UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial para a Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

PROPRIEDADES COLOIDAIS E REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES DE BENTONITA ADITIVADAS COM POLIACRILAMIDA E CLORETO DE SÓDIO

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Kenny H Sueyoshi e aprovada pela comissão julgadora em 22 12 1994

César Costapinto Santana
ORIENTADOR

19195

Autor : Kenny Hiroyassu Sueyoshi
Orientador : César Costapinto Santana

Dezembro de 1994

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

IDADE BC
CHAMADA
T/UNICAMP
Su26p
EX
TOMBO 24611
PROC 433/95
C D X
PREÇO R$11,00
DATA 23/05/95
CPD
m-00069608-9

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Sueyoshi, Kenny Hiroyassu

Su26p Propriedades coloidais e reologicas de suspensoes de bentonita aditivadas com poliacrilamida e Na Cl / Kenny Hiroyassu Sueyoshi. - - Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Cesar Costapinto Santana.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecanica.

1. Pocos de petroleo - Fluidos de perfuracao. 2. Poliacrilamida. 3. Bentonita. 4. Potencial zeta. I. Santana, Cesar Costapinto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica. III. Titulo.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A dissertação "Propriedades Coloidais e Reológicas de Suspensões de Bentonita Aditivadas por Poliacrilamida e Cloreto de Sódio" elaborada por Kenny Hiroyassu Sueyoshi foi aceita pela Subcomissão de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

Campinas, 22 de dezembro de 1994.

Banca Examinadora

César Costapinto Santana, Ph.D.

Eric Edgar Maidla, Ph.D.

Gaspar González Maldonado, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Perfuração da PETROBRÁS, pela oportunidade concedida.

Ao Prof. Dr. César Costapinto Santana, pela sugestão do tema e orientação deste trabalho.

Aos professores, técnicos, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Petróleo e da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela colaboração e convívio.

Aos meus pais, por tudo que me proporcionaram.

À minha querida esposa Ivana, pelo carinho, apoio e paciência.

À minha irmã Meriane, que

tão cedo deixou este mundo...

ÍNDICE

Página

LISTA DE FIGURA iii

NOMENCLATURA vi

RESUMO xi

ABSTRACT x

Capítulo

I. INTRODUÇÃO 1

II. REVISÃO DA LITERATURA 3

2.1 Eletrocinética 3

2.1.1 Colóides e Propriedades Eletrocinéticas 3

2.1.2 A Dupla Camada Elétrica 6

2.1.3 Potencial Zeta 9

2.1.4 Microeletroforese 13

2.2 Reologia 18

2.2.1 Fluidos Não-Newtonianos 18

2.2.2 Modelo de Power Law 19

2.2.3 Modelo de Herschel-Bulkley 19

2.2.4 Viscoelasticidade 20

2.3 Eletrocinética e Reologia 25

2.3.1 Teoria DLVO 25

2.3.2 Adsorção e o Efeito de Polieletrólitos na Estabilidade Coloidal 30

2.3.3 Polieletrólitos em Suspensões de Argila 35

2.3.4 Efeito Eletroviscoso 36

III. MATERIAIS E MÉTODOS 40
3.1 Equipamentos Utilizados 40
3.1.1 Laser Zee Model 501 40
3.1.2 System 3000 Electrokinetic Analyzer 44
3.1.3 Reômetro Haake CV-20 46
3.2 Preparação das Amostras 49
3.2.1 Bentonita 49
3.2.2 Poliacrilamida 50
3.2.3 Amostras para Medidas Reológicas 51
3.2.4 Amostras para Medidas de Potencial Zeta 51
IV. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS 52
4.1 Resultados 52
V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 89
5.1 Conclusões 89
5.2 Sugestões 91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 92
ANEXO 1 99

LISTA DE FIGURAS

Figura — Página

1. Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido 7
2. Distribuição do potencial ψ na região da dupla camada nas adjacências de uma partícula carregada, mostrando a posição do potencial zeta e a espessura da dupla camada 9
3. Diagrama do movimento de uma partícula coloidal e contra-íons em eletroforese 10
4. Potencial zeta x pH, aumento da força iônica do meio 11
5. Efeito da compressão da dupla camada devido à força iônica 12
6. Representação esquemática do ensaio de Reuss 13
7. Forças atuantes sobre uma partícula num campo elétrico 14
8. Efeito da partícula num campo aplicado 16
9. Gráfico com limites de Hückel e Smoluchowski 17
10. Modelo de um fluido idealmente elástico 21
11. Modelo de um fluido idealmente viscoso 21
12. Modelo de um fluido viscoelástico submetido a uma tensão oscilante 22
13. Curvas de τ e γ defasadas de um ângulo δ 23
14. Curva de energia de interação total 27

15. Curvas de energia de interação total para concentrações de eletrólitos crescentes 28
16. Esquema do efeito da carga e tamanho das partículas em relação à estabilidade e a reologia de suspensões colidais 29
17. Diagrama esquemático da configuração de polímero numa superfície sólida 30
18. Configurações possíveis do polímero ao adsorver-se..... 31
19. Formação de ponte por uma única molécula de polímero 32
20. Formação de ponte por duas moléculas de polímero..... 32
21. Estabilização estérica 33
22. Laser Zee Model 501, para leituras de potencial zeta 40
23. Esquema da célula utilizada no Laser Zee 41
24. Esquema do fluxo do fluido na câmara 42
25. Diagrama esquemático da técnica do prisma giratório..... 43
26. System 3000 Electrokinetic Analyzer..... 44
27. Esquema de funcionamento do System 3000 45
28. Reômetro CV-20, da Haake 46
29. Esquema do viscosímetro rotacional..... 47
30. Estrutura química da bentonita 50
31 a 33. Potencial zeta de suspensões de bentonita em função da concentração de PHPA .....56 a 58
34 a 36. Reogramas de suspensão de bentonita variando-se a concentração de PHPA.....59 a 60
37 a 49. Reogramas de suspensão de bentonita em função do pH variando-se as concentrações de PHPA e NaCl .....60 a 66
50. Tamanho de partícula de uma suspensão de bentonita com PHPA e NaCl 67

51 a 63. Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH de suspensões de bentonita com PHPA e NaCl ..... 68 a 80
64. Potencial zeta de suspensões de bentonita com PHPA variando-se a concentração de NaCl 81
65. Relação entre viscosidade e concentração de NaCl em função do pH para suspensões de bentonita 82
66. Potencial zeta de suspensões de bentonita com PHPA em função da concentração de NaCl e do pH 82
67 a 70. Módulo elástico de suspensões de bentonita com PHPA e NaCl ..... 83 a 86
71 e 72. Módulo viscoso de suspensões de bentonita com PHPA e NaCl ..... 87 a 88

NOMENCLATURA

Alfabeto Romano

A - constante de Hamaker, J

a - raio da partícula, m

b - produto entre a constante de Hückel e o raio da partícula

c - concentração de eletrólito, mol/l

D - difusividade, m^2/s

E - campo elétrico, V/m

F_e - força elétrica, N

F_r - força devido à fricção, N

G - torque, N.m

G^* - módulo complexo, Pa

G' - módulo de armazenamento, Pa

G'' - módulo de perda, Pa

g - função de Booth

H - distância entre partículas esféricas de raio *a*, nm

I - força iônica

K - índice de consistência, $Pa.s^n$

k - constante de Boltzmann = $1.38x10^{-23}$ J/K

n - índice de comportamento de fluxo

q - carga elétrica, C

T - temperatura, K

t - tempo, s

u_e - mobilidade eletroforética, (m/s)/(V/m)

V_A - energia potencial de atração, J

ψ_o - potencial superficial, V

ψ_δ - potencial de Stern, V

Ω - velocidade angular no reômetro rotacional, rad/s

ω - velocidade angular, rad/s

V_R - energia potencial de repulsão, J

V_T - energia potencial total, J

v_E - velocidade eletroforética, m/s

z(b) - função de relaxação de Booth

Alfabeto grego

γ - deformação

γ_{ov} - deformação máxima

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação, s^{-1}

δ - ângulo de fase, rad

ε - constante dielétrica, F/m

ζ - potencial zeta, mV;

η - viscosidade, Pa.s

η_{ap} - viscosidade aparente, Pa.s

η_o - viscosidade do meio de dispersão, Pa.s

η_{sp} - viscosidade específica, Pa.s

η' - viscosidade dinâmica, Pa.s

η'' - viscosidade de armazenamento, Pa.s

η^* - viscosidade complexa, Pa.s

κ - constante de Hückel, m^{-1}

σ - condutividade, S/m

τ - tensão de cisalhamento, Pa

τ_o - tensão residual, Pa

τ_{ov} - amplitude da tensão de cisalhamento, Pa

φ - concentração volumétrica da fase dispersa

RESUMO

Suspensões de argilas aditivadas com polímeros e eletrólitos têm uso corrente na perfuração de poços de petróleo. A formulação e manutenção de suas características é fator essencial para o sucesso de uma operação de perfuração, sobretudo as que se referem à propriedades reológicas e estabilidade físico-química.

Este trabalho propõe um estudo mais detalhado de suas propriedades físico-químicas levando-se em conta o nível de floculação destas suspensões, que depende de parâmetros como a distribuição das cargas elétricas e tamanho das partículas. Para tanto, foram efetuadas medidas de mobilidade eletroforética (potencial zeta) juntamente com as propriedades reológicas. Estes fluidos apresentam comportamento não-newtoniano, cujo modelo reológico que mais se adequa é o de Herschel-Bulkley.

O estudo conjunto das propriedades reológicas e eletrocinéticas visam interpretar o comportamento macroscópico dessas suspensões com base em dados experimentais relacionados com a estrutura e estabilidade das mesmas. São avaliados também o efeito da variação do pH, concentração de poliacrilamida e de NaCl nestas propriedades.

São apresentados ainda alguns resultados de medidas de propriedades viscoelásticas destes fluidos.

ABSTRACTS

Suspensions of clay with polymers and electrolytes have a large use in drilling of petroleum wells. The formulation and maintenance of his characteristics are essencial factor to the sucessful of a drilling operation, mainly that refer to rheological properties and physical-chemistry stabilities.

This work proposes more detailer study of his physical-chemistry properties considering the level of floculation of that suspensions, that depends on electrical charge distribution and size of particles. In this way, were accomplish measurements of electrophoretic mobility (zeta potential) and rheological properties. This fluids presents non-newtonian behaviour, and the rheological model that is more appropriate is the Herschel-Bulkley's model.

The study in association of rheological and electrokinetic properties have the objective of interpret the macroscopic behaviour of this suspensions supported in experiments relationship between his structure and stability. The effect of pH, amount of polyacrylamide and NaCl, are analyzed in that properties.

