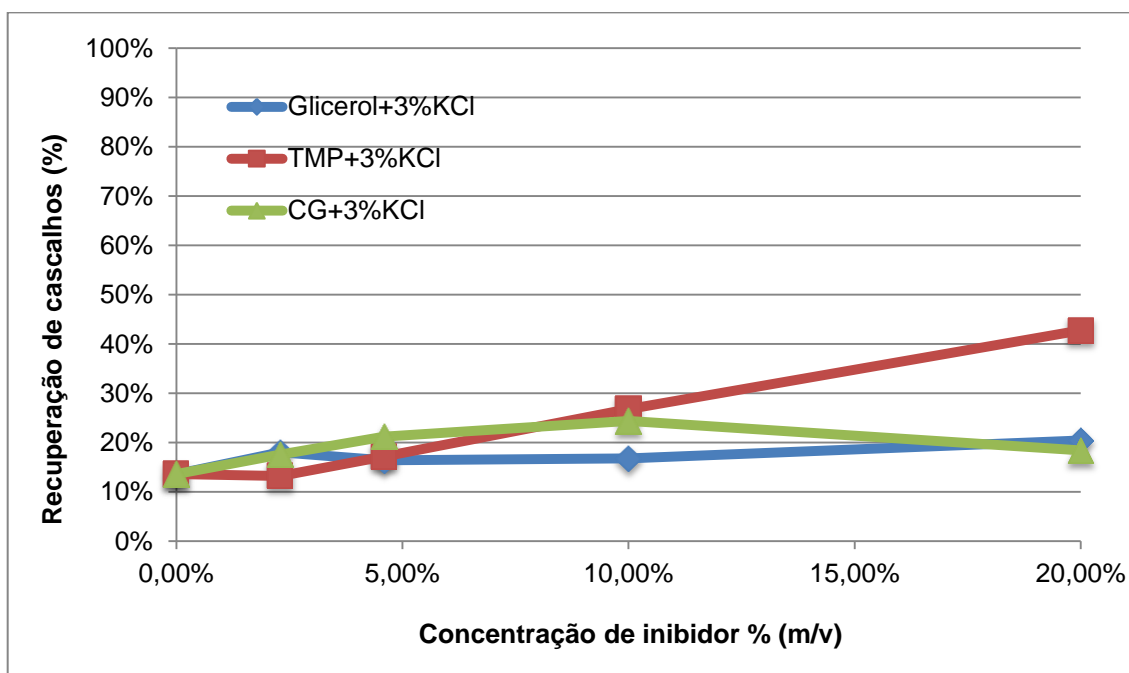


Figura 69 - Resultados de recuperação de cascalhos intactos, ensaio feito com a argila rosa com os reagentes em presença de 3% de KCl (m/v).

As Figuras 69 e 70 mostram os resultados de recuperação API de cascalhos dispersos e intactos, respectivamente, realizados com a argila cinza na presença dos polímeros sintetizados na concentração de 8 lb/bbl (2,3% m/v), bem como com o inibidor catiônico, o PDADMAC. Os resultados mais uma vez evidenciaram que os polímeros estudados possuem efeito inibidor e que esse efeito inibidor foi significativamente aumentado na presença do KCl mostrando um efeito sinérgico,

que será discutido posteriormente nos itens referentes aos estudos de adsorção, e atingindo valores na faixa de 77 a 85% de recuperação de material disperso e de 26 a 28% de recuperação de material intacto. A Figura 70 mostra ainda que os resultados para os polímeros estudados e na concentração de 8 lb/bbl (2,3% m/v) em presença de 3% de KCl foram ainda melhores que para o polímero catiônico PDADMAC isolado na mesma concentração.

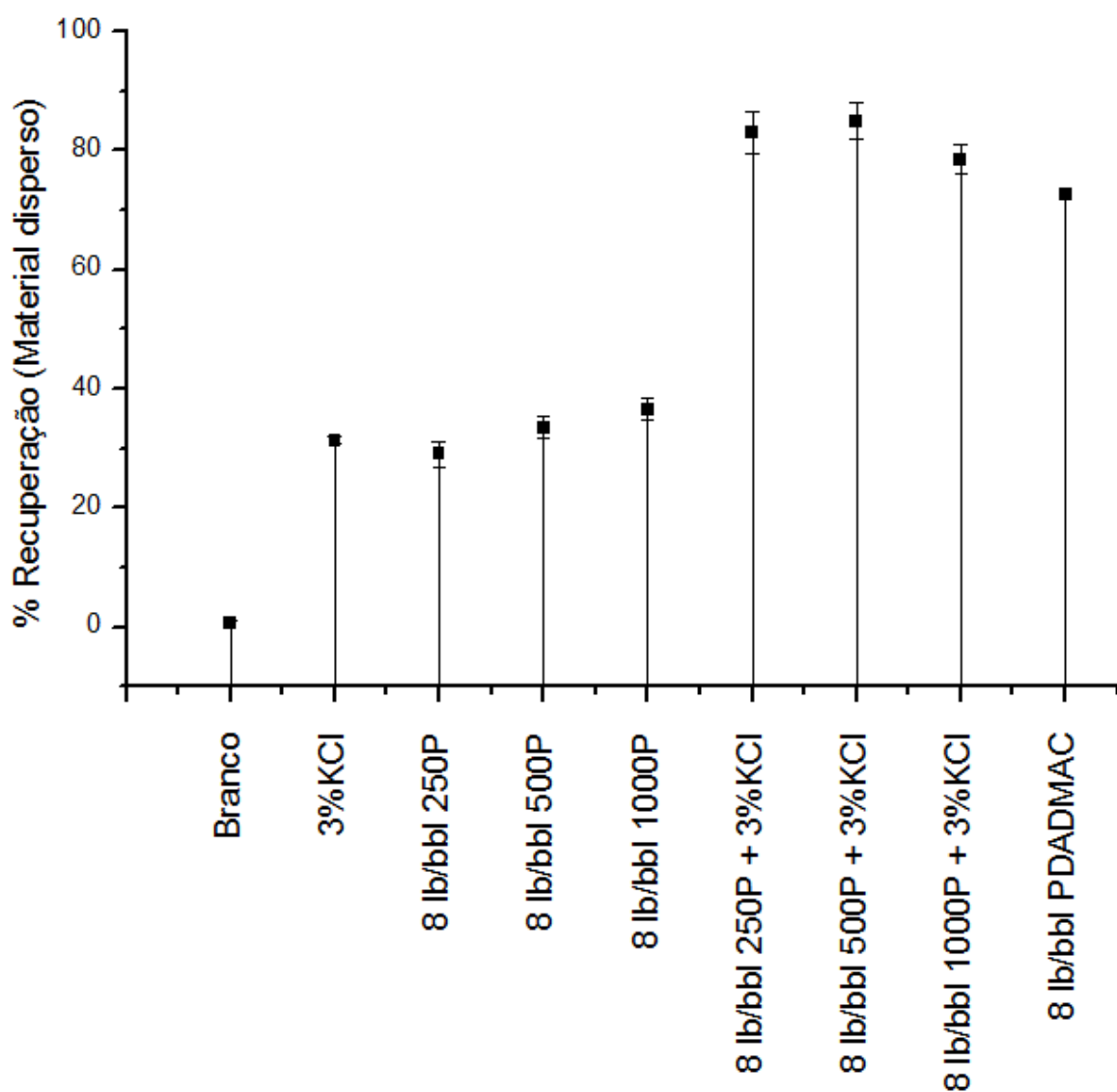


Figura 70 - Teste de recuperação de cascalhos dispersos, feito com a argila cinza com diferentes inibidores.

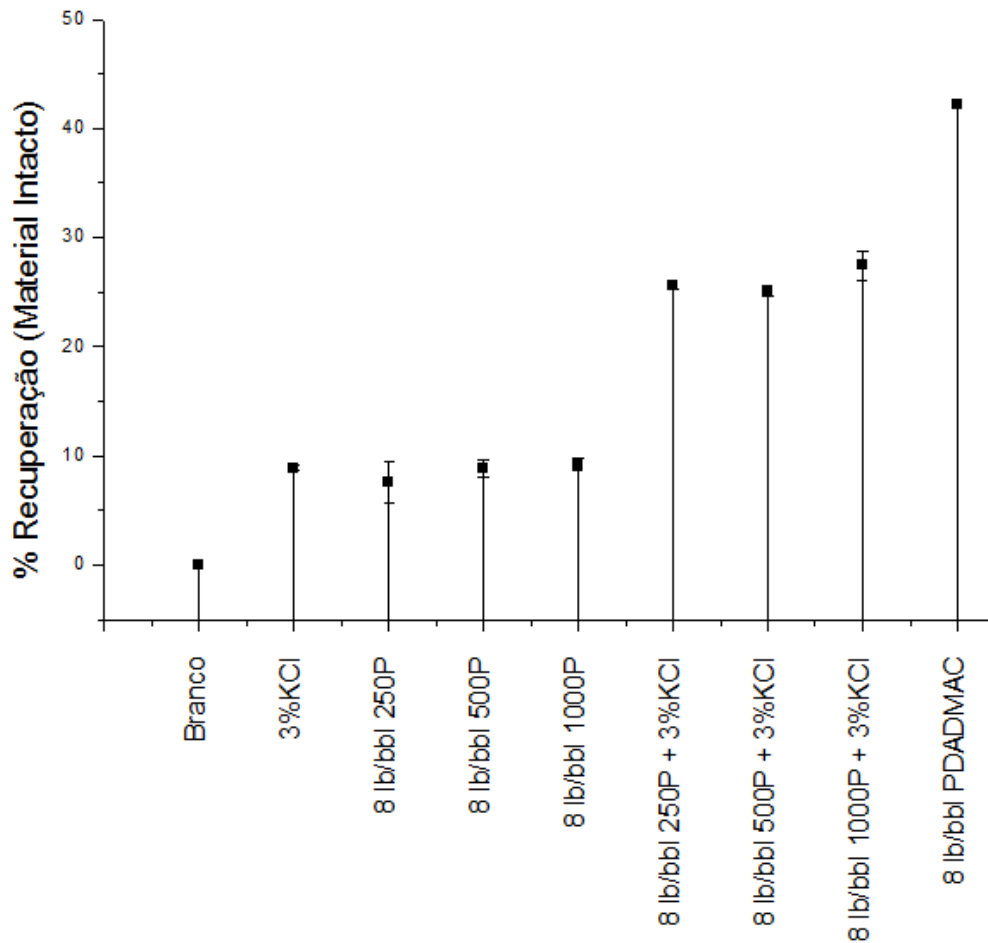


Figura 71 - Resultados de recuperação de cascalhos intactos, feito com a argila cinza com diferentes inibidores.

5.4.2 Teste de inibição de bentonita

Conforme exposto anteriormente, o teste de inibição de bentonita tem sido rotineiramente utilizado para determinar a habilidade dos aditivos de fluido de perfuração de prevenir o inchamento das argilas e manter uma baixa reologia do fluido. Nesse ensaio, quanto maior a concentração de argila requerida para aumentar a viscosidade da suspensão, mais eficiente será o inibidor.¹⁶²

A seguir, são mostrados os resultados do teste de inibição de bentonita dos produtos sintetizados em uma concentração de 8 lb/bbl (2,3 % m/v) em conjunto com o KCl a 3%(m/v) expresso em leituras em graus de deflexão no viscosímetro rotativo a 3 RPM (Figura 72) e em termos de limite de escoamento (lbf/100 ft²)(Figura 73). Os gráficos demonstram que os polímeros sintetizados na concentração citada e em conjunto com o KCl possuem a propriedade de inibir eficientemente o aumento da

viscosidade das suspensões de bentonita e, conseqüentemente podem funcionar como inibidores de argila, uma vez que exigiram concentrações maiores que 120 lb/bbl para os três polímeros estudados. Os resultados foram até melhores que a solução de KCl a 7%. Resultados semelhantes foram reportados na literatura com aditivos a base de aminas catiônicas¹⁶³ e de poliéter diamina¹⁶⁴.

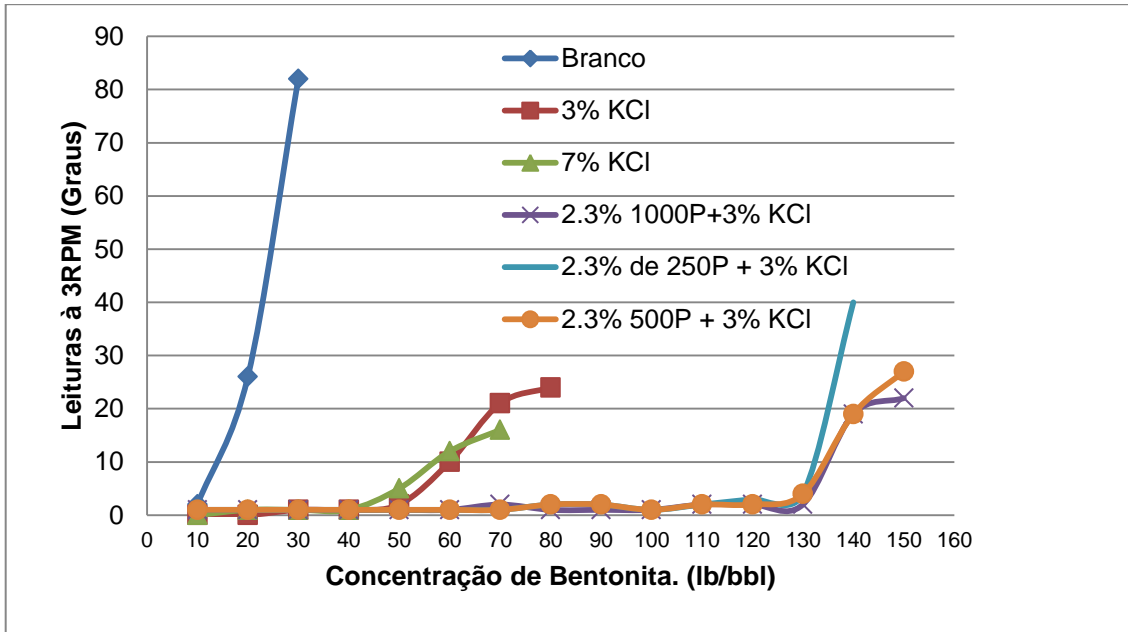


Figura 72 - Testes de inibição de bentonita dos produtos sintetizados expressos em leituras em graus de deflexão no viscosímetro rotativo a 3 RPM.

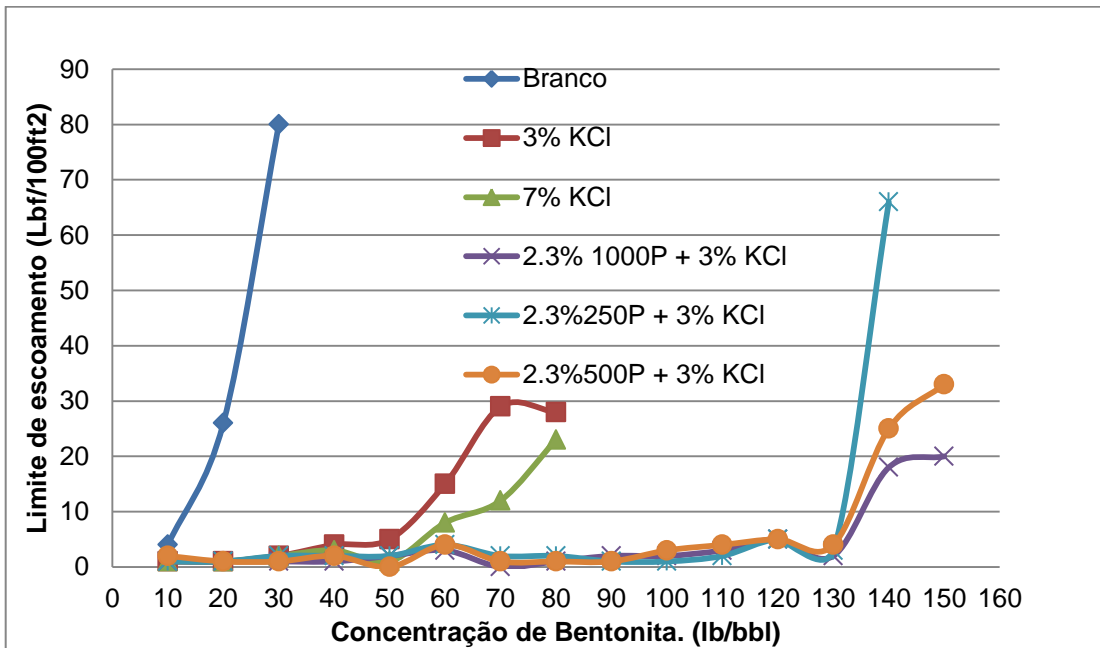


Figura 73 - Testes de inibição de bentonita dos produtos sintetizados expressos em limite de escoamento (Lbf/100 ft²)

5.4.3 Teste de imersão de cascalhos

Os resultados dos testes de imersão dos cascalhos da argila cinza para os polímeros 250P (Figura 74), 500P (Figura 75) e 1000P (Figura 76) estão mostrados a seguir. Apesar de se tratar de um teste qualitativo e visual, algumas observações importantes podem ser feitas com relação à capacidade de inibição desses polímeros em solução. Neste teste, todas as amostras de argila permaneceram 1 hora em contato com a solução do polímero em água a ser testado. Quanto mais preservado estiver o cascalho após esse período maior tende a ser a inibição da solução frente ao inchamento das argilas e conseqüentemente à desintegração da rocha.

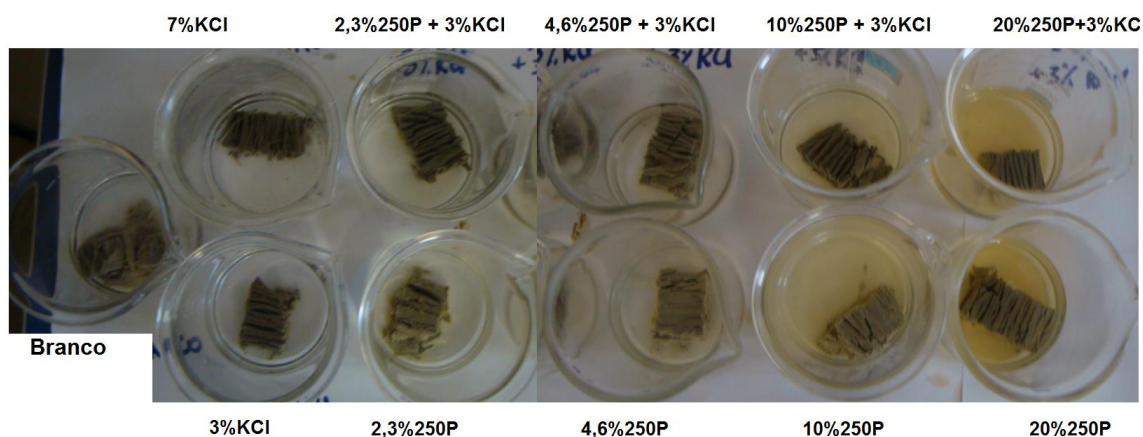


Figura 74 - Teste de imersão da argila cinza com soluções do polímero 250P, após 1 hora.

No teste com o polímero 250P (Figura 74), verifica-se que apesar de o estado dos cascalhos na presença do polímero estar melhor que o branco, não se verifica um aumento significativo do estado geral do cascalho com o aumento da concentração do polímero na solução (olhando as amostras da esquerda para a direita). Isso sugere que não se tem uma melhora da inibição com o aumento da quantidade de polímero. Quando olhamos o teste com o polímero 500P (Figura 75), já se consegue visualizar uma discreta melhora no estado geral do cascalho (novamente da esquerda para a direita), e, por conseguinte na inibição, com o aumento da concentração do polímero na solução.

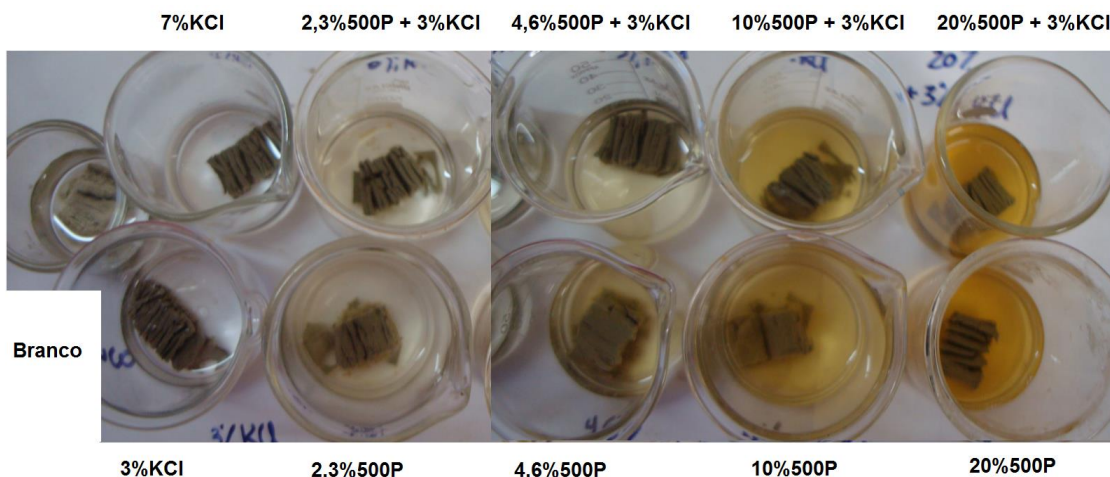


Figura 75 - Teste de imersão da argila cinza com soluções do polímero 500P, após 1 hora.

A Figura 76 mostra o teste de imersão com soluções do polímero 1000P em diferentes concentrações. Nesta é possível observar que o estado geral dos cascalhos está melhor que o observado nos testes anteriores, com os polímeros 500P e 250P. Visualiza-se também que o cascalho aparenta estar mais bem preservado nas soluções com maiores concentrações de polímeros. Portanto, dentre os polímeros avaliados, aparentemente os melhores resultados de inibição foram obtidos com as soluções do polímero 1000P. Ainda, pelas figuras não se consegue verificar grandes melhoras em termos de inibição com a presença o KCl nas soluções dos polímeros.

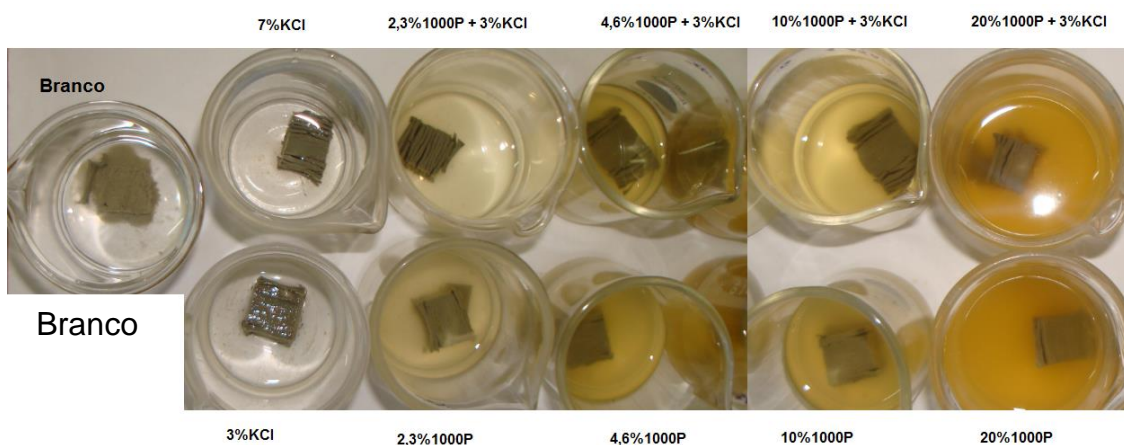


Figura 76 - Teste de imersão da argila cinza com soluções do polímero 1000P, após 1 hora.

5.4.4 Testes API do fluido de perfuração

A seguir são mostrados os resultados obtidos para os testes API e de recuperação de cascalhos do fluido de perfuração com uma formulação completa, a fim de se avaliar possíveis interações dos produtos sintetizados (HPG) com os outros aditivos do fluido e sua influência na capacidade de inibição do fluido e em outras propriedades. Inicialmente foram avaliadas duas formulações de fluido contendo o polímero 1000P, fluidos #1 e #3 da Tabela 11. Os fluidos #2 e #4 foram formulados para se avaliar as propriedades das formulações sem o polímero, como uma espécie de fluido branco.

Os resultados mostraram que a recuperação dos cascalhos apresentada pelo fluido #1 foi excelente, estando acima de 98%, e apesar das outras propriedades estarem dentro da faixa adequada (tanto no fluido #1 com o inibidor, quanto no fluido #2 sem o inibidor), a propriedade de controle de filtrado ficou muito alta, acima de 12 mL, uma vez que o volume de filtrado tido como adequado para a formulação proposta deveria estar abaixo 6 mL, e por isso tentou-se então duas novas formulações (fluidos #3 e #4) adicionando-se o controlador de filtrado HPA (Hidroxipropilamido). Nestas formulações, os resultados de recuperação e de controle de filtrado ficaram bons, porém as viscosidades esperadas, especialmente nas leituras à baixas taxas de cisalhamento (3 e 6 RPM) para as formulações propostas ficaram baixas, tanto do branco quanto do fluido com inibidor, sendo que, os valores adequados deveriam ser maiores que 10 e 11, respectivamente. Analogamente, os resultados de gel inicial (Gi) e gel final (Gf), também ficaram aquém do esperado, que seria em torno de 10 a 15. Os resultados de pH e densidade estavam dentro da faixa esperada para as formulações propostas.

Tabela 11- Testes API dos fluidos.

Concentração	Fluido #1	Fluido #2	Fluido #3	Fluido #4
Agua	350	350	350	350
CMC Tipo II (lb/bbl)	2,0	2,0	2,0	2,0
Goma Xantana (lb/bbl)	1,0	1,0	1,0	1,0
CMC AVAS (lb/bbl)	1,0	1,0		
HPA (lb/bbl)			8,0	8,0
NaOH (lb/bbl)	0,25	0,25	0,25	0,25
KCl (lb/bbl)	15,0	15,0	15,0	15,0
INIBIDOR - 1000P (lb/bbl)	8,0	0	8,0	0
CaCO3 (lb/bbl)	30,0	30,0	30,0	30,0
BARITA (lb/bbl)	30,0	30,0	30,0	30,0
Resultados API após o rolamento, 16h, 60 °C				
600 RPM	92	85	67	62
300 RPM	70	64	42	44
200 RPM	58	54	33	34
100 RPM	42	39	21	22
6 RPM	13	12	4	6
3 RPM	10	10	3	4
Gi	11	10	5	6
Gf	15	14	6	6
pH	8,5	8,5	9,0	9,0
Filt API	12,0	13,1	3,3	3,6
Densidade (lb/gal)	9,4	9,4	9,4	9,4
% Recuperação de material disperso	98,04%	93,58%	80,50%	63,86%
% Recuperação de material intacto	88,78%	76,94%	66,20%	37,66%

Posteriormente, testou-se uma nova formulação, que está mostrada na Tabela 12, onde é possível observar os resultados obtidos para o fluido sem o inibidor (branco), e para os fluidos com os polímeros sintetizados (250P, 500P e 1000P). Para efeito de comparação fez-se também formulações com inibidores comerciais normalmente utilizados (PEG e PDADMAC) e uma formulação com o padrão de poliglicerol altamente ramificado comercial (Padrão 1000).

Os resultados da Tabela 12 mostram que os valores de recuperação obtidos com os três HPGs foram bem próximos, e evidenciaram um excelente efeito de inibição, com resultados de recuperação de cascalhos dispersos maiores que 90%. Além disso, na formulação testada, esses polímeros se mostraram superiores quando os resultados são comparados aos obtidos com o fluido em branco (sem inibidor). Esses valores se mostraram também próximos aos dos fluidos contendo o polímero não iônico PEG, e ao do polímero catiônico PDADMAC, além do obtido com o padrão comercial.

Com relação aos resultados de recuperação de cascalhos dispersos, os HPGs sintetizados se mostraram superiores ao PDADMAC. O polímero comercial PDADMAC, apesar de ser um inibidor catiônico muito bom, é reportado na literatura que ele pode sofrer uma influência deletéria no seu poder de inibição pela interação com polímeros aniônicos como o CMC¹⁵. Como este aditivo (CMC) fez parte da formulação utilizada nesta tese, isso explicaria o seu resultado de recuperação inferior ao dos HPGs.

O HPG comercial de massa molar 1000 Da (Padrão 1000) teoricamente tem a mesma estrutura molecular do polímero 1000P, porém difere principalmente no valor de polidispersão da massa molar. Segundo o fornecedor, a polidispersão do primeiro é de 1,20 e a do produto 1000P foi de 2,05 conforme mostrado nos resultados de GPC da seção 5.2.3 . Isso sugere que uma maior polidispersão pode melhorar a inibição e a recuperação dos cascalhos de argila.

Os resultados de leituras de viscosidade em graus de deflexão (L600 a L3) e de géis (Gi e Gf) dos fluidos antes e depois do rolamento em forno rotativo foram ligeiramente maiores para as formulações com os HPGs, porém dentro do desejado. Os resultados também mostram que os efeitos de redução da viscosidade e de géis da goma xantana por parte dos HPG, conforme mostrado na seção 5.2.6, praticamente não são percebidos quando os HPGs são incluídos na formulação completa do fluido, provavelmente devido à presença dos outros aditivos. Todas as formulações mostraram valores de filtrado próximos, entre 4 e 5 mL, sugerindo que os HPGs praticamente não interferem na ação dos aditivos redutores de filtrado, dos adensantes e dos alcalinizantes, já que os valores de densidade e pH de fluido também se mantiveram inalterados. Os resultados de lubricidade mostram que houve uma redução do coeficiente de atrito, indicando que os HPG também possuem esta propriedade benéfica e desejável nos aditivos para fluidos de perfuração, a exemplo de outros polímeros não iônicos citados na literatura.^{165 173}

Tabela 12- Resultados das propriedades dos fluidos de perfuração.

Formulação do Fluido Concentração (Lb/bbl)	BRANCO (n=2)	250P (n=2)	500P (n=2)	1000P (n=2)	PDADMAC	PEG400	PADRÃO 1000
CMC II	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Goma de xantana	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
CMC AVAS	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
HPA	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
NaOH	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
KCl	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50
CaCO3	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Baritina	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
POLÍMERO	0	8,0	8,0	8,0	8,00	8,00	8,00

Resultados

Recuperação de cascalhos											
	Média n=2	Desvpad	Média n=2	Desvpad	Média n=2	Desvpad	Média n=2	Desvpad	n=1	n=1	n=1
% Recup. disperso	82,75%	0,01	91,33%	0,03	90,42%	0,05	91,51%	0,05	90,64%	90,14%	90,20%
% Recup. intacto	61,84%	0,03	83,16%	0,11	78,62%	0,09	81,97%	0,07	83,02%	76,44%	64,12%

REOLOGIA ANTES DO ROLAMENTO

L 600	91	8,5	93	5,7	99	4,24	99	7,1	125	94	88
L 300	65	6,4	67	4,9	70	4,24	70	6,4	85	65	63
L 200	52	5,7	54	4,2	57	4,24	57	6,4	68	53	52
L 100	37	3,5	38	2,8	41	3,54	40	4,9	47	38	36
L 6	10	2,1	10	0,7	11	0,71	10	0,7	10	9	9
L 3	8	1,4	8	0,7	8	0,71	7	0,7	7	7	7
Gi	9	2,8	9	0,0	10	0,00	10	0,7	9	9	9
Gf	12	2,1	11	0,7	11	0,71	13	1,4	11	11	11

Formulação do Fluido Concentração (Lb/bbl)	BRANCO (n=2)	250P (n=2)	500P (n=2)	1000P (n=2)	PDADMAC	PEG400	PADRÃO 1000
CMC II	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Goma de xantana	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
CMC AVAS	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
HPA	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
NaOH	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
KCl	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50
CaCO3	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Baritina	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
POLÍMERO	0	8,0	8,0	8,0	8,00	8,00	8,00

Resultados

	Média n=2	Desvpad	Média n=2	Desvpad	Média n=2	Desvpad	Média n=2	Desvpad	n=1	n=1	n=1
REOLOGIA DEPOIS DO ROLAMENTO											
L 600	93	14,1	92	17,7	100	22,6	98	20,5	105	76	81
L 300	68	9,2	65	11,3	73	16,3	71	14,8	73	55	59
L 200	56	8,5	53	9,9	60	13,4	58	12,0	58	46	48
L 100	40	5,7	38	7,1	43	9,9	42	8,5	40	33	36
L 6	12	1,4	11	1,4	12	1,4	12	2,1	11	10	11
L 3	10	0,7	9	0,7	10	2,1	9	1,4	8	7	8
Gi	12	1,4	11	0,7	12	0,7	12	1,4	10	9	10
Gf	14	0,7	13	2,1	14	2,1	14	2,8	11	11	12

Outras Propriedades

	9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5
pH	9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5		9,0-9,5
Filtrado (mL)	4,9	0,1	4,2	0,5	4,9	0,28	5,1	0,2	4,2	5	4,1
Coefficiente de atrito	0,23	0,04	0,18	0,07	0,19	0,02	0,18	0,03	0,21	0,22	0,18
Peso (lb/gal)	9,5	0,1	9,5	0,1	9,5	0,07	9,5	0,1	9,5	9,5	9,5

5.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO POLÍMERO/ARGILA

Nos subitens a seguir são apresentados os resultados e discussões pertinentes ao processo de adsorção dos poliglicerois estudados na argila (bentonita) por diferentes métodos, a fim de esclarecer os possíveis mecanismos envolvidos no processo de inibição, por esses polímeros, na hidratação dessas argilas, bem como avaliar a sua eficiência como aditivo inibidor de argila.

5.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier das argilas após adsorção com os polímeros

Nas séries de espectros apresentados nas figuras de 79 a 85 são mostrados os resultados de FTIR das amostras de argila pura (bentonita) e após adsorção com os polímeros. Nos espectros da argila pura (espectros (a)), é possível verificar as principais bandas relativas às argilas esmectíticas, que são: bandas de deformação axial de OH estrutural (3625 cm^{-1}) e de OH da água adsorvida (3443 cm^{-1}), banda da deformação axial do OH da água (1640 cm^{-1}), estiramento axial Si-O e Si-O-Si (1040 e 1080 cm^{-1}), Al-O a 917 cm^{-1} .¹⁶⁶

Os outros espectros referem-se às amostras de argila com polímeros adsorvidos a partir de soluções de concentrações variando entre 0,1 e 20% (m/v) dos polímeros 250P (Figuras 79 e 82), 500P (Figuras 80 e 83) e 1000P (Figuras 81 e 84), puros e também com KCl a 3% (m/v), respectivamente. É possível visualizar nesses espectros as bandas relativas aos polímeros adsorvidos: deformação axial de OH dos poliálcoois (3401 cm^{-1}), da deformação axial dos grupos metilênicos (2931 , 2908 e 1403 cm^{-1}) e dos grupos do poliéter com a deformação axial de C-O-C (1102 cm^{-1}). Além dessas, é possível destacar também a deformação axial de C-O-H (1054 cm^{-1}).