Some measurements of viscoelastic properties are also introduced.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A determinação de propriedades reológicas em suspensões de argila tem uma importância fundamental no projeto e acompanhamento da execução de perfuração de poços de petróleo. Os fluidos atuais possuem usualmente em sua composição polímeros em uma determinada dosagem de tal forma que sejam mantidas suas propriedades reológicas, de modo a atingir necessidades operacionais, como por exemplo a remoção dos cascalhos e formação de reboco fino de baixa permeabilidade. Juntamente com os polímeros, os eletrólitos são utilizados de modo a evitar, ou pelo menos reduzir, o grau de inchamento da argila da formação, para evitar problemas.

O estudo do relacionamento entre as propriedades reológicas e coloidais de suspensões é um assunto relativamente recente e possui um conjunto limitado de contribuições na literatura. O tratamento do comportamento macroscópico dessas suspensões a partir de suas propriedades eletrocinéticas (características coloidais oriundas do ponto de vista microscópico) já foi utilizada por alguns autores. Lauzon (1984) explica a dispersão de argilas do ponto de vista coloidal, por meio de medidas de potencial zeta. Utilizando polieletrólitos que diminuem a viscosidade (afinantes) Rabaioli et *al.* (1993) estudaram a estabilidade de dispersões de bentonitas através de medidas reológicas e de mobilidade eletroforética. O potencial zeta também foi utilizado como indicador para otimizar a dosagem de lignossulfonato (Lauzon e Short, 1979; Lauzon e Malven 1981), um colóide utilizado como afinante em fluidos de perfuração, além de estudos

realizados com vários tipos de bentonita (Bielewicz, 1991). Mais especificamente a montmorilonita, um tipo de argilomineral do qual a bentonita faz parte, também mereceu estudos com relação à influência do pH e eletrólitos no potencial zeta e, conseqüentemente, na estabilidade dessas suspensões (Heath e Tadros, 1983; Delgado *et al.*, 1986; Horikawa *et al.*, 1988 e Tombácz *et al.*, 1990).

Embora a medida do potencial zeta possa indicar o impacto da alteração das cargas dos íons sobre a estabilidade do sistema, efeitos adicionais contribuem para a estabilização, como a adsorção de polieletrólitos na superfície das partículas provocando uma barreira que previne em alguns casos a floculação, por evitar distâncias entre as partículas adequadas à atuação de forças de atração de van der Waals.

O presente trabalho tem por objetivo estudar de modo mais aprofundado as suspensões de bentonita através de uma propriedade eletrocinética: o Potencial Zeta, por meio de medidas efetuadas com os equipamentos Laser Zee e System 3000 Electrokinetics Analyzer, da Pen Kem. Também foram efetuadas medidas dos parâmetros reológicos no reômetro Haake CV 20 de forma a procurar avaliar conjuntamente esta propriedade macroscópica com a estrutura e estabilidade coloidal.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ELETROCINÉTICA

2.1.1 COLÓIDES E PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS

O uso do termo "colóide" tem sido reservado para a descrição de misturas consistindo de uma dispersão de partículas de uma fase (sólido, líquido ou gás) em uma segunda fase contínua (líquido, sólido ou gás). O estado da fase contínua não necessariamente deve diferir da fase dispersa (p.ex. emulsão de óleo em água), contudo as propriedades interfaciais destas fases deverão ser distintas. As dimensões de uma partícula coloidal são da ordem de 10^{-9} m (1 nm) a 10^{-6} m (1μm), ou seja, um intervalo que compreende desde moléculas grandes até pequenas partículas. O termo "colóide" foi utilizado por Graham (1861) a partir do grego "κωλλα" que significa "cola". A terminologia persistiu, muito embora uma grande variedade das substâncias coloidais não seja do tipo "cola" (Van Olphen, 1977).Os sistemas coloidais são classificados em dois tipos:

1- hidrofóbicos ou liofóbicos: são aqueles que não têm afinidade pela água ou solvente. Ex.: dispersão de alumina ou sílica em pó em água.

2- hidrofílicos ou liofílicos: são aqueles que têm afinidade pela água ou solvente. Ex.: ligações peptídicas e grupos amino de proteínas.

Os fenômenos coloidais são encontrados em diversos processos industriais: plásticos, borracha, tintas, detergentes, papel, produtos alimentícios, cromatografia, catálise heterogênea, etc., são apenas alguns exemplos de materiais e técnicas em que as substâncias de dimensões coloidais assumem importância.

As leis naturais da física e da química que descrevem o comportamento da matéria, tanto do ponto de vista macroscópico quanto microscópico ou molecular, podem igualmente ser aplicadas ao estado coloidal. Os fatores que mais contribuem para a natureza global de um sistema coloidal são:

- dimensões das partículas;
- forma e flexibilidade das partículas;
- propriedades superficiais (sobretudo elétricas);
- interações partícula-solvente e
- interações partícula-partícula.

Por sua vez, as seguintes interações partícula-partícula podem existir em uma dispersão aquosa (Williams, 1992):

- interação entre duplas camadas elétricas;
- atração de van der Waals;
- interação estérica;
- floculação por polímero;
- interações induzidas de hidratação ou solvatação e
- interações hidrofóbicas.

A característica essencial comum às dispersões coloidais é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de

separação (interfaces) entre a fase dispersa e o meio de dispersão há a manifestação de alguns fenômenos de superfície, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica; esses fenômenos são de grande importância na determinação das propriedades físicas do sistema como um todo. Devido a isto, a química de superfícies se relaciona intimamente com a ciência dos colóides.

As propriedades das dispersões coloidais pode ser alterada de duas formas: efetuando uma mudança na distribuição do tamanho das partículas e conseqüentemente a área interfacial; ou alterando a natureza da interface pela adição de eletrólitos, polieletrólitos ou agentes surfactantes. Polieletrólitos são polímeros contendo grupos ionizáveis em sua cadeia que são dissociados quando os estes são dissolvidos em água.

A forma das partículas é um fator de considerável importância na determinação das propriedades dos sistemas coloidais. As substâncias altamente polimerizadas se apresentam usualmente sob a forma de longos filamentos com ou sem ramificações. Como conseqüência de atrações entre as cadeias, de ligações entre as cadeias - por covalência, pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals - e emaranhamento das cadeias do polímero, esses materiais exibem freqüentemente uma considerável resistência mecânica e durabilidade. Ressalta-se que tal não seria possível no caso de sistemas corpusculares ou laminares. Na natureza as substâncias polimerizadas exercem uma importante função estrutural. As plantas são constituídas principalmente por fibras de celulose, os organismos animais são constituídos essencialmente por polímeros protéicos lineares, tais como o colágeno na pele, tendões e ossos, miosina nos músculos e queratina nas unhas e cabelos.

Cadeias de moléculas altamente polimerizadas mostram uma considerável flexibilidade, devida à rotação em torno das ligações carbono-

carbono e outras. Em solução, a forma destas moléculas se altera continuamente, sob a influência de movimento térmico, de modo que um modelo rígido se torna inadequado para este caso. A rotação em torno das ligações não permite uma flexibilidade completa, e efeitos estéricos também impedem uma configuração realmente ao acaso, de modo que as moléculas de polímero lineares dissolvidos se mostrarão mais esticadas ou alongadas, que espirais ao acaso. As forças polímero-polímero e polímero-solvente também devem ser levadas em conta. Caso os segmentos da cadeia polimérica tenham a tendência de se encaixar uns nos outros, resultará uma espiral mais compacta, ou até mesmo uma precipitação; por outro lado, teremos uma espiral mais solta se os segmentos do polímero tendem a se evitar mutuamente em conseqüência de forte solvatação e/ou repulsão elétrica.

Uma propriedade óptica característica das suspensões coloidais é o efeito Tyndall. O fenômeno ocorre quando um feixe de luz atinge uma dispersão coloidal e parte da luz é absorvida; o restante sofre espalhamento ou é transmitido através da solução sem outras perturbações. No caso de soluções não há a dispersão do feixe de luz.

2.1.2 A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Muitas substâncias adquirem uma carga elétrica superficial ao serem colocadas num meio polar, resultando em um ou mais mecanismos envolvendo ionização, adsorção iônica ou dissolução de íons. A carga superficial influencia a distribuição espacial de íons no meio líquido em sua vizinhança, atraindo os íons de carga oposta (contra-íons) e repelindo íons de mesma carga (co-íons). Isto, juntamente com os efeitos do movimento

térmico levam à formação da dupla camada elétrica, que consiste de cargas superficiais e uma neutralização do excesso de contra-íons e, distante da superfície, os co-íons distribuídos de uma maneira difusa no meio polar (fig.1).

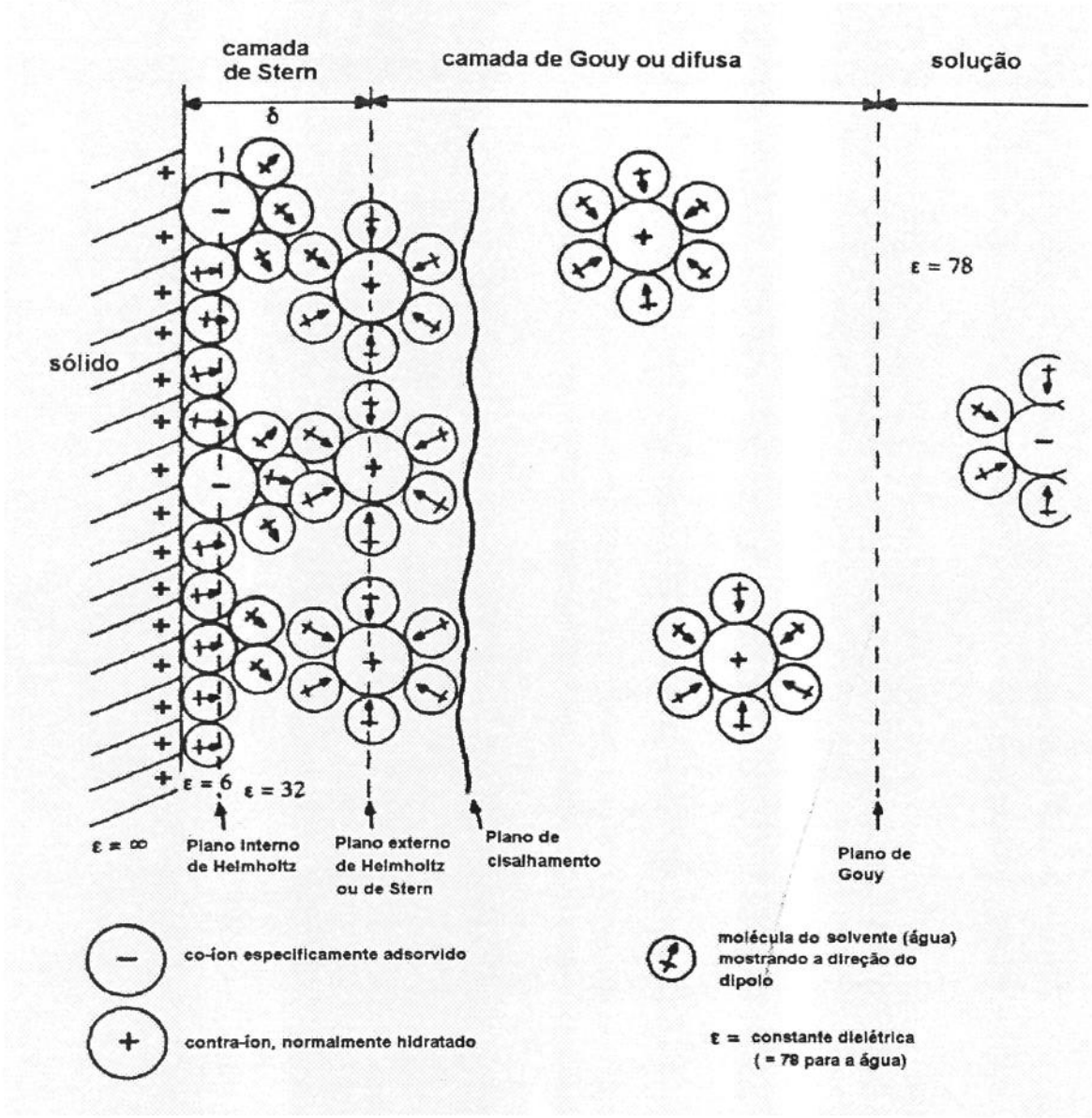


Figura 1 - Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido (reproduzido de Williams, 1992).