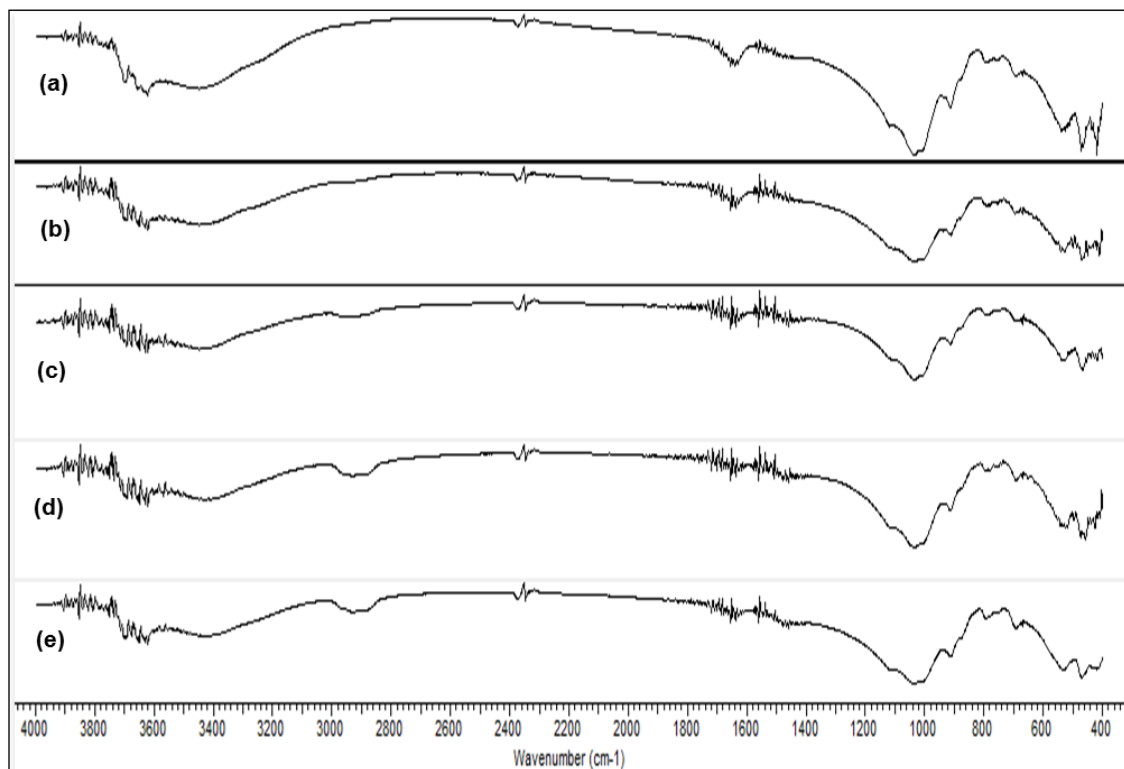


Figura 77 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 250P adsorvido em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v)

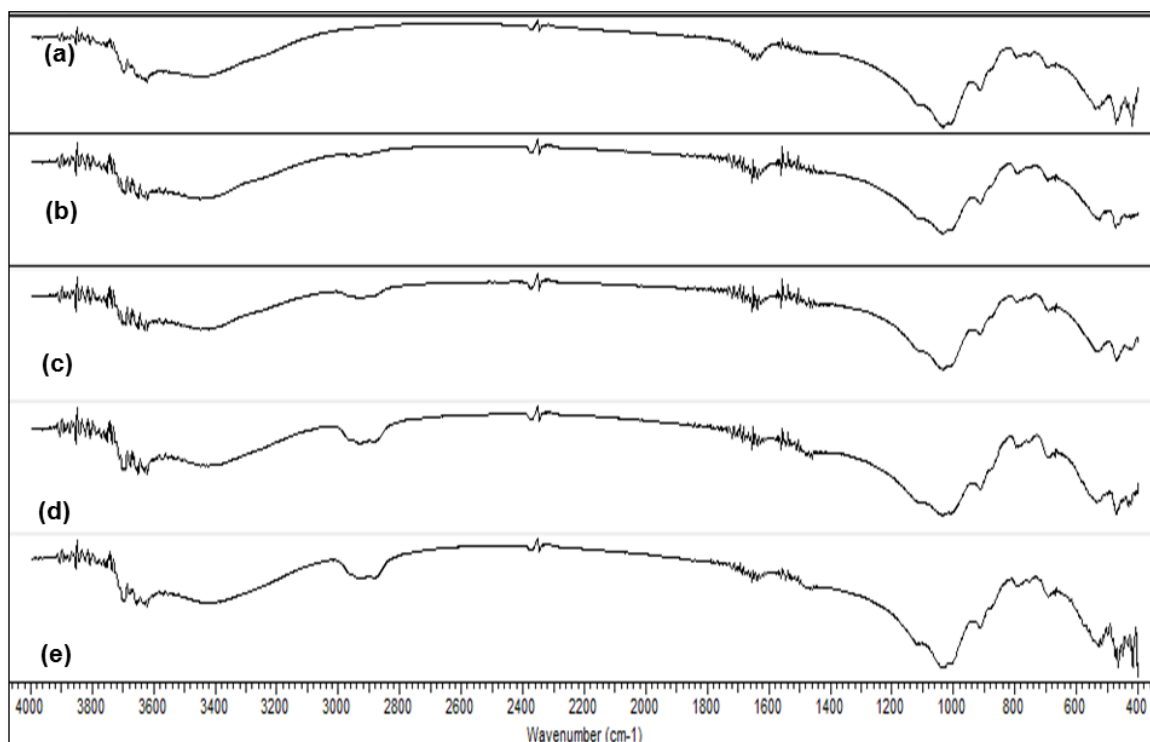


Figura 78 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 500P adsorvido em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v)

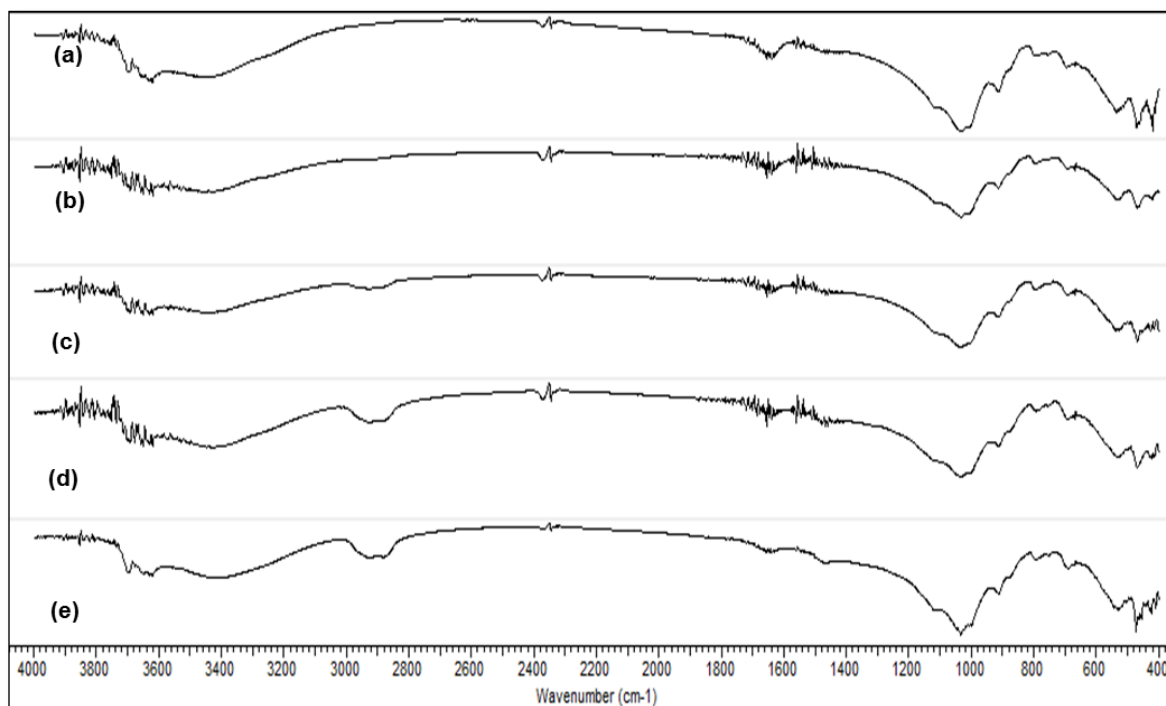


Figura 79 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 1000P adsorvido em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v)

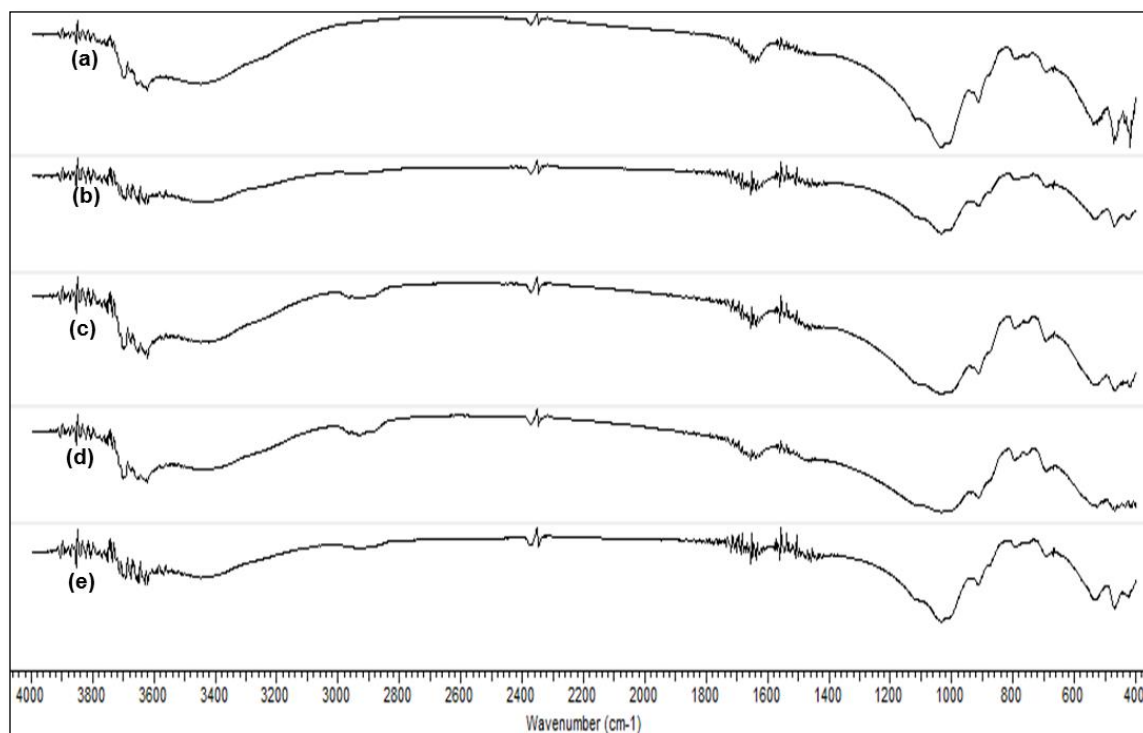


Figura 80 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 250P + 3% KCl (m/v) adsorvidos em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v).

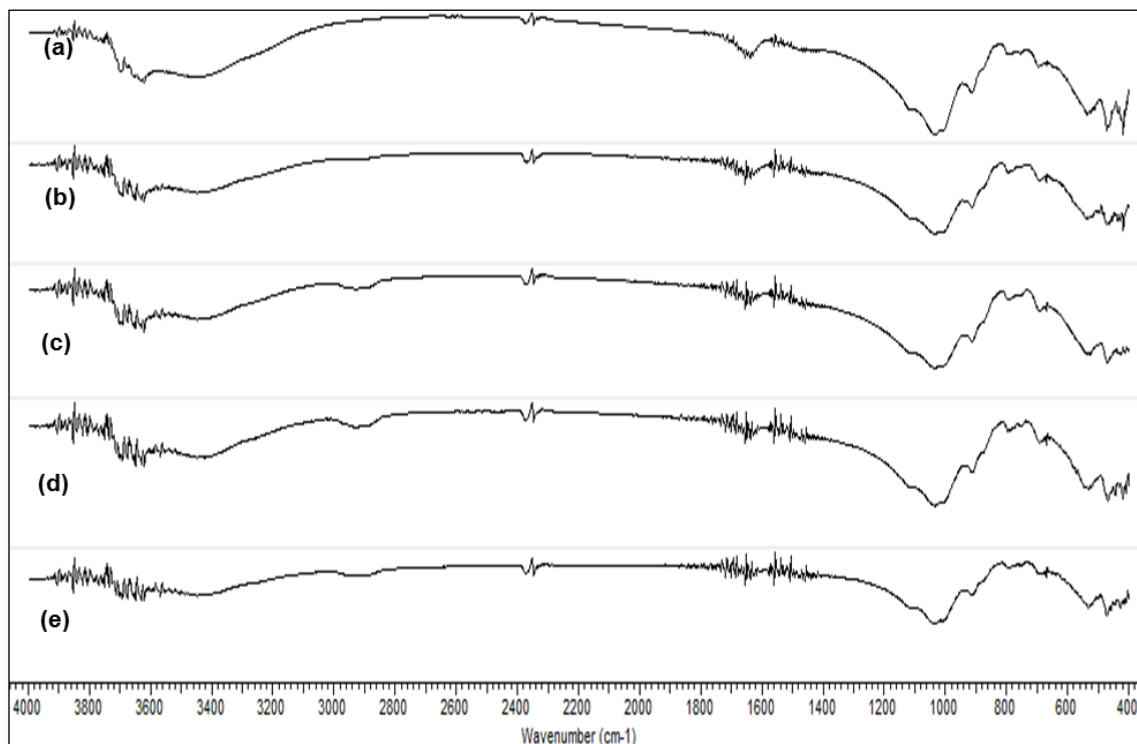


Figura 81 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 500P + 3% KCl (m/v) adsorvidos em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v).

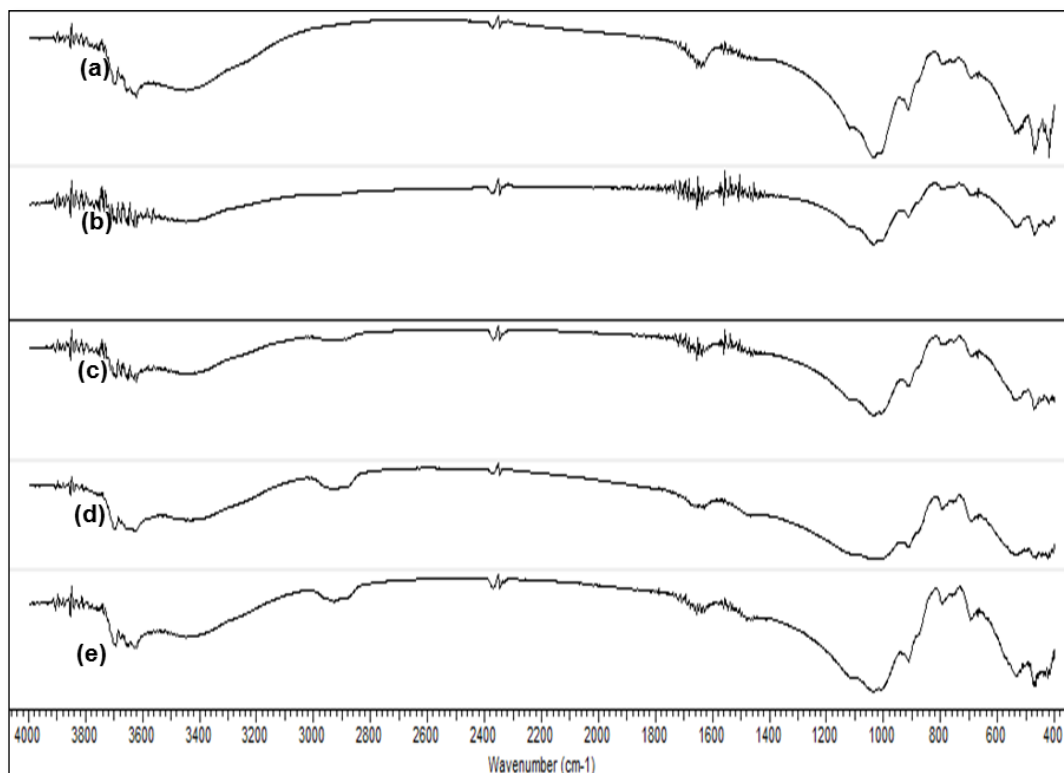


Figura 82 - Espectro de FTIR da argila com o polímero 1000P + 3% KCl (m/v) adsorvidos em sua superfície: (a) argila pura, (b) argila/polímero 0,1%, (c) argila/polímero 1%, (d) argila/polímero 10%, (e) argila/polímero 20% (m/v).

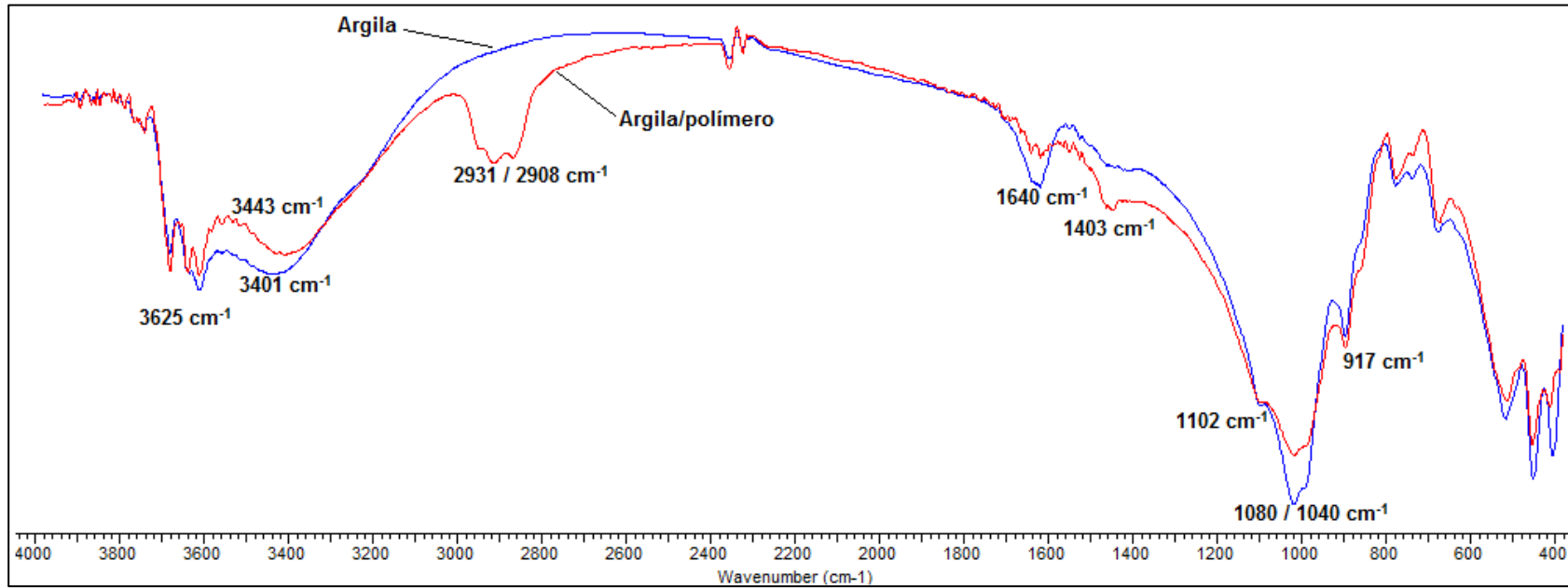


Figura 83 - Espectros de FTIR da argila (azul) e da argila com polímero 1000P (10% m/v) adsorvido em sua superfície (vermelho)

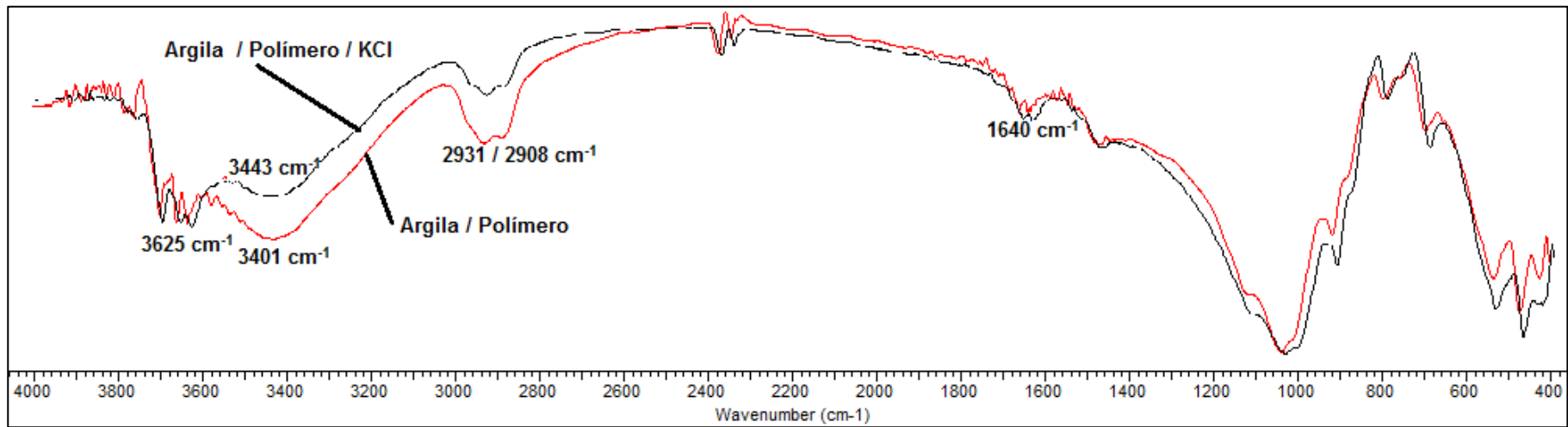


Figura 84 - Espectros de FTIR da argila com polímero 1000P (10% m/v) adsorvido em sua superfície (vermelho) e da argila com polímero 1000P (10% m/v) e KCl (3% m/v) adsorvidos em sua superfície (preto)

Praticamente em todas as séries de espectros de infravermelho das argilas com polímeros adsorvidos, observa-se que com o aumento da concentração do polímero na solução, ocorre um aumento proporcional da banda relativa à deformação axial de CH₂ e de CH (2931, 2908 e 1403 cm⁻¹), indicando efetivamente um aumento na quantidade de polímero adsorvida na argila (ver Figura 83). Observa-se também uma redução relativa (em função da banda do CH₂ a 2931 cm⁻¹) da banda de deformação axial do OH (de 3400 a 3600 cm⁻¹) e da banda de deformação axial do OH da água (1640 cm⁻¹), sugerindo uma redução, ou expulsão, da água nas superfícies da argila, inclusive do seu espaço interbasal.¹⁶⁷ Apesar de estar em uma região de difícil separação das bandas, qualitativamente, pode-se verificar uma redução relativa do pico que denota a deformação angular Si-O-Si da montimorilonita (1080 cm⁻¹), especialmente comparando-se os espectros (a) e (b), o que parece indicar uma possível interação via ligação de hidrogênio, entre os grupos OH do poliglicerol e os átomos de O da superfície do silicato.^{168,169}

Quando comparamos os espectros da argila com polímeros (1000P) adsorvidos na presença e na ausência de KCl a 3% (m/v), conforme mostrado na Figura 84, verifica-se que, apesar das bandas de deformação axial do OH da água (1640 cm⁻¹) nos dois espectros terem praticamente a mesma intensidade, observa-se que as bandas de deformação axial de CH₂ e de CH (2931, 2908 cm⁻¹), e de deformação axial do OH (de 3400 a 3600 cm⁻¹) foram comparativamente menores quando da presença de KCl na solução. Essa diferenciação se deve ao fato de que parte dos sítios ativos presentes nas partículas de bentonita, que seriam ocupados pelos polímeros terem sido ocupados pelo referido sal. Assim, com uma menor quantidade de moléculas de polímero adsorvidas, menos intensos serão as bandas referentes aos grupos existentes na estrutura molecular dos polímeros.

Os resultados de todas as séries de espectros são idênticos e evidenciam a real capacidade de inibição do inchamento das argilas pelos polímeros sintetizados, com ou sem a presença do KCl.

5.5.2 Difração de raios-X da argila com polímeros adsorvidos

O espaçamento interbasal (d001) das argilas, obtido pela equação de Bragg, foi medido por DRX. Todas as amostras foram submetidas à adsorção em soluções poliméricas e em soluções poliméricas com 3%(m/v) de KCl (para visualizar os espectros de DRX vide Anexo B), sendo posteriormente analisadas na forma seca e úmida (após 24h no dessecador com 48% de humidade relativa). Nos resultados de adsorção sem a presença de KCl (Tabela 13) e com a argila seca, é possível perceber que um aumento da concentração de polímeros na solução causa um aumento no espaçamento interbasal de 14-15 Å na faixa de concentrações mais baixas, para um patamar de 18-19 Å para as concentrações acima de 5%(m/v) indicando que quanto maior for a concentração do polímero na solução maior será a concentração deste no espaço interbasal. Tendências semelhantes, porém muito mais impactantes, foram observadas por Menezes¹⁷⁰ ao estudar a expansão de bentonita em presença de sais quaternários de amônio. Neste trabalho, foi observado que em altas concentrações desses sais orgânicos a argila apresentava espaçamentos que variavam de 15 a 35 Å, chegando em alguns casos à completa exfoliação (40 Å).

Ainda segundo os dados da Tabela 13, com as argilas umidificadas em atmosfera com 48% de humidade, os espaçamentos tenderam a ficar em uma média entre 17 e 19 Å. Provavelmente, as baixas concentrações de polímero não foram suficientemente efetivas para proteger a argila e quando ficam em presença de humidade absorvem algumas moléculas de água até atingirem os valores citados. Comportamentos semelhantes foram observados por Billingham⁴ ao estudar a adsorção de PEG em bentonita. Ao se analisar os valores médios de espaçamento interbasal das amostras secas, após a adsorção dos polímeros sintetizados 250P e 1000P, verifica-se que existe uma discreta tendência de aumento desses valores com o aumento da massa molar. Tal resultado é esperado uma vez que o aumento da massa molar implica em aumento do tamanho do polímero, que pode ser expresso também em termos de seu raio hidrodinâmico, conforme mostrado na seção 5.2.7.

Xuan et al.¹⁶⁸ cita que a altura de cada camada (2:1) da argila fica em torno de 0,96 nm. Ao subtrair-se o valor máximo de espaçamento obtido neste trabalho que foi de 2,0 nm (20 Angstroms), por 0,96 teríamos um resultado de 1,04 nm que seria

referente à altura da galeria. Como o raio hidrodinâmico dos polímeros estudados, obtido por espalhamento de luz dinâmico, foi em torno de 2,0 nm, é razoável propor que somente parte do polímero efetivamente entra na galeria (Figura 85 (a)), ou então que ele sofra uma mudança de conformação tal que consiga entrar inteiramente nesse espaço (Figura 85 (b)). Tais propostas precisam ser confirmadas por modelagem molecular.

Quando a solução de polímero foi preparada com KCl, conforme verifica-se na Tabela 14, os resultados das argilas secas e úmidas mostram-se melhores, uma vez que o espaçamento permanece praticamente constante e em valores consideravelmente mais baixos, com a moda dos resultados oscilando entre 14 e 15 Å. Resultados semelhantes foram citados por Souza¹⁷⁵ utilizando os polímeros não iônicos PEG. Isso comprova que os poligliceróis altamente ramificados, da mesma forma que outros polímeros não iônicos citados na literatura, necessitam do KCl para uma maior eficiência, pois os resultados evidenciam que ocorre um efeito sinérgico entre os polímeros e o cátion potássio no processo de adsorção.¹⁷¹ Apesar do mecanismo dessa interação sinérgica ainda não estar totalmente esclarecido, acredita-se que o potássio, além de abaixar a atividade da água e assim gerar um fluxo osmótico desfavorável para a entrada desta na argila²⁹, também funcione como um ponto de ancoramento mais efetivo para a interação (via ligação de hidrogênio) do polímero com a estrutura do silicato.^{172 173} Além disso, o íon K^+ efetivamente tende a segurar o crescimento do espaçamento interbasal, permitindo que ela cresça somente até certo ponto devido à atração eletrostática com as camadas da argila que ele exerce nessa região.

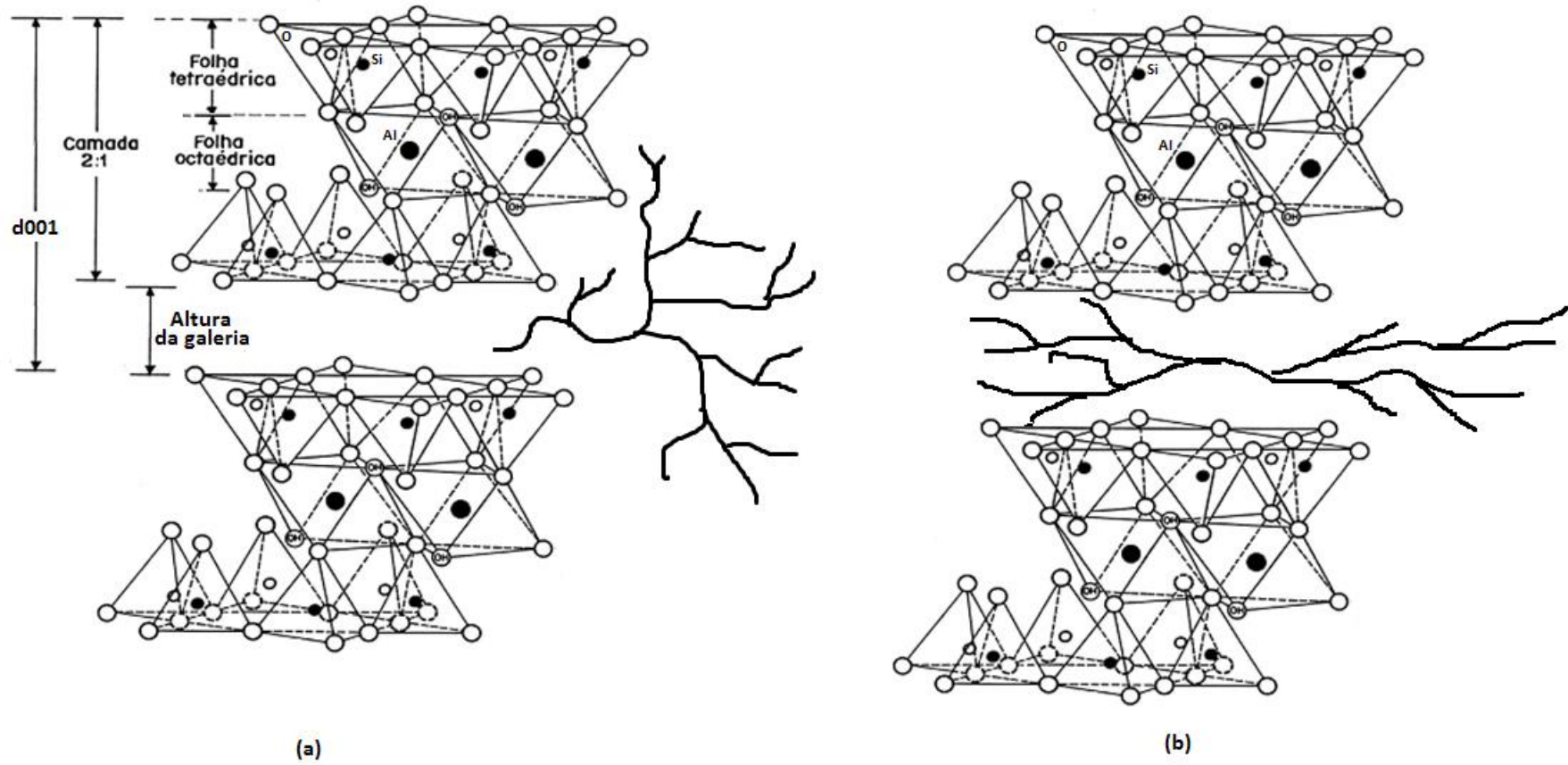


Figura 85 - Interação do HPG com o espaçamento interbasal da argila.

Tabela 13 - Espaçamento interbasal da argila com polímeros adsorvidos.

Concentração do polímero em solução % (m/v)	Espaçamento interbasal d001 (angstroms)					
	250P		500P		1000P	
	Seca	Úmida	Seca	Úmida	Seca	Úmida
0,3	14,3	17,5	15,1	17,3	14,4	17,4
0,5	14,2	17,0	15,1	17,3	15,1	17,3
0,7	14,5	16,9	14,8	17,1	15,2	17,5
1	14,7	16,5	14,6	16,6	15,7	18,0
5	15,5	16,0	18,0	17,0	18,3	18,5
10	18,5	16,0	19,5	18,1	18,8	19,0
20	18,2	15,1	20,0	19,5	19,0	19,4

Tabela 14 - Espaçamento interbasal da argila com polímeros adsorvidos em presença de 3% de KCl (m/v).

Concentração do polímero em solução % (m/v)	Espaçamento interbasal d001 (angstroms)					
	250P + 3%KCl		500P + 3%KCl		1000P + 3%KCl	
	Seca	Úmida	Seca	Úmida	Seca	Úmida
0,3	14,0	15,0	14,0	14,1	14,0	14,3
0,5	14,1	14,7	14,2	15,0	14,2	15,0
0,7	14,0	14,4	14,0	14,6	14,8	14,9
1	14,5	15,2	14,8	14,3	15,0	14,0
5	14,8	14,8	15,0	14,0	15,9	15,0
10	14,5	14,9	15,7	15,4	15,1	15,1
20	15,0	15,4	15,0	15,0	16,0	15,0

5.5.3 CHN das argilas com polímeros adsorvidos

A seguir são mostradas as curvas de adsorção em bentonita dos poliglicerois altamente ramificados 250P (Figura 86), 500P (Figura 87) e 1000P (Figura 88) isolados e em conjunto com KCl a 3% (m/v). Em todos os gráficos nota-se que com o aumento da concentração do polímero tem-se um aumento na quantidade de polímero adsorvido. Observa-se também que as curvas atingem um patamar de saturação em concentrações a partir de 5% (m/v) com uma taxa de crescimento elevada no início. Tais resultados sugerem existir uma forte afinidade entre o adsorvente (argila) e os polímeros.

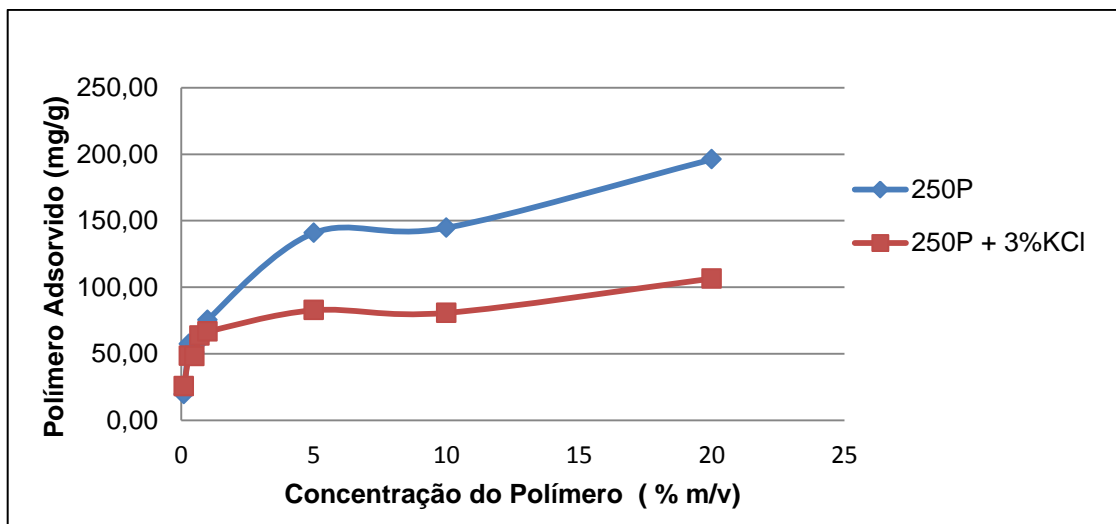


Figura 86 - Curvas de adsorção em bentonita do polímero 250P isolado e em conjunto com o KCl a 3%(m/v).

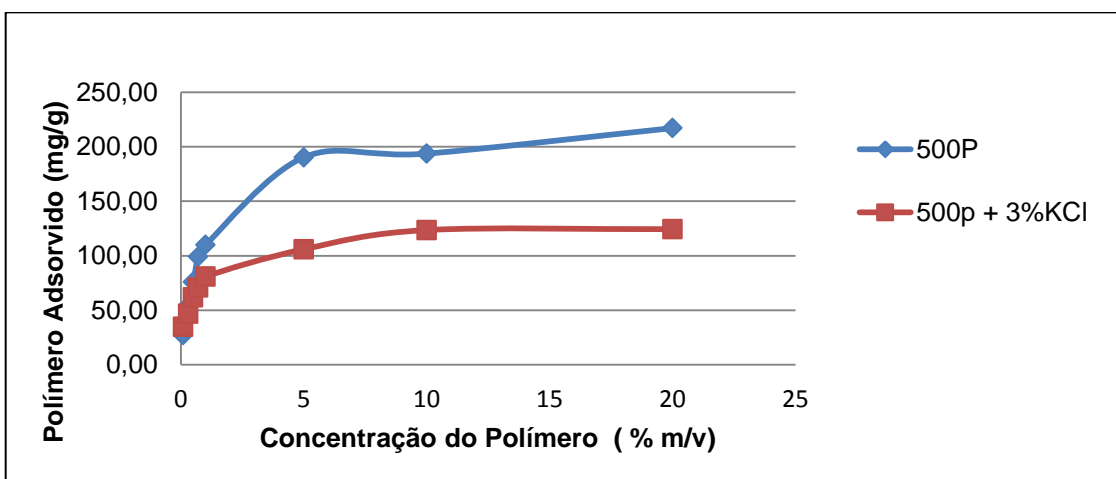


Figura 87 - Curvas de adsorção em bentonita do polímero 500P isolado e em conjunto com o KCl a 3%(m/v).

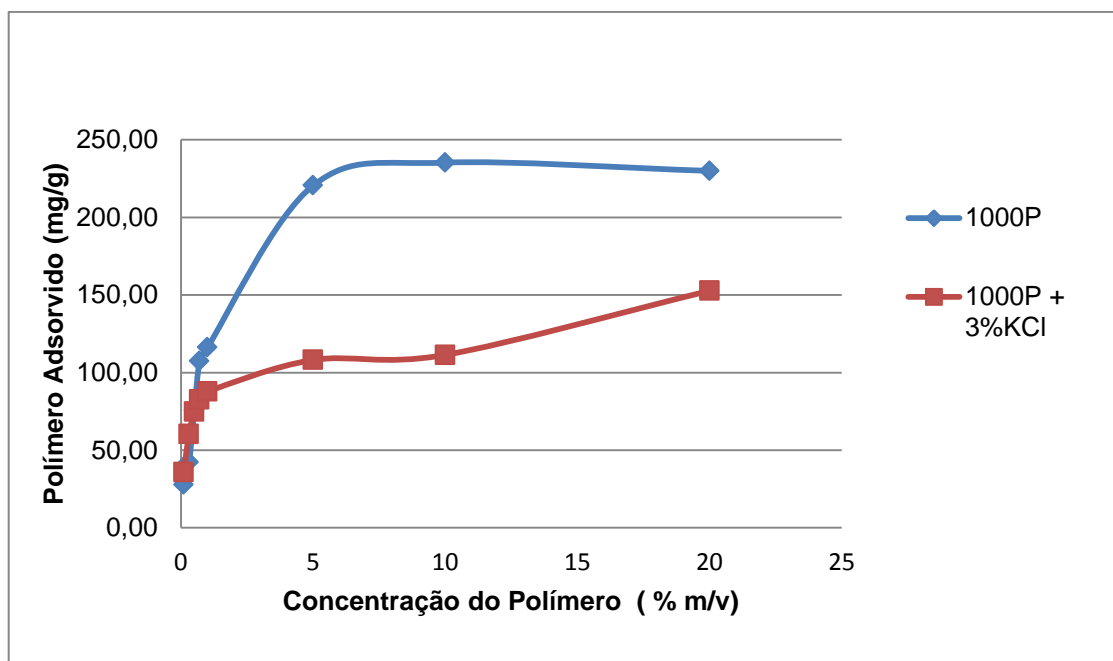


Figura 88 - Curvas de adsorção em bentonita do polímero 1000P isolado e em conjunto com o KCl a 3%(m/v).

Ao se comparar as curvas de adsorção entre os polímeros isolados e em conjunto com o KCl, observa-se, em todos os gráficos que a quantidade de polímero adsorvida é maior que a indicada pela curva gerada em presença de KCl. Essa diferenciação, conforme já foi explicado, se deve ao fato de que parte dos sítios ativos presentes nas partículas de bentonita, que seriam ocupados pelos polímeros foram ocupados pelo referido sal. O polímero 1000P levou a maiores valores de adsorção na argila estudada.

5.5.4 Análises termogravimétricas das argilas com polímeros.

Nesta seção são descritos os resultados termogravimétricos das amostras de argila contendo os polímeros adsorvidos em sua superfície.

Como os resultados de DRX revelaram valores muito próximos no caso dos sistemas contendo polímeros e KCl, fez-se apenas o teste com um dos polímeros, no caso o 250P, com KCl, além dos testes dos polímeros 250P, 500P e 1000P sem KCl.

A Figura 89 mostra os resultados de perdas de massa da argila submetida à adsorção com os polímeros 250P, 500P e 1000P, ocorridas na faixa de temperatura entre 30 e 120°C. Essa região de temperatura refere-se à região de perda de água de hidratação, a qual está adsorvida na superfície externa da argila ou no seu

espaço interbasal.¹⁷⁴ No gráfico da Figura 89 é possível visualizar que em todas as séries, a quantidade de água liberada durante o aquecimento diminui com o aumento da concentração do polímero na solução. Isso revela que o polímero efetivamente inibiu a hidratação da argila e que essa inibição atinge um patamar a partir da concentração de 5% (m/v), e que não se obtém grandes diferenças nos resultados com concentrações maiores que esta. Resultados semelhantes foram obtidos por Souza¹⁷⁵, utilizando os polímeros não iônicos PEG e PEG hidrofilizados. Quando se observa a perda de massa dos sistemas sem polímero nota-se que a solução que contém KCl perdeu menos massa. Isso é esperado uma vez que, conforme discutido anteriormente, este sal também é um inibidor de inchamento de argila, e a sua presença por si só já é suficiente para diminuir a incorporação de água nessa.

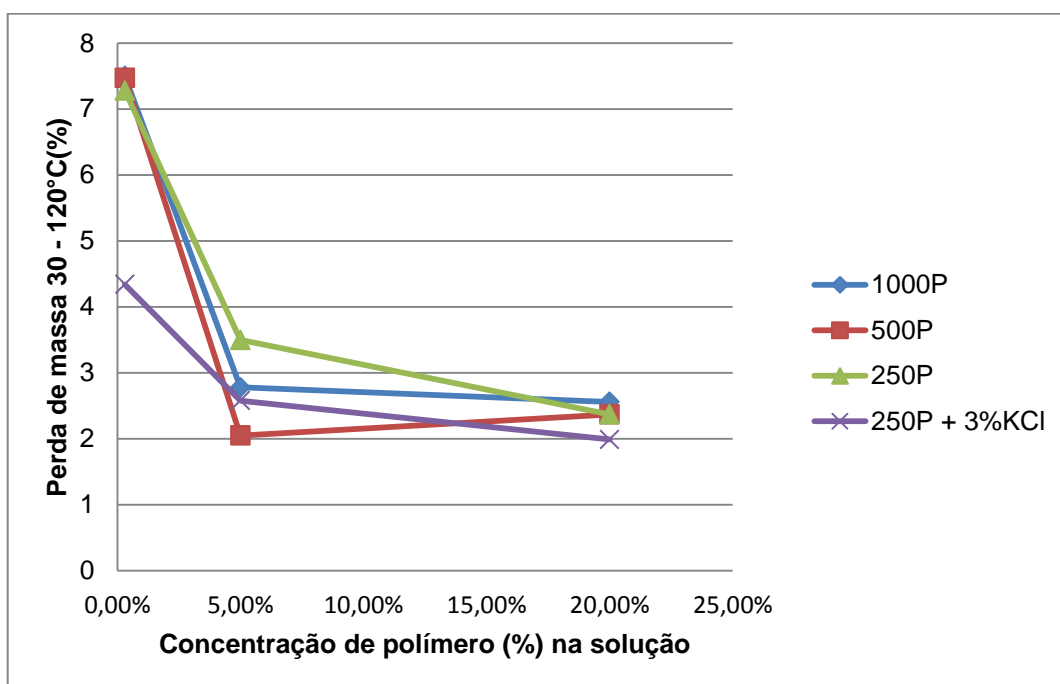


Figura 89 - Resultados de perda de massa na região entre 30-120°C, após adsorção dos polímeros em bentonita.

A Figura 90 mostra os resultados de perda de massa das mesmas amostras, ocorridos na faixa de temperatura entre 120 e 430°C. Essa região representa a decomposição térmica do polímero adsorvido à argila e está condizente com o termograma do polímero puro descrito na seção 5.2.4 .

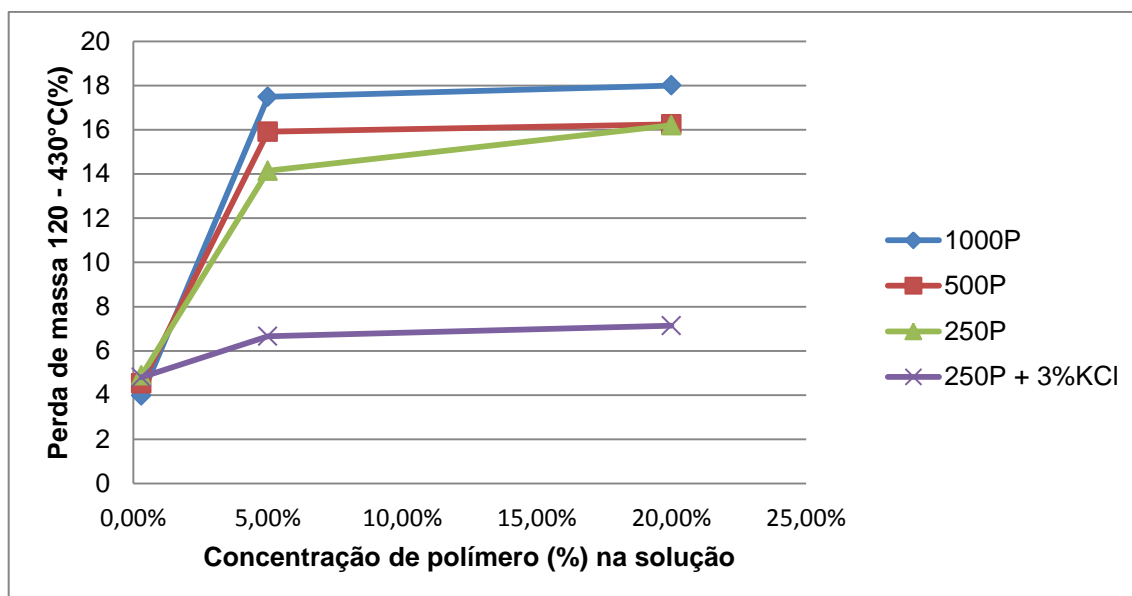


Figura 90 - Resultados de perda de massa na região entre 120 - 430°C, após adsorção dos políglicerois em bentonita.

Nesse gráfico pode-se notar que a perda de massa aumenta com o aumento da concentração do polímero na solução. Isso indica que uma maior quantidade de polímero foi adsorvida à argila e que essa adsorção atinge um patamar a partir da concentração de 5% (m/v). Ainda nesta figura, verifica-se que a quantidade de polímero adsorvida na argila quando na presença de KCl é menor. Novamente isso é explicado pelo fato de que o KCl também interage com os sítios ativos da argila, deixando um número menor de sítios ativos disponíveis para a adsorção dos polímeros. E conforme dito anteriormente, o íon K^+ efetivamente tende a segurar o crescimento do espaçamento interbasal, permitindo que o espaçamento cresça somente até certo ponto devido à atração eletrostática que o íon exerce nessa região. Assim sendo, com essa menor possibilidade de aumento do espaçamento interbasal, os polímeros encontram um menor espaço para se acomodar.

Tais dados estão bastante coerentes com os resultados de DRX, FTIR e das curvas de adsorção obtidas por CHN, descritos nas seções anteriores e evidenciam a forte afinidade do polímero pela argila, bem como sua capacidade de inibição de incorporação de água por parte desta.

5.5.5 Mecanismo de inibição

Pelos resultados apresentados de FTIR, CHN e TGA é possível concluir que existe uma forte interação do polímero com o a argila e que essa interação interfere na incorporação de água pela mesma, diminuindo o grau de adsorção. Os dados de DRX evidenciam que o polímero (ou parte dele) penetra efetivamente no espaçamento interbasal. Porém, apesar das diferenças entre os resultados na faixa de massa molar estudada não terem sido tão significativas, os resultados de recuperação e de imersão de cascalhos para o polímero 1000P se mostraram melhores.

Segundo a literatura, os folhelhos são compostos predominantemente por microporos (com diâmetros menores que 2 nm) e mesoporos (com diâmetros entre 2 e 50 nm).¹⁷⁶ Os resultados de análise de tamanho de partícula por DLS em repouso, mostrados na seção

5.2.7 indicaram que ocorre uma aglomeração entre as moléculas dos polímeros, e que no caso do 1000P esse efeito foi mais intenso, chegando à formação de partículas com um raio hidrodinâmico da ordem de 150 nm após 1 hora em estática. Esses aglomerados poderiam estar atuando como barreiras físicas no interior desses microporos e reduzindo drasticamente a invazão de água para o interior da rocha e talvez isso possa justificar os melhores resultados obtidos com o polímero 1000P na inibição dos cascalhos, frente aos de massas molares menores (250P e 500P). Nos outros testes, esse efeito não iria influenciar muito uma vez que a adsorção é feita com a argila na forma de pó e por isso os resultados teriam sido semelhantes para as três massas molares.

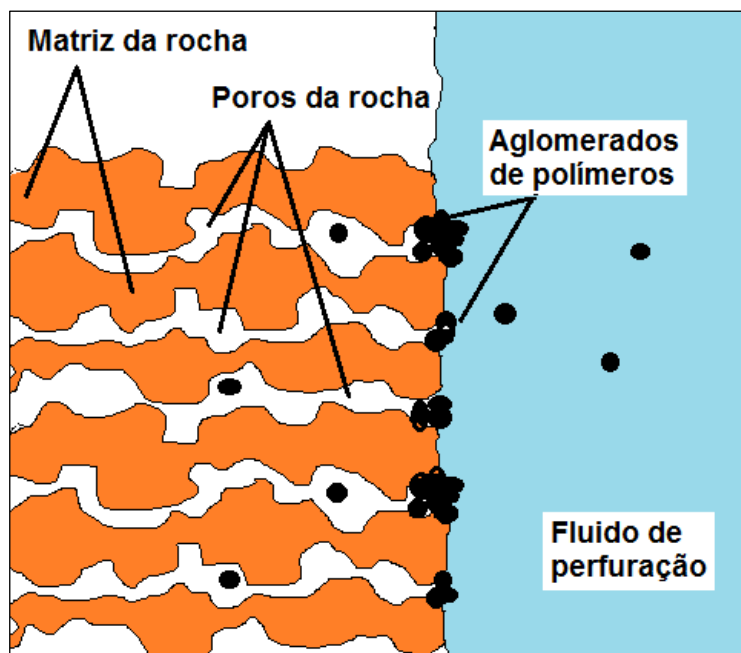


Figura 91- Mecanismo de inibição dos aglomerados poliméricos.

Pode-se concluir que o mecanismo de inibição deste polímero frente à rocha, seja inicialmente devido a um plugueamento de poros pelos aglomerados dos polímeros conforme ilustrado na Figura 91, formando nanofilmes, que dificultariam a entrada de água³¹, da mesma forma que o mecanismo proposto para as nanopartículas de silicatos já reportados na literatura^{32 177 178 179}. Em um segundo momento, o mecanismo ocorreria pela entrada de parte, ou da totalidade da molécula de polímero no espaçamento interbasal e sua interação com as camadas do silicato, conforme já discutido anteriormente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: RESINAS EPOXÍDICAS ALTAMENTE RAMIFICADAS

Neste capítulo são descritos os resultados da síntese das resinas (poliepóxi) altamente ramificadas sintetizadas a partir do glicerol P.A. e também da glicerina loura proveniente da usina de biodiesel de Candeias-BA. Estão descritos também os resultados da avaliação do potencial destas resinas como aditivo para combate a perda e de fortalecimento de formações.

Caracterização da glicerina loura

A Tabela 15 mostra as propriedades químicas e físicas da glicerina loura usada na síntese do poliepóxi altamente ramificado. Essa glicerina foi fornecida pelo CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobras) e é oriunda da usina de biodiesel de Candeias (BA). Pelos resultados apresentados na tabela, verifica-se que esse produto tem uma quantidade substancial de água, além de contaminantes inorgânicos (sais) e orgânicos não-glicerois.

Tabela 15 - Propriedades químicas e físicas da glicerina loura usada na síntese.

Propriedade/Analito	Glicerina Loura – Petrobras, Candeias-BA
Glicerol	78,90 % (m/m)
Água	11,5% (m/m)
MONG (Matéria orgânica não glicerol)	3,80 % (m/m)
Monoacil-gliceróis	0,953 % (m/m)
Diacil-gliceróis	0,102 % (m/m)
Triacil-gliceróis	0,000 % (m/m)
Éstergraxo	2,70 % (m/m)
Alcalinidade/Acidez	Acidez fraca, <0,1mgKOH/g
Cloretos	3,74% (m/m)
Na	2,59% (m/m)
K	3,3 mg/Kg
Mg	3,5 mg/Kg
Ca	4,6 mg/Kg
Cu	0,15 mg/Kg
Pb	<0,040 mg/Kg
As	<0,2 mg/Kg
Si	<0,050 mg/Kg
Fe	4,4 mg/Kg
Al	0,27 mg/Kg
Zn	<0,010 mg/Kg
P	44 mg/Kg
Sulfato	98,9 mg/Kg
Metanol	703 mg/Kg
Massa Específica a 20°C	1,2653 g/mL
Viscosidade cinemática a 40°C	59,92 cSt
Poder calorífico superior	3575 Kcal/Kg
Ponto de fluidez	-39°C

Conforme já explicado, um dos objetivos deste trabalho foi sintetizar a resina utilizando esta glicerina loura, com todos os contaminantes mostrados na Tabela 15, sem nenhuma espécie de tratamento.

6.1 SÍNTESE DO POLIEPÓXI ALTAMENTE RAMIFICADO

Conforme relatado anteriormente, a síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado foi feita a partir da reação entre o glicerol e bisfenol A com a epícloridrina, seguindo a rota sintética proposta por Barua¹⁰⁶, conforme ilustrado na Figura 92.

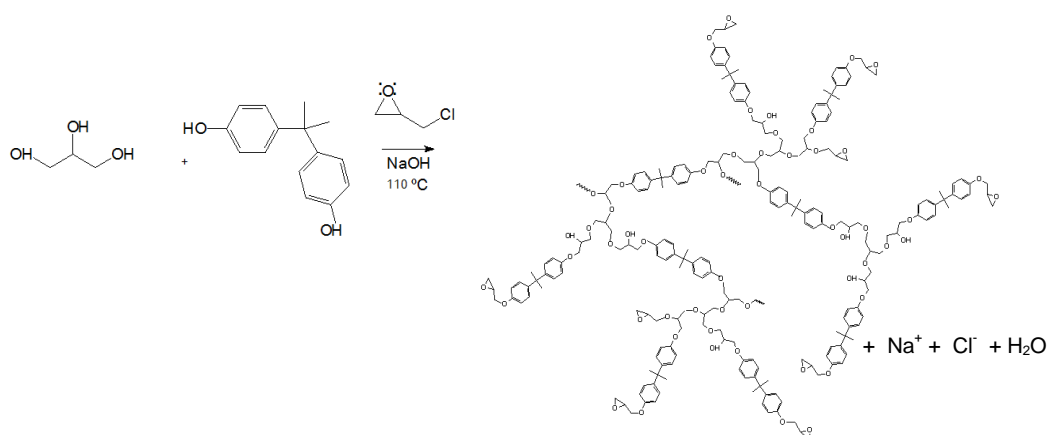


Figura 92 - Síntese do polímero poliepóxi altamente ramificado.
Fonte: Adaptado de Barua¹⁰⁶

A Tabela 16 os rendimentos obtidos na síntese de cada produto.

Tabela 16- Rendimentos obtidos na síntese de cada produto

Nome	Teor de glicerol na molécula (% m/m)	Rendimento Bruto (%)
R0PA	0%	94%
R5PA	5%	91%
R15PA	15%	92%
R15L	15%	89%
R25PA	25%	87%

Os resultados da Tabela 16 mostram que o aumento da concentração de glicerol leva a uma redução no rendimento bruto da reação. De uma certa forma, isso seria esperado devido à menor reatividade do glicerol em comparação com a do bisfenol A. Explicando melhor, o glicerol é um ácido mais fraco que o bisfenol A, assim, o fenóxido gerado em meio básico a partir do bisfenol A é cineticamente favorecido em relação ao alcóxido gerado a partir do glicerol, e conseqüentemente,

é esse fenóxido que vai preferencialmente atacar os anéis epóxidos da epiclorigidrina no meio reacional.

De fato, foram realizadas reações com concentrações maiores de glicerol, de 50 e 75 % (m/m), e observou-se rendimentos brutos inferiores a 50 e 30% respectivamente. Sendo assim, optou-se por prosseguir os estudos apenas com os polímeros poliepóxidos com até no máximo 25% de incorporação de glicerol, conforme explicitado na Tabela 16.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POLIEPÓXI SINTETIZADOS

Nos subitens a seguir são apresentados os resultados de caracterização dos polímeros poliepóxi que são avaliados neste trabalho como aditivos de combate a perda e de fortalecimento de formação.

6.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 93 destaca as principais bandas de absorção encontradas no espectro do produto R15L. Nesta, visualiza-se as bandas de deformação axial de OH (3450 cm^{-1}), da deformação axial dos grupos metilênicos aromáticos (3055 e 3036 cm^{-1}) e alifáticos (2966 e 2929 cm^{-1}), deformação axial C=C (1607 cm^{-1}), as bandas dos grupos do poliéter com as deformações axiais de C-O-C dos diferentes acoplamentos entre os monômeros aril-aril (1246 cm^{-1}) e alquil-aril (1037 cm^{-1}), e por fim as bandas referentes às vibrações assimétricas C-O do anel epóxi (915 e 830 cm^{-1}).

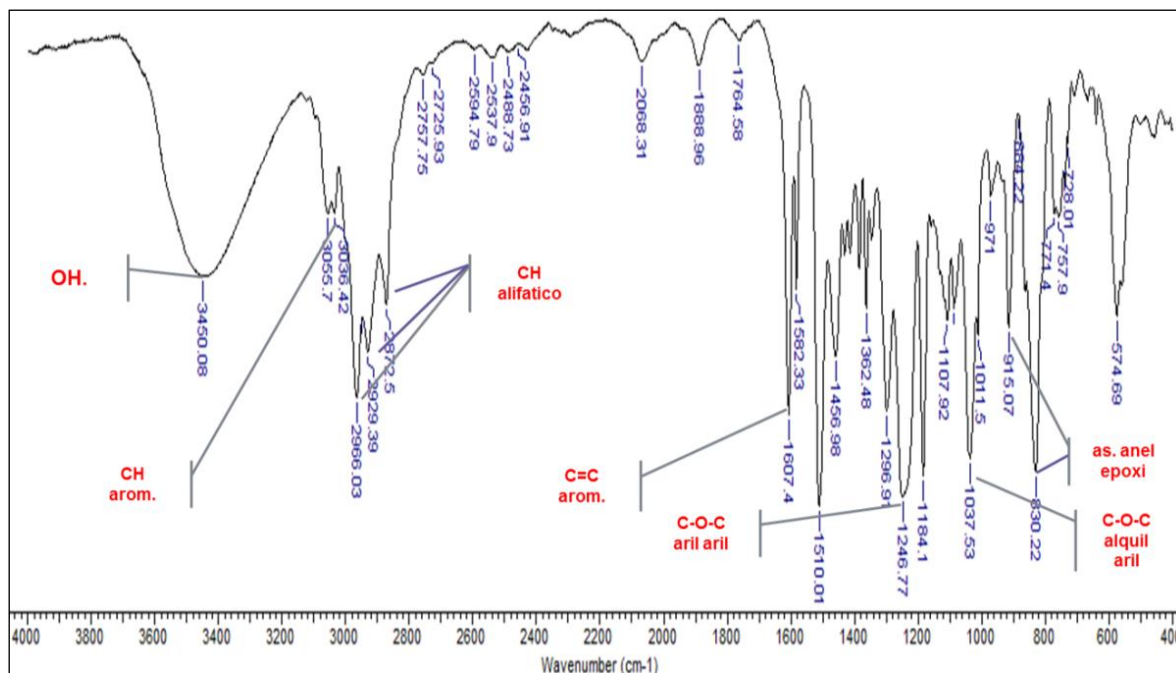


Figura 93- Espectro de FTIR do produto R15L destacando-se as principais bandas de absorção.

A Figura 94 mostra os espectros de FTIR do produto sintetizado, o R15L e dos reagentes, o glicerol, o bisfenol A e a epícloridrina. Nesta, é possível verificar as semelhanças das principais bandas já descritas, existentes no espectro do produto com as suas respectivas bandas existentes nos espectros dos reagentes. A banda de deformação axial de OH (3450 cm^{-1}) está presente nos espectros do glicerol e do bisfenol A, as bandas da deformação axial dos grupos metilênicos aromáticos (3055 e 3036 cm^{-1}) e alifáticos (2966 e 2929 cm^{-1}) e deformação axial C=C (1607 cm^{-1}) podem ser vistas no espectro do bisfenol A, e por fim as bandas referentes às vibrações assimétricas C-O do anel epóxi (915 e 830 cm^{-1}) são claramente verificadas no espectro da epícloridrina. Na Figura 95 são apresentados os espectros de FTIR de todos os produtos sintetizados, onde é possível perceber a grande semelhança entre eles. Essa semelhança se deve ao fato de que todos esses produtos possuem os mesmos grupamentos químicos, diferindo apenas na quantidade de grupamentos oriundos da incorporação do glicerol na molécula e essas diferenças são aparentemente imperceptíveis nos espectros de FTIR.

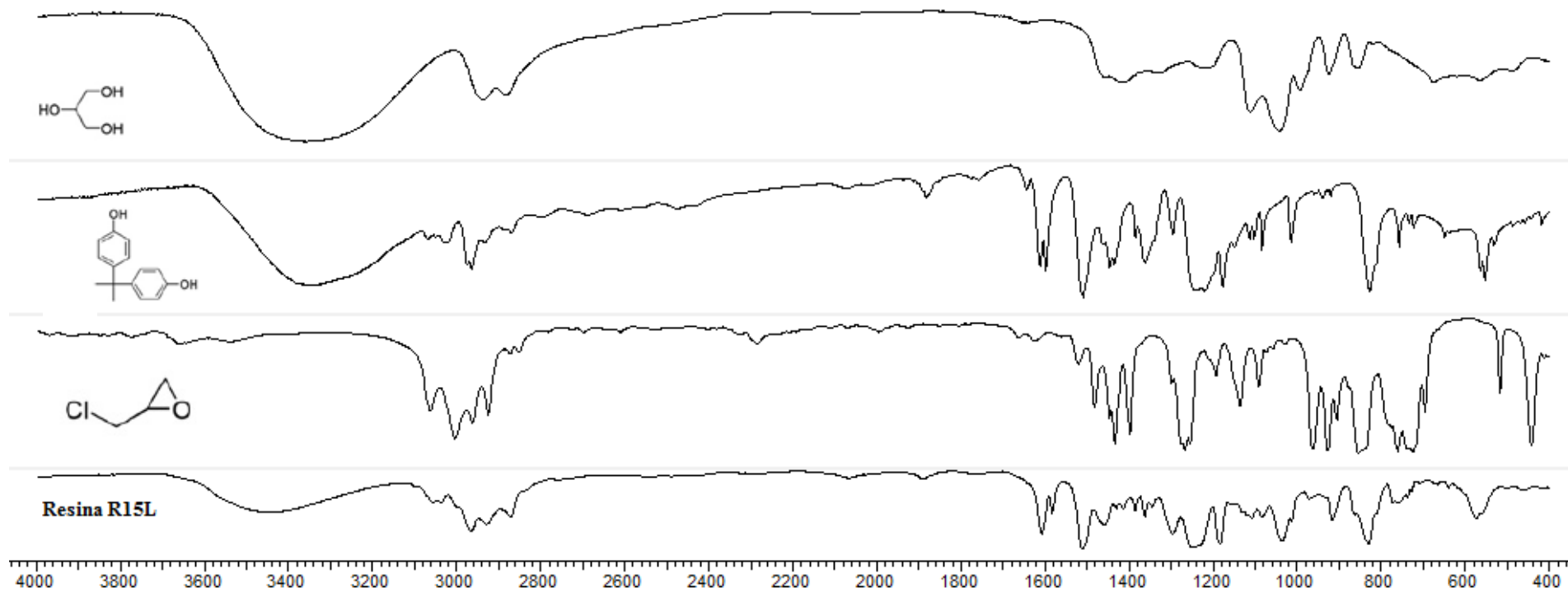


Figura 94- Espectros de FTIR dos reagentes, o glicerol, o bisfenol A e a epiclorigrina, e do produto sintetizado, R15L.

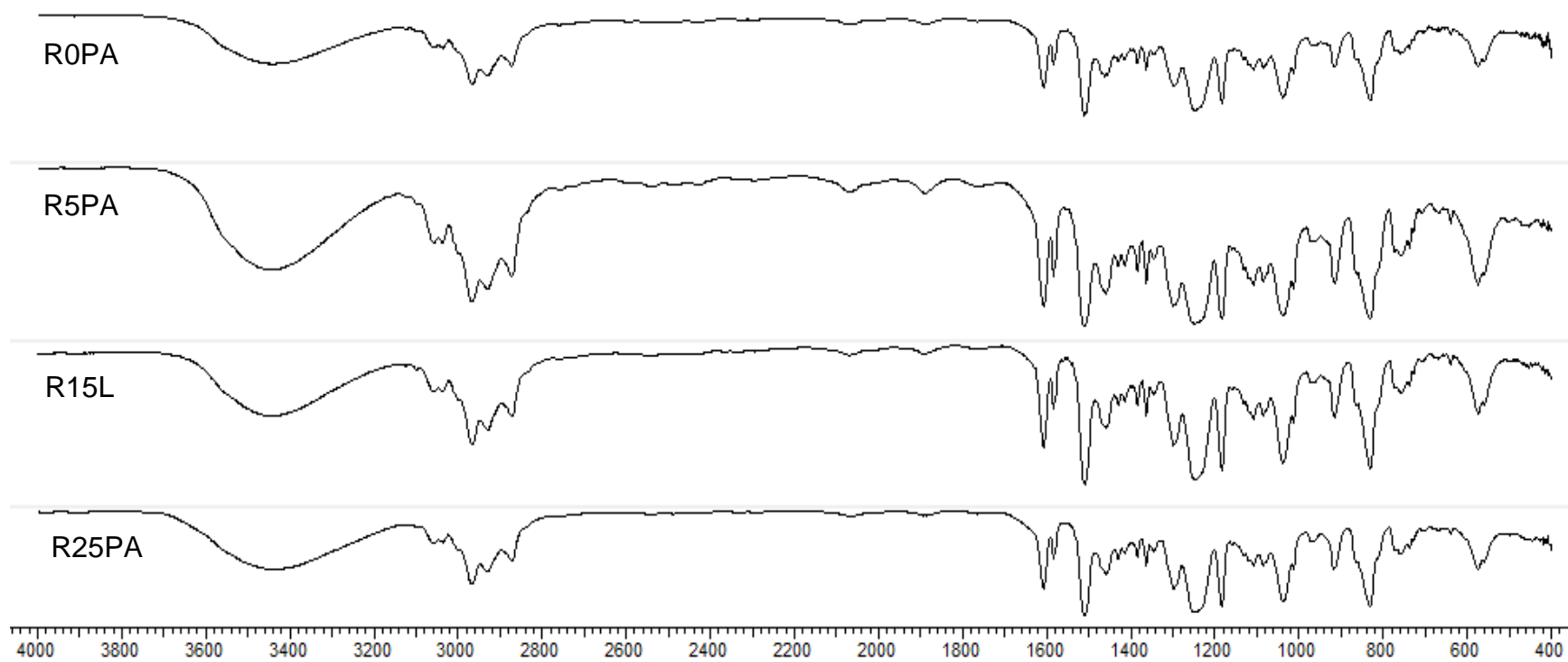


Figura 95- Espectros de FTIR dos produtos sintetizados: R0PA, R5PA, R15L e R25PA.

6.2.2 Ressonância magnética nuclear

Com o intuito de se caracterizar a estrutura molecular dos produtos, fez-se também o uso da técnica de RMN de ^{13}C e ^1H . A seguir, é possível visualizar os espectros de RMN de ^1H (Figura 96) e ^{13}C (Figura 97), dos reagentes, o bisfenol A, a epícloridrina e o glicerol, e do produto sintetizado, R15L. Na Figura 96, é possível verificar a incorporação dos sinais dos prótons inerentes aos reagentes no produto final. O sinal com valor de deslocamento químico a $\delta = 1,61$ ppm refere-se aos prótons metilênicos incorporados do monômero bisfenol A. Os sinais referentes aos prótons do anel oxirano, oriundos da epícloridrina, são encontrados na região de deslocamentos a $\delta = 2,71$ - $3,13$ ppm. Os prótons oriundos do monômero glicerol são encontrados na região de deslocamentos químicos a $\delta = 3,30$ - $3,90$ ppm. E por fim, os prótons oriundos dos anéis aromáticos do bisfenol A são encontrados na região de deslocamento químico a $\delta = 6,80$ - $7,25$ ppm.

De maneira análoga, na Figura 97 é possível verificar a incorporação dos sinais dos carbonos inerentes aos reagentes no espectro do produto final. Os sinais oriundos dos carbonos metilênicos e quaternários do bisfenol A são encontrados a $\delta = 30,97$ ppm e $\delta = 41,66$ ppm respectivamente. Os carbonos do anel oxirano incorporados da epícloridrina são encontrados a $\delta = 44,68$ ppm e $\delta = 50,43$ ppm. Os sinais encontrados a $\delta = 143,20$, $113,97$, $127,73$ e $156,26$ ppm são referentes aos carbonos ligados ao oxigênio e aos carbonos aromáticos oriundos do monômero do bisfenol A.

Na Figura 98 podemos visualizar os espectros RMN ^{13}C (CDCl_3) dos produtos sintetizados R0PA, R5PA, R15L, R15PA e R25PA e observar a semelhança entre eles. Verifica-se também que não é possível visualizar diferença entre os espectros das resinas R15PA e R15L. Com isso conclui-se que a síntese feita com a glicerina loura forneceu o mesmo produto que a síntese realizada com o glicerol P.A. Os sinais foram nomeados com letras e estão relacionados aos carbonos que receberam o mesmo código na Figura 99.

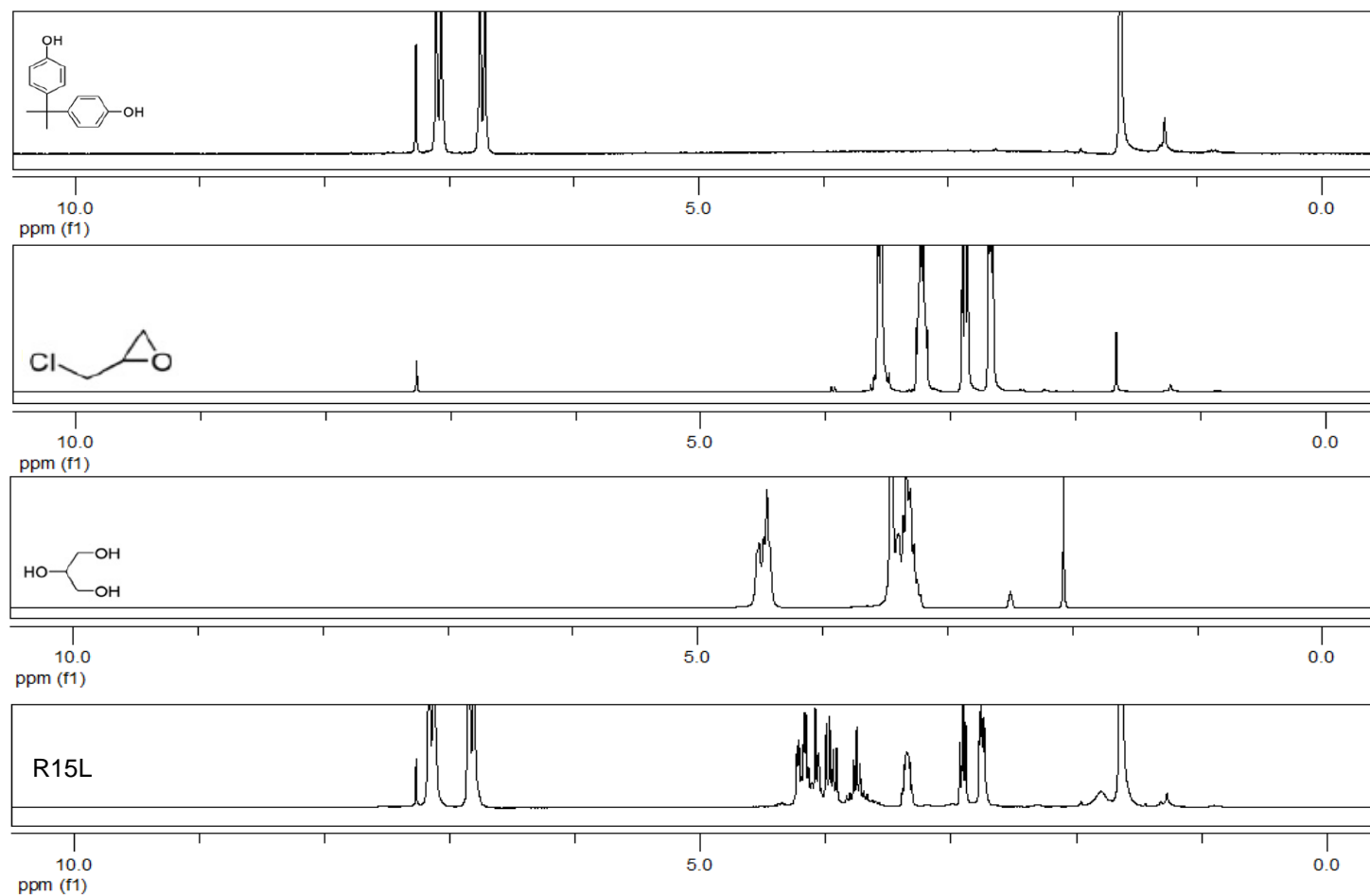


Figura 96- RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) dos reagentes, o bisfenol A, a epiclorigrina e o glicerol, e do produto sintetizado, R15L.