Tratamentos quantitativos da dupla camada elétrica foram iniciados por Gouy (1910) e Chapman (1913), Debye e Hückel (1923) e com as últimas modificações por Stern (1924) e Grahame (1948).

De acordo com a teoria de Gouy-Chapman, a dupla camada elétrica é constituída por duas regiões, uma região interna que inclui os contra-íons adsorvidos, e uma região difusa onde os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. A ação do campo elétrico predomina imediatamente próximo à interface. Com o aumento da distância a partir da interface, a intensidade do campo gradualmente diminui e os contra-íons da dupla camada se espalham mais e mais devido ao movimento térmico e, dessa forma, a concentração destes contra-íons vai se reduzindo e igualando à concentração dos íons que estão no seio do líquido. Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano - o plano de Stern - localizado a uma distância da superfície igual ao raio do íon hidratado, e levou também em consideração a possibilidade de adsorção iônica específica. Estes íons adsorvidos se localizam na camada de Stern, que é a região compreendida entre a superfície e o plano de Stern. Além desta região, os íons estão localizados na parte difusa da dupla camada. O potencial varia de Ψ_0 (potencial na superfície) até Ψ_δ (potencial de Stern), e decresce deste valor até zero, na dupla camada difusa (fig.2). A equação é do tipo $\Psi=\Psi_0 e^{-\kappa x}$.

O modelo da dupla camada elétrica é importante para a interpretação dos fenômenos em sistemas coloidais devido à interação entre partículas carregadas, governada pela interpenetração ("overlap") de suas camadas difusas.

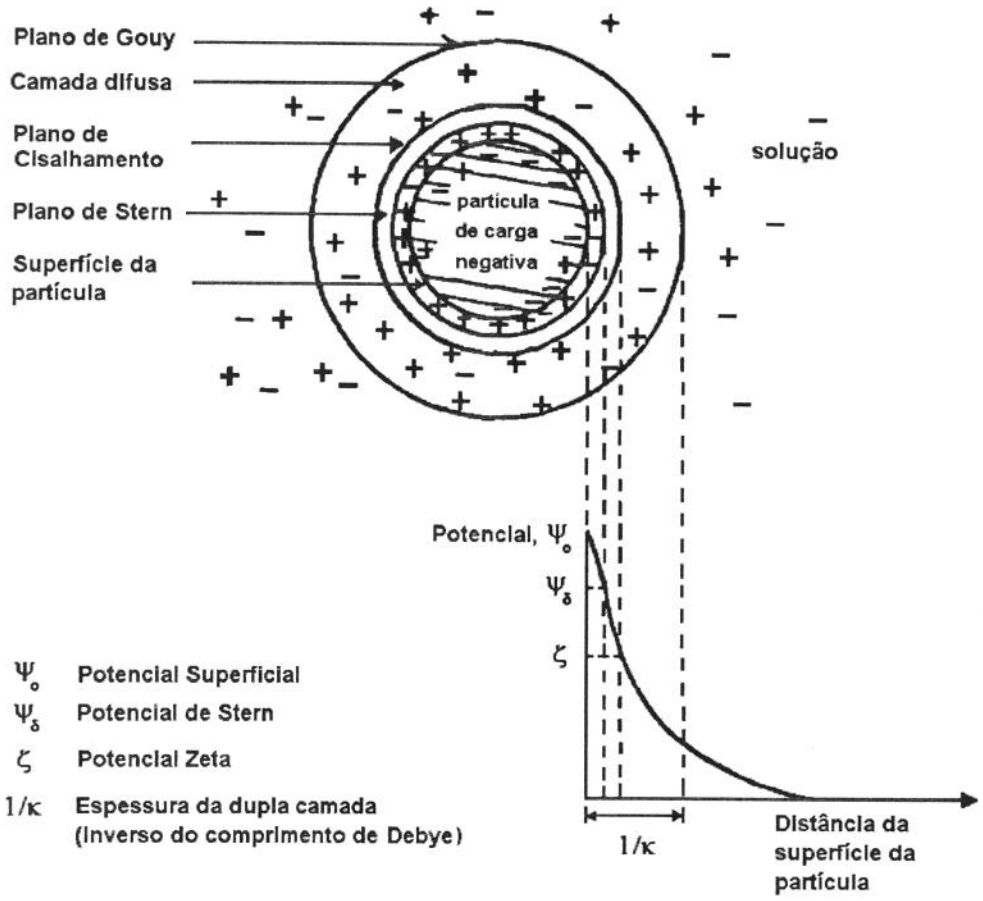


Figura 2 - Distribuição do potencial ψ na região da dupla camada nas adjacências de uma partícula carregada, mostrando a posição do potencial zeta e a espessura da dupla camada (reproduzido de Williams, 1992)

2.1.3 POTENCIAL ZETA

A superfície de cisalhamento é uma superfície imaginária que é considerada como uma envoltória da superfície sólida e dentro da qual o fluido permanece estacionário (fig.3). No caso de a partícula ser submetida a uma eletroforese, a superfície de cisalhamento forma um revestimento que envolve a partícula. Todo o material interno ao revestimento forma uma

entidade cinética que se move junto com uma certa quantidade de líquido circundante e sua carga. Medidas da *mobilidade eletroforética* (velocidade por unidade de campo elétrico) fornece portanto a medida da carga líquida da partícula sólida.

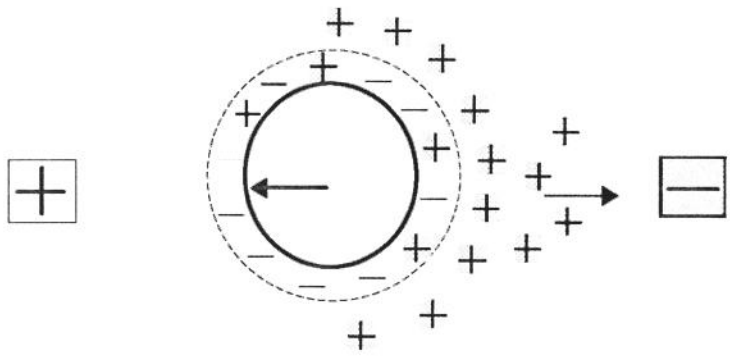


Figura 3 - Diagrama do movimento de uma partícula coloidal e contra-íons em eletroforese

A análise das forças no sólido ou no líquido pode ser conduzida em termos da carga ou do potencial eletrostático. Neste último caso calculamos o potencial médio na superfície de cisalhamento, e este é denominado de **potencial zeta** ou potencial eletrocinético (ζ) (Hunter, 1981).

Muitas das propriedades importantes dos sistemas coloidais são determinados direta ou indiretamente através da carga (ou potencial) elétrica das partículas. Adsorção de íons e moléculas dipolares são determinados por esta carga e distribuição de potencial. Esta distribuição de potencial por si só determina a energia de interação entre as partículas, e este é, em muitos casos responsável pela estabilidade das partículas com respeito à coagulação e para muitos aspectos do comportamento de fluxo da suspensão coloidal. É também

possível correlacionar o potencial zeta com o comportamento de sedimentação de sistemas coloidais e com o comportamento de flotação de partículas minerais e de sistemas floculados.

O potencial zeta é função do pH e da força iônica do meio. Se o pH no qual o potencial zeta é nulo (ponto isoelétrico) for independente da concentração de eletrólito, então este ponto isoelétrico é denominado de *ponto de carga zero* (fig.4). É esperado que o potencial zeta diminua com o aumento da concentração iônica devido a um deslocamento da camada de Stern quando a camada difusa é comprimida. Existe uma relação entre a estabilidade coloidal e a magnitude do potencial zeta.

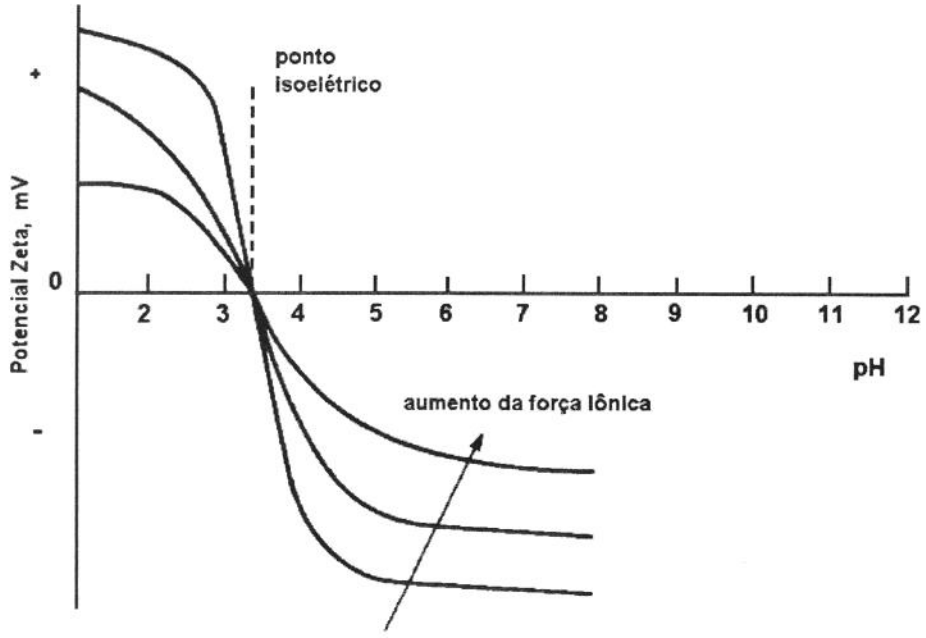


Figura 4 - Potencial zeta x pH, aumento da força iônica do meio (reproduzido de Williams, 1992).

A força iônica atua no sentido de comprimir a dupla camada elétrica (fig.5), de forma que o potencial zeta é função da concentração de íons.

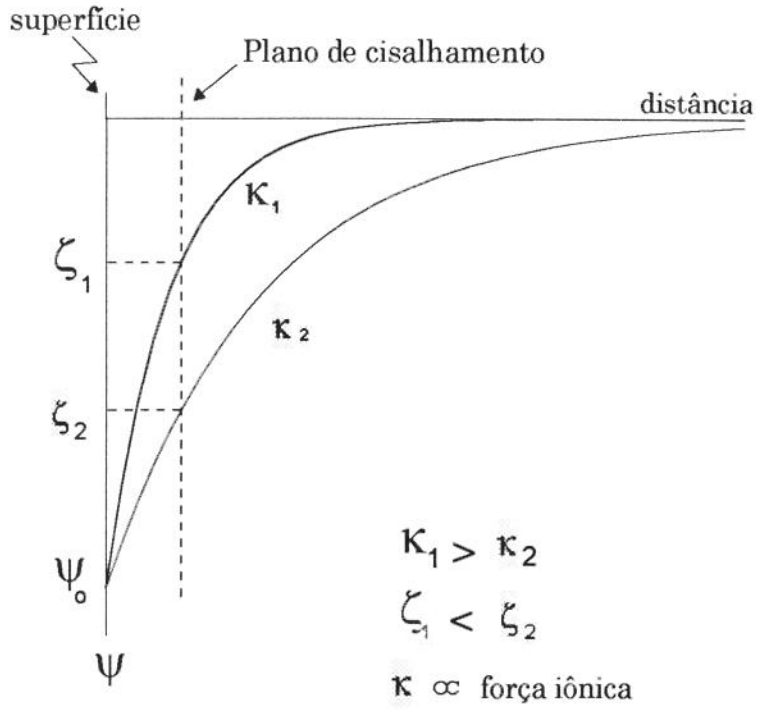


Figura 5 - Efeito da compressão da dupla camada devido à força iônica

Há muitas situações nas quais o potencial zeta é usado como parâmetro próprio - caracterizando a parte difusa e externa da dupla camada e seus valores para discussão da interação entre partículas ou o fluxo de líquidos através de membranas porosas ou "plugs" porosos. Há outras situações na qual se deseja elaborar um mapa desta carga e distribuição de potencial através da região de toda a superfície interfacial, e neste caso os valores do potencial zeta podem ser obtidos.

2.1.4 MICROELETROFORESE

As propriedades elétricas de sistemas dispersos foram descobertos por Reuss em 1808. Ao investigar as leis de eletrólise, com o intuito de prevenir a interação dos produtos da eletrólise, Reuss separou os espaços catódicos e anódicos no tubo em "U" por um diafragma de areia triturada (fig. 6). Ao passar corrente elétrica através deste sistema ocorreu fluxo de água de um lado do diafragma para outro.

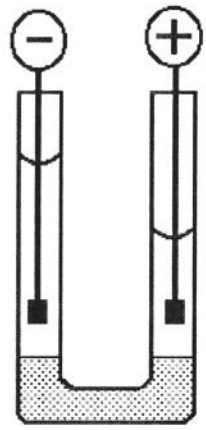


Figura 6 - Representação esquemática do ensaio de Reuss (reproduzido de Schukin *et al.*, 1988)

Este fenômeno é conhecido hoje como eletrosmose, e é observado sempre quando uma força eletromotriz é aplicada em eletrodos em lados opostos com um diafragma poroso imerso na água ou outro líquido. Somente em 1850 Wiedemann fez as primeiras determinações quantitativas da eletrosmose para determinar a relação existente entre pressão, fluxo e potencial aplicado.

Em 1892, Linder e Picton observaram que as partículas de um colóide migravam sob a influência de um campo elétrico, indicando que eles eram eletricamente carregados com relação ao meio de dispersão. Hardy (1900) e Burton (1906) demonstraram que a estabilidade do colóide está estritamente relacionada com sua mobilidade num campo elétrico; portanto a relação entre a estabilidade do colóide e a carga da partícula foi estabelecida. A migração de partículas numa suspensão coloidal em resposta a um campo elétrico aplicado foi primeiramente denominado de cataforese, mas o termo mais usualmente utilizado é eletroforese (Sennett e Olivier, 1965).

A medida de potencial zeta por esta técnica é feita de modo indireto, ou seja, determina-se a mobilidade eletroforética e, a partir desta calcula-se ζ. Para tanto, consideramos nossa partícula esférica, como carga pontual num campo elétrico isento de perturbações, e de tamanho suficientemente grande para permitir a aplicação da lei de Stokes. Desta forma, a partícula está sujeita à ação de duas forças (fig. 7):

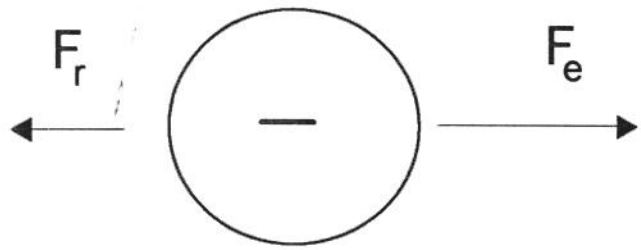


Figura 7 - Forças atuantes sobre uma partícula num campo elétrico

elétrica: $F_e = q.E$ (1)

fricção: $F_r = 6\pi\eta a v_E$, (2)

no equilíbrio temos:

$$qE = 6\pi\eta a v_E \quad \text{ou} \tag{3}$$

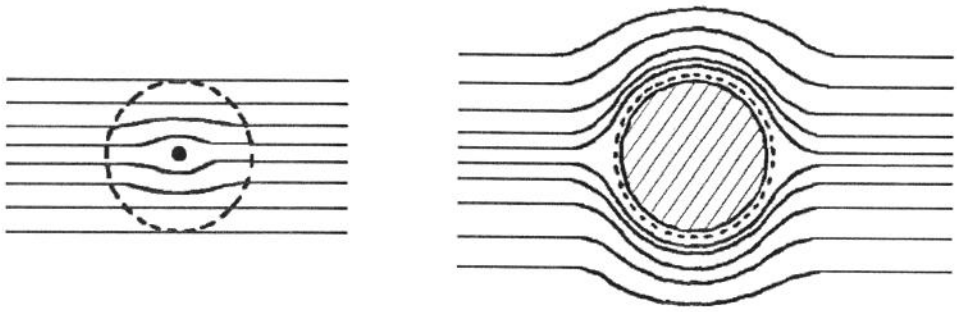
$$u_e = \frac{v_E}{E} = \frac{q}{6\pi\eta a}, \quad \text{como} \quad \zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon a} \tag{4}$$

$$\text{então} \quad u_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} \quad \text{(mobilidade eletroforética)} \tag{5}$$

que é a equação de Hückel. Henry generalizou esta expressão da seguinte forma:

$$u_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a), \tag{6}$$

onde κa é a relação entre a espessura da dupla camada e o raio de curvatura da partícula. Quando o valor de κa é pequeno, uma partícula carregada pode ser considerada como carga puntual, e quando κa é grande, a dupla camada é praticamente plana e poderá ser considerada como tal (Shaw, 1992). A figura seguinte ilustra as situações de $\kappa a << 1$ e $\kappa a >> 1$:



(a) (b)

Figura 8 - Efeito da partícula num campo aplicado. (a) para $\kappa a << 1$ e (b) para $\kappa a >> 1$. A linha tracejada é a distância $1/\kappa$ da superfície da partícula (reproduzido de Hunter, 1981).

A função f(κa) depende da forma da partícula, e para uma esfera é dada por:

para $\kappa a < 1$:

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96}\right] e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \qquad (7)$$

e para $\kappa a > 1$:

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \qquad (8)$$

pode-se observar das expressões acima que nos casos limites ($\kappa a << 1$ ou $\kappa a >> 1$) a função f(κa) assume os valores de 1.0 a 1.5, como se pode observar na figura a seguir:

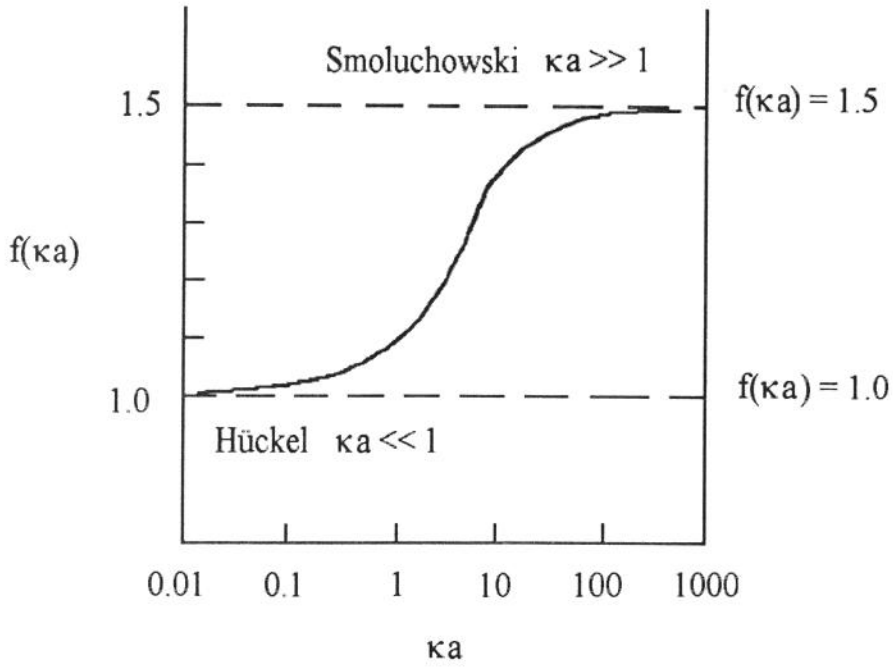


Figura 9 - Gráfico com limites de Hückel e Smoluchowski

2.2 REOLOGIA

2.2.1 FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

Os fluidos newtonianos quando submetidos à ação de uma tensão de cisalhamento, escoam de uma forma tal que o gradiente de velocidade é proporcional à tensão aplicada, ou seja:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{9}$$

onde η é a constante de proporcionalidade a uma dada pressão e temperatura, denominada de viscosidade, τ é a tensão cisalhante e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento. Num reograma típico τ x $\dot{\gamma}$, no caso de um fluido newtoniano temos que os pontos experimentais originam uma reta passando pela origem, e que a tangente à esta reta é a viscosidade, que não depende da taxa de deformação.