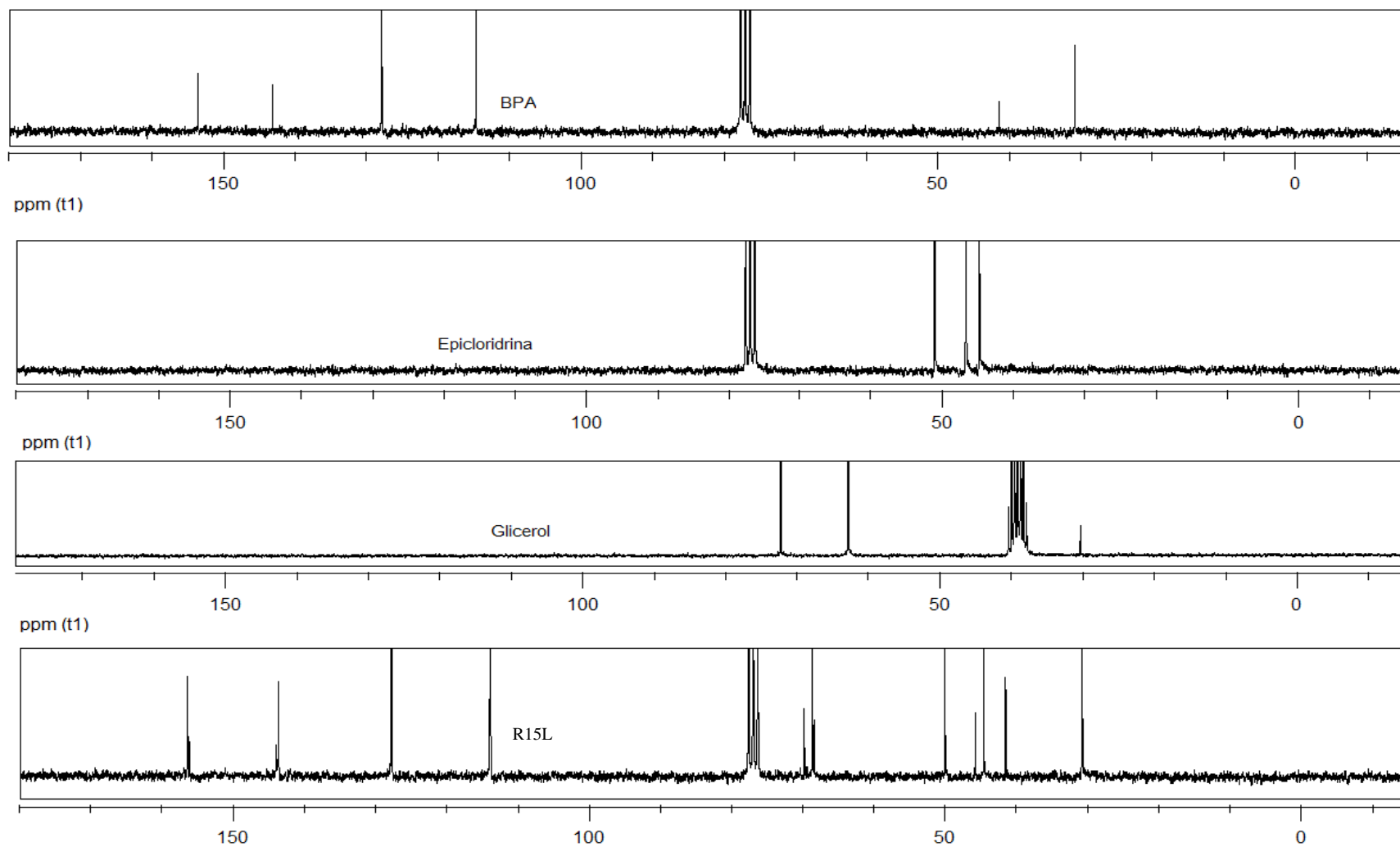
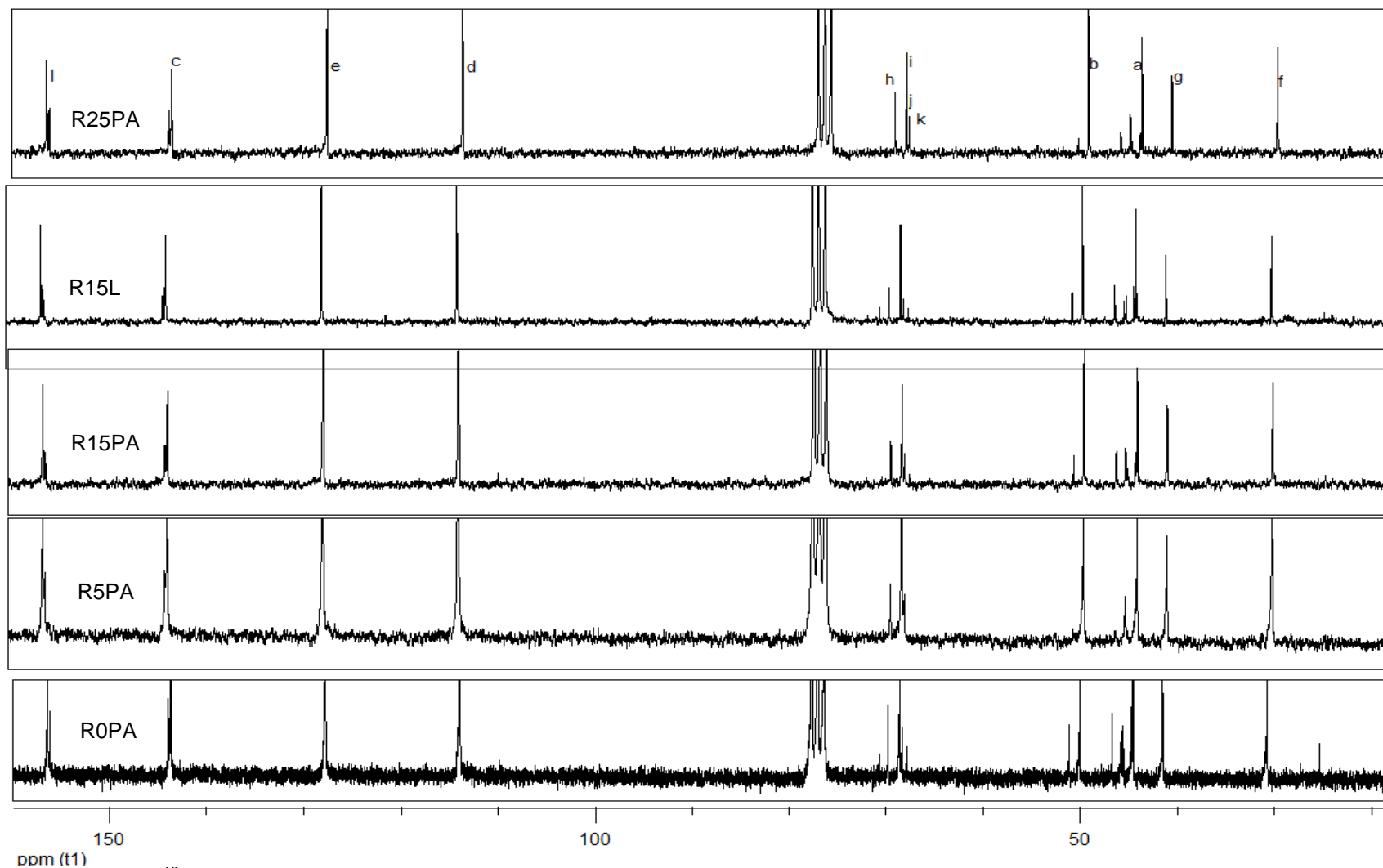


Figura 97 – RMN ^{13}C (CDCl_3) dos reagentes, o bisfenol A, a epicloridrina e o glicerol, e do produto sintetizado, R15L.



Os sinais encontrados a $\delta = 68,91$, $68,61$ e $68,08$ ppm são referentes aos carbonos oriundos das unidades monoméricas: tri-substituída (dendrítico), di-substituída (linear) e mono-substituída (terminal), respectivamente. A presença do sinal referente à unidade monomérica dendrítica comprova efetivamente que o produto é um polímero ramificado. Um detalhamento desta região do espectro pode ser visto na Figura 100. Todos os resultados estão de acordo com os dados apresentados na literatura.¹⁰⁶

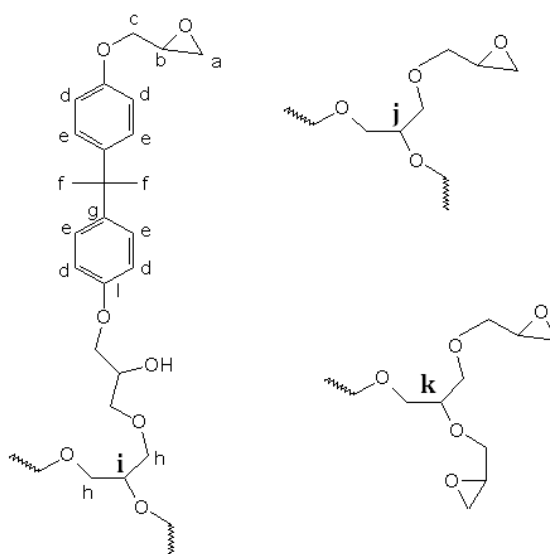


Figura 99- Estrutura do polímero e as denominações dos carbonos interpretados no espectro de RMN ^{13}C .

Fonte: Adaptado de Barua¹⁰⁶

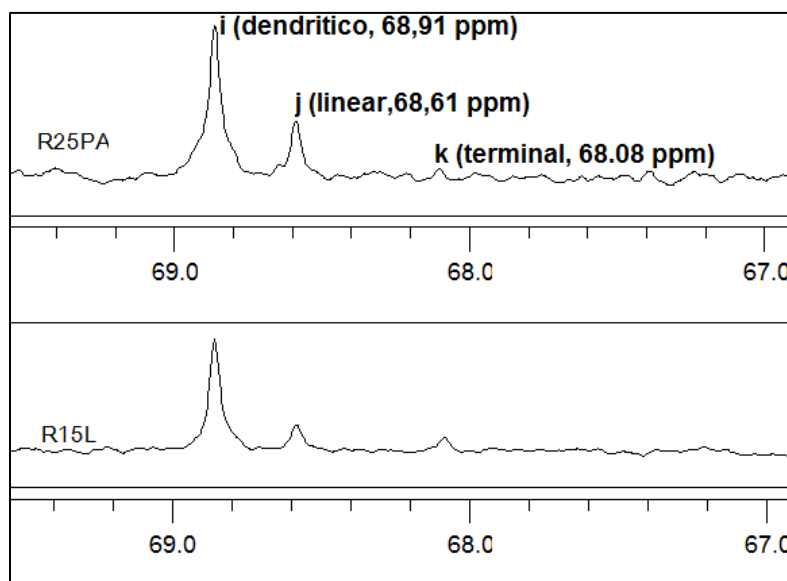


Figura 100- RMN ^{13}C (CDCl_3) dos produtos sintetizados R25PA e R15L mostrando os sinais referentes às unidades monoméricas tri-substituída (dendrítico), di-substituída (linear) e mono-substituída (terminal).

6.2.3 Determinação do equivalente epoxídico

Conforme discutido na seção 3.6.1, as propriedades das resinas curadas são altamente dependentes da relação epóxi/amina utilizada na reação de cura. Para se determinar a estequiometria adequada para a relação epóxi/amina determinou-se o equivalente epoxídico dos produtos sintetizados e o resultado está mostrado na Tabela 17. O gráfico apresentado na Figura 101 mostra a relação entre o equivalente epoxídico e o teor de glicerol incorporado à estrutura da molécula, onde se observa que a relação entre eles é diretamente proporcional. Isso se justifica porque a incorporação do glicerol implica em um aumento do número de ramificações e também no tamanho dessas ramificações na molécula.

Tabela 17- Valores de equivalente epoxídico dos produtos sintetizados.

Amostra	Equivalente epoxídico (g/eq)
R0PA	275,6
R5PA	282,2
R15PA	305,5
R25PA	315,4

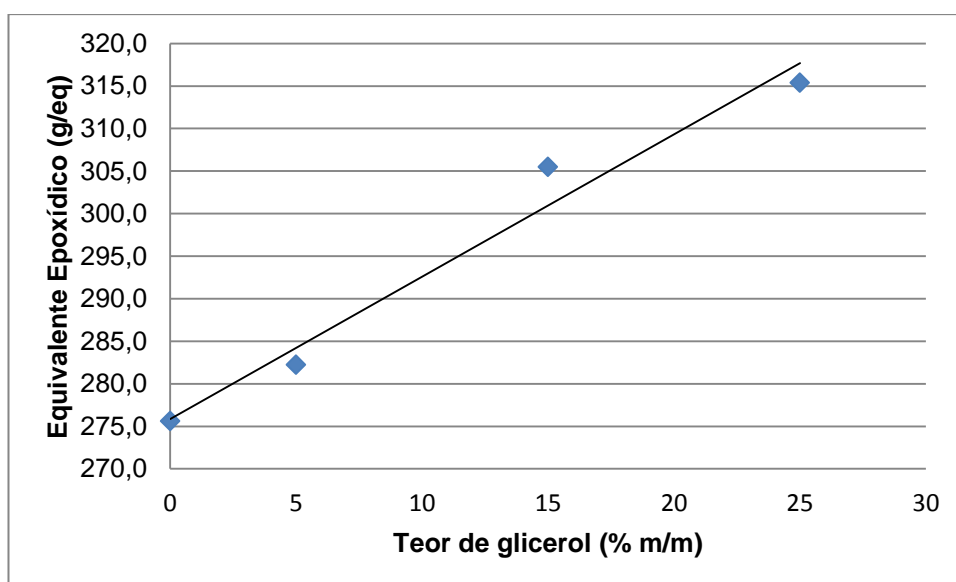


Figura 101- Relação entre o equivalente epoxídico e a incorporação de glicerol no polímero poliepóxi.

6.2.4 Espalhamento de luz dinâmico

Na Figura 102 são apresentados os resultados das análises de tamanho de partícula medidas por DLS dos produtos R0PA, R5PA, R15L e R25PA. Estes revelam que a arquitetura molecular desses compostos é nanométrica, com raio hidrodinâmico bem definido em torno de 0,5 nm, e por esse motivo, conforme observado pelo próprio Barua¹⁰⁶, exibem um perfil com menores viscosidades quando comparados com o de seus análogos lineares. Faz-se necessário ressaltar que uma baixa viscosidade é uma propriedade importante e desejável desses materiais quando se propõe seu uso em operações de perfuração, uma vez que altas viscosidades implicam em maior dificuldade de bombeio do material pelo interior da coluna e pelos poros e fraturas das rochas onde serão posicionados.

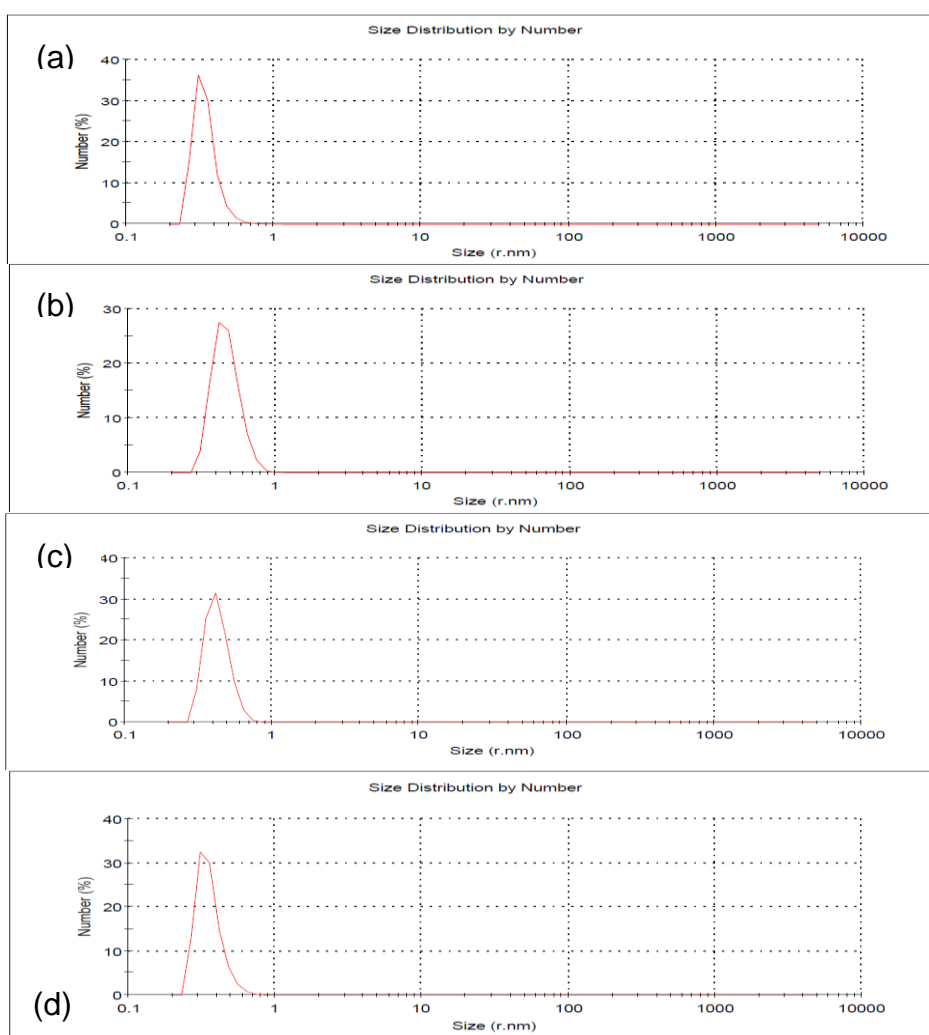


Figura 102- Gráficos de distribuição de tamanho de partícula medidos por DLS, (a) R0PA, (b) R5PA, (c) R15L e (d) R25PA.

6.2.5 Análise termogravimétrica

Fez-se uso da técnica de TGA em atmosfera de N_2 para se avaliar a estabilidade térmica das resinas curadas. A resistência térmica do material é uma propriedade importante a ser mapeada de modo a avaliar se o material é adequado para ser utilizado em operações de perfuração, uma vez que este estará sujeito à temperatura do poço. A Figura 103 mostra as curvas de TGA para os materiais R0PA, R5PA, R15PA, R15L curadas com o endurecedor 1, e também o material denominado de R15Lend2, que designa o material R15L porém curado com o endurecedor 2.

Verifica-se que em todas as amostras curadas com o endurecedor 1 a temperatura de início da degradação fica em torno de 270 a 300°C, que equivale à decomposição térmica das cadeias alifáticas. O material curado com o endurecedor 2 (R15Lend2) o início dessa perda de massa antecipado para a temperatura de 210°C, provavelmente devido a presença de resíduos de solventes oriundos da síntese. A perda significativa de massa de todos os materiais se estende até 490-520°C e corresponde à decomposição das cadeias mais resistentes, no caso aquelas com anéis aromáticos. As amostras curadas com o endurecedor 1 que deixaram menor quantidade de resíduo após 700°C foram aquelas com maior teor de glicerol. Isso ocorre porque mais glicerol na molécula implica em menor quantidade de aromáticos e, portanto menor resistência térmica. Esses dados estão de acordo com os resultados observados por Barua¹⁰⁶.

Comparando-se as resinas R15L e R15PA, verifica-se que ambas possuem curvas semelhantes. Pode-se concluir, portanto que apesar de ter sido utilizado a glicerina do biodiesel para a síntese da primeira isso praticamente não influenciou na sua estabilidade térmica.

Ao se comparar a curva do material R15L, curado com o endurecedor 1, com a curva do mesmo curado com o endurecedor 2 (R15Lend2), verifica-se que o uso deste segundo endurecedor, por ser aromático, deixa uma quantidade de resíduos maior, uma vez que tais monômeros aumentam a resistência térmica, conforme já explicado. Apesar disto, esta mesma curva apresenta maior degradação no início, provavelmente devido à uma menor densidade de reticulação que deve ocorrer na reação do poliepóxi com o endurecedor. Detalhando melhor, a poliamidoamina (endurecedor 1) possui vários hidrogênios amínicos, ou seja, vários pontos de

reticulação, ao contrário do 4,4'-diaminodifenilmetano, que possui apenas dois grupos amina. Em função disso, após a cura espera-se uma maior densidade de reticulação quando do uso do endurecedor 1.

A análise termogravimétrica dos materiais sintetizados revelou que os mesmos são adequados para operações de perfuração, uma vez que a temperatura da maioria dos poços dificilmente ultrapassa 200°C.

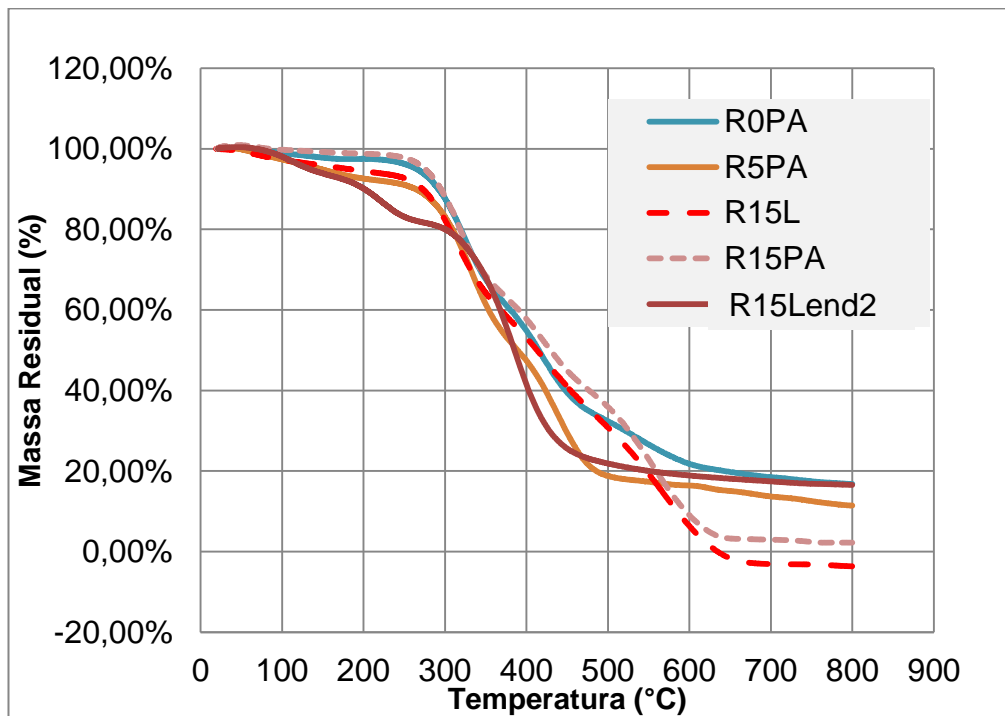


Figura 103- Curvas de TGA dos materiais R0PA, R5PA, R15PA, R15L curados com o endurecedor 1, e do material R15L curado com o endurecedor 2 (R15Lend2).

6.2.6 Viscosidade durante a cura da resina

Em operações de perfuração de poços, o tempo de espessamento é um parâmetro muito importante a ser observado, uma vez que este indica o tempo com o qual um sistema pode ser injetado no poço de maneira segura. Se o sistema que está sendo bombeado adquirir uma viscosidade excessivamente elevada a ponto de impedir o seu bombeamento, isso pode levar à cura precoce do sistema no interior da coluna, com consequências catastróficas como, por exemplo a perda da fase que está sendo perfurada ou a perda do próprio poço. Este tempo é definido através da mudança de viscosidade durante o processo de cura da resina.

A Figura 104 mostra a variação de viscosidade, medida a temperatura ambiente, da resina R15L com os endurecedores 1 e 2 em separado, na proporção estequiométrica grupos epóxi/hidrogênios aminícos, e também com uma mistura 1:1 dos dois endurecedores, para a referida proporção estequiométrica. Nesta figura pode-se observar o rápido aumento de viscosidade quando do uso do endurecedor 1, levando aproximadamente 40 minutos para atingir 180.000 cP. Já com o endurecedor 2 o sistema levou mais de 8 horas para atingir a mesma viscosidade. A mistura com 50% de cada endurecedor levou a um tempo intermediário de pouco mais de 1 hora. Tais observações também estão de acordo com aquelas obtidas na seção 6.2.7, com os estudos de DSC.

Esses resultados mostram que é possível variar consideravelmente o tempo de espessamento e adequá-lo de acordo com o interesse da operação, evitando assim, a cura prematura que poderia culminar com a solidificação da mesma no interior da coluna. Pode-se evitar também um longo tempo de espera, que também não é interessante, pois o material poderia, por exemplo, se perder dentro da fratura em que foi posicionado para combater uma perda, perdendo, portanto sua efetividade. Com a possibilidade de variar esse tempo em uma janela que varia de 45 minutos a 8 horas torna o material bastante promissor para uso em operações de combate à perda de circulação e de fortalecimento de formações, segundo os dados apresentados por Morris et al.¹⁴⁴

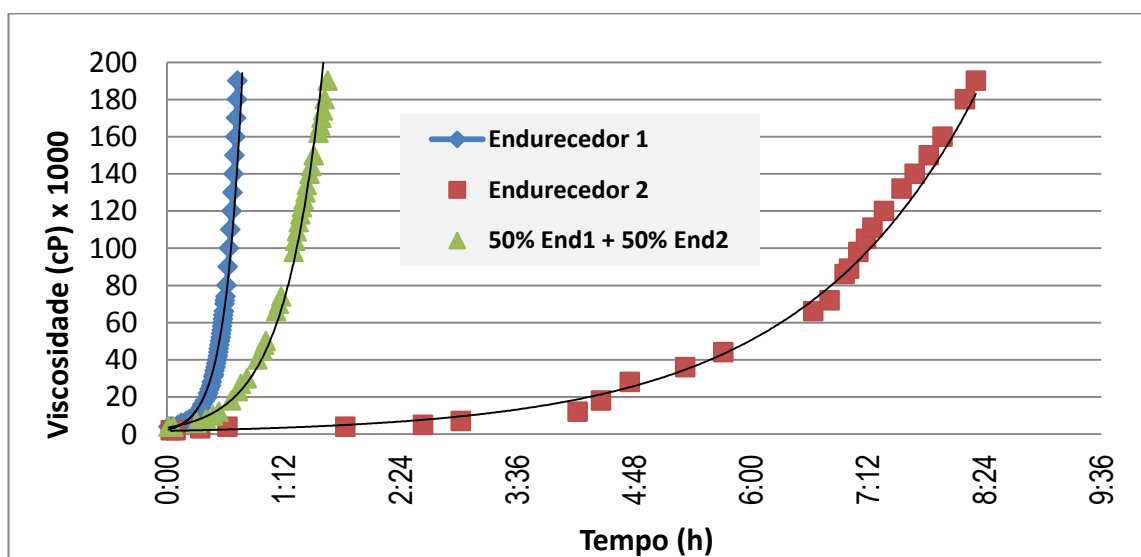


Figura 104 - Medida viscosidade (cP x 1000), à 25 °C da resina R15L com os endurecedores 1, 2 e da mistura 1 e 2 (1:1), na proporção estequiométrica grupos epóxi/hidrogênios aminícos.

6.2.7 Calorimetria exploratória diferencial – cinética de cura

Fez-se o emprego da técnica de DSC, inicialmente, para obter uma avaliação preliminar da cinética de cura e para a determinação do tempo ideal para a pós-cura da resina durante o preparo dos corpos de prova, de modo a se evitar tanto um tempo muito prolongado e desnecessário, quanto um tempo curto propiciando uma cura incompleta. As Figuras 107 e 108 mostram as curvas de DSC da resina R15L curada isotermicamente a 120°C com os endurecedores 1 e 2, respectivamente.

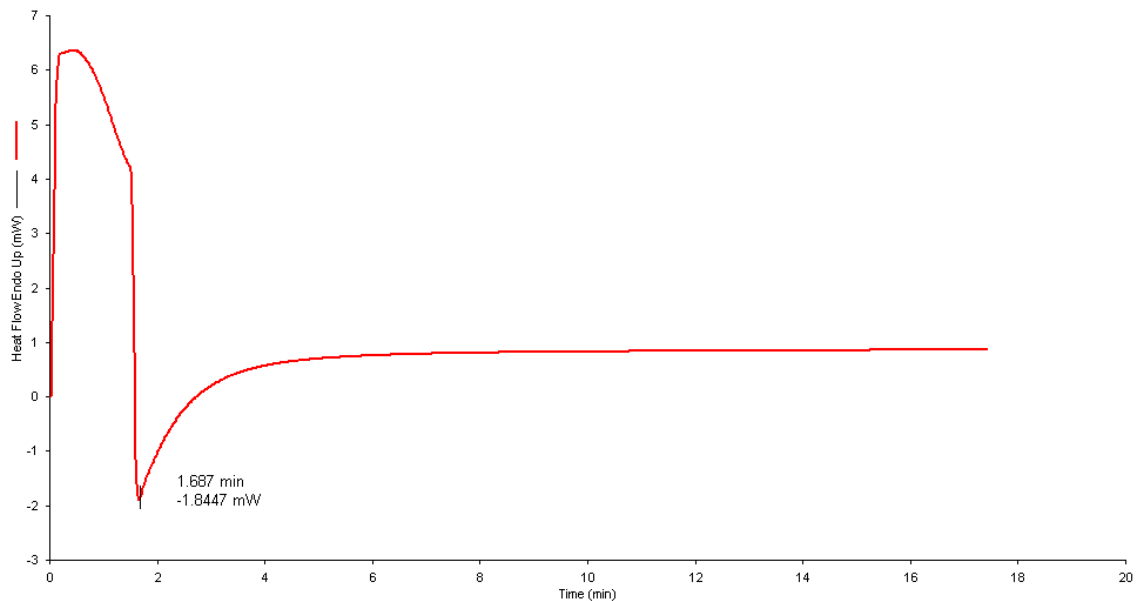


Figura 105- Termograma (DSC) da cura da resina R15L com endurecedor 1 a temperatura constante de 120°C.

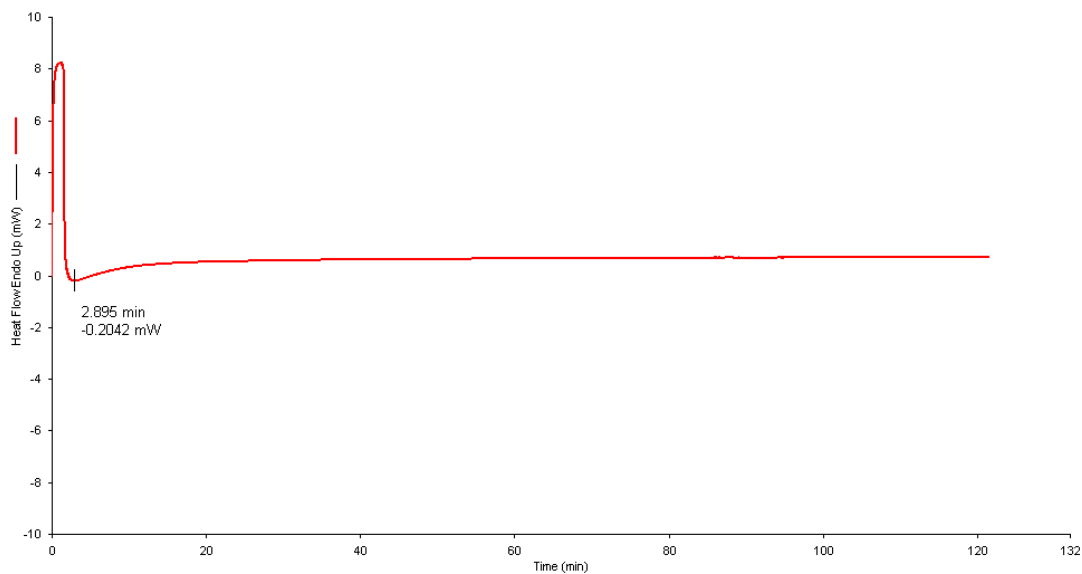


Figura 106- Termograma (DSC) da cura da resina R15L com endurecedor 2 a temperatura constante de 120°C.

A Figura 105 mostra que a resina R15L na presença do endurecedor 1 atingiu uma cura praticamente completa em menos de 10 minutos à 120°C, e a Figura 106 mostra que a mesma resina na presença do endurecedor 2, e na mesma temperatura do teste anterior, atingiu a cura praticamente completa em 20 minutos. Essa diferença no tempo de cura se deve principalmente ao tipo de endurecedor utilizado, conforme será explicado mais adiante.

A partir das curvas de DSC definiu-se que uma pós-cura por um período de 20 minutos, a 120°C, seria suficiente para garantir a cura praticamente total da mesma. Padronizou-se então essa metodologia para todos os corpos de prova: primeiramente, as amostras foram deixadas curar à temperatura de 25 °C durante 24 horas e após esse período, estas foram pós-curadas em estufa à temperatura de 120 °C durante 20 min.

a) *Estudo da cinética de cura.*

Conforme exposto anteriormente, o estudo da cinética de cura foi feito segundo o método ASTM-E-698 que requer um mínimo de três varreduras dinâmicas obtidas por DSC a taxas de aquecimento diferentes¹⁸⁰. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 5, 10, 15 e 20 °C/min (Anexo C). Considerando-se uma relação linear entre a temperatura e o logaritmo da taxa de aquecimento, os parâmetros cinéticos E e A foram obtidos. A Tabela 18 mostra os resultados consolidados dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos, obtidos a partir dos termogramas de DSC. A Figura 107 mostra os gráficos de Arrhenius para a cura das resinas R0PA, R5PA, R15PA e R25PA com o endurecedor 1 na relação estequiométrica de grupos epóxi com hidrogênios ativos do endurecedor. Nestes é possível verificar as equações das retas, com os respectivos coeficientes de correlação (R^2) das linhas de tendência obtidas para cada resina.

Tabela 18- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos obtidos a partir dos termogramas de DSC utilizados na obtenção do gráfico de Arrhenius.

Resina	Taxa(k) (C°/min)	Ink	Tmax (K)	1/T	delta H (J/g)
R0PA	5	1,60944	361,58	2,77E-03	-2,01E+02
R0PA	10	2,30259	374	2,67E-03	-5,60E+02
R0PA	15	2,70805	382,5	2,61E-03	-2,22E+02
R0PA	20	2,99573	388	2,58E-03	-1,19E+02

Resina	Taxa(k) (C°/min)	Ink	Tmax (K)	1/T	delta H (J/g)
R5PA	5	1,609438	361,67	2,76E-03	-1,34E+02
R5PA	10	2,302585	374,17	2,67E-03	-1,58E+02
R5PA	15	2,70805	382,75	2,61E-03	-2,33E+02
R5PA	20	2,995732	389,33	2,57E-03	-1,85E+02
R10PA	5	1,609438	359,2	2,78E-03	-2,05E+02
R10PA	10	2,302585	373,33	2,68E-03	-2,93E+02
R10PA	15	2,70805	381,5	2,62E-03	-1,74E+02
R10PA	20	2,995732	387,67	2,58E-03	-4,31E+02
R15PA	5	1,60944	356,25	2,81E-03	-1,55E+02
R15PA	10	2,30259	371,5	2,69E-03	-4,37E+02
R15PA	15	2,70805	378,7	2,64E-03	-2,68E+02
R15PA	20	2,99573	385,7	2,59E-03	-2,26E+02
R25PA	5	1,60944	353	2,83E-03	-7,26E+01
R25PA	10	2,30259	362	2,76E-03	-9,52E+01
R25PA	15	2,70805	372,4	2,69E-03	-9,13E+01
R25PA	20	2,99573	383,67	2,61E-03	-1,36E+02
R15L	5	1,609438	361,8	2,76E-03	-1,69E+02
R15L	10	2,302585	374,2	2,67E-03	-2,08E+02
R15L	15	2,70805	382,8	2,61E-03	-2,49E+02
R15L	20	2,995732	389,0	2,57E-03	-1,90E+02
R15L-25%end	5	1,609438	359,6	2,78E-03	-8,55E+01
R15L-25%end	10	2,302585	372,3	2,69E-03	-1,32E+02
R15L-25%end	15	2,70805	380,0	2,63E-03	-1,77E+02
R15L-25%end	20	2,995732	385,3	2,60E-03	-2,24E+02
R15Lend2	5	1,609438	398,2	2,51E-03	-8,55E+01
R15Lend2	10	2,302585	411,7	2,43E-03	-1,32E+02
R15Lend2	15	2,70805	422,0	2,37E-03	-1,77E+02
R15Lend2	20	2,995732	430,0	2,33E-03	-2,24E+02

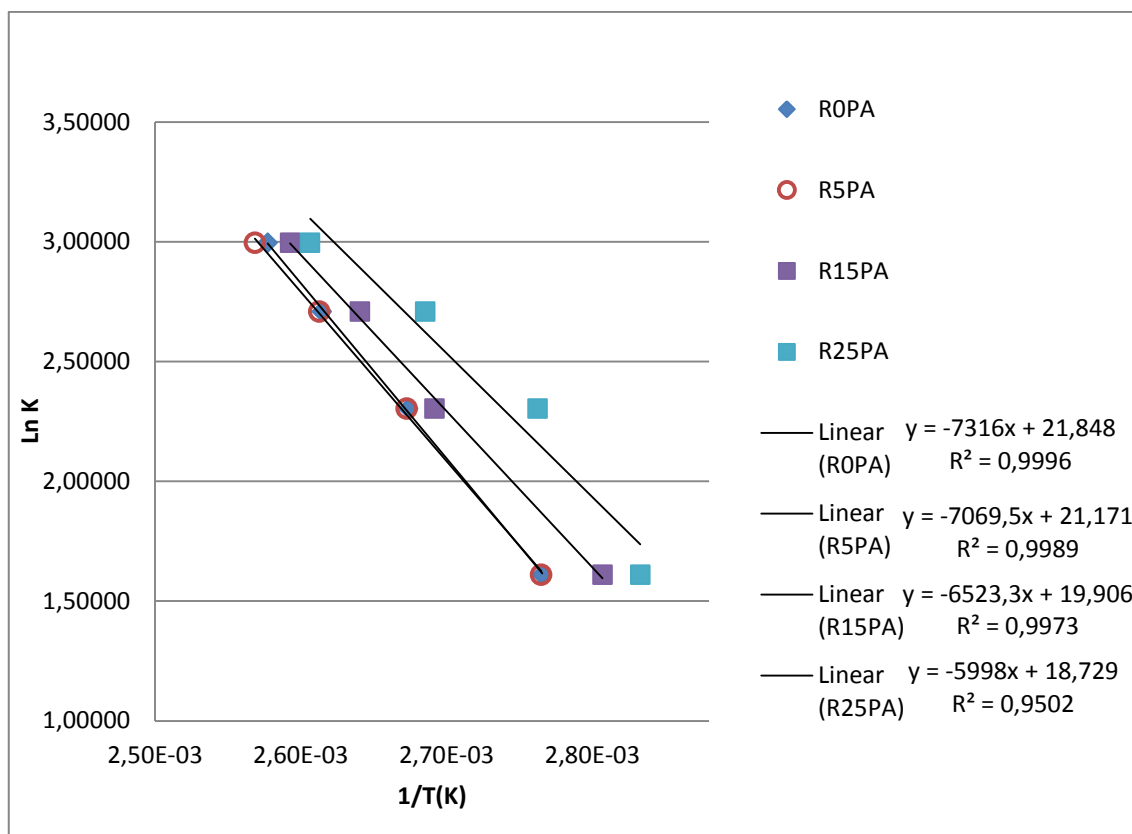


Figura 107- Gráfico de Arrhenius da cura das resinas R0PA, R5PA, R15PA e R25PA com o endurecedor 1.

A Tabela 19 mostra os valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos a partir dos coeficientes angulares e interceptos das retas do gráfico de Arrhenius (Figura 107) para a cura de cada resina com o endurecedor 1. O resultado é mostrado em função da porcentagem de glicerol incorporado à estrutura da molécula do polímero poliepóxi. Ao se plotar a energia de ativação em função dessa porcentagem, verifica-se que a relação entre elas é inversamente proporcional, qual seja, quanto maior o teor de glicerol menor é a energia de ativação do processo de cura (Figura 108). Isso ocorre em função de que um aumento na quantidade de glicerol na resina confere uma maior mobilidade ao sistema, uma vez que isso implica em uma menor quantidade de monômeros aromáticos, que normalmente conferem maior rigidez. Tendo mais mobilidade, os grupos epóxi do polímero sintetizado tem uma maior facilidade para encontrar e reagir eficientemente com os grupamentos amina do endurecedor, levando, conseqüentemente, a uma menor energia de ativação.