Os fluido não-newtonianos não podem ser caracterizados por um único valor de viscosidade, pois de forma geral esta varia com a taxa de deformação. Entretanto, pode-se definir uma viscosidade aparente, como sendo a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, ponto a ponto no reograma. A viscosidade aparente pode então ser expressa por:

$$\eta_{ap} = \tau / \dot{\gamma} \tag{10}$$

Os fluidos não newtonianos independentes do tempo podem ser classificados em dois grupos: os que apresentam tensão residual e os que não

apresentam tensão residual. Neste trabalho utilizaremos um modelo de cada grupo, a saber: Power Law, de Ostwald de Waele e de Herschel-Bulkley, respectivamente.

2.2.2 MODELO DE POWER LAW

O modelo de Ostwald de Waele (1926) é definido pela relação:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^{n} \tag{11}$$

onde K é o índice de consistência e *n* é denominado de índice de comportamento de fluxo. O índice *n* indica o grau do comportamento não-newtoniano do fluido. Se *n* é maior que um, o fluido é classificado como dilatante, e a viscosidade aparente aumenta com o incremento da taxa de cisalhamento. Se *n* estiver entre zero e um, o fluido é classificado como pseudoplástico, e exibe uma viscosidade aparente decrescente com o aumento da taxa de cisalhamento ("shear thinning").

2.2.3 MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

O modelo de Hershel-Bulkley (1926) é descrito matematicamente por:

$$\tau = \tau_{o} + K \cdot \dot{\gamma}^{n} \tag{12}$$

ou seja, este fluido apresenta tensão residual. Se $\tau_o = 0$, recairemos no modelo anterior. O comportamento físico de fluidos com tensão residual é usualmente explicado em termos de uma estrutura interna tridimensional que é capaz de evitar movimentos para valores de tensão de cisalhamento inferiores à tensão residual.

2.2.4 VISCOELASTICIDADE

A medida de viscosidade de uma substância é um procedimento que caracteriza o comportamento reológico de uma substância que escoa. Em muitos casos, líquidos e pastas não exibem um comportamento puramente viscoso. Portanto, somente a medida da viscosidade é freqüentemente um método insuficiente para a caracterização do comportamento reológico. Um fluido dito viscoelástico apresenta uma componente distintamente elástica que em muitos casos pode ser desejável; medidas de viscoelasticidade fornecem uma noção direta da estrutura do fluido e, juntamente com as propriedades viscosas, fornecem informações mais detalhadas sobre as propriedades mecânicas.

MODELAGEM DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

O modelo para uma substância idealmente elástica é o de uma mola:

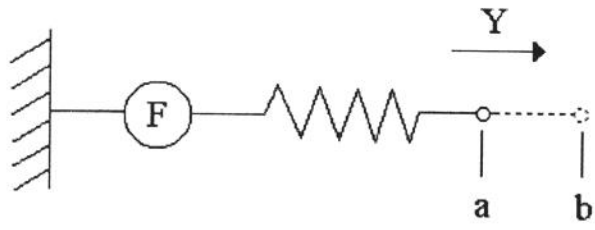


Figura 10 - Modelo de um fluido idealmente elástico (reproduzido de Haag, 1989)

Para puxar o final da mola do ponto *a* para o ponto *b*, uma determinada força *F* se faz necessário. Esta força, denominada de tensão, é diretamente proporcional à deformação da mola e é representada por γ, onde $F \sim \gamma$. A mola que é deformada até o ponto *b* retornará para a sua posição inicial *a* assim que a força aplicada cessar. Isto acontece porque a mola (e da mesma forma um fluido elástico) armazena completamente a energia aplicada.

O modelo para um fluido puramente viscoso é o de um amortecedor:

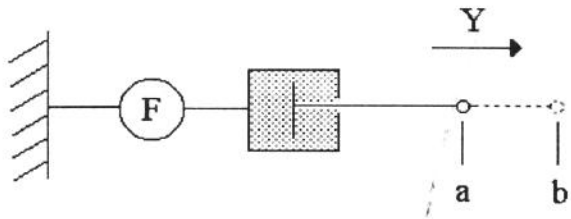


Figura 11 - Modelo de um fluido idealmente viscoso (reproduzido de Haag, 1989)

Para puxar um amortecedor do ponto *a* para *b*, é necessário uma força *F*. Esta força independe da deformação, mas é proporcional à velocidade da

deformação: $F \sim d\gamma/dt$; $F \sim v$. Se o amortecedor é aliviado em *b*, ele não retornará até a posição *a*. Isto significa que no caso do amortecedor (e, portanto, de um fluido idealmente viscoso) a energia aplicada é totalmente perdida.

Para caracterizar o comportamento de um fluido viscoelástico, os dois modelos já citados são colocados juntamente, em série (modelo de Maxwell) ou em paralelo (modelo de Kelvin/Voigt) (Haag, 1989).

Para se efetuarem medidas num fluido viscoelástico, é conveniente que o conjunto mola/amortecedor sejam submetidos a uma deformação oscilante:

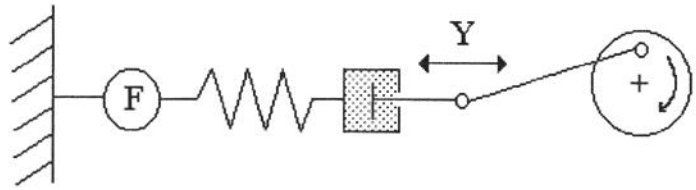


Figura 12 - Modelo de um fluido viscoelástico submetido a uma tensão oscilante (reproduzido de Haag, 1989)

Tanto a deformação γ quanto a tensão τ descreverão um comportamento senoidal em função do tempo. Contudo, como a reação à deformação é diferente no caso da mola e do amortecedor, essas senóides estarão defasadas de um ângulo δ. No caso de um fluido idealmente elástico, τ e γ estarão em fase ($\delta = 0$), e para a situação de um fluido idealmente viscoso, τ e γ estarão fora de fase por um ângulo de $\pi/2$ ($\delta = 90^{O}$). Logo, um fluido será viscoelástico quando $0 < \delta < 90^{O}$:

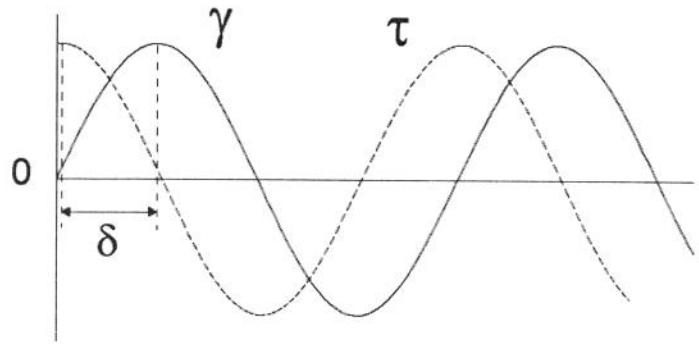


Figura 13 - Curvas de τ e γ defasadas de um ângulo δ.

O ângulo de fase δ é, portanto, um indicativo da viscoelasticidade da substância. Quanto mais próximo de O^o, mais elástico será o material, ao passo que quanto mais próximo de 90^o, mais viscoso será.

Portanto, tanto a deformação γ quanto a tensão τ são medidas em função do tempo e variam sinusoidalmente com a velocidade angular:

$$\gamma = \gamma_{ov} \operatorname{sen}\omega.t \tag{13}$$

$$\tau = \tau_{ov} \operatorname{sen}(\omega.t + \delta) \tag{14}$$

onde γ_{ov} é a máxima deformação e τ_{ov} é a máxima tensão. A magnitude do módulo complexo G^* é dada por:

$$G^* = \tau_{ov} / \gamma_{ov} \tag{15}$$

podendo ser facilmente calculado. Este módulo complexo é uma medida da resistência à deformação por parte da substância. A componente elástica é definida como o módulo de armazenamento G':

$$G' = G^* \cos\delta = (\tau_{ov} / \gamma_{ov}) \cos\delta \tag{16}$$

A componente viscosa é definida como o módulo de perda G":

$$G'' = G^* \operatorname{sen}\delta = (\tau_{ov} / \gamma_{ov}) \operatorname{sen}\delta \qquad (17)$$

A viscosidade complexa é definida como:

$$\eta^* = G^* / \omega = (\tau_{ov} / \gamma_{ov})\, \omega \qquad (18)$$

sendo uma medida da magnitude da resistência ao cisalhamento dinâmico, podendo ser dividido em duas componentes, a viscosidade de armazenamento (componente elástica) η'' e a viscosidade dinâmica η' (componente viscosa):

$$\eta' = G'' / \omega = (\tau_{ov} / \gamma_{ov}\omega) \operatorname{sen}\delta \qquad (19)$$

$$\eta'' = G' / \omega = (\tau_{ov} / \gamma_{ov}\omega) \cos\delta \qquad (20)$$

2.3 ELETROCINÉTICA E REOLOGIA

2.3.1 TEORIA DLVO

Derjaguin e Landau (1941) e Verwey e Overbeek (1948) desenvolveram de forma independente uma teoria (DLVO) na qual a estabilidade de sóis liófobos é tratada em termos de variações de energia que ocorrem quando as partículas se aproximam umas das outras. É o equilíbrio resultante entre as forças de repulsão eletrostática e as forças de atração de van der Waals.

• Forças de repulsão eletrostática: quando há a aproximação de duas partículas coloidais em suspensão em virtude do seu movimento browniano, suas camadas difusas de contra-íons começam a se interpor. Desta forma, começará a haver uma repulsão entre elas, e a energia envolvida apresenta um valor máximo quando a distância entre as partículas for nula, e decai exponencialmente com o aumento da referida distância (parte superior da fig.14). A equação que expressa a variação desta energia é dada por (Shaw, 1992):

$$V_R = \frac{B\varepsilon k^2 T^2 a\alpha^2}{z^2} \exp[-\kappa H], \qquad (21)$$

onde H é a distância mais curta entre esferas de raio a, e B é uma constante igual a 4.36×10^{20} $A^{-2}s^{-1}$; z a carga do íon, e α é dado por:

$$\alpha = \frac{\exp[ze\psi_\delta / 2kT] - 1}{\exp[ze\psi_\delta / 2kT] + 1} \qquad (22)$$

• Forças de atração de van der Waals: o fenômeno de floculação demonstra a existência de forças de atração. Estas forças intermoleculares são resultantes da atração devido a orientação mútua entre dipolos, sejam eles dipolos permanentes ou induzidos. Esta energia decresce inversamente com a distância entre as partículas (parte inferior da fig.14), e sua equação é dada por:

$$V_A = \frac{-Aa}{12H}, \tag{23}$$

onde A é a constante de Hamaker, que depende da natureza do material que constitui as partículas, cujo valor varia entre 10^{-20} e 10^{-19} J.