Tabela 19- Coeficiente angular, energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos do gráfico de Arrhenius em função do teor de glicerol na molécula de resina sintetizada.

% GLICEROL	Coef. Angular x(-1)	Ea(J/mol)	lnA	A (s ⁻¹)
0	7316,0	60825	21,84	3,06E+09
5	7069,5	58775	21,17	1,56E+09
15	6523,3	54232	19,90	7,84E+08
25	5998,0	49867	18,72	4,39E+08

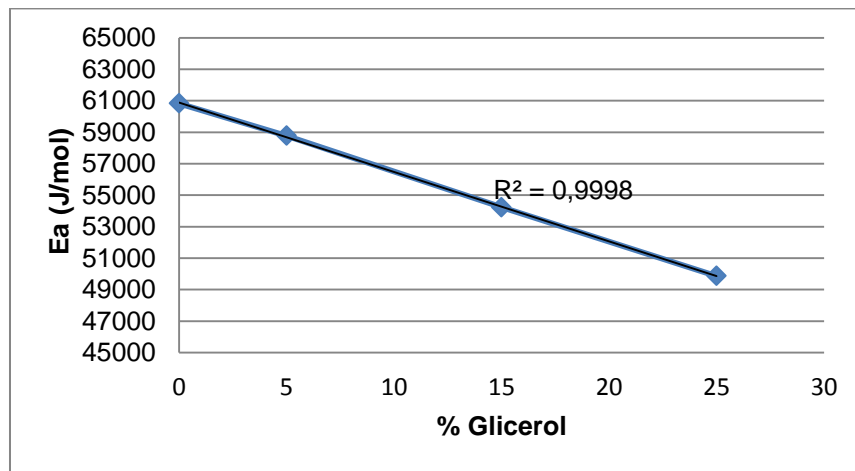


Figura 108- Gráfico correlacionando a energia de ativação da cura de cada resina em função do teor de glicerol na molécula do polímero poliepóxi.

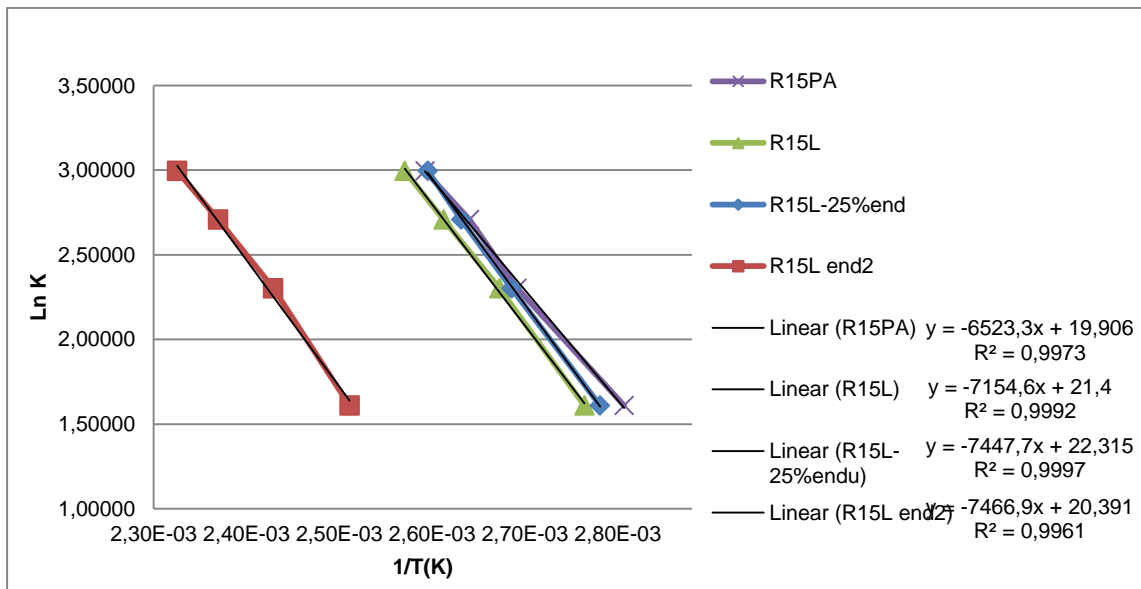


Figura 109- Gráfico de Arrhenius da cura das resinas R15PA, R15L, R15L com um teor de endurecedor 25% menor que a relação estequiométrica dos grupos epóxi/hidrogênios ativos (R15L-25%end), e da cura da resina R15L com endurecedor 2 (R15Lend2).

A Figura 109 mostra o gráfico de Arrhenius da cura das resinas R15PA e R15L, com o endurecedor 1 na relação estequiométrica de grupos epóxi com hidrogênios ativos do endurecedor, a cura da resina R15L com 25% (m/m) menos endurecedor 1 que a relação estequiométrica supracitada (R15L-25%end), e a resina R15L com endurecedor 2 (R15Lend2), incluindo-se também as equações da reta, com os respectivos coeficientes de correlação (R^2) das linhas de tendências obtidas para cada resina.

A Tabela 20 mostra os valores de energia de ativação obtidos a partir dos coeficientes angulares das retas do gráfico de Arrhenius da Figura 109.

Tabela 20 - Valores de energia de ativação e coeficientes angulares das retas do gráfico de Arrhenius da cura dos materiais R15PA, R15L, R15L-25%end e R15Lend2.

Resina	Observação	Coef. Angular $x(-1)$	Ea(J/mol)
R15PA	Material curado com o endurecedor 1 na relação estequiométrica de grupos epóxi com hidrogênios ativos do endurecedor.	6523,3	54235
R15L	Material curado com o endurecedor 1 na relação estequiométrica de grupos epóxi com hidrogênios ativos do endurecedor.	7154,6	59483
R15L-25%end	Material curado com o endurecedor 1 com 25% menos endurecedor 1 que a relação estequiométrica supracitada.	7447,7	61920
R15Lend2	Material curado com o endurecedor 2 na relação estequiométrica de grupos epóxi com hidrogênios ativos do endurecedor.	7466,9	62080

A Figura 110 consolida os valores para a energia de ativação dos materiais acima descritos. Nela é possível observar que a cura da resina R15L tem uma energia de ativação maior do que a da resina R15PA, para o mesmo endurecedor e na mesma relação estequiométrica. Essa diferença se deve provavelmente à presença de impurezas orgânicas não-glicerol, os denominados MONGS, incorporadas no processo de síntese, visto que a resina R15L tem como fonte de glicerol a glicerina loura, subproduto do biodiesel, e conforme explicitado anteriormente, foi usada sem nenhuma etapa de purificação. Essas impurezas, por sua vez, ficam infiltradas entre as moléculas do poliepóxi e do endurecedor e assim interferem na cura da resina, o que geraria uma energia de ativação maior que a resina isenta de impurezas.

O uso de um menor teor de endurecedor, (amostra R15L-25%end) também levou a uma energia de ativação maior pelo fato de diminuir a disponibilidade dos grupos reativos, o que conseqüentemente dificultaria o processo de cura, quando

comparado com o da amostra de mesma resina com a mesma quantidade estequiométrica de endurecedor (amostra R15L).

Por ultimo, o que diferencia o material R15L do material R15Lend2 é o tipo de endurecedor. No primeiro foi usado o endurecedor poliamidoamina e no segundo o endurecedor 4,4'-diaminodifenilmetano, ou seja, um composto aromático. O fato de ser aromático traz duas características importantes ao sistema. A primeira é que a amina aromática é menos reativa que, por exemplo, as aminas alifáticas devido ao efeito de ressonância do par de elétrons do nitrogênio no anel aromático, que diminui sua disponibilidade e, conseqüentemente, sua basicidade.¹⁸¹ A segunda característica é aquela já discutida nesta seção, a de conferir rigidez ao sistema. Esses dois efeitos implicam em dificultar o progresso da reação de cura, levando como consequência a uma maior energia de ativação da mesma e a um maior tempo de cura em relação ao com o endurecedor 1, conforme já mostrado nas Figuras 107 e 108.

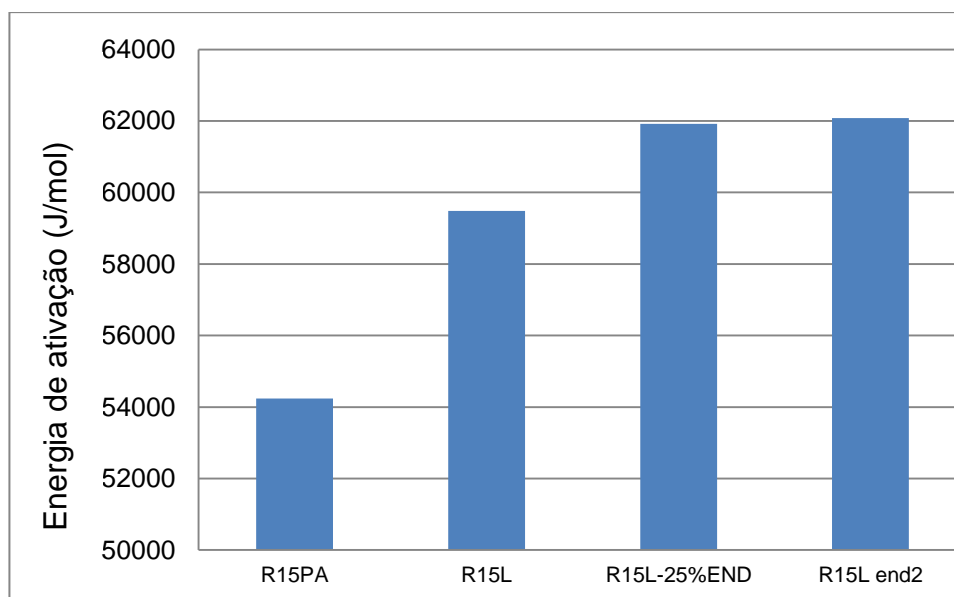


Figura 110- Energia de ativação (J/mol) obtida a partir do coeficiente angular das retas do gráfico de Arrhenius da cura dos materiais R15PA, R15L, R15L-25%end e R15Lend2.

6.2.8 Determinação das propriedades mecânicas

A seguir serão apresentados os resultados de ensaios mecânicos dos sistemas epóxi estudados, de modo a se avaliar o comportamento das diferentes formulações.

a) Testes de resistência ao impacto

Como a proposta principal do trabalho é a utilização destas resinas em operações de perfuração, e como durante o processo de perfuração a coluna causa uma grande quantidade de impactos nas paredes do poço onde a resina estará atuando, é desejável que esse material tenha uma boa resistência ao impacto, de modo a não sofrer degradação e perder sua função no poço como produto de combate a perda. Nesse interim, buscou-se avaliar essa propriedade em função da quantidade de glicerol incorporada na molécula do poliepóxi, a fim de se determinar qual seria a melhor fórmula para o prosseguimento do estudo.

O teste de resistência ao impacto *Izod* (Tabela 21) foi executado seguindo-se a norma ASTM D256. Foram utilizados cinco corpos de prova (CP) de cada material e excluíram-se os resultados maiores e menores.

Tabela 21 - Resultados de testes de resistência ao impacto das resinas curadas.

Resina	Impacto KJ/m ²			Média	Desvio Padrão
	CP 1	CP 2	CP 3		
R5PA	15,53	19,81	20,71	18,68	2,77
R15PA	16,68	17,14	19,40	17,74	1,46
R25PA	9,94	11,38	13,30	11,54	1,69
R15L	10,62	13,57	18,73	14,31	4,10

A Figura 111 correlaciona o teor de glicerol incorporado na macromolécula da resina epóxi e a resistência ao impacto da resina curada.

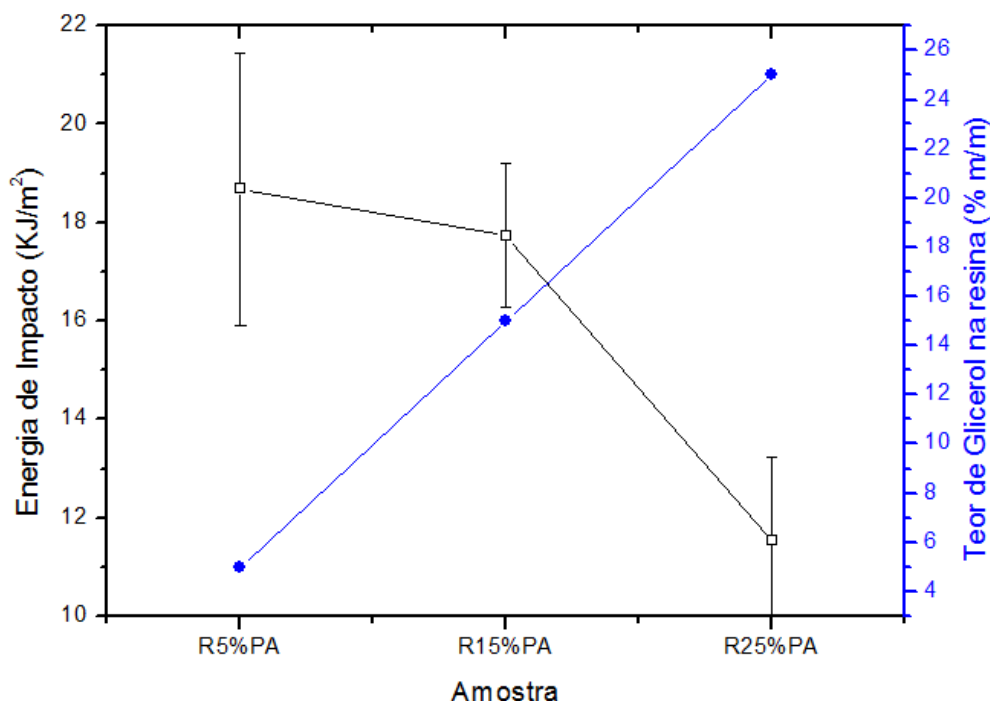


Figura 111 – Resistência ao impacto das resinas curadas e o teor de glicerol nos polímeros sintetizados.

Observa-se, a partir dos resultados, uma tendência de diminuição da resistência ao impacto com o aumento da incorporação de glicerol na molécula do poliepóxi. Isso evidencia um comportamento diferente do esperado. As ramificações aromáticas efetivamente conferem maior rigidez do sistema como um todo, ao passo que, os grupos alifáticos incorporados do glicerol conferem maior mobilidade e plasticidade, conseqüentemente seria esperado um aumento na resistência ao impacto do material quando do aumento da quantidade de glicerol. Provavelmente, o sistema esteja sofrendo uma mudança na estrutura tridimensional da resina curada que causaria este comportamento anômalo de redução da resistência ao impacto com o aumento da quantidade de monômeros oriundos do glicerol.

Como um dos objetivos do trabalho é utilizar o glicerol como matéria prima, aliado ao fato de que o rendimento bruto da reação de obtenção da resina epóxi também diminui com o aumento desse teor de glicerol (Seção 6.1), optou-se por escolher, para os demais testes, o produto que contivesse o maior valor de incorporação de glicerol que levasse ao maior rendimento bruto de reação e à maior resistência ao impacto possível, que seria o obtido no cruzamento das curvas na Figura 111, ou seja, o material com 15% de incorporação de glicerol.

b) Testes de compressão

Os testes de compressão e os testes seguintes se concentraram nos materiais de poliepóxi contendo 15% de glicerol, sintetizados com a glicerina loura, R15L, utilizando para cura os endurecedores 1 e 2 com o intuito de se avaliar as possíveis diferenças nas propriedades mecânicas que cada um destes confere. Para se avaliar o efeito de aditivos na resistência compressiva, foram adicionadas também em alguns materiais, a bentonita bentonorte à 3% (m/m), e em outros a argila organofílica também a 3% (m/m).

Os valores obtidos de resistência compressiva da resina R15L com o endurecedores 1 e 2, obtidos na Prensa Digital Chandler, para cada material de resina curada, bem como o valor médio, estão mostrados respectivamente nas Tabelas 21 e 22. Observa-se que os valores de resistência compressiva obtidos para as amostras curadas com os endurecedor 1 foram maiores que aqueles obtidos para aquelas curadas com o endurecedor 2. Essa diferença é explicada pela menor densidade de reticulação proporcionada pelo endurecedor 2 conforme explicado na seção 6.2.5.

Os valores médios obtidos, acima de 6.000 psi, demonstram que o material estudado tem potencial para ser aplicado em operações de combate a perda e fortalecimento de formações, tendo como base os dados apresentados por Wasnik et al.¹⁴³ e Morris et al.¹⁴⁴, que apresentaram valores de resistência compressiva que variaram entre 3600 a 6000 psi.

Seguindo o procedimento proposto por Eoff et al.¹⁴⁶, para simular a resistência compressiva adquirida por um arenito inconsolidado em presença da resina, foram feitos corpos de prova da mistura resina/endurecedor 1 contendo 10% (m/m) e 50% (m/m) de massa pulverizada do arenito Botucatu. Os resultados de resistência compressiva destas amostras estão mostrados na Tabela 24. Os valores obtidos evidenciam também que o material estudado tem alta aderência e demonstra boa capacidade de consolidar as partículas do arenito. Esta propriedade é extremamente desejável uma vez que o objetivo da aplicação é fortalecer a rocha e tamponar eficientemente as fraturas existentes, e isso não seria possível sem uma boa aderência do material injetado à matriz rochosa.

Tabela 22 - Resistência compressiva da resina R15L com endurecedor 1.

Amostra	Resistência compressiva (psi)	Média (psi)
1	14.144	14.279
2	14.440	
3	14.254	

Tabela 23 - Resistência compressiva da resina R15L com endurecedor 2.

Amostra	Resistência compressiva (psi)	Média (psi)
1	6893	6914
2	6356	
3	6648	

Tabela 24 - Resistência compressiva da resina R15L com endurecedor 1, misturada com arenito Botucatu pulverizado.

Teor de arenito pulverizado misturado à resina	Amostra	Resistência compressiva (psi)	Média (psi)
10%	1	6260	6364
	2	6469	
50%	1	5366	5511
	2	5657	

A Figura 112 mostra os resultados de resistência à compressão (média das duplicatas) obtidos na prensa instrumentada EMIC DL 2000, que apesar de ter uma capacidade de compressão máxima de 20 kN, esta apresenta a vantagem de gerar a curva de tensão contra deformação obtida durante o teste. No referido gráfico, pode-se verificar como o comportamento dos materiais, todos obtidos com a resina R15L, muda consideravelmente em função do endurecedor e da carga adicionada.

Verifica-se que o endurecedor 1 fornece um comportamento menos dúctil que o endurecedor 2. Essa diferença é explicada pela menor densidade de reticulação proporcionada pelo endurecedor 2, conforme explicado na seção 6.2.7. Como é de conhecimento comum, em geral uma maior densidade de reticulação proporciona ao sistema uma maior restrição a movimentos, e conseqüentemente a um comportamento menos dúctil.¹⁸²

No gráfico apresentado, pode-se ainda observar a mudança considerável de comportamento em todos os materiais quando foi adicionada uma carga, seja essa bentonita ou argila organofílica. Isso já era esperado, uma vez que na verdade,

ocorre a formação de um compósito desse material, o que sabidamente aumenta a rigidez do material. Nesse caso, para uma mesma resina, com endurecedores diferentes, foi obtido um sistema menos dúctil e de maior módulo de elasticidade com a inclusão das cargas de reforço citadas.

Para a aplicação em operações de perfuração, uma boa resistência ao impacto, conforme já foi dito, é desejável em função dos trabalhos mecânicos que a coluna de perfuração pode exercer na parede do poço onde o material foi posicionado. Além disso, ao ser injetada em uma fratura, a resina pode sofrer trabalhos mecânicos em função da movimentação, abertura e fechamento da fratura durante o prosseguimento das operações de perfuração. Portanto, para se evitar a fadiga prematura do material, bem como a perda de sua eficiência como material tamponante e estrutural, é desejável que o sistema apresente um comportamento resiliente e menos frágil, em termos de resistência compressiva¹⁸³. Dentre os resultados obtidos, observa-se esse comportamento na resina R15L com os endurecedores 1 e 2, sem inclusão das cargas de reforço estudadas.

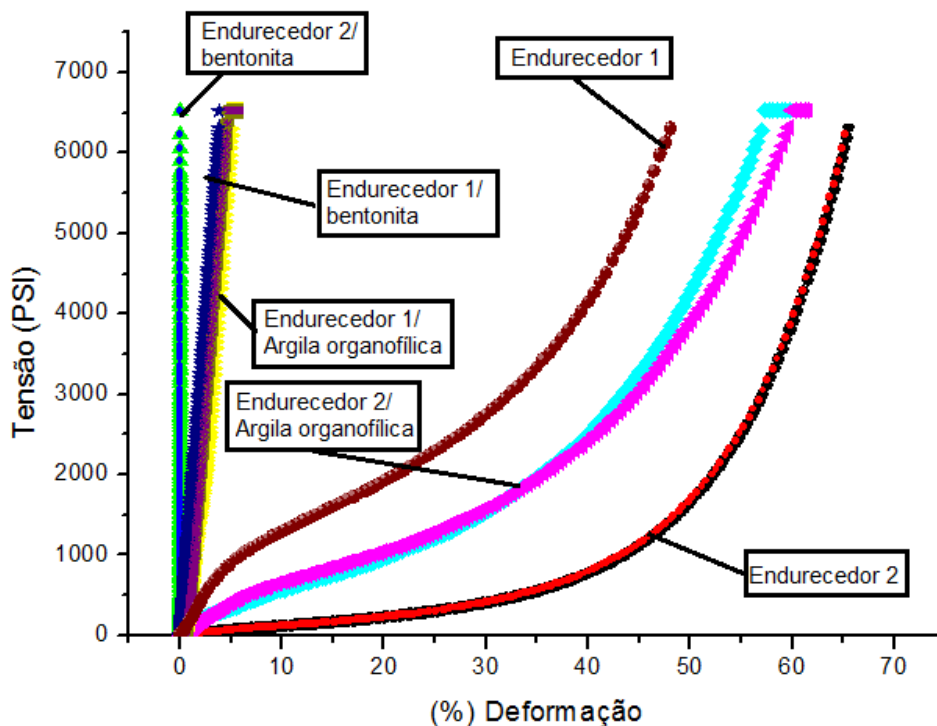


Figura 112- gráficos de compressão da resina R15L com diferentes endurecedores e cargas.

A Figura 113 mostra o comportamento da resina R15L curada com o endurecedor 2 durante a execução do teste de compressão. Nesta, pode-se

visualizar que o corpo de prova apresenta alta resiliência, e que apesar de ter sofrido ruptura parcial durante o teste, este praticamente retorna ao formato original.



Figura 113 - Ensaio de compressão da resina R15L.

6.2.9 Determinação das propriedades de combate à perda das resinas

a) Caracterização do arenito Botucatu

Os gráficos de intrusão cumulativa (Figura 114) e incremental (Figura 115) do teste de porosimetria das amostras do arenito Botucatu são mostrados a seguir. As principais propriedades derivadas desses testes (representadas em valores médios) estão sumarizadas na Tabela 25. O volume específico de intrusão cumulativa foi usado para determinar o diâmetro médio dos poros, que no caso foi de $4,029 \mu\text{m}$. A Figura 115 indica que o raio de poro dominante está em torno de $6 \mu\text{m}$.

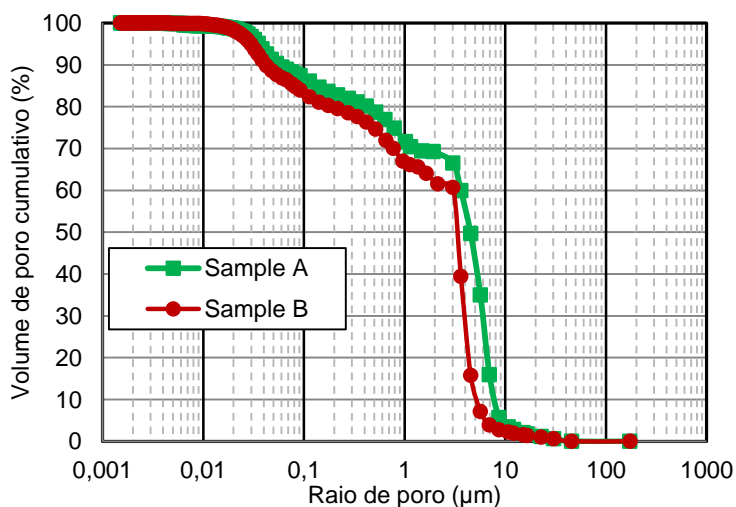


Figura 114 - Gráfico de distribuição de volume de poro cumulativo do arenito Botucatu.

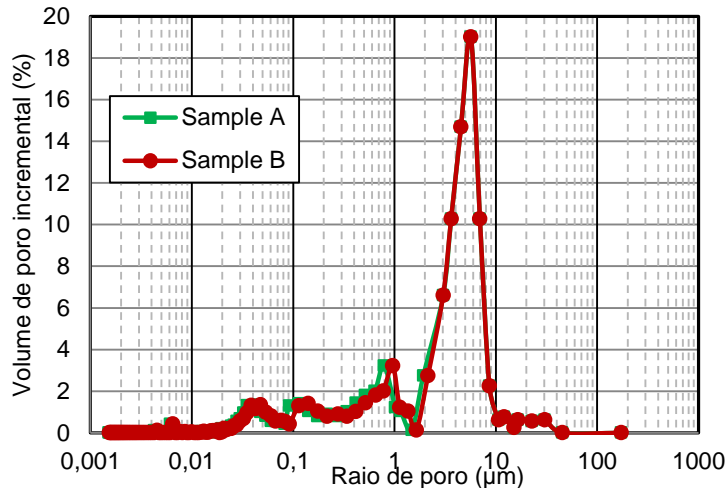


Figura 115 - Gráfico de distribuição de volume de poro incremental do arenito Botucatu.

Tabela 25- Principais propriedades do arenito Botucatu obtidas a partir dos testes de porosimetria.

Propriedades	
Raio de poro médio (Volume) (μm)	4,029
Densidade Bulk (g/cm^3)	1,986
Densidade Aparente (g/cm^3)	2,444
Área total de poros (m^2/g)	1,015
Porosidade (%)	18,663

b) Teste de fraturamento

A seguir, são mostrados os gráficos dos testes de fraturamento dos corpos de prova cilíndricos dos arenitos virgens (Figura 116 e Figura 117) e dos CPs de arenitos nos quais foi produzida previamente uma fenda e que tiveram essas fendas posteriormente seladas com a resina R15L curada com o endurecedor 1 (Figura 118) e com o endurecedor 2 (Figura 119). A Tabela 26 resume esses resultados. Nela é possível observar que as pressões necessárias para a fratura os arenitos virgens foram da ordem de 1000 a 1100 psi. Nos testes com os arenitos que receberam previamente uma fenda, observa-se que com a utilização da resina R15L com o endurecedor 1 (Fraturamento #3) a pressão de fratura foi praticamente a mesma daquela obtida com os arenitos virgens. Para o teste cuja resina fora curada com o endurecedor 2 (Fraturamento #4) o valor obtido foi em torno de 200 psi menor.

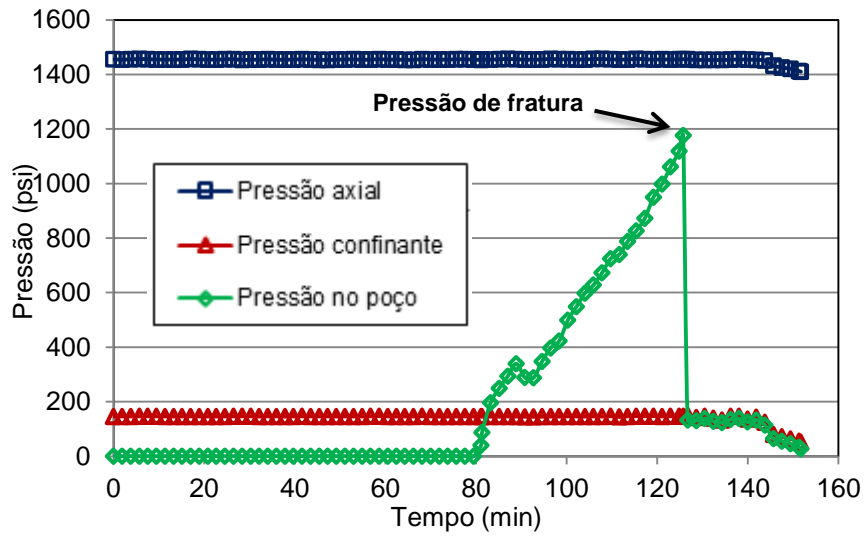


Figura 116 - Gráfico de fraturamento #1 de uma amostra de arenito virgem.

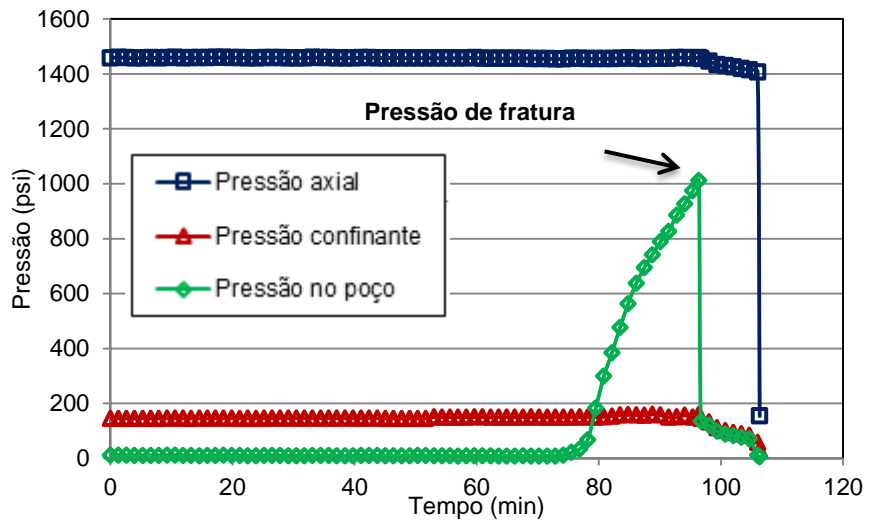


Figura 117 - Gráfico de fraturamento #2 de uma amostra de arenito virgem.

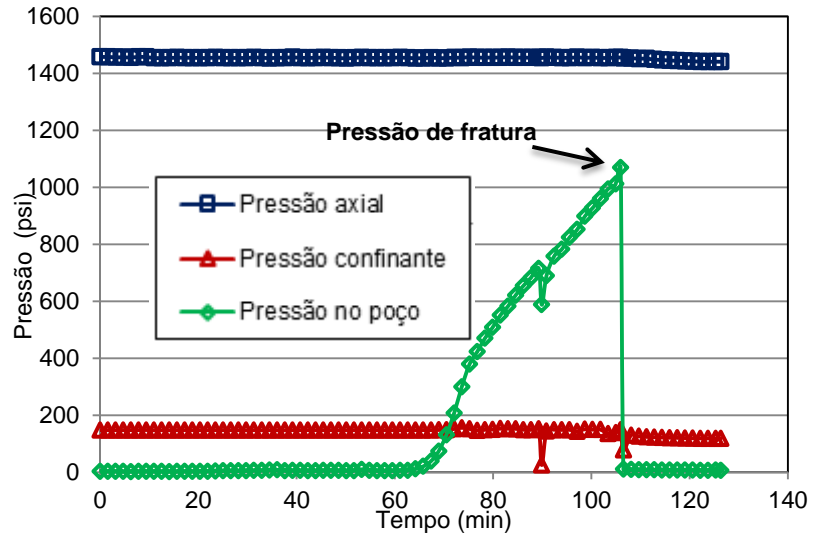


Figura 118 - Gráfico de fraturamento #3, com amostra de arenito com fenda e resinado (R15L com endurecedor 1).

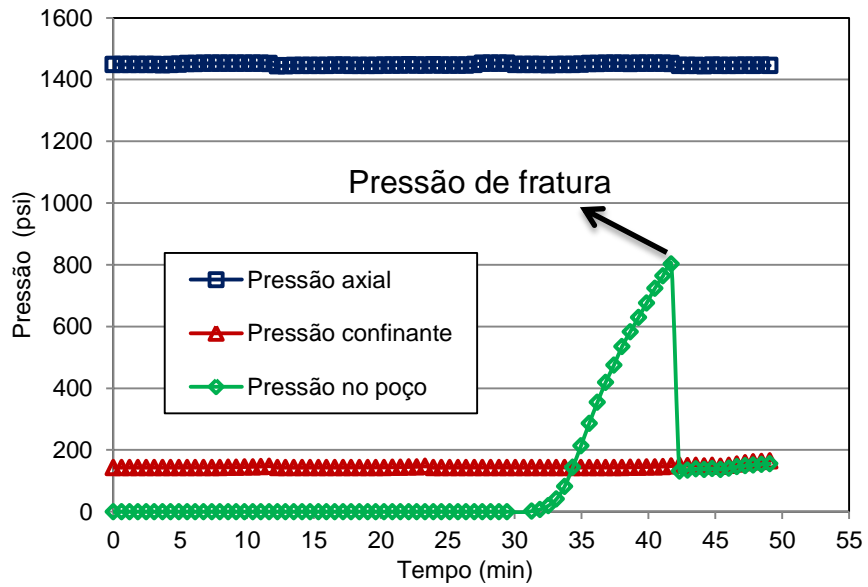


Figura 119- Gráfico de fraturamento #4, com amostra de arenito com fenda e resinado (R15L com endurecedor 2).

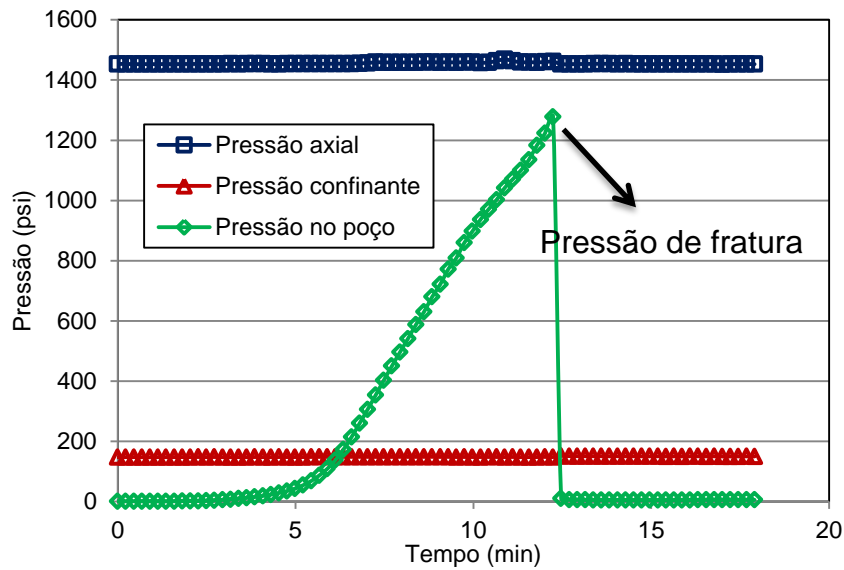


Figura 120 - Gráfico de fraturamento #5, com amostra de arenito resinado (R15L com endurecedor 1) com injeção sob pressão.

Tabela 26 - Pressão de fratura dos arenitos após os testes.

Teste	Amostra	Pressão de fratura (psi)
Fraturamento #1	Arenito virgem # 1	1.175,9
Fraturamento #2	Arenito virgem # 2	1.011,4
Fraturamento #3	Arenito com fenda e resinado (R15L com endurecedor 1)	1.069,0
Fraturamento #4	Arenito com fenda e resinado (R15L com endurecedor 2)	802,4
Fraturamento #5	Arenito resinado (R15L com endurecedor 1) com injeção sob pressão.	1.295,3

A Figura 121 mostra os corpos de prova fraturados após o teste. Nota-se que em todos os corpos de prova a fratura ocorreu na extremidade do cilindro de arenito. Isso provavelmente ocorreu em função do estado de tensões, das pressões axiais aplicadas, que tendem a fragilizar essas regiões por estarem mais próximas aos pistões. Entretanto, o fato da fratura não ter sido gerada na interface entre a resina e a superfície da fenda nos corpos de prova de arenitos que receberam uma fenda previamente e foram resinados (Figura 121 (c) e (d)) demonstra que a resina foi eficiente. O resultado mostra que o polímero foi capaz de tamponar eficientemente a fratura, garantindo uma boa aderência e selamento, e reforçando a resistência do arenito, quando foi usado tanto o endurecedor 1 quanto o endurecedor 2, resistindo a diferenciais de pressão maiores que 800 psi, o que é bastante significativo e adequado para operações de perfuração de poços.