A energia resultante (linha cheia da fig.14) representa a energia de interação total, levando-se em conta as forças de repulsão e atração. Em geral, a energia potencial total V_T passa por um máximo V_{MAX} que constitui uma barreira de energia contra a aglomeração das partículas. Com a aproximação das partículas a barreira de energia V_{MAX} poderá ser superada, depois da qual as partículas são fortemente atraídas e o potencial decai rapidamente para o primeiro mínimo primário V_1. Quanto menor a barreira de energia V_{MAX}, maior será a tendência de as partículas coalescerem. Assim, a altura desta barreira é considerada como uma energia de ativação que deve ser superada para ocorrer a coalescência das partículas. Esta altura pode variar alterando-se o potencial superficial ψ_0 ou a força iônica do meio (pois esta afeta a espessura da dupla camada, κ^{-1}). A baixos potenciais ou força iônica elevada a barreira de energia desaparece (Van de Ven, 1989), e este é o motivo pelo qual suspensões de argila tendem a flocular com elevada concentração de eletrólitos. O que ocorre é que com o aumento da força iônica (fig.15) do

meio há o efeito de compressão da dupla camada elétrica; com isto, há a redução de V_{MAX} e $|\zeta|$ diminui, reduzindo a estabilidade do sistema, levando a floculação.

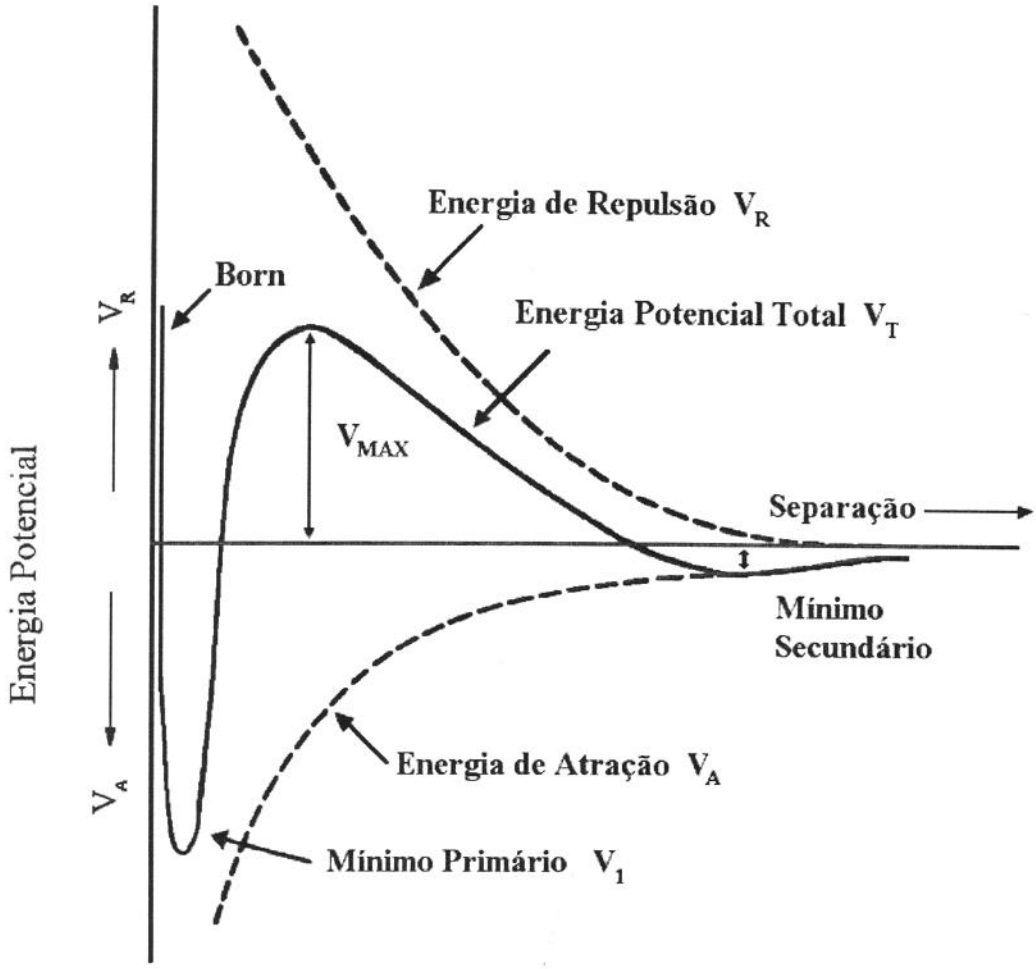


Figura 14 - Curva de energia de interação total (reproduzido de Sato e Ruch, 1980)

A energia presente no sistema para ativar as partículas de forma que elas ultrapassem esta barreira, é a energia térmica kT. Pode-se observar também a presença da energia de repulsão de Born, esta ocorre de forma a

prevenir a interpenetração das partículas quando estão a distâncias extremamente curtas.

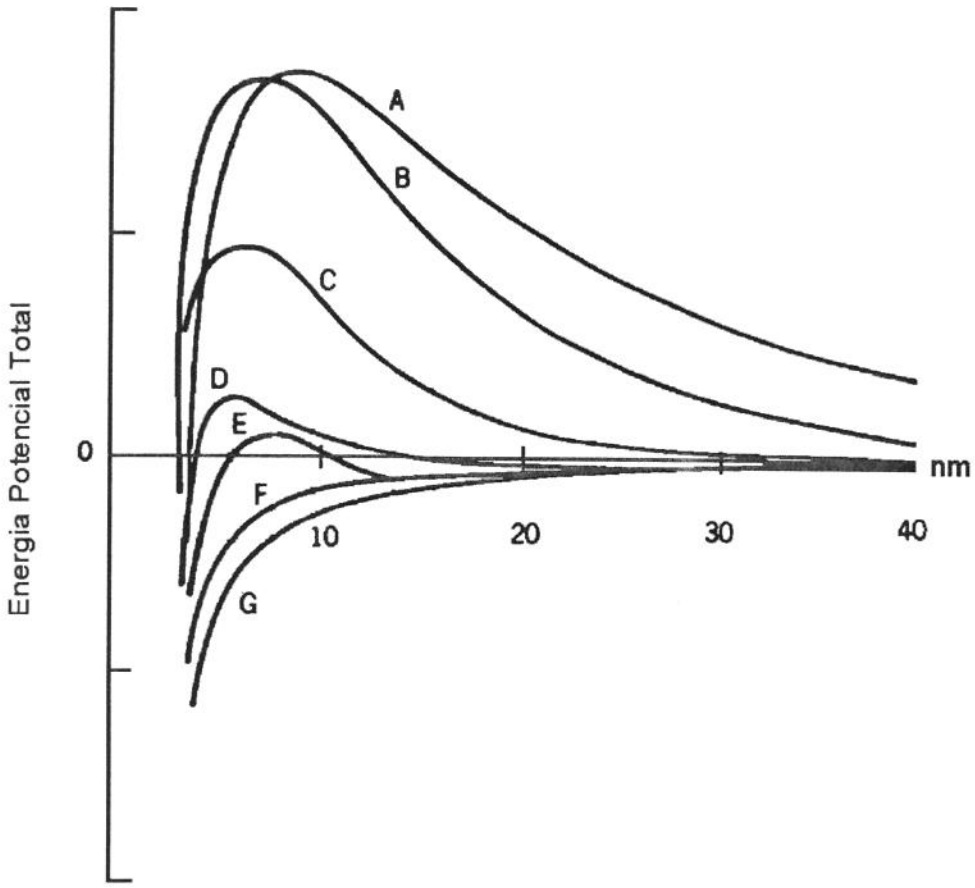


Figura 15 - Curvas de energia de interação total para concentrações de eletrólitos crescentes. De A para G temos: aumento da concentração de eletrólito, redução da espessura da dupla camada, redução da "energia de ativação", redução do módulo do potencial zeta e redução da estabilidade do sistema (reproduzido de Ross e Morrison, 1988)

As partículas num meio disperso normalmente possuem energia térmica da ordem de kT. De acordo com a teoria DLVO, a magnitude da barreira de energia (da ordem de 15kT) depende das dimensões da partícula e de seu

potencial superficial. Com partículas grandes, a curva de energia potencial total pode apresentar um mínimo secundário a uma certa distância, conforme se pode observar na figura 14. Se este mínimo secundário for muitas vezes menor que kT, devido ao movimento browniano ocorrerá a floculação. No entanto, diferentemente do que ocorre no mínimo primário, aqui o floco formado é completamente reversível, bastando agitar o sistema para que ocorra uma redispersão.

A quantificação da carga superficial de um conjunto de partículas numa suspensão tem como conseqüência a estabilidade ou não do sistema. Quando as partículas apresentam elevada carga superficial ocorre a repulsão interparticular, e desta forma o sistema se apresenta disperso. De modo oposto, quando a carga superficial é nula, devido ao movimento browniano as partículas se chocam e se aglomeram, originando sistemas floculados. A figura a seguir ilustra este fenômeno.

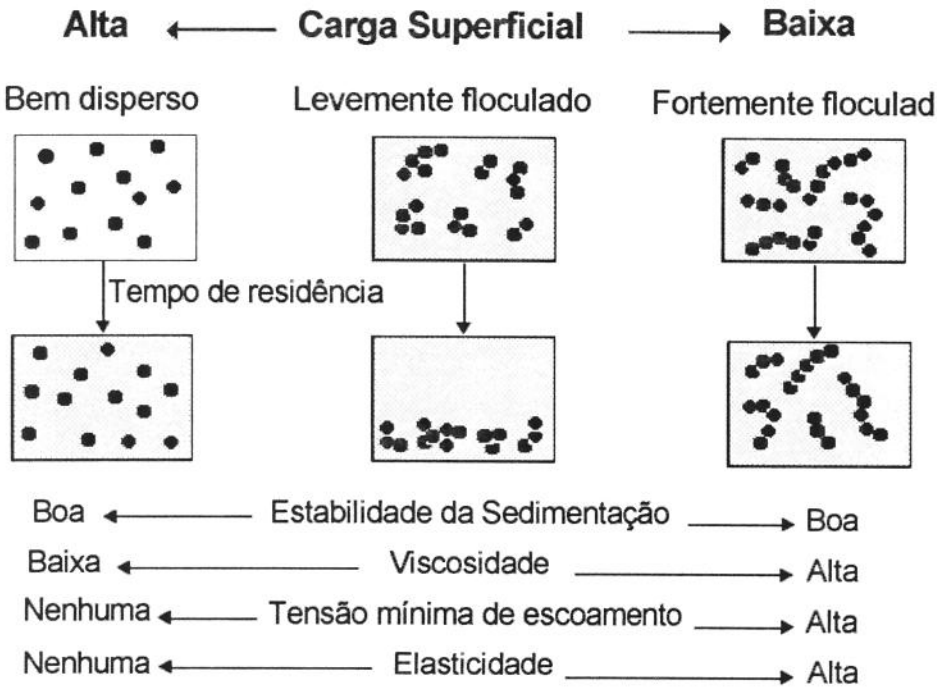


Figura 16 - Esquema do efeito da carga e tamanho das partículas em relação à estabilidade e a reologia de suspensões coloidais