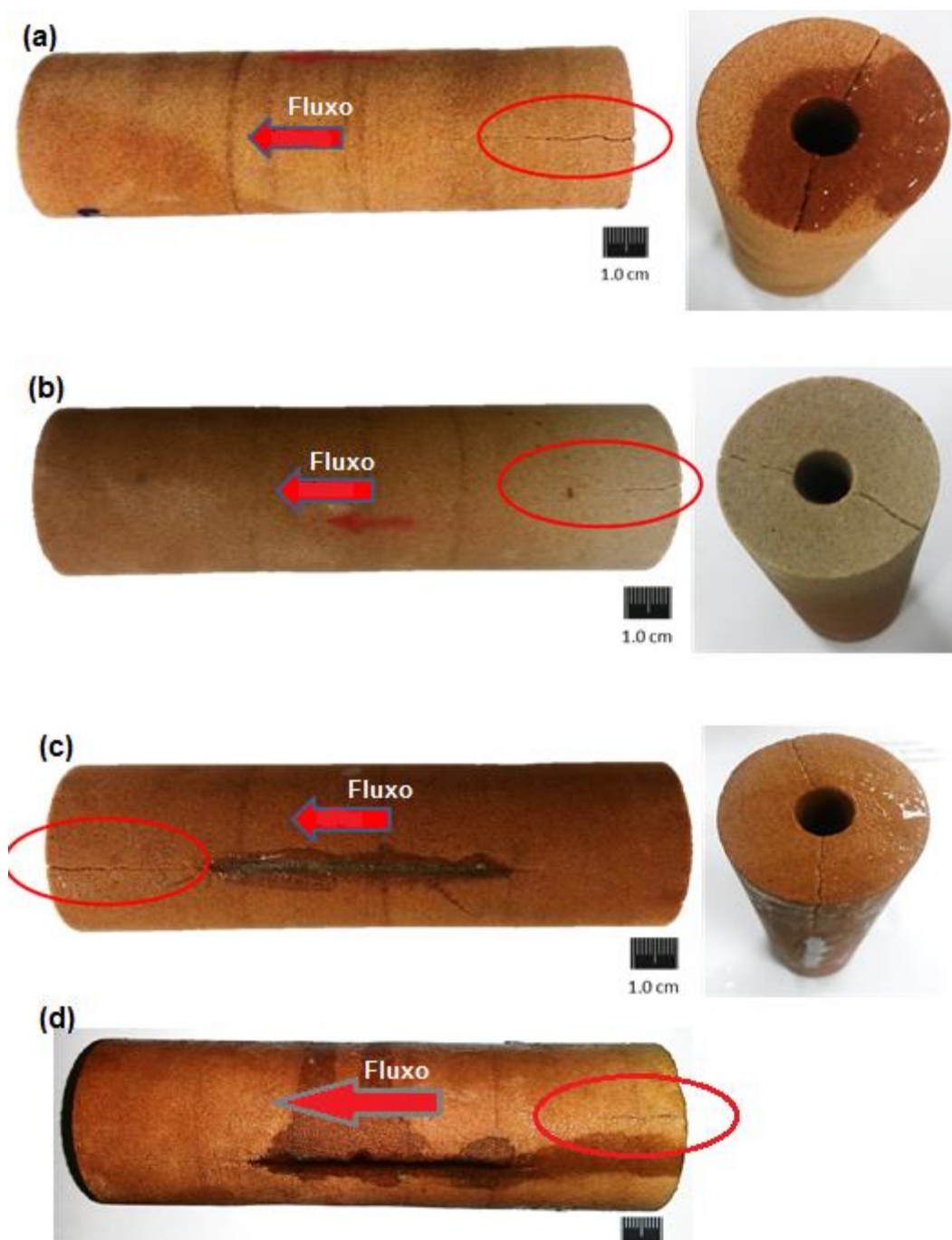


Figura 121 - Fotos dos arenitos virgens (a) e (b), do arenito com fenda/resinado (R15L com endurecedor 1) (c) e do arenito com fenda/resinado (R15L com endurecedor 2) (d), após o teste de fraturamento. O círculo mostra a fratura gerada.

A Figura 122 mostra o corpo de prova de arenito que sofreu injeção sob pressão da resina R15L misturada com o endurecedor 1, antes e após o teste de fraturamento. Novamente, é possível visualizar que a fratura criada durante o teste foi gerada na extremidade do mesmo. O resultado de pressão de fratura para esse material (Fraturamento #5), mostrado na Tabela 26, foi em torno de 1295 psi, ou seja, mais de 200 psi maior que a dos testes com o arenito virgem. Isso é esperado, uma vez que a resina ao ser efetivamente injetada nos poros do arenito e também recobrir a superfície interna da parede do “poço”, funcionou como um material de consolidação e reforço da rocha. Tal resultado demonstra de maneira clara a capacidade da resina estudada de atuar como material de fortalecimento de formações rochosas durante a perfuração do poço.



Figura 122 – Fotos do arenito resinado (R15L com endurecedor 1) e com injeção sob pressão, antes (a) e após o teste de fraturamento (b). O círculo mostra a fratura gerada.

c) Simulação de combate à perda de circulação em formações de alta permeabilidade

Com o objetivo de simular o comportamento da resina ao se infiltrar em uma formação de alta permeabilidade, um teste de injeção foi executado conforme descrito a seguir. No tubo de acrílico do equipamento contendo as esferas de vidro foram colocadas 120 g do polímero poliepóxi R15L mais 43,3 g de endurecedor 1 previamente misturados (Figura 123), que equivale a proporções estequiométricas epóxi/hidrogênio ativos. Aplicou-se uma pressão de 40 psi com nitrogênio com o objetivo de injetar toda a mistura através do leito de esferas de vidro, sendo em

seguida despressurizado o sistema. Após 40 minutos em estática, o sistema foi novamente pressurizado e a massa foi injetada por mais 1 cm. Neste momento, verificou-se que a mesma moveu-se com uma velocidade bem menor que anteriormente. Isso ocorreu em função da alta viscosidade adquirida pela mistura devido ao processo de cura. A pressão foi então novamente aliviada, e o sistema foi mantido em estática por mais 4 horas à temperatura ambiente. Após esse período, o sistema foi pressurizado, agora com 100 psi e não se observou mais nenhum fluxo. Após esse teste o tubo de acrílico contendo o leito de esferas de vidro foi levado ao tomógrafo. A Figura 124 mostra as imagens tomográficas de parte do leito contendo a resina e parte do leito sem as resinas para uma visualização comparativa. Na parte superior contendo a resina injetada, verifica-se que a mesma penetrou de maneira uniforme, deixando uma quantidade mínima de espaços não preenchidos. O fato de o sistema ter sido capaz de manter a pressão interna comprova isso, uma vez que, se tivesse ocorrido a formação de um caminho no qual o gás pudesse passar a pressão não teria sido mantida.

Este teste simulou o comportamento da resina quando injetada em uma formação de alta permeabilidade. Neste, pode-se visualizar que a mesma se infiltrou de maneira homogênea e após 40 minutos adquiriu boa resistência e adesividade. Provavelmente, neste ponto a resina já seria capaz de interromper ou reduzir a perda de fluido para a formação. Além disso, após um período de 4 horas a temperatura ambiente, o sistema estava totalmente curado, solidificado e com boa aderência à superfície das esferas de vidro e da parede de acrílico.

O resultado deste teste demonstrou a habilidade da resina de penetrar de maneira homogênea em formações de alta porosidade e/ou permeabilidade, bem como demonstrou sua capacidade de tamponar e consolidar eficientemente os espaços existentes na matriz rochosa, representada pelas esferas de vidro.



Figura 123 - Simulação de combate à perda de circulação em formação de alta permeabilidade.

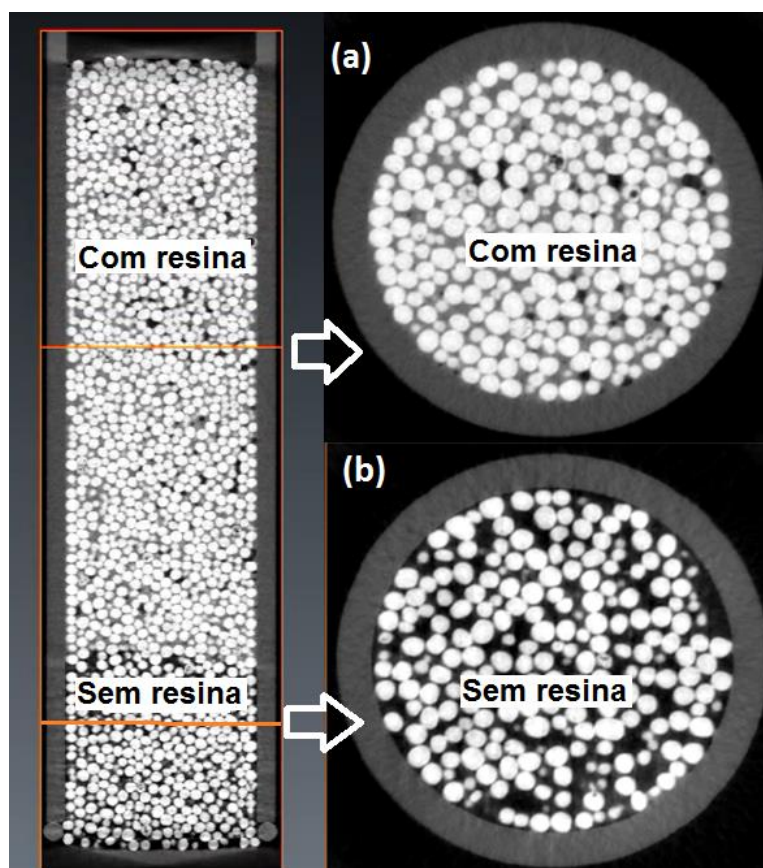


Figura 124 - Imagens tomográficas do leito de esferas de vidro após a simulação de combate à perda em formação de alta permeabilidade: (a) Parte do leito contendo a resina, (b) parte do leito isento de resina.

7 CONCLUSÕES

- A síntese dos poligliceróis altamente ramificados a partir do carbonato de glicerila seguindo a rota sintética proposta por Rokicki⁹⁹ pode ser efetuada a um custo menor e com o mesmo sucesso sem a utilização de atmosfera inerte.
- Os poligliceróis altamente ramificados estudados mostraram uma elevada afinidade e forte interação com as argilas esmectíticas, o que explica a excelente capacidade de atuação destes como inibidores de hidratação das argilas.
- Os poligliceróis altamente ramificados obtidos sem etapas de purificação possuem um grande potencial para aplicação como inibidores de reatividade de folhelhos em fluidos de perfuração, como evidenciado pelos resultados de recuperação e de imersão de cascalhos, assim como os resultados de inibição de inchamento de argilas.
- A rota de obtenção da resina epóxi altamente ramificada proposta por Barua¹⁰⁶, pode ser efetuada com o mesmo sucesso e a um menor custo utilizando-se como matéria prima a glicerina loura do biodiesel ao invés do glicerol.
- A resina epóxi altamente ramificada obtida tem um grande potencial de aplicação como aditivo de combate à perda ou de fortalecimento de formações em operações de perfuração, devido às suas propriedades mecânicas, bombeabilidade, adesividade e resistência térmica;
- Fez-se o estudo cinético da cura das resinas através da técnica de DSC onde se observou a redução da energia de ativação com o aumento do teor de glicerol na molécula do polímero poliepóxi.
- Estudou-se também o comportamento das viscosidades destas durante o processo de cura.
- O estudo demonstrou que variando-se o endurecedor e a carga (bentonita ou argila organofílica) variou-se drasticamente o comportamento mecânico durante a compressão.

- Durante o trabalho, testou-se a cura da resina com o endurecedor Diamino-difenil-metano, onde se observou ótimas propriedades.
- Este trabalho demonstrou a aplicação de 2 produtos derivados de um subproduto do biodiesel, o glicerol, cuja produção está em franco crescimento e demanda novos usos a fim de que este não se torne um passivo ambiental.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para dar continuidade aos trabalhos aqui iniciados, propõem-se os seguintes estudos:

- Promover a modificação estrutural do poliglicerol altamente ramificado como, por exemplo, a hidrofobização ou a cationização, para obter a melhora das propriedades de inibição;
- Testar diferentes formulações de fluidos e diferentes aditivos a fim de se avaliar possíveis interações entre estes e os poliglicerois altamente ramificados;
- Ajustar a formulação e a proporção resina/endurecedores para diferentes condições de temperatura e pressão, tempo de pega, e propriedades mecânicas;
- Testar em escala piloto e em teste de campo a aplicação da resina no poço.
- Promover a análise de viabilidade econômica dos produtos estudados x fornecimento de glicerina;
- Estudar a viabilidade de redução ou eliminação do bisfenol A na resina estudada;
- Analisar o comportamento da resina com diferentes concentrações de argilas e estudos da morfologia das argilas nesses compósitos.
- Avaliar o comportamento da resina frente à contaminação com fluidos de perfuração base água e base não aquosa.
- Estudar o mecanismo de interação do poliglicerol altamente ramificado no espaçamento interbasal por modelagem computacional.

REFERÊNCIAS

- ¹ GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill,, 1968.(International series in the earth and planetary sciences).
- ² BALTAR, C. A. M. (Ed.); LUZ, A. B. da (Ed.). **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Recife: CETEM/UFPE, 2003.
- ³ Murray, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays**. [Boston]: Elsevier, 2006. v. 2.
- ⁴ 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**, [Amsterdam], v. 14, n. 1, p. 19-34, 1997.
- ⁵ THENG, B. K. G.. **Formation and properties of clay-polymer complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- ⁶ LETEY, J. Adsorption and desorption of polymers on soil. **Soil Science**, [Baltimore] v. 158, n. 4, p. 244-248, 1994.
- ⁷ Parfitt, R. L., and D. J. Greenland. The adsorption of poly (ethylene glycols) on clay minerals. **Clay Minerals**, [London], v. 8, n. 3. p. 305-315, 1970.
- ⁸ THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- ⁹ Darley, H.C.H.; Gray, G.R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**, Houston: Gulf Publishing, 1988.
- ¹⁰ CAENN, R.; CHILLINGAR, G.V. Drilling fluids: State of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [Amsterdam], v. 14, n. 3, p. 221-230, 1996.
- ¹¹ STEIGER, R. P.; LEUNG, P. K. Quantitative determination of the mechanical properties of shales. **SPE drilling engineering**, [Richardson, Tex.], v. 7, n. 3, p. 181-185, 1992.
- ¹² VAN OORT, E. et al. Critical parameters in modeling the chemical aspects of borehole stability in shales and in designing improved water-based shale drilling fluids. **Paper SPE**, [Dallas, Tex], v. 28309, p. 25-28, 1994.
- ¹³ VAN OORT, E., Physico-chemical stabilization of shales. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1997, Houston, Texas. **Proceedings...** [Sl.]: Society of Petroleum Engineers 1997.

- ¹⁴ QU, Y. et al. Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, [Amsterdam], v. 44, n. 3, p. 265-268, 2009.
- ¹⁵ PATEL, A. et al. Advances in inhibitive water-based drilling fluids: can they replace oil-based muds?. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 2007, Houston, Texas. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2007.
- ¹⁶ FRIEDHEIM, J. E. et al. Superior performance with minimal environmental impact: a novel nonaqueous drilling fluid. In: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE, 1993, Amsterdam. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1993.
- ¹⁷ FRIEDHEIM, J. E. et al. An environmentally superior replacement for mineral-oil drilling fluids. In: OFFSHORE EUROPE, 1991, Aberdeen. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1991.
- ¹⁸ DAVIES, J. M. et al. Environmental effects of the use of oil-based drilling muds in the North Sea. **Marine Pollution Bulletin**, [London], v. 15, n. 10, p. 363-370, 1984.
- ¹⁹ KINGSTON, P. F. Impact of offshore oil production installations on the benthos of the North Sea. **ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil**, [London], v. 49, n. 1, p. 45-53, 1992.
- ²⁰ O'BRIEN, D. E. et al. Stabilizing sensitive shales with inhibited potassium-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Technology**, [Dallas, Tex], v. 25, n. 09, p. 1,089-1,100, 1973.
- ²¹ SOUZA, C. E. C. et al. Inhibitive properties of cationic polymers in a borehole environment. **Journal of applied polymer science**, v. 102, n. 3, p. 2158-2163, 2006.
- ²² SOUZA, C. E. C.; NASCIMENTO, R. SV. Adsorption behavior of cationic polymers on bentonite. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 94, n. 2, p. 579-583, 2008.
- ²³ RETZ, R. H. et al. An Environmentally Acceptable and Field-Practical Cationic Polymer Mud System. In: OFFSHORE EUROPE, 1991, Aberdeen. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1991.
- ²⁴ REID, P. I.; DOLAN, B.; CLIFF, S. Mechanism of shale inhibition by polyols in water based drilling fluids. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 1995, San Antonio, Texas. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1995. p. 155-167.
- ²⁵ Texas United Chemical Company LLC. (Houston, TX). James P. Cashion; James W. Dobson. **Glycol solution drilling system**. U.S. Patent n. 6103671, 20 nov. 1997, 15 ago. 2000.
- ²⁶ VAN OORT, E. On the physical and chemical stability of shales. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [Amsterdam], v. 38, n. 3, p. 213-235, 2003.

- ²⁷ LOMBA, R. F.T.; CHENEVERT, M. E.; SHARMA, M. M. The role of osmotic effects in fluid flow through shales. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [Amsterdam], v. 25, n. 1, p. 25-35, 2000.
- ²⁸ LOMBA, R. F.T.; CHENEVERT, M. E.; SHARMA, M. M. The ion-selective membrane behavior of native shales. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [Amsterdam], v. 25, n. 1, p. 9-23, 2000.
- ²⁹ VAN OORT, E.; HALE, A. H.; MODY, F. K. Manipulation of coupled osmotic flows for stabilisation of shales exposed to water-based drilling fluids. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1995, Dallas, Texas. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers 1995. p. 497-509.
- ³⁰ AL-BAZALI, T. M. et al. An experimental investigation on the impact of capillary pressure diffusion osmosis and chemical osmosis on the stability and reservoir hydrocarbon capacity of shales. In: OFFSHORE EUROPE, 2009, Aberdeen. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2009.
- ³¹ VAN OORT, E. A novel technique for the investigation of drilling fluid induced borehole instability in shales. In: ROCK MECHANICS IN PETROLEUM ENGINEERING, 1994, Netherlands. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1994.
- ³² SENSOY, T. et al. Minimizing water invasion in shales using nanoparticles. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2009, New Orleans. [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2009.
- ³³ CAI, J. et al. Decreasing water invasion into Atoka shale using nonmodified silica nanoparticles. **SPE Drilling & Completion**, [Richardson], v. 27, n. 01, p. 103-112, 2012.
- ³⁴ ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. **Accounts of chemical research**, [Washington], v. 35, n. 9, p. 686-694, 2002.
- ³⁵ HORVÁTH, I. T.; ANASTAS, P. T. Introduction: green chemistry. **Chemical reviews**, [Easton], v. 107, n. 6, p. 2167-2168, 2007.
- ³⁶ ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: principles and practice. **Chemical Society Reviews**, [London], v. 39, n. 1, p. 301-312, 2010.
- ³⁷ MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, [São Paulo], v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- ³⁸ PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [São Paulo], v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

- ³⁹ BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, [São Paulo], v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- ⁴⁰ LEONETI, A. B.; ARAGAO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, [New York], v. 45, p. 138-145, 2012.
- ⁴¹ CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. *Energy*, [S.I.], v. 60, p. 485-491, 2013.
- ⁴² SILVA, C. X. de A. da; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. de A. Obtenção de aditivos oxigenados para a gasolina a partir da glicerina de produção de biodiesel. In: PDPETRO, 4, 2007, Campinas, SP. **Anais...** Natal: ABPG, 2007.
- ⁴³ GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- ⁴⁴ BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. **Biodiesel science and technology**: from soil to oil. [S.I.]: Elsevier, 2010. p. 571.
- ⁴⁵ GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. New York: McGraw-hill, 2008.
- ⁴⁶ LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**: ... 87. ed. Boca Raton: CRC, 2006.
- ⁴⁷ QUISPE, C. A.G.; CORONADO, C. J.R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [Amsterdam], v. 27, p. 475-493, 2013.
- ⁴⁸ LARSEN, A. C. Co-digestão anaerobia de glicerina bruta e efluente de fecularia. 2009. Dissertação (Mestrado) - **Universidade Estadual do Oeste do Paraná**, Cascavel, PR, 2009.
- ⁴⁹ FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel energia do futuro**. 1. ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006.
- ⁵⁰ MEDEIROS, M. de A.; LAGO, R. M. Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1079-1084, 2011.
- ⁵¹ ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: an update. **Energy Conversion and Management**, [New York], v. 50, n. 10, p. 2600-2604, 2009.

- ⁵² GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Glycerol etherification to polyglycerols using Ca^{1+} $x\text{Al}^{1-}$ $x\text{La}x\text{O}_3$ composite catalysts in a solventless medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [Amsterdam], v. 44, n. 1, p. 117-122, 2013.
- ⁵³ YUAN, Z. et al. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresource technology**, [New York], v. 101, n. 18, p. 7088-7092, 2010.
- ⁵⁴ PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, [Weinheim], v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 2007.
- ⁵⁵ LENARDÃO, E. J. et al. Green chemistry: the 12 principles of green chemistry and its insertion in the teach and research activities. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- ⁵⁶ PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.
- ⁵⁷ SHELDON, R. A. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. **Green Chemistry**, [Cambridge] v. 7, n. 5, p. 267-278, 2005.
- ⁵⁸ MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource technology**, [New York], v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- ⁵⁹ Hydra Fluids, Inc. (Houston, TX), Thomas E. Peterson. **Drilling and completion fluid**. U.S. Patent n. 4780220, 26 maio 1987, 25 out. 1988.
- ⁶⁰ M-I Drilling Fluids, L.L.C. (Houston, TX). Li-Jein J. Lee; Arvind D. Patel. **Water-based drilling fluids for reduction of water adsorption and hydration of argillaceous rocks**. U.S. Patent n. 5635458, 1 mar. 1995, 3 jun. 1997.
- ⁶¹ YOUSIF, M. H.; YOUNG, D.B. A simple correlation to predict the hydrate point suppression in drilling fluids. In: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE, 1993, Amsterdam. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1993.
- ⁶² Engineered Drilling Solutions Inc. (CA). Daniel Guy Pomerleau. **Glycerol based drilling fluids**. U.S. Patent Application 13/280,149, 24 out. 2011.
- ⁶³ O'Brien-Goins-Simpson & Associates (Houston, TX). Thad O. Walker; Jay P. Simpson; Harry L. Dearing. **Fast drilling invert emulsion drilling fluids**. U.S. Patent n. 4,508,628, 2 abr. 1985.
- ⁶⁴ Shell Oil Company (Houston, TX). Arthur Herman Hale; Eric van Oort. **Efficiency of polyglycerol with other additives to remove water from shale**. U.S. Patent n. 5,686,396, 11 nov. 1997.
- ⁶⁵ Cognis Deutschland GmbH & Co. KG (Duesseldorf, DE). Heinz Mueller et al. **Lubricants for drilling fluids**. U.S. Patent n. 6,806,235, 19 out. 2004.

- ⁶⁶ Calgene Chemical, Inc. (Skokie, IL). Frank J. Flider. **Polyglycerol esters as functional fluids and functional fluid modifiers**. U.S. Patent n. 5,380,469, 10 jan. 1995.
- ⁶⁷ HALLIDAY, W.; CLAPPER, D. K.; SMALLING, M. New gas hydrate inhibitors for deepwater drilling fluids. In: IADC/SPE DRILLING CONFERENCE, 1998, Dallas. **Proceedings...** [S.I.], 1998. p. 201-211.
- ⁶⁸ Shell Oil Company (Houston, TX). Arthur H. Hale; George C. Blytas; Ashok K. R. Dewan. **Drilling fluids comprising polycyclic polyether polyol**. U.S. Patent n. 5,248,665, 28 set. 1993.
- ⁶⁹ Shell Oil Company (Houston, TX). Arthur H. Hale; George C. Blytas. **Alcohol-in-oil drilling fluid system comprising polycyclic polyetherpolyol**. U.S. Patent n. 5,198,416, 30 mar. 1993.
- ⁷⁰ HAWKER, C.; FRÉCHET, J. M. J. A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [London], n. 15, p. 1010-1013, 1990.
- ⁷¹ HAWKER, C. J.; FRECHET, J. M. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. **Journal of the American Chemical Society**, [London], v. 112, n. 21, p. 7638-7647, 1990.
- ⁷² FREY, H.; HAAG, R. Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material. **Reviews in Molecular Biotechnology**, [S.I.], v. 90, n. 3, p. 257-267, 2002.
- ⁷³ TOMALIA, D. A. et al. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. **Polymer Journal**, [Tokyo], v. 17, n. 1, p. 117-132, 1985.
- ⁷⁴ TOMALIA, D. A. et al. Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers. **Macromolecules**, [S.I.], v. 19, n. 9, p. 2466-2468, 1986.
- ⁷⁵ JIKEI, M.; KAKIMOTO, M. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. **Progress in Polymer Science**, [New York], v. 26, n. 8, p. 1233-1285, 2001.
- ⁷⁶ YOUNG, J. K. et al. "Smart" cascade polymers. modular syntheses of four-directional dendritic macromolecules with acidic, neutral, or basic terminal groups and the effect of ph changes on their hydrodynamic radii. **Macromolecules**, [S.I.], v. 27, n. 13, p. 3464-3471, 1994.
- ⁷⁷ YAN, D.; ZHOU, Z. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated from polycondensation of AB₂ type monomers in the presence of multifunctional core moieties. **Macromolecules**, [S.I.], v. 32, n. 3, p. 819-824, 1999.

- ⁷⁸ MATYJASZEWSKI, K. et al. Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. 1. Acrylic AB* monomers in "living" radical polymerizations. **Macromolecules**, [S.I.], v. 30, n. 17, p. 5192-5194, 1997.
- ⁷⁹ YAN, D.; MÜLLER, A. H.E.; MATYJASZEWSKI, K. Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 2. Degree of branching. **Macromolecules**, [S.I.], v. 30, n. 23, p. 7024-7033, 1997.
- ⁸⁰ HAWKER, C. J. et al. Preparation of hyperbranched and star polymers by a "living", self-condensing free radical polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, [London], v. 117, n. 43, p. 10763-10764, 1995.
- ⁸¹ VOIT, B. I. Dendritic polymers: from aesthetic macromolecules to commercially interesting materials. **Acta polymerica**, [Berlin], v. 46, n. 2, p. 87-99, 1995.
- ⁸² PELESHANKO, S.; TSUKRUK, V. V. The architectures and surface behavior of highly branched molecules. **Progress in Polymer Science**, [Oxford], v. 33, n. 5, p. 523-580, 2008.
- ⁸³ HÖLTER, D.; BURGATH, A.; FREY, H. Degree of branching in hyperbranched polymers. **Acta Polymerica**, [Berlin], v. 48, n. 1-2, p. 30-35, 1997.
- ⁸⁴ KRICHELDORF, H. R. et al. Hyperbranched polyesters of 3, 5-diacetoxybenzoic acid: A reinvestigation. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [New York] v. 42, n. 15, p. 3751-3760, 2004.
- ⁸⁵ VOIT, B. New developments in hyperbranched polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [New York] v. 38, n. 14, p. 2505-2525, 2000.
- ⁸⁶ SUZUKI, M.; II, A.; SAEGUSA, T. Multibranching polymerization: palladium-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine. **Macromolecules**, [S.I.], v. 25, n. 25, p. 7071-7072, 1992.
- ⁸⁷ SUZUKI, M. et al. New ring-opening polymerization via a π -allylpalladium complex. 5. Multibranching polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine. **Macromolecules**, [S.I.] v. 31, n. 6, p. 1716-1719, 1998.
- ⁸⁸ SUNDER, A. et al. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. **Macromolecules**, [S.I.], v. 32, n. 13, p. 4240-4246, 1999.
- ⁸⁹ GARAMUS, V. M. et al. Hyperbranched polymers: structure of hyperbranched polyglycerol and amphiphilic poly (glycerol ester) s in dilute aqueous and nonaqueous solution. **Macromolecules**, [S.I.], v. 37, n. 22, p. 8394-8399, 2004.
- ⁹⁰ KAINTHAN, R. K. et al. Blood compatibility of novel water soluble hyperbranched polyglycerol-based multivalent cationic polymers and their interaction with DNA. **Biomaterials**, [S.I.], v. 27, n. 31, p. 5377-5390, 2006.

- ⁹¹ KAINTHAN, R. K. et al. In vitro biological evaluation of high molecular weight hyperbranched polyglycerols. **Biomaterials**, [S.I.], v. 28, n. 31, p. 4581-4590, 2007.
- ⁹² KAINTHAN, R. K. et al. Hydrophobically derivatized hyperbranched polyglycerol as a human serum albumin substitute. **Biomaterials**, [S.I.], v. 29, n. 11, p. 1693-1704, 2008.
- ⁹³ KUMAR, K. R.; BROOKS, D. E. Comparison of hyperbranched and linear polyglycidol unimolecular reverse micelles as nanoreactors and nanocapsules. **Macromolecular rapid communications**, [S.I.], v. 26, n. 3, p. 155-159, 2005.
- ⁹⁴ ZHAO, Y. H. et al. Porous membranes modified by hyperbranched polymers: I. preparation and characterization of PVDF membrane using hyperbranched polyglycerol as additive. **Journal of membrane science**, [Amsterdam], v. 290, n. 1, p. 222-229, 2007.
- ⁹⁵ STEINHILBER, D. et al. Hyperbranched polyglycerols on the nanometer and micrometer scale. **Biomaterials**, [S.I.] v. 32, n. 5, p. 1311-1316, 2011.
- ⁹⁶ WAN, D.; FU, Q.; HUANG, J. Synthesis of amphiphilic hyperbranched polyglycerol polymers and their application as template for size control of gold nanoparticles. **Journal of applied polymer science**, [New York], v. 101, n. 1, p. 509-514, 2006.
- ⁹⁷ SUNDER, A.; MÜLHAUPT, R.; FREY, H. Hyperbranched polyether-polyols based on polyglycerol: polarity design by block copolymerization with propylene oxide. **Macromolecules**, [S.I.], v. 33, n. 2, p. 309-314, 2000.
- ⁹⁸ WILMS, D. et al. Hyperbranched polyglycerols with elevated molecular weights: a facile two-step synthesis protocol based on polyglycerol macroinitiators. **Macromolecules**, [S.I.], v. 42, n. 9, p. 3230-3236, 2009.
- ⁹⁹ ROKICKI, G. et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. **Green Chemistry**, [Cambridge], v. 7, n. 7, p. 529-539, 2005.
- ¹⁰⁰ OCHOA-GÓMEZ, J. R. et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization. **Applied Catalysis A: General**, [New York], v. 366, n. 2, p. 315-324, 2009.
- ¹⁰¹ HALL, N. Chemists clean up synthesis with one-pot reactions. **Science**, [New York], v. 266, p. 32-34, 1994.
- ¹⁰² ALBRECHT, Ł.; JIANG, H.; JORGENSEN, K. A. A simple recipe for sophisticated cocktails: organocatalytic one-pot reactions: concept, nomenclature, and future perspectives. **Angewandte Chemie International Edition**, [Weinheim], v. 50, n. 37, p. 8492-8509, 2011.

- ¹⁰³ FINK, J. K. **Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers**. Norwich: William Andrew, 2013.
- ¹⁰⁴ MAY, C. A. (Ed.). **Epoxy resins: chemistry and technology**. Boca Raton: CRC Press, 1987.
- ¹⁰⁵ ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.
- ¹⁰⁶ BARUA, S.; DUTTA, G.; KARAK, N. Glycerol based tough hyperbranched epoxy: Synthesis, statistical optimization and property evaluation. **Chemical Engineering Science**, [Amsterdam], v. 95, p. 138-147, 2013.
- ¹⁰⁷ SOLOMONS, T.W. Graham. **Organic chemistry**, New York: Wiley, 1996. p.451.
- ¹⁰⁸ CLAYDEN, J.; WARREN, S.; GREEVES, N.; WOTHERS, P. **Organic chemistry**. Oxford: University Press, 2000. p. 418.
- ¹⁰⁹ BRANDÃO, M. C. R. **Desenvolvimento tecnológico de biomassa: síntese e avaliação de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhorados de cetano**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011. p. 73.
- ¹¹⁰ KRAFIT, P. et al. **Process for the Manufacture of Dichloropropanol by Chlorination of Glycerol**. US pat.20080281132, 13 nov. 2008.
- ¹¹¹ IKEDA, A.; KATOH, K.; TAGAYA, H. Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis. **Journal of Materials Science**, [Andover], v. 43, n. 7, p. 2437-2441, 2008.
- ¹¹² RITZENTHALER, S.; GIRARD-REYDET, E.; PASCAULT, J. P. Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly (methyl methacrylate) and epoxy networks. **Polymer**, [Oxford], v. 41, n. 16, p. 6375-6386, 2000.
- ¹¹³ CHANG, T. D.; CARR, S. H.; BRITAIN, J. O. Studies of epoxy resin systems: part B: effect of crosslinking on the physical properties of an epoxy resin. **Polymer Engineering & Science**, [Stamford], v. 22, n. 18, p. 1213-1220, 1982.
- ¹¹⁴ GUPTA, V. B. et al. The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system. **Polymer Engineering & Science**, [Stamford], v. 25, n. 13, p. 812-823, 1985.
- ¹¹⁵ CALLISTER JR, W. D.; SOARES, S. M. S. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- ¹¹⁶ LEE, H.; NEVILLE, K., **Handbook of epoxy resins**. New York: McGraw –Hill, [1967].

- ¹¹⁷ SCHADLER, L. S.; GIANNARIS, S. C.; AJAYAN, P. M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. **Applied Physics Letters**, [Melville], v. 73, n. 26, p. 3842-3844, 1998.
- ¹¹⁸ ZHANG, K. et al. Preparation and characterization of modified-clay-reinforced and toughened epoxy-resin nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, [New York], v. 91, n. 4, p. 2649-2652, 2004.
- ¹¹⁹ LIU, W.; HOA, S. V.; PUGH, M. Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [New York], v. 65, n. 15, p. 2364-2373, 2005.
- ¹²⁰ QI, B. et al. Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. **Composite structures**, [England], v. 75, n. 1, p. 514-519, 2006.
- ¹²¹ HO, M. W. et al. Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays. **Composite Structures**, [England], v. 75, n. 1, p. 415-421, 2006.
- ¹²² SOROUSH, H.; SAMPAIO, J. H. B.; NAKAGAWA E. Y. Investigation into strengthening methods for stabilizing wellbores in fractured formations. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2006, San Antonio. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2006.
- ¹²³ MCLEAN, M. R.; ADDIS, M.A. Wellbore stability analysis: a review of current methods of analysis and their field application. In: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE, 1990, Houston. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2006.
- ¹²⁴ TAN, C. P.; RICHARDS, B. G.; RAHMAN, S.S. Managing physico-chemical wellbore instability in shales with the chemical potential mechanism. In: SPE ASIA PACIFIC OIL AND GAS CONFERENCE, 1996, Australia. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 1996.
- ¹²⁵ MESSENGER, J. Lost circulation: a practical approach to preventing, assessing, and solving lost circulation problems. Tulsa: **Penn-Well Publishing**, 1981.
- ¹²⁶ WANG, H. et al. Best practice in understanding and managing lost circulation challenges. *SPE Drilling & Completion*, [Richardson], v. 23, n. 02, p. 168-175, 2008.
- ¹²⁷ HOWARD, G. C. et al. An analysis and the control of lost circulation. **Journal of Petroleum Technology**, [Dallas, Tex], v. 3, n. 06, p. 171-182, 1951.
- ¹²⁸ KUMAR, A. et al. Wellbore strengthening: the less-studied properties of lost-circulation materials. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2010, Florence, Italy. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2010.

- ¹²⁹ WANG, H. et al. The key to successfully applying today's lost circulation solutions. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2005, Dallas. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2005.
- ¹³⁰ FIDAN, E.; BABADAGLI, T.; KURU, E. Use of cement as lost circulation material-field case studies. In: IADC/SPE ASIA PACIFIC DRILLING TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXHIBITION, 2004, Malaysia. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2004.
- ¹³¹ MANSURE, A. J. Polyurethane grouting geothermal lost circulation zones. In: IADC/SPE DRILLING CONFERENCE, 2002, Dallas. **Proceedings...** [SI.], 2002.
- ¹³² KUZNETSOVA, O. N. et al. Application of acetone-formaldehyde resin for the hydraulic seal of oil wells. **Polymer Science**. Series D, v. 1, n. 4, p. 249-252, 2008.
- ¹³³ Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK). Philip D. Nguyen. **Strengthening near well bore subterranean formations**. U.S. Patent n. 7,017,665, 28 mar. 2006.
- ¹³⁴ Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK). Jiten Chatterji et al. **Methods of modifying subterranean strata properties**. U.S. Patent n. 5,875,846, 2 mar. 1999.
- ¹³⁵ Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK). Jiten Chatterji et al. **Well drilling fluids containing epoxy sealants and methods**. U.S. Patent n. 5,911,282, 15 jun. 1999.
- ¹³⁶ Halliburton Company (Duncan, OK). Roger F. Rensvold. **Epoxy resin grouting fluid and method for stabilizing earth formations**. U.S. Patent n. 3,416,604, 1968.
- ¹³⁷ Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK). B. Raghava Reddy et al. **Methods of consolidating formations and forming a chemical casing**. U.S. Patent n. 6,823,940, 30 nov. 2004.
- ¹³⁸ Kelland, M. A. **Production chemicals for the oil and gas industry**. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 22.
- ¹³⁹ Sparlin, D.D.; Hagen, R.W. **Controlling Water in Production Operations**. World Oil, [Houston], July 1984.
- ¹⁴⁰ Schlumberger Technology Corporation (Sugar Land, TX). Haoshi Song; Jack F. Lands, Jr.; Wallace E. Voreck. **Sealing well casings**. U.S. Patent n. 5,833,001, 10 nov. 1998.
- ¹⁴¹ Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK). B. Raghava Reddy et al. **Methods of forming a chemical casing**. U.S. Patent n. 6,848,519, 1 fev. 2005.
- ¹⁴² Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK). James F. Heathman; Rick L. Covington; Bill W. Loughridge. **High temperature epoxy resin compositions, additives and methods**. U.S. Patent n. 6,124,246, 26 set. 2000.