Para se evitar a floculação ou aglomeração das partículas existem dois meios: aumentar a barreira de energia V_{MAX} ou evitar que as partículas se aproximem umas das outras a uma distância onde as forças de atração são significativas. Para que isto ocorra, é necessário que haja uma barreira física em torno da partícula, que pode ser obtida com a adsorção de um material não-iônico. Este efeito é denominado de *efeito estérico* ou *efeito de impedimento estérico.*

2.3.2 ADSORÇÃO E O EFEITO DE POLIELETRÓLITOS NA ESTABILIDADE COLOIDAL

A principal diferença entre polímeros adsorvidos ou ancorados sobre uma partícula coloidal, e polímeros livre em solução é a mudança de sua configuração. Quando em contato com o sólido, o número de configurações possíveis para uma cadeia polimérica é extremamente restrita; seus segmentos basicamente apresentam três configurações possíveis, conforme ilustra a fig.17:

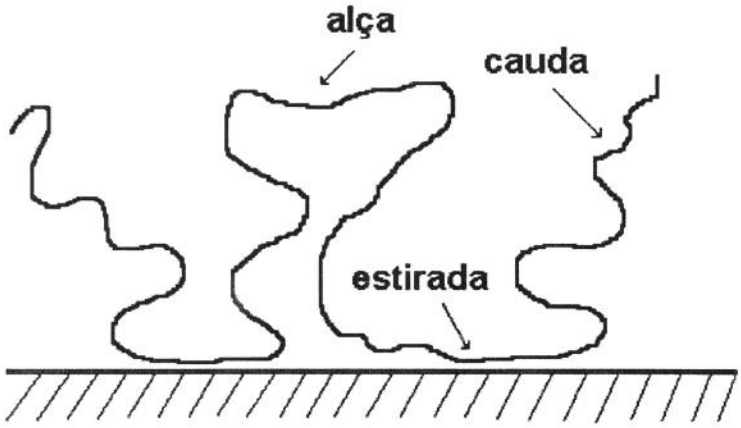


Figura 17 - Diagrama esquemático da configuração de polímero numa superfície sólida

A molécula de polímero ao adsorver sobre uma superfície pode fazê-lo de seis modos diferentes:

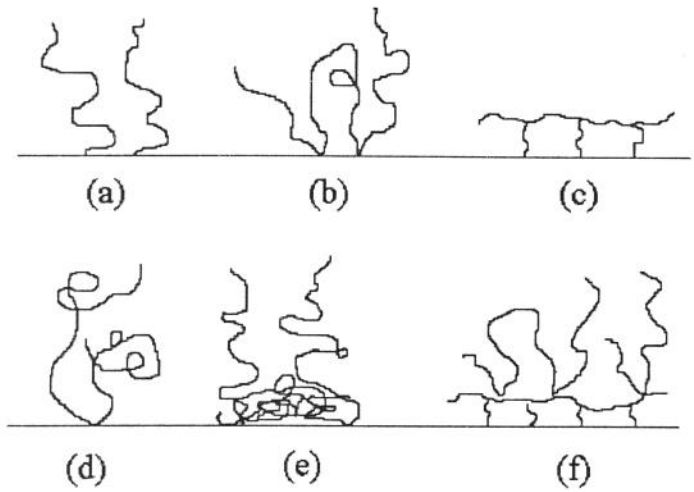


Figura 18 - Configurações possíveis do polímero ao adsorver-se: (a) ataque a um ponto; (b) adsorção em alça; (c) acoplamento plano em múltiplos sítios; (d) enovelamento aleatório; (e) distribuição não-uniforme dos segmentos e (f) multicamada (reproduzido de Sato, T. e Ruch, R.).

O mecanismo de floculação por polímeros é normalmente explicado por duas teorias. Uma diz respeito à formação de pontes entre as partículas e a outra com relação a neutralização da carga superficial da partícula. A adição de polieletrólitos de carga oposta a da partícula pode causar floculação devido a neutralização da carga, já polieletrólitos ou polímeros não-iônicos de elevado peso molecular podem causar floculação por formação de pontes. As duas figuras a seguir ilustram esta situação:

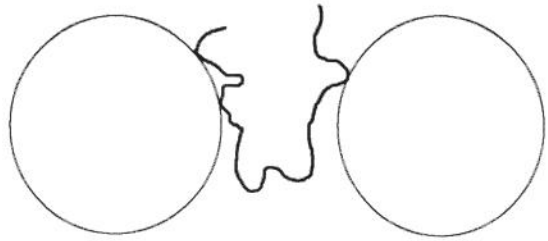


Figura 19 - Formação de ponte por uma única molécula de polímero

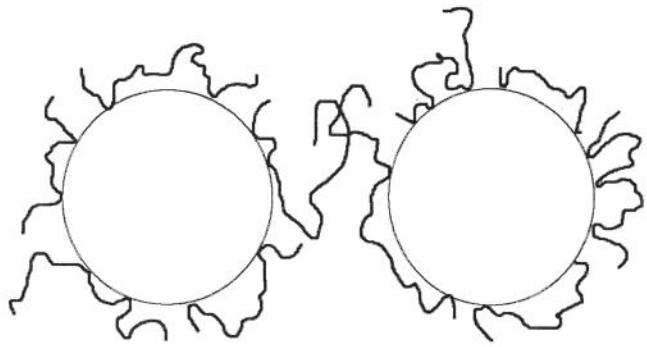


Figura 20 - Formação de ponte por duas moléculas de polímero

A formação de ponte mostrada na fig.19 ocorre quando a cadeia polimérica é muito extensa e os sítios de adsorção da partícula são em número inferior à superfície de recobrimento do polímero. No caso ilustrado pela fig.20, Somasundaran, Healy e Furstenau (1966) postularam que quando as superfícies ativas do polímero são adsorvidas devido ao estiramento dos grupos hidrofóbicos na fase aquosa, a formação de ponte deve ocorrer através de interações laterais entre os grupos hidrofóbicos (que sofreram estiramento) de diferentes partículas de forma a reduzir a energia superficial destes grupamentos.

Quando elevadas concentrações de polímero são adsorvidos, freqüentemente levam a estabilização de dispersão coloidais, e este efeito é denominado de estabilização estérica. Esta ocorre devido à repulsão entre partículas que estão recobertas pelo polímero, como se pode ver a seguir:

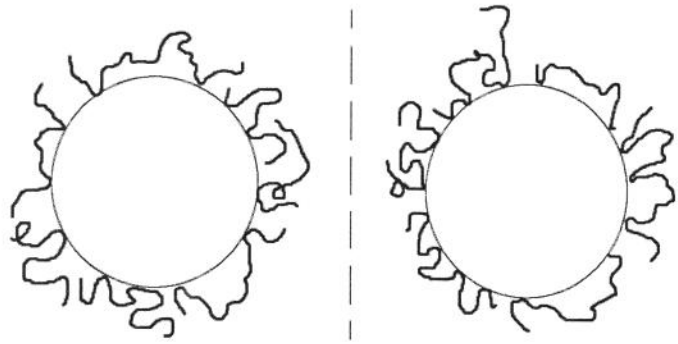


Figura 21 - Estabilização estérica

Os polieletrólitos contribuem para a estabilização de uma suspensão coloidal através de dois mecanismos: a estabilização estérica e eletrostática.

A adsorção de polieletrólitos sobre superfícies de argila foi descrita por Michaels e Morelos (1955) que utilizaram poliacrilamida e poliacrilato de sódio sobre superfícies de caolinita, um argilomineral.

No início da década de 70 Hesselink desenvolveu o primeiro modelo para a adsorção de polieletrólitos a partir da teoria de Hoeve para a adsorção de polímeros sem carga. Van der Schee e Lyklema (1984) apresentaram um modelo mais elaborado a partir da teoria de Roe. Em 1985 Van der Schee *et al.* apresentaram uma nova teoria que leva em conta o fato de a quantidade adsorvida aumentar em função da força iônica e do peso molecular. É feita uma combinação entre as interações eletrostáticas e o arranjo conformacional Papehhuijzen *et al.*, 1985).

A literatura cita vários trabalhos recentes com relação a adsorção de poliacrilamida em caolinita e ilita (Bocquenet e Siffert, 1984); em caolinita (Atesok *et al.*, Nabzar *et al.*, 1988; Järnstrom e Stenius, 1990 e Lee *et al.*, 1991); em montmorilonita (Bottero *et al.*, 1988); em latex (Meadows *et al.*, 1988 e 1989); em superfícies anfóteras (Pefferkorn, 1990) e em sílica (Lecourtier *et al.*, 1990).

A interação polieletrólito-superfície da argila ocorre em praticamente sua totalidade nas arestas do argilomineral (Järnström e Stenius, 1990) onde a densidade de adsorção é maior que no plano basal (Lee *et al.*, 1991). Além disto, a aresta mantém uma carga negativa menor em relação às faces e portanto a repulsão eletrostática entre a argila e o polímero é baixa (Miano e Rabaioli, 1994). Esta interação é devido as forças de atração de van der Waals (Bailey e Keall, 1993). Dos vários trabalhos citados anteriormente podemos mencionar algumas conclusões obtidas:

(a) o aumento da força iônica (ou a concentração do eletrólito) provoca um aumento na quantidade de poliacrilamida adsorvida;

(b) a quantidade adsorvida é função direta da força iônica do meio, e pode ser expressa com uma relação do tipo: quantidade adsorvida = f(força iônica)$^{1/z}$, onde $z > 0$ (z é a valência).

(c) a adsorção de poliacrilamida aumenta com a redução de pH;

(d) a adsorção de polieletrólitos reduz o potencial zeta a baixos pH, que é a região de floculação.

Na presença de eletrólitos há a redução da repulsão intramolecular da cadeia polimérica, permitindo que as moléculas adotem uma conformação espiralada na solução. Nestas condições a interação eletrostática entre a cadeia do polieletrólito e os sítios de adsorção são fracos, porém a quantidade

de polieletrólito adsorvido aumenta devido ao enfraquecimento da repulsão lateral intermolecular (Meadows *et al.*, 1989).

O comportamento de um sistema contendo sais com variações de pH além da presença de um polieletrólito não é bem esclarecido. Atesok *et al.* estudaram o efeito da adsorção de Ca^{2+} na floculação de caolinita com poliacrilamida. Quando o pH é baixo, o aluminol (AlOH) presente na estrutura do argilomineral está protonado, e a carga positiva resultante favorece a aproximação do polímero. Em situação de pH elevado - em torno de 10 - a quantidade de polieletrólito adsorvido é extremamente pequena, devido a dois mecanismos distintos (Lee *et al.*, 1991):

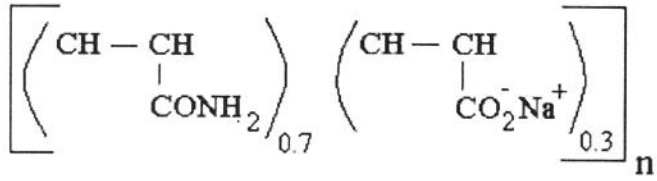
(a) redução do número de sítios isolados de AlOH da argila;

(b) aumento do número de grupos AlO^-, aumentando a repulsão eletrostática e reduzindo a adsorção.