- ¹⁴³ WASNIK, A. S.; METE, S. V.; GHOSH, B. Application of Resin System for Sand Consolidation Mud Loss Control & Channel Repairing. In: SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, 2005, Calgary, Alberta, Canada. **Proceedings...** [S.l.], 2005.
- ¹⁴⁴ MORRIS, K.; DEVILLE, J. P.; JONES, P. Resin-based cement alternatives for deepwater well construction. In: SPE Deepwater Drilling and Completions Conference, 2012, Galveston, Texas, USA. **Proceedings...** [S.l.]: Society of Petroleum Engineer, 2012.
- ¹⁴⁵ SMIT, P. et al. Rigless Operation to Restore Wellbore Integrity using Synthetic-based Resin Sealants. In: **SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition**, [Viena], Society of Petroleum Engineers, 2014.
- ¹⁴⁶ EOFF, L. et al. Water-dispersible resin system for wellbore stabilization. In: **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, [Houston], Society of Petroleum Engineers, 2001.
- ¹⁴⁷ ASTRUC, A. et al. Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings. **Progress in Organic Coatings**, [Amsterdam], v. 65, n. 1, p. 158-168, 2009.
- ¹⁴⁸ SARTORI, R. A. et al. Adsorption of methylene blue on clay minerals particles: analysis of the clay particle sizes. **Química Nova**, [São Paulo], v. 34, n. 4, p. 584-588, 2011.
- ¹⁴⁹ BASSO, J. B. **Transporte e retenção de K⁺, Cu²⁺ e Cl⁻ em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes**: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em colunas. 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ¹⁵⁰ CANEVAROLO JR, S. V. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artiber**, São Paulo, v. 430, 2004.
- ¹⁵¹ TAYLOR, J. C.; MATULIS, C. E. A new method for Rietveld clay analysis: part I: use of a universal measured standard profile for Rietveld quantification of montmorillonites. **Powder Diffraction**, [Swarthmore], v. 9, n. 02, p. 119-123, 1994.
- ¹⁵² BARNER-KOWOLLIK, C. et al. **Mass spectrometry in polymer chemistry**. Hoboken : John Wiley & Sons, 2011. p. 50
- ¹⁵³ BARTON, J. M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions. In: DUŠEK, Karel (Ed.) **Epoxy resins and composites I**. Berlin ; New York : Springer-Verlag, 1985. p. 111-154.
- ¹⁵⁴ COSTA, M. L.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Influence of aromatic amine hardeners in the cure kinetics of an epoxy resin used in advanced composites. **Materials Research**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 65-70, 2005.

- ¹⁵⁵ OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [London], v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970.
- ¹⁵⁶ CALVINO-CASILDA, V. et al. Monitoring the catalytic synthesis of glycerol carbonate by real-time attenuated total reflection FTIR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, [New York], v. 409, p. 106-112, 2011.
- ¹⁵⁷ PATEL, A. et al. Advances in inhibitive water-based drilling fluids-can they replace oil-based muds? In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 2007, Houston, Texas, U.S.A. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2007.
- ¹⁵⁸ GOMEZ, S.; HE, W. Laboratory method to evaluate the fracture development in hard shale formation exposed to drilling fluids. In: AAE FLUID CONFERENCE, 2006, Houston. **Proceedings...** Houston, Tx: AAE, 2006. AAE-06-DF-HO-38.
- ¹⁵⁹ VANDENBERG, E. J. Polymerization of glycidol and its derivatives: A new rearrangement polymerization. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, [New York], v. 23, n. 4, p. 915-949, 1985.
- ¹⁶⁰ ZHOU, H. et al. Glycerol based polyether-nanogels with tunable properties via acid-catalyzed epoxide-opening in miniemulsion. **Reactive and Functional Polymers**, [New York], v. 71, n. 3, p. 356-361, 2011.
- ¹⁶¹ BOL, G. M. et al. The effect of various polymers and salts on borehole and cutting stability in water-base shale drilling fluids. In: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE, 1986, Dallas, Texas. **Proceedings...** [SI.], 1986.
- ¹⁶² ZHONG, H. et al. Poly (oxypropylene)-amidoamine modified bentonite as potential shale inhibitor in water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, [Amsterdam], v. 67, p. 36-43, 2012.
- ¹⁶³ PATEL, A. D. Design and development of quaternary amine compounds: shale inhibition with improved environmental profile. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 2009, The Woodlands, Texas. **Proceedings...** [SI.]: Society of Petroleum Engineers, 2009.
- ¹⁶⁴ ZHONG, H. et al. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [Amsterdam], v. 78, n. 2, p. 510-515, 2011.
- ¹⁶⁵ M-I LLC (Houston, TX). LiJien Lee; Arvind D. Patel; Emanuel Stamatakis. **Glycol based drilling fluid**. U.S. Patent n. 6,291,405, 18 set. 2001.
- ¹⁶⁶ RITZ, M.; VACULIKOVA, L.; PLEVOVÁ, E. Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, [Prague], v. 8, n. 1, p. 47-58, 2011.

- ¹⁶⁷ MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational spectroscopy**, [Amsterdam], v. 31, n. 1, p. 1-10, 2003.
- ¹⁶⁸ XUAN, Y. et al. Inhibiting effect of dopamine adsorption and polymerization on hydrated swelling of montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [Amsterdam], v. 422, n. Complete, p. 50-60, 2013.
- ¹⁶⁹ TĂMĂȘAN, M.; RADU, T.; SIMON, V. Spectroscopic characterisation and in vitro behaviour of kaolinite polyvinyl alcohol nanocomposite. **Applied Clay Science**, [Amsterdam], v. 72, p. 147-154, 2013.
- ¹⁷⁰ MENEZES, R. R. et al. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba (Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba). **Cerâmica**, [S.l.], v. 54, p. 152-159, 2008.
- ¹⁷¹ BRADY, M. E. et al. Highly Inhibitive Low-Salinity Glycol Water-Base Drilling Fluid For Shale Drilling In Environmentally Sensitive Locations. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH SAFETY AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, 1998, Caracas, Venezuela. **Proceedings...** [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 1998.
- ¹⁷² ANDERSON, R. L. et al. Clay swelling—a challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, [Amsterdam], v. 98, n. 3, p. 201-216, 2010.
- ¹⁷³ ASTON, M. S. et al. Water-based glycol drilling muds: shale inhibition mechanisms. In: EUROPEAN PETROLEUM CONFERENCE, 1994, London, United Kingdom. **Proceedings...** [S.l.]: Society of Petroleum Engineer, 1994.
- ¹⁷⁴ FAJNOR, V. Š.; JESENÁK, K. Differential thermal analysis of montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [London], v. 46, n. 2, p. 489-493, 1996.
- ¹⁷⁵ DE SOUZA, C. E. C.; LIMA, Alexandre Souza; NASCIMENTO, Regina Sandra Veiga. Hydrophobically modified poly (ethylene glycol) as reactive clays inhibitor additive in water-based drilling fluids. **Journal of Applied Polymer Science**, [New York], v. 117, n. 2, p. 857-864, 2010.
- ¹⁷⁶ KUILA, U.; PRASAD, M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. **Geophysical Prospecting**, [S.l.], v. 61, n. 2, p. 341-362, 2013.
- ¹⁷⁷ SINGH, S. K. et al. Vital Role of Nanopolymers in Drilling and Stimulations Fluid Applications. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2010, Florence, Italy. **Proceedings...** [S.l.]: Society of Petroleum Engineer, 2010.
- ¹⁷⁸ BAILEY, L. et al. New insight into the mechanisms of shale inhibition using water based silicate drilling fluids. In: IADC/SPE DRILLING CONFERENCE, 1998, Dallas, Texas. **Proceedings...** [S.l.]: Society of Petroleum Engineer, 1998.

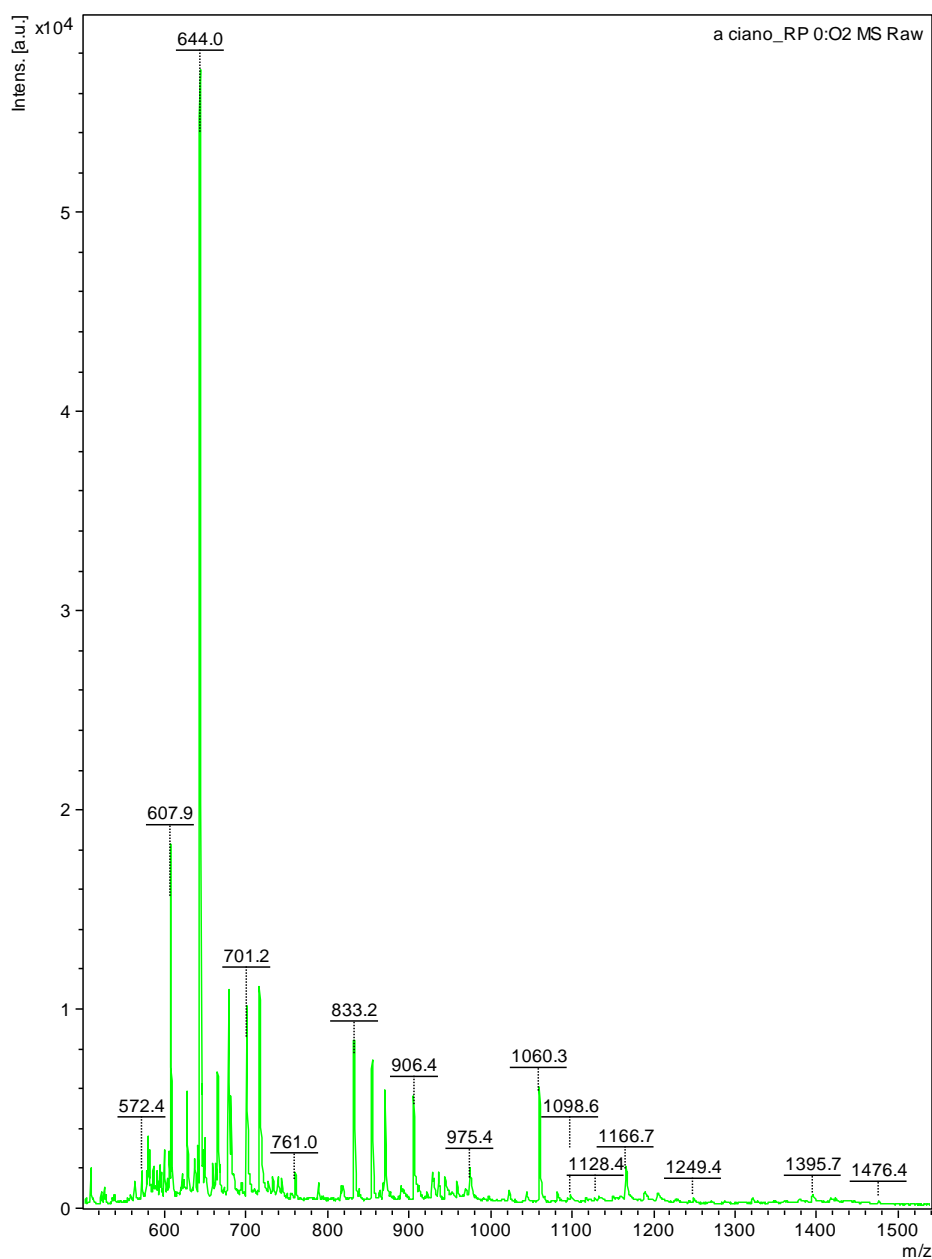
- ¹⁷⁹ JI, L., et al. Drilling Unconventional Shales with Innovative Water-Based Mud–Part I: Evaluation of Nano-Particles as a Physical Shale Inhibitor. In: AADE NATIONAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2011, Houston, Texas. **Proceedings...** Houston, Tx: AADE, 2011. Paper AADE-12-FTCE-50
- ¹⁸⁰ COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [São Paulo], v. 2, p. 37-44, 1999.
- ¹⁸¹ MARCH, J.; SMITH, M. B. **March's advanced organic chemistry**: reactions, mechanisms, and structure. New York: John and Wiley Sons, 2007. p. 384
- ¹⁸² MUSTATA, F. R.; TUDORACHI, N.; BICU, I. Epoxy resins cross-linked with bisphenol A/ methylenedianilinenovolac resin type: Curing and thermal behavior study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [Washington], v. 51, n. 25, p. 8415-8424, 2012.
- ¹⁸³ ONAN, D. D. et al. Elastomeric composites for use in well cementing operations. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas. **Society of Petroleum Engineers**, 1993.

ANEXOS

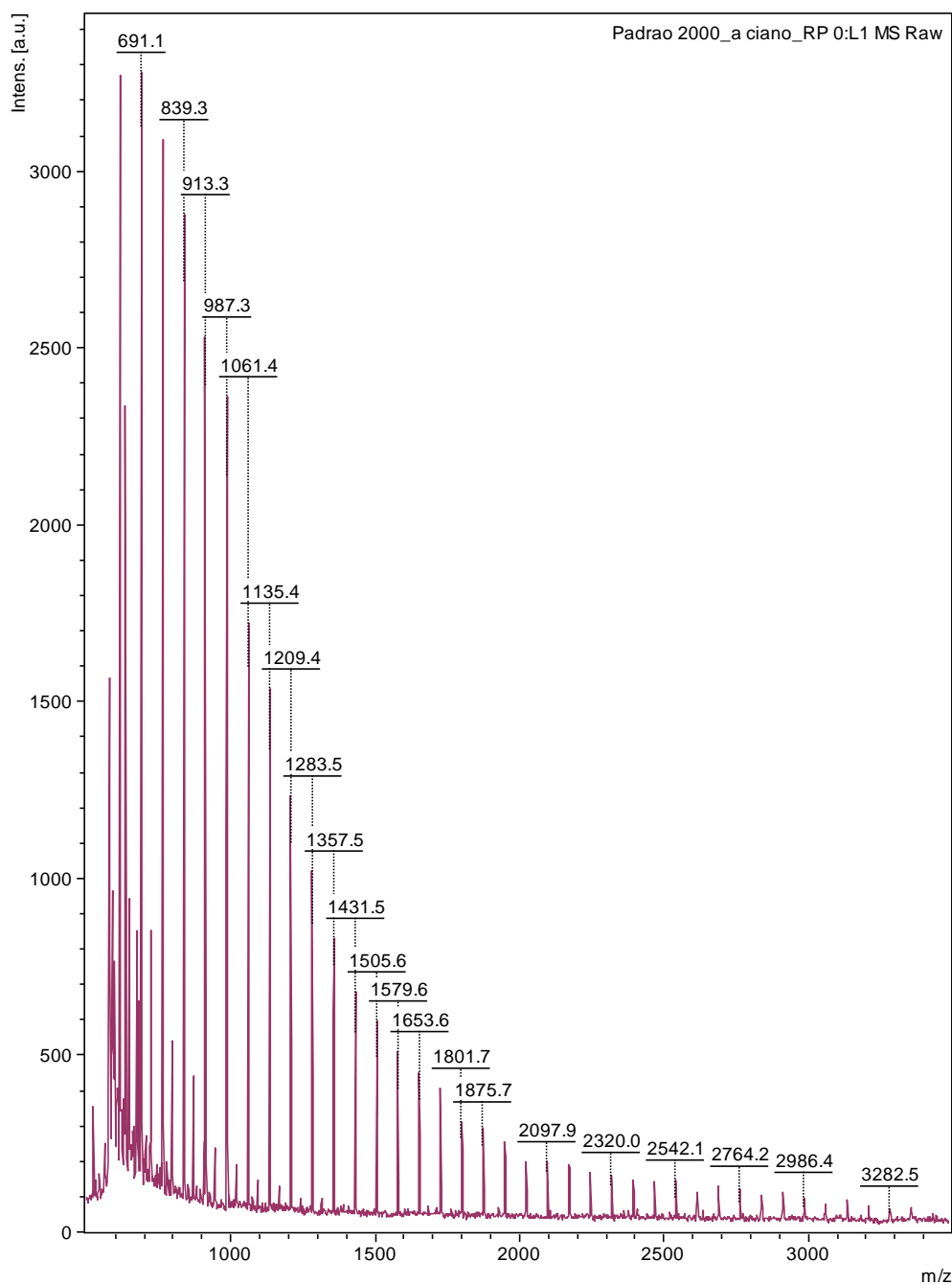
Índice dos Anexos

ANEXO A - MALDI-TOF-MS	190
ANEXO B - Dados de difração de Raios-X dos sistemas argila/polímeros	194
ANEXO C - Termogramas - DSC	202

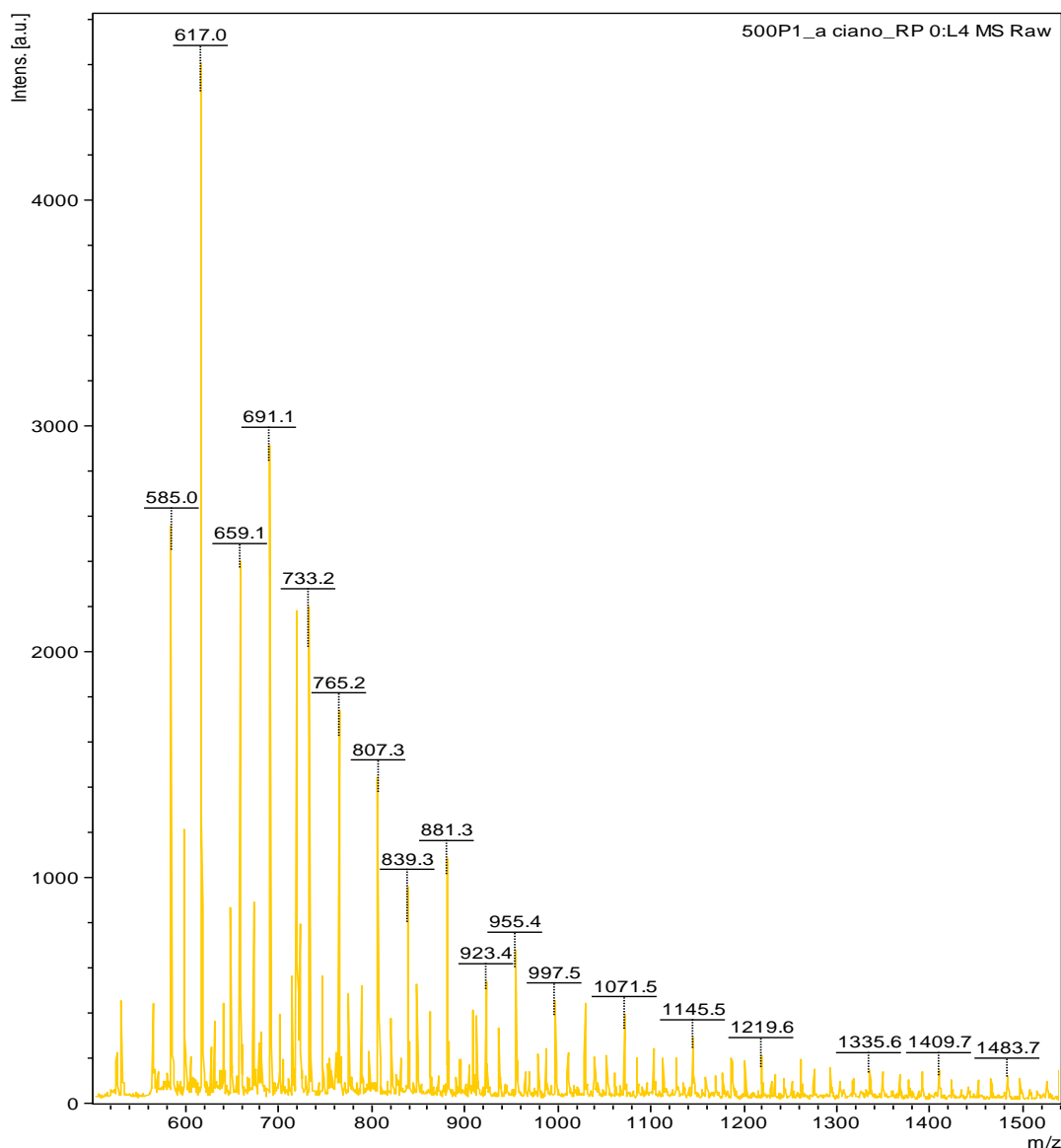
ANEXO A - MALDI-TOF-MS



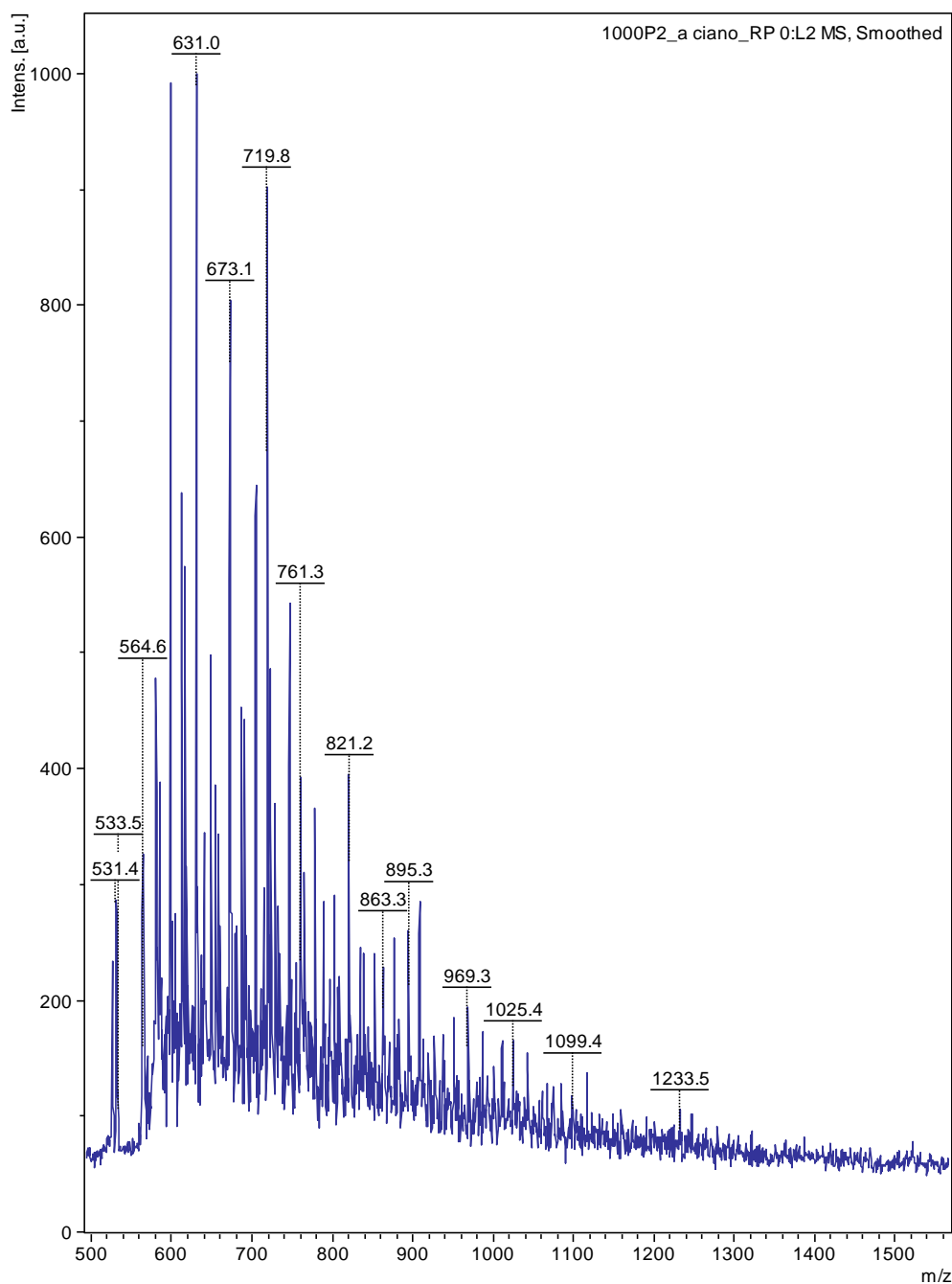
Espectro de massas original da matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, obtido no em espectrômetro de massa Autoflex III MALDI-TOF e analisadas no *software* Flex Analysis (BrukerDaltonics, Bremen, Alemanha) do laboratório THOMSON da Unicamp, em modo *reflectron* positivo.



Espectro de massas original do padrão do poliglicerol altamente ramificado de massa molar 2000 Da, em presença da matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, obtido no em espectrômetro de massa Autoflex III MALDI-TOF e analisadas no *software* Flex Analysis (BrukerDaltonics, Bremen, Alemanha) do laboratório THOMSON da Unicamp, em modo *reflectron* positivo.



Espectro de massas original do produto 500P, poliglicerol altamente ramificado de massa molar 500 Da, em presença da matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, obtido no em espectrômetro de massa Autoflex III MALDI-TOF e analisadas no *software* Flex Analysis (BrukerDaltonics, Bremen, Alemanha) do laboratório THOMSON da Unicamp, em modo *reflectron* positivo.



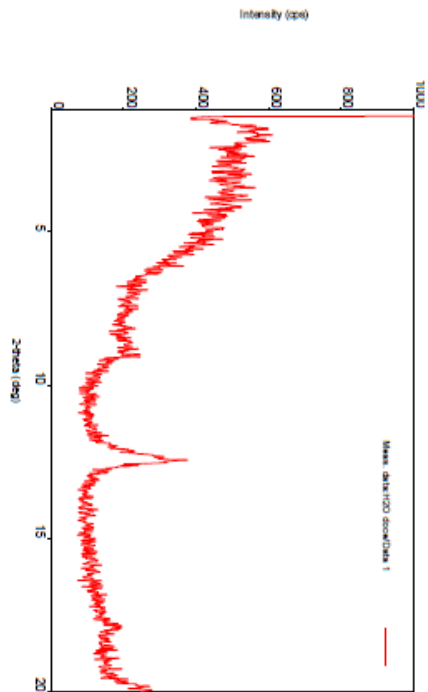
Espectro de massas original do produto 1000P, poliglicerol altamente ramificado de massa molar 1000 Da, em presença da matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, obtido no em espectrômetro de massa Autoflex III MALDI-TOF e analisadas no *software* Flex Analysis (BrukerDaltonics, Bremen, Alemanha) do laboratório THOMSON da Unicamp, em modo *reflectron* positivo.

ANEXO B – Dados de difração de Raios-X dos sistemas argila/polímeros

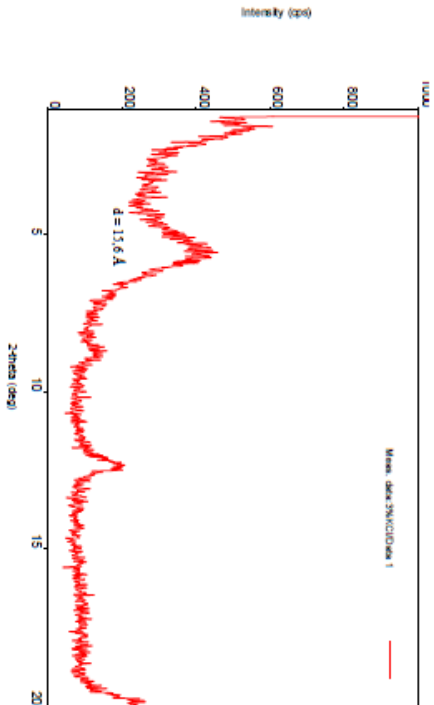
DRX

**Estudo de variação de Espaçamento Basal de Argilominerais Com
Variação da concentração de Polímeros**

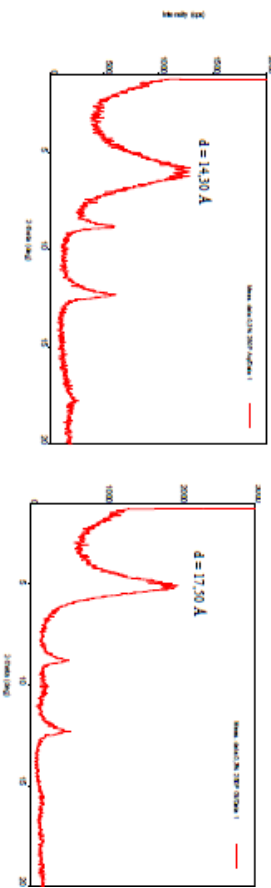
Argilomineral na presença de Água doce



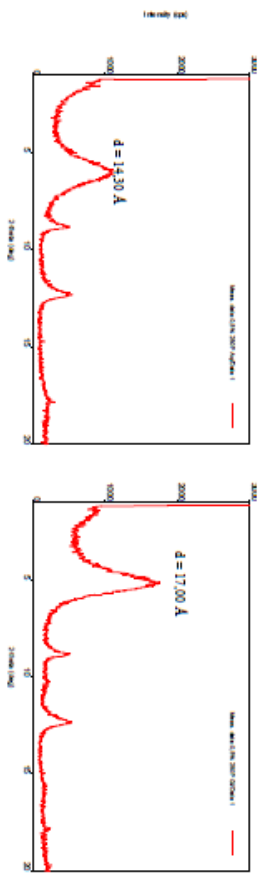
Argilomineral na presença de KCl 3%



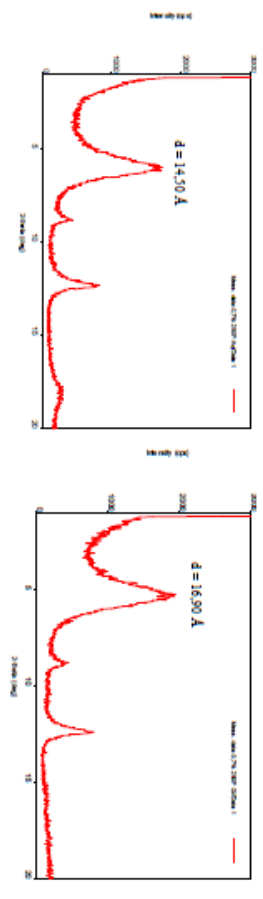
0,3 % Polímero 250P
Seca Úmida



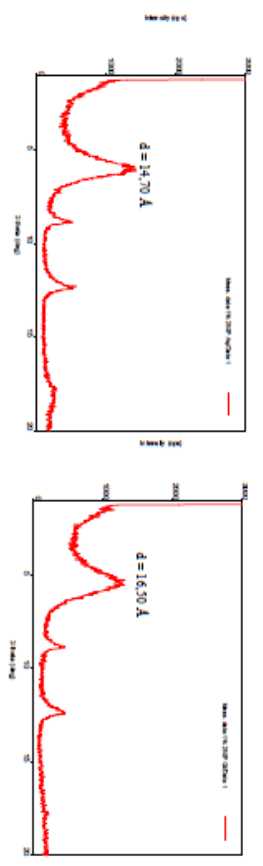
0,5 % Polímero 250P
Seca Úmida



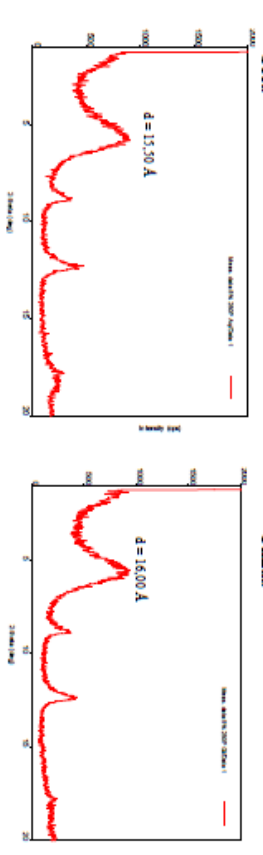
0,7 % Polímero 250P
Seca Úmida



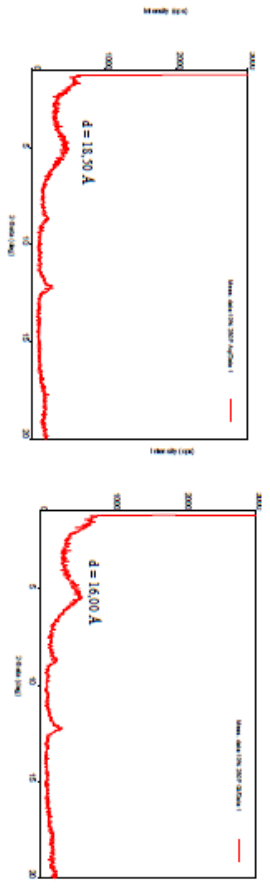
1,0 % Polimero 250P
Seca Úmida



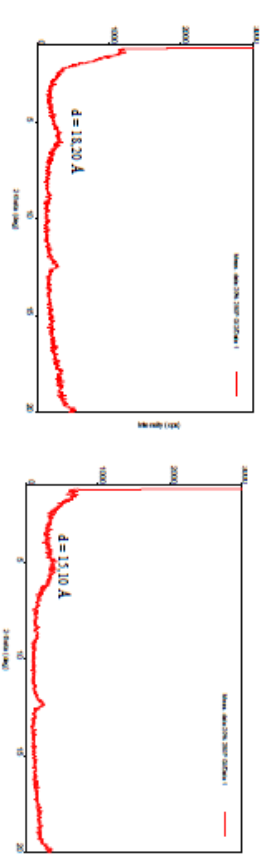
5,0% Polimero 250P
Seca Úmida



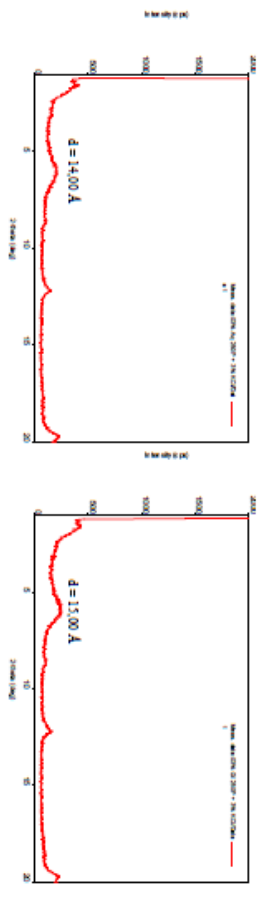
10,0% Polimero 250P
Seca Úmida



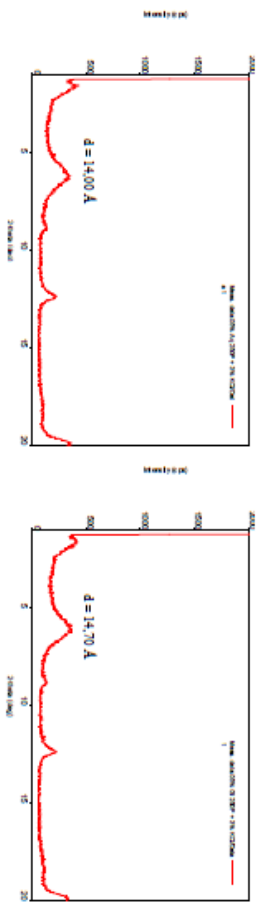
20,0% Polimero 250P
Seca Úmida



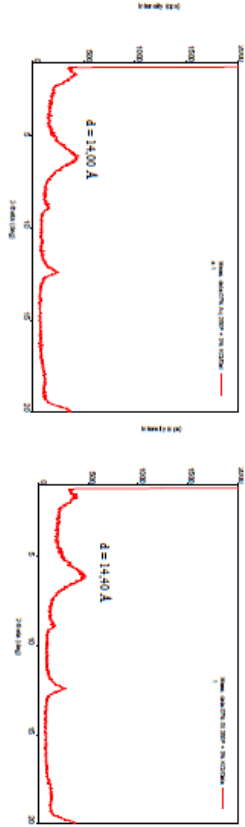
0,3 % Polimero 250P + 3%KCl
Seca Úmida



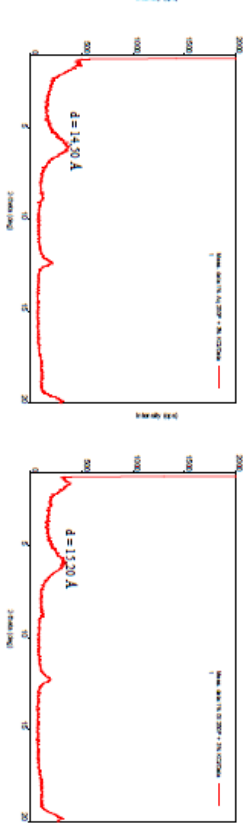
0,5 % Polimero 250P + 3%KCl
Seca Úmida



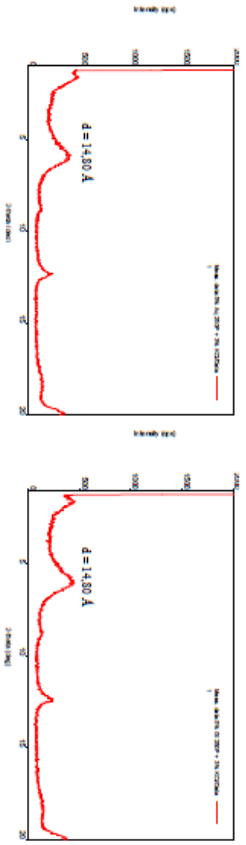
Seca **0,7 % Polímero 250P + 3%KCl**
Úmida



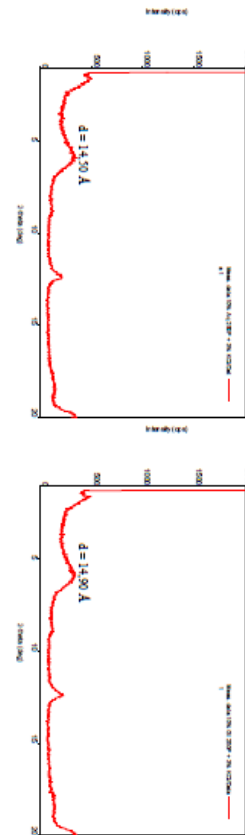
Seca **1,0 % Polímero 250P + 3%KCl**
Úmida



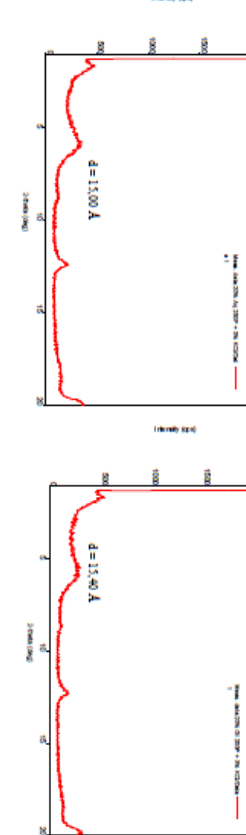
Seca **5,0 % Polímero 250P + 3%KCl**
Úmida



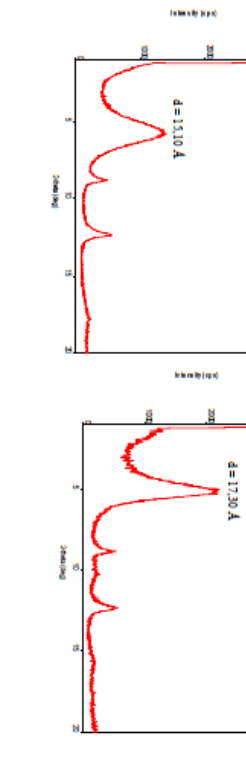
Seca **10 % Polímero 250P + 3%KCl**
Úmida



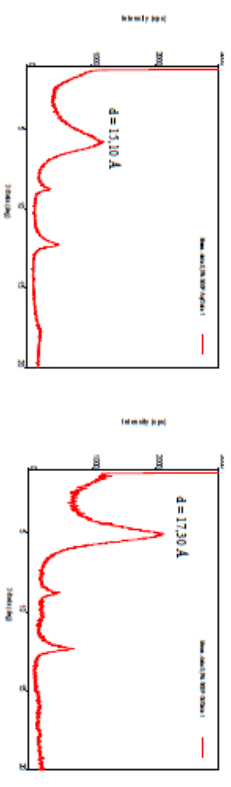
Seca **20 % Polímero 250P + 3%KCl**
Úmida



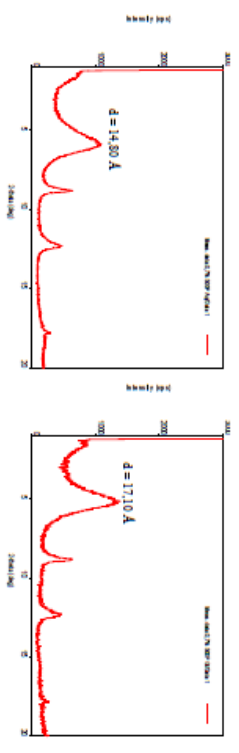
Seca **0,3 % Polímero 500P**
Úmida



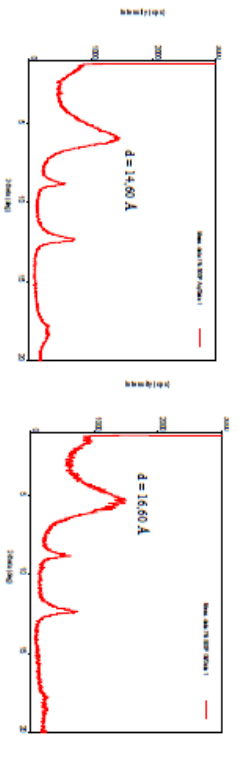
0,5 % Polimero 500P
Seca Úmida



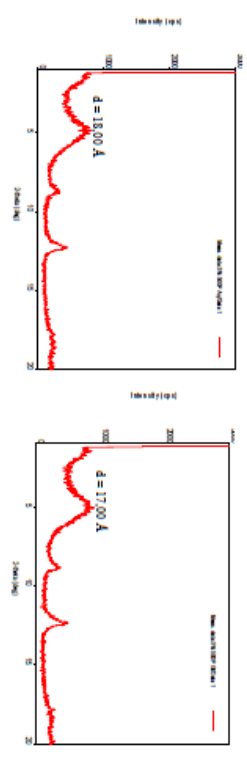
0,7 % Polimero 500P
Seca Úmida



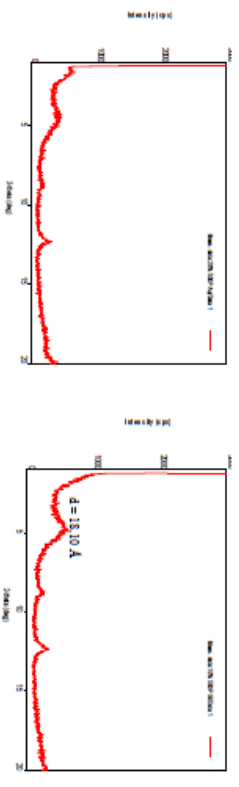
1,0 % Polimero 500P
Seca Úmida



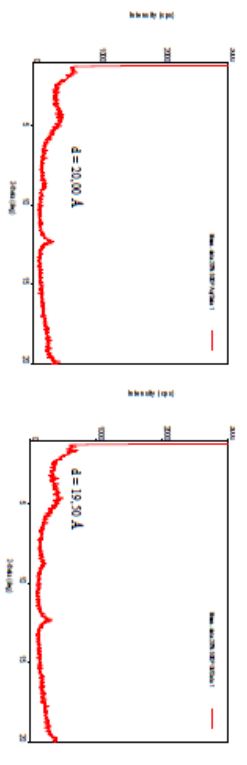
5,0 % Polimero 500P
Seca Úmida



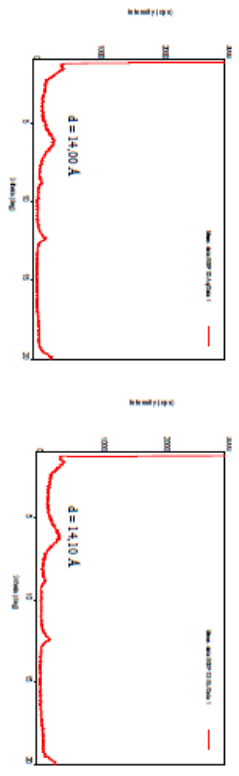
10 % Polimero 500P
Seca Úmida



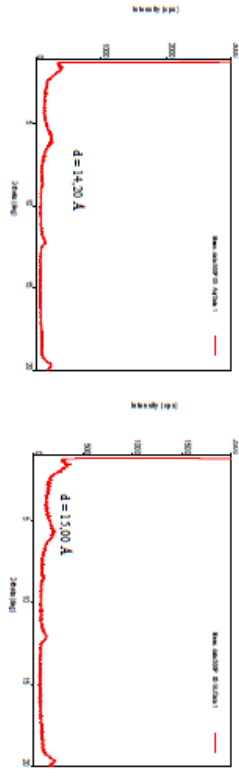
20 % Polimero 500P
Seca Úmida



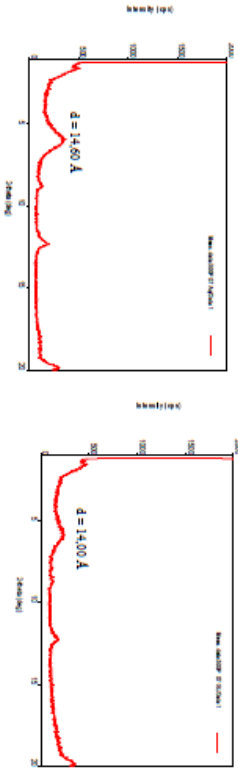
Seca 0,3 % Polímero 500P + 3%KCl Umida



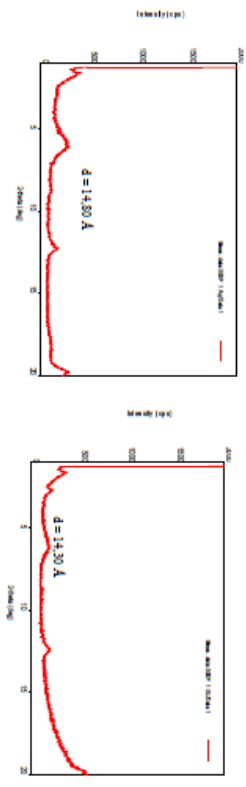
Seca 0,5 % Polímero 500P + 3%KCl Umida



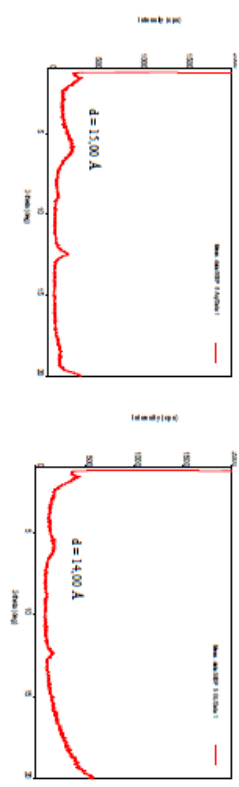
Seca 0,7 % Polímero 500P + 3%KCl Umida



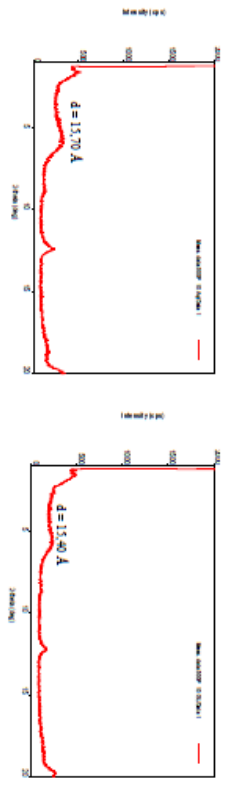
Seca 1,0 % Polímero 500P + 3%KCl Umida



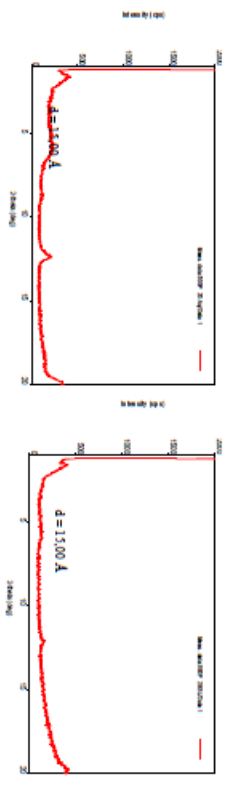
Seca 5,0 % Polímero 500P + 3%KCl Umida



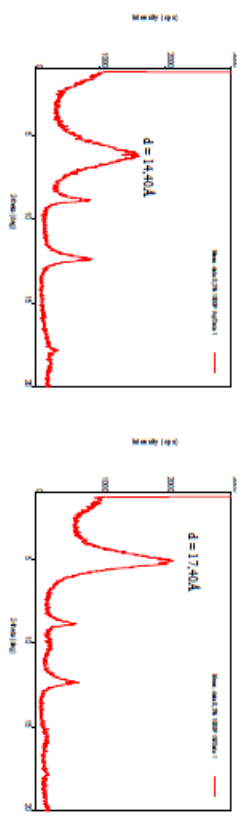
Seca 10,0 % Polímero 500P + 3%KCl Umida



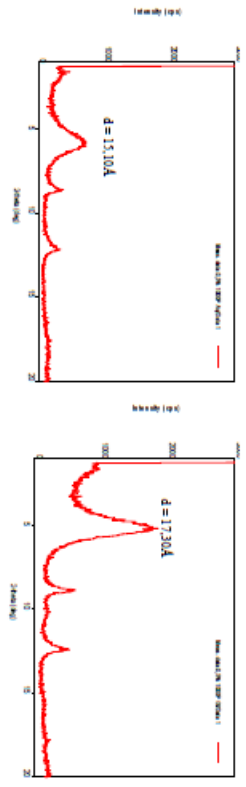
20,0 % Polímero 500P + 3%KCl
Úmida



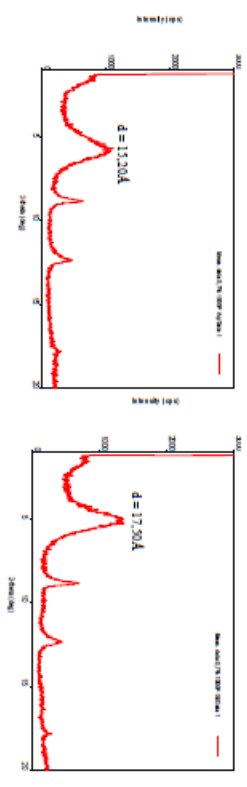
0,3 % Polímero 1000P
Úmida



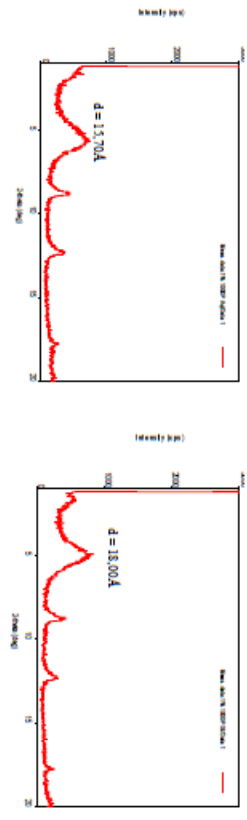
0,5 % Polímero 1000P
Úmida



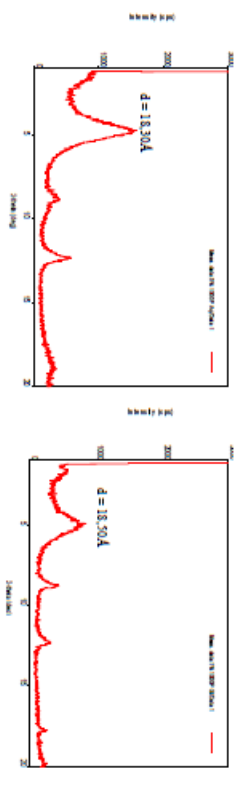
0,7 % Polímero 1000P
Úmida



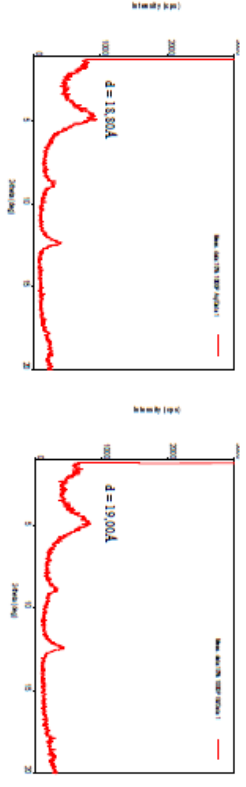
1,0 % Polímero 1000P
Úmida



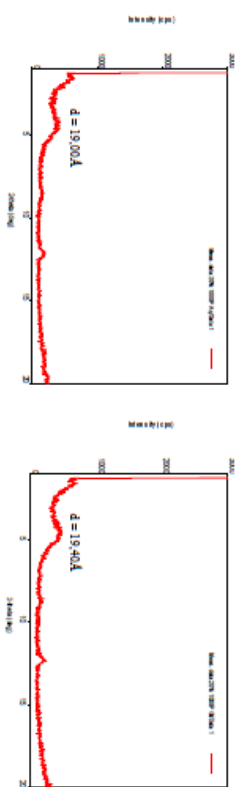
5,0 % Polímero 1000P
Úmida



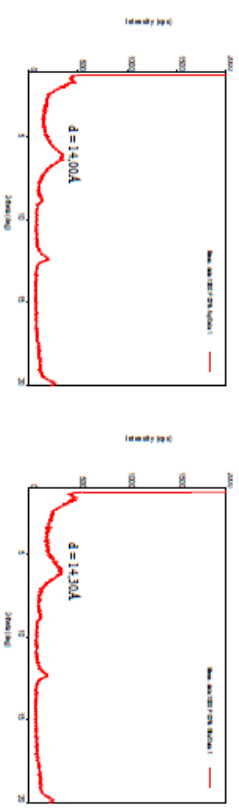
Seca 10,0 % Polimero 1000P Úmida



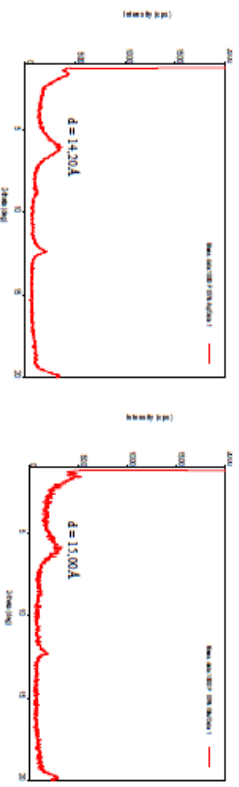
Seca 20,0 % Polimero 1000P Úmida



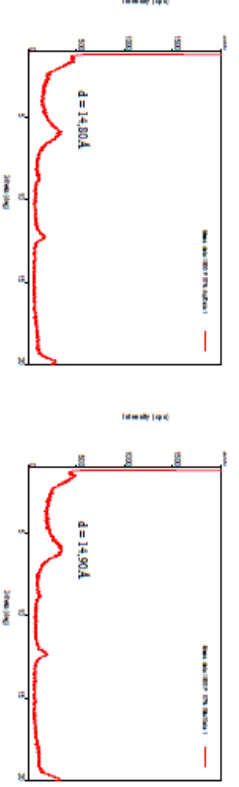
Seca 0,3 % Polimero 1000P + 3% KCl Úmida



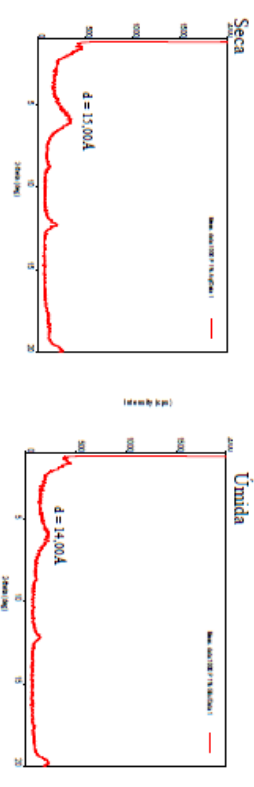
Seca 0,5 % Polimero 1000P + 3% KCl Úmida



Seca 0,7 % Polimero 1000P + 3% KCl Úmida

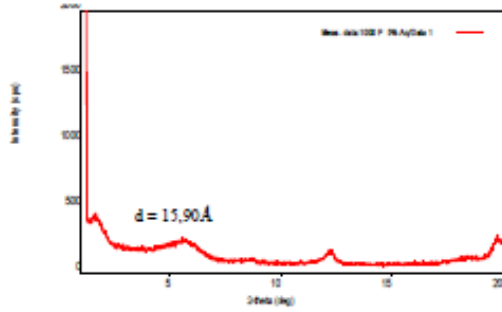


Seca 1,0 % Polimero 1000P + 3% KCl Úmida

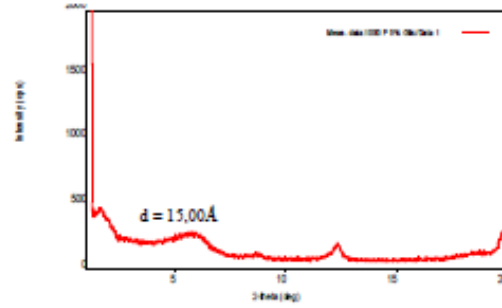


5,0 % Polímero 1000P + 3% KCl

Seca

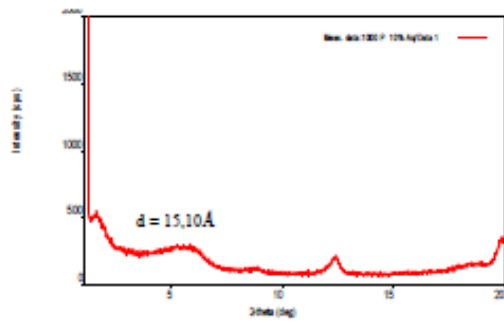


Úmida

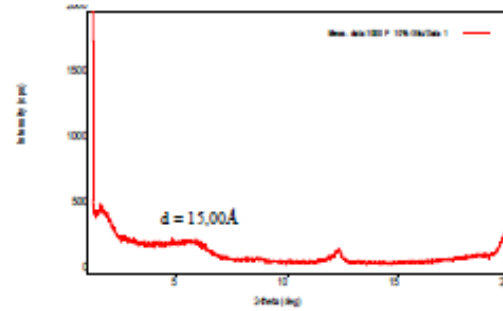


10,0% Polímero 1000P + 3% KCl

Seca

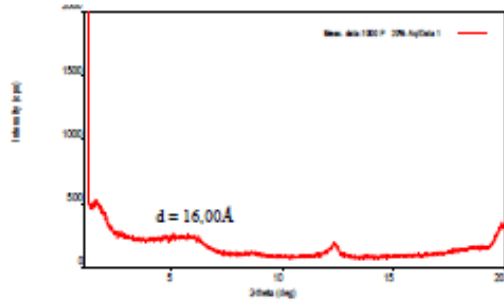


Úmida

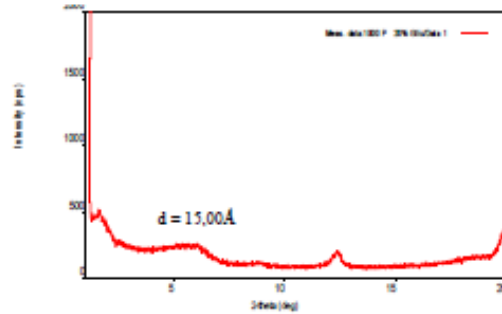


20,0 % Polímero 1000P + 3% KCl

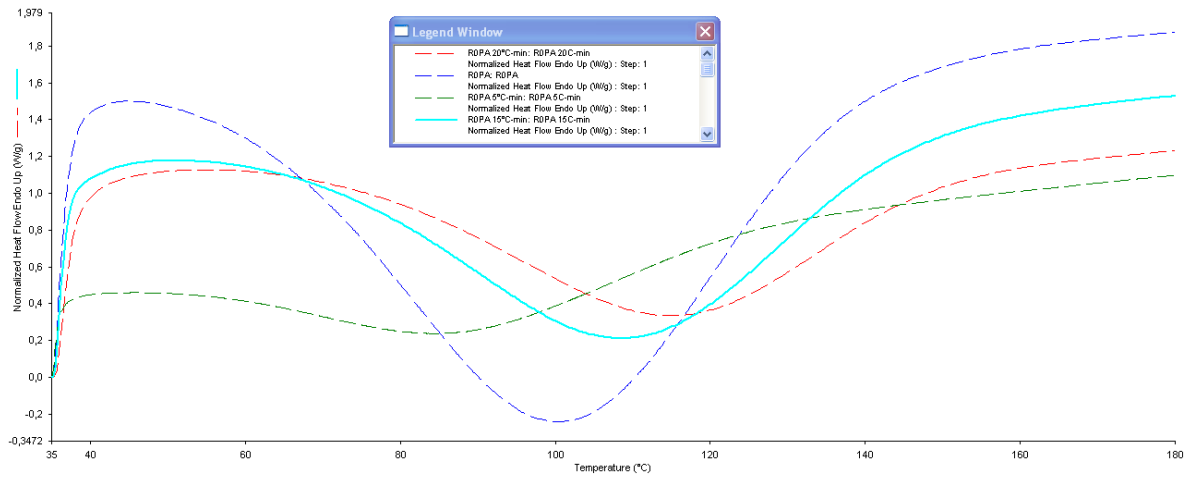
Seca



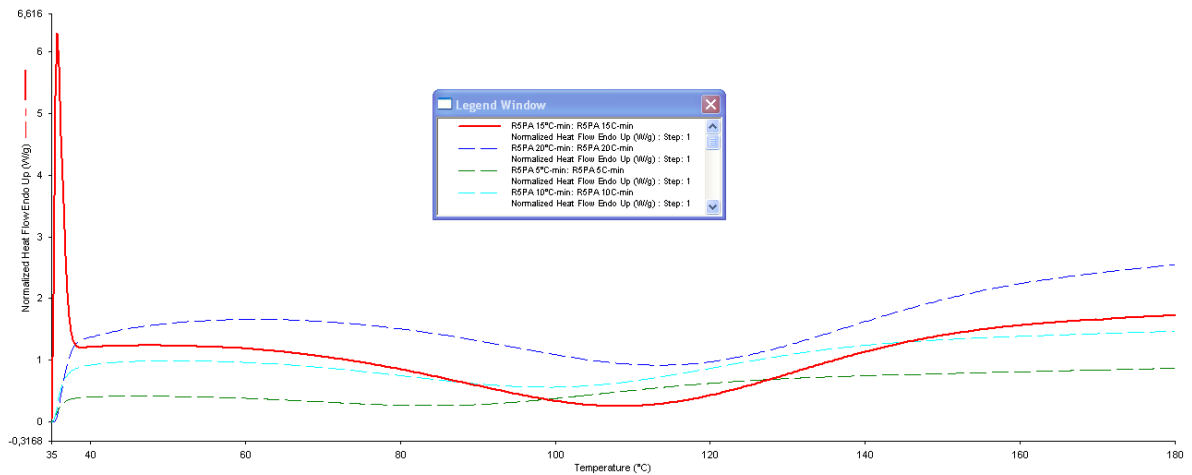
Úmida



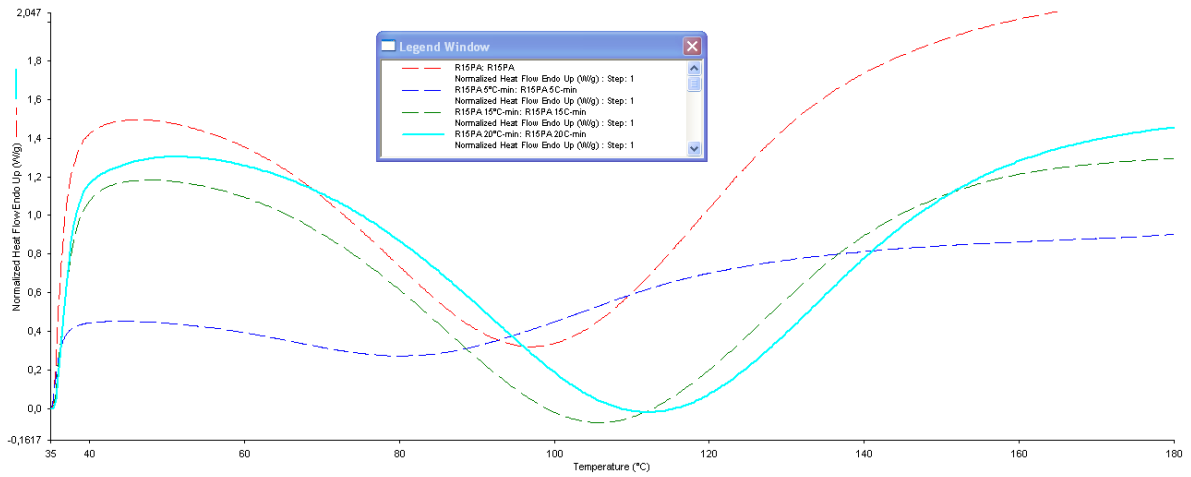
ANEXO C - Termogramas - DSC



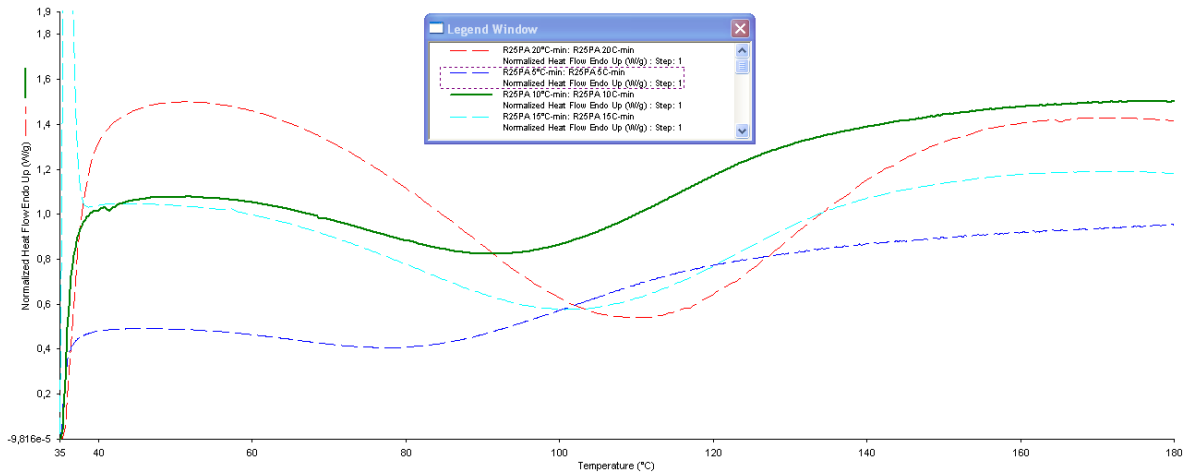
Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R0PA com endurecedor 1, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



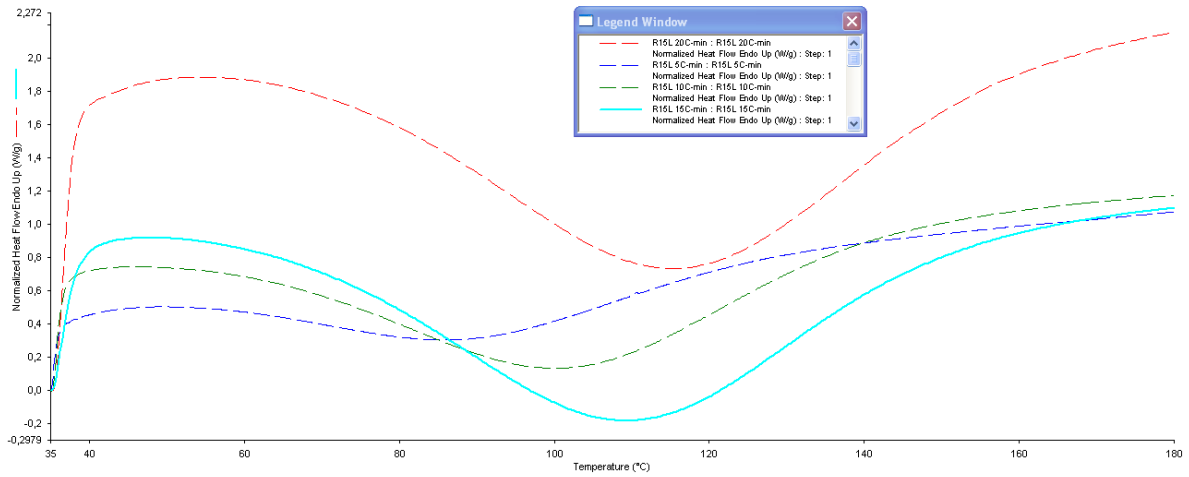
Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R5PA com endurecedor 1, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



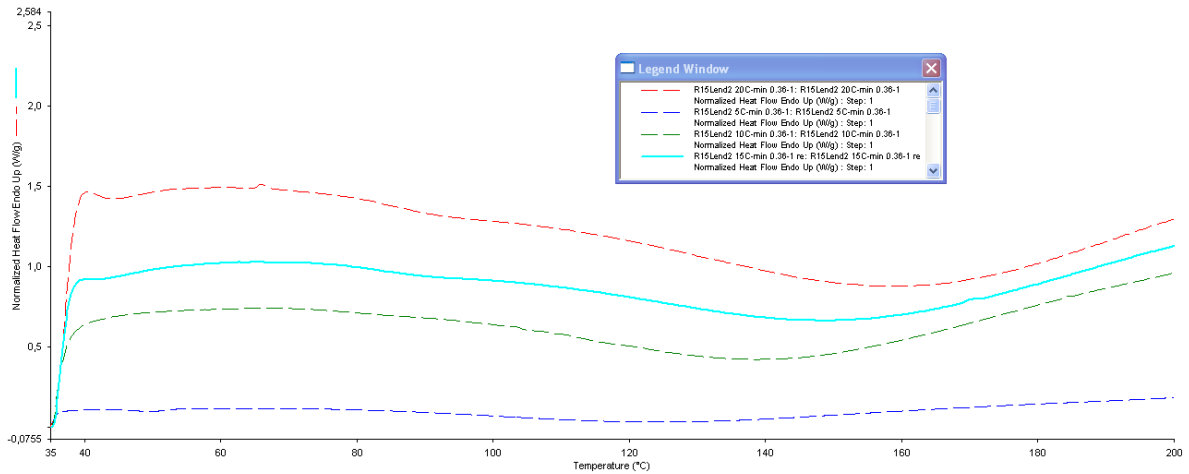
Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R15PA com endurecedor 1, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



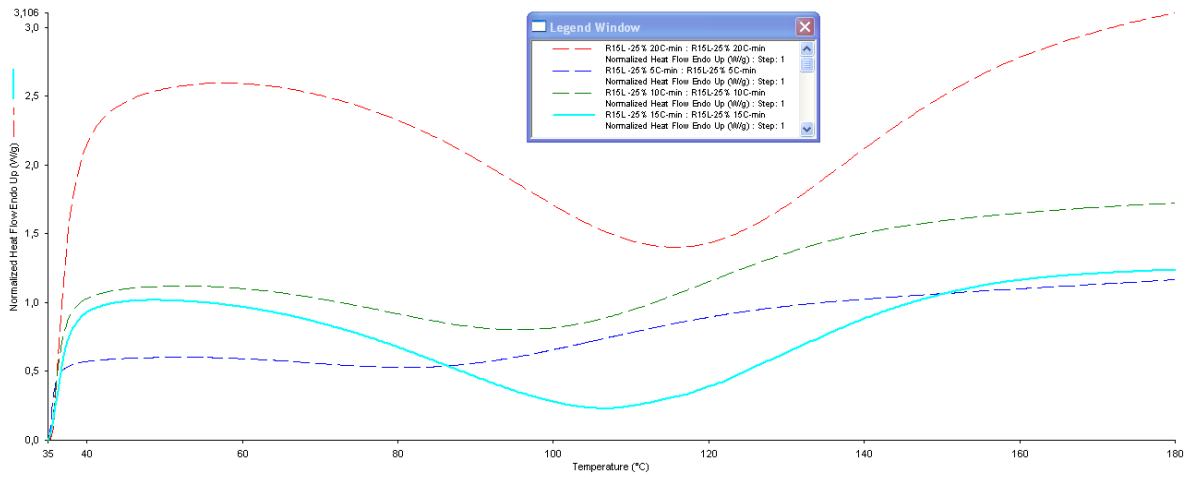
Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R25PA com endurecedor 1, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



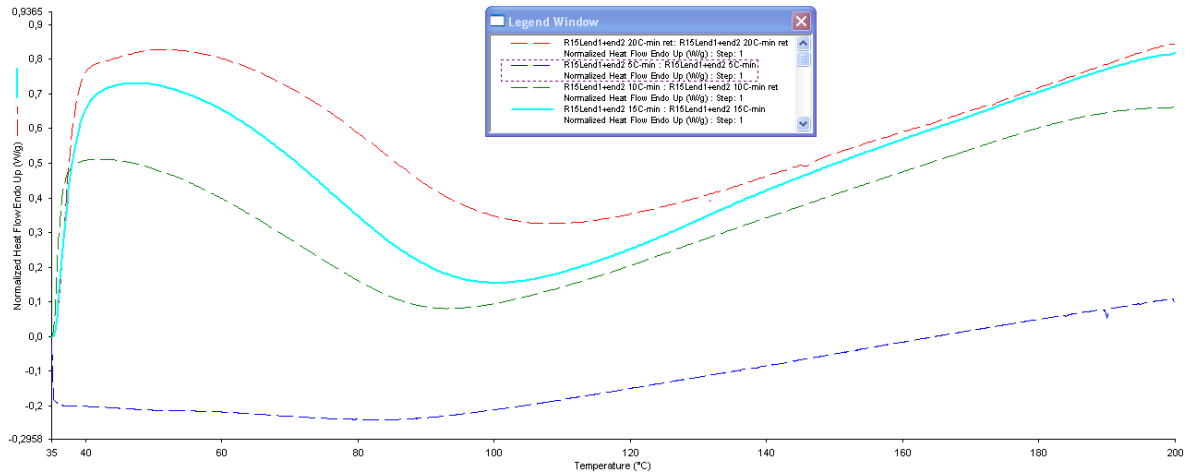
Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R15L com endurecedor 1, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



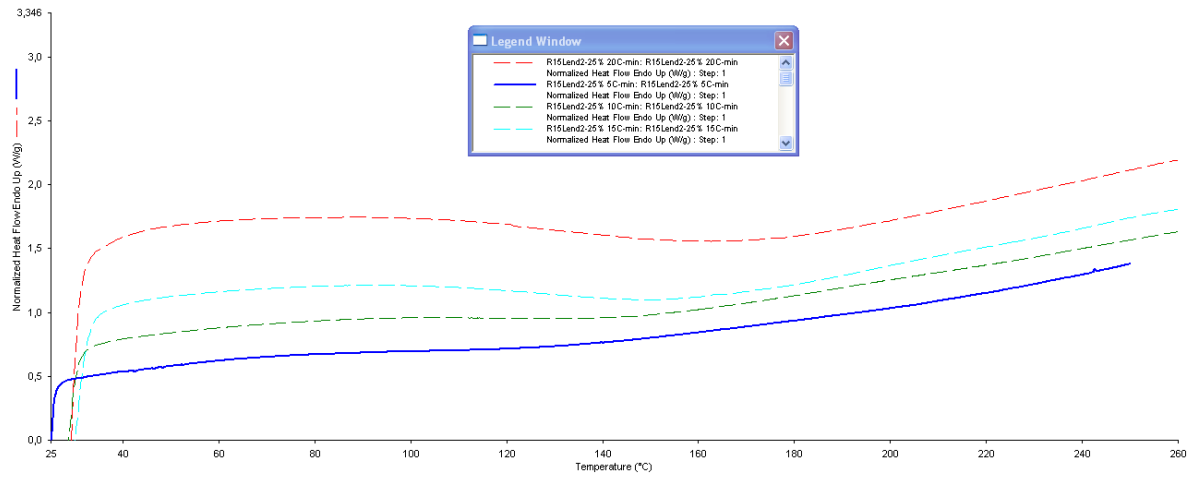
Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R15L com endurecedor 2, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R15L com endurecedor 1 em uma concentração 25% menor que a relação estequiométrica, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R15L com endurecedor 2 em uma concentração 25% maior que a relação estequiométrica, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



Termograma (DSC) normalizado da cura da resina R15L com endurecedor 2 em uma concentração 25% menor que a relação estequiométrica, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.