2.3.3 POLIELETRÓLITOS EM SUSPENSÕES DE ARGILA

Como já foi citado anteriormente, polieletrólitos são moléculas de cadeia longa com grupos ionizantes que estão localizados ao longo da cadeia. Estes poliíons podem ser policátions com grupos amino, ou poliânions com carboxila, sulfato, sulfonato ou outros grupamentos negativos. Os polieletrólitos são de grande importância para a estabilidade de uma suspensão coloidal.

Neste trabalho, fez-se uso da poliacrilamida parcialmente (30%) hidrolisada, um poliânion cuja estrutura é a seguinte:



Quando os polieletrólitos são dissolvidos em água, seus grupos funcionais se tornam mais ou menos dissociados. Como resultado desta repulsão mútua dos grupamentos carregados ao longo da cadeia, a molécula assumirá uma configuração distendida. Certamente a alta viscosidade de soluções contendo polieletrólitos é conseqüência da presença destas moléculas distendidas. Este efeito da carga na viscosidade é denominada de *efeito eletroviscoso*.

O efeito eletroviscoso em colóides hidrofílicos pode ser explicada da seguinte forma: em oposição a um grupo funcional da cadeia, uma atmosfera de contra-íons é criada resultando em uma carga igual a do grupo funcional. A repulsão mútua entre os grupos com carga, que causam o estiramento da cadeia, é análoga à repulsão mútua da dupla camada difusa das partículas em sóis hidrofóbicos. Na presença de sal, a atmosfera difusa em torno dos grupos carregados é comprimida e a repulsão mútua é reduzida.

2.3.4 EFEITO ELETROVISCOSO

Efeito eletroviscoso é a influência devida a presença da dupla camada elétrica sobre o comportamento de escoamento de um fluido, e são em número de três:

•*Efeito eletroviscoso primário*: quando polieletrólitos são dissolvidos em água, seus grupos funcionais se tornam mais ou menos dissociados. Como resultado da repulsão mútua dos grupos carregados ao longo da cadeia, a flexível molécula do polímero assume uma configuração distendida. O aumento da viscosidade de uma solução de um polieletrólito é devido à presença destas moléculas distendidas.

•*Efeito eletroviscoso secundário*: é o aumento da viscosidade aparente como resultado da interação da dupla camada. Em baixas concentrações de partículas há o aumento da viscosidade aparente uma vez que as interações da dupla camada elétrica influenciam a trajetória de aproximação das partículas mesmo que a distância média entre as partículas seja muito superior que a extensão da dupla camada.

•*Efeito eletroviscoso terciário*: mudanças ocorridas na conformação do polieletrólito devido a alterações na interação intramolecular da dupla camada e estes efeitos no comportamento de fluxo.

Smoluchowski (1916) examinou a questão do efeito eletroviscoso primário, partindo da equação de Einstein para viscosidade:

$$\eta = \eta_o.(1+2.5\varphi) \qquad (24)$$

onde η_o = viscosidade do meio de dispersão;

φ = concentração volumétrica da fase dispersa.

A equação proposta por Smoluchowski relaciona a viscosidade específica de uma suspensão coloidal com o potencial eletrocinético, ou potencial zeta (ζ):

$$\eta_{sp} = 2.5\varphi\left[1+\frac{1}{\sigma.\eta_o.a^2}\left(\frac{\varepsilon\zeta}{2\pi}\right)^2\right] \tag{25}$$

onde σ = condutividade elétrica específica;

ε = constante dielétrica do meio;

a = raio da partícula

Uma equação similar a anterior foi estabelecida por Booth (1950), introduzindo uma função g:

$$\eta_{sp} = 2.5\varphi\left[1+\frac{1}{\sigma.\eta_o.a^2}\left(\frac{\varepsilon\zeta}{2\pi}\right)^2.g\right] \tag{26}$$

onde $$g = \pi\, b^2\, (1+b)^2\; z(b) \tag{27}$$

e $$b = \kappa.a, \tag{28}$$

onde κ é o inverso do comprimento da dupla camada, e pode ser calculado por (segundo Watterson e White, 1981):

$$\kappa = \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\sum_{i=1}^{N} c_i z_i^2\right)^{1/2} \tag{29}$$

substituindo os termos da equação (29), chega-se a:

$$\kappa = 0.3288x10^{-10}.\sqrt{I} \tag{30}$$

onde I é a força iônica do meio, função da concentração c do eletrólito e de sua carga z:

$$I = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \tag{31}$$

Já a função $z(b)$, também conhecida como função de relaxação de Booth, é calculada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} z(b) = \frac{1}{250\pi(1+b)^2}\Bigg\{ & -\frac{75}{4b^2} - \frac{25}{4b} - \frac{25}{8} + \frac{75b}{8} - \frac{2785b^2}{336} - \frac{265b^3}{168} - \frac{1037b^4}{224} \\ & + \frac{593b^5}{672} - \frac{67b^6}{42} - \frac{b^7}{14} + \frac{b^8}{7} + e^{2b}Ei(2b)\left(-25b^2 + \frac{25b^5}{3} + \frac{10b^7}{3} - \frac{2b^9}{7}\right) \\ & + e^b Ei(b)\frac{75}{16}\left(1 - \frac{b^2}{30}\right)\left(2b^2 + 2b^3 + b^4\right) + F_1'(b,b)(1+b) \\ & x\left[-\frac{25b}{24} + \frac{5b^2}{8} - \frac{5b^3}{12} + \frac{35b^4}{72} + \frac{5b^5}{288} - \frac{25}{48}e^b Ei(b)b^5\left(1 - \frac{b^2}{30}\right)\right]\Bigg\} \end{aligned} \tag{32}$$

onde $Ei(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u}du$ e $F_1(b,x)$ é dada por:

$$\begin{aligned} F_1(b,x) = \frac{be^{b-x}}{5(1+b)}\Bigg[& 5\left(1 + \frac{3}{x} + \frac{6}{x^2} + \frac{6}{x^3}\right) - \frac{5b^3}{2}\left(-\frac{x}{8} + \frac{1}{8} - \frac{1}{4x} + \frac{3}{4x^2} + \frac{2}{x^3} + \frac{x^2 Ei(x)e^x}{8}\right) \\ & + \frac{3b^5}{5}\left(-\frac{x}{144} + \frac{1}{144} - \frac{1}{72x} + \frac{1}{24x^2} - \frac{1}{6x^2} + \frac{5}{6x^4} + \frac{x^2 Ei(x)e^x}{144}\right)\Bigg] \end{aligned} \tag{33}$$

CAPÍTULO III
MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTO UTILIZADOS

3.1.1 LASER ZEE METER MODEL 501

Este equipamento foi utilizado para leituras de potencial zeta (ζ), e é fabricado pela PenKem Inc. A figura abaixo mostra o equipamento:

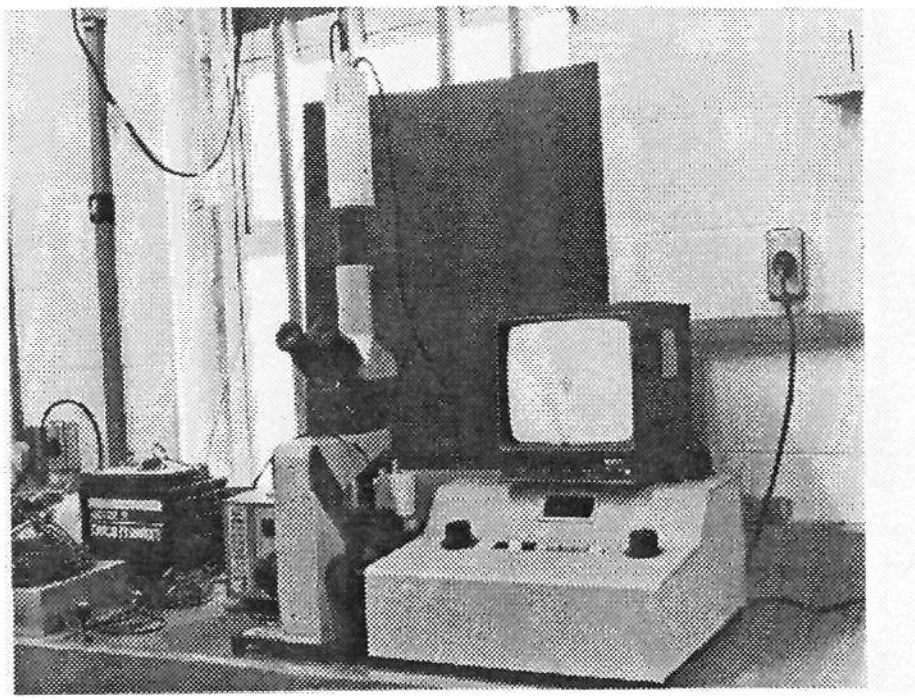


Figura 22 - Laser Zee Model 501, para leituras de potencial zeta

O potencial zeta da suspensão é determinado por meio da velocidade das partículas num campo elétrico aplicado, técnica esta denominada de

microeletroforese, já descrita anteriormente. A velocidade de migração das partículas é diretamente proporcional ao potencial zeta, como se pode observar pela equação (5).

A amostra da suspensão (em torno de 25 ml) é injetada com o auxílio de uma seringa para o interior de uma célula acrílica de formato retangular. O ânodo é constituído por molibdênio e o cátodo por paládio. A figura 20 mostra a célula utilizada:

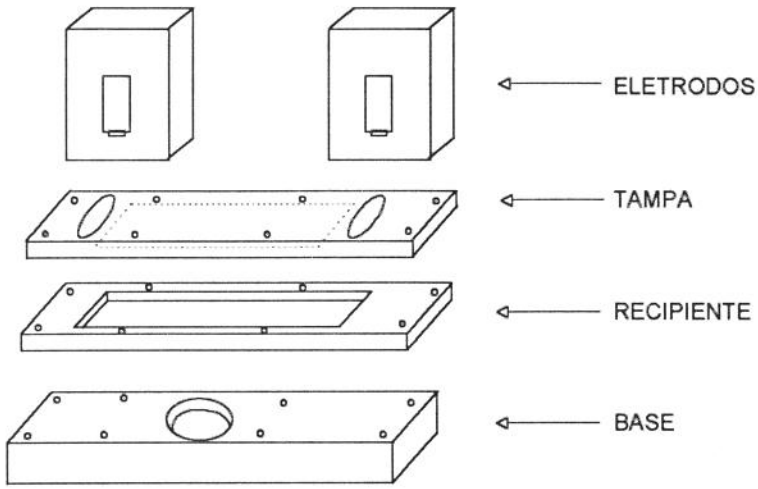


Figura 23 - Esquema da célula utilizada no Laser Zee

Quando uma amostra é colocada na célula e submetida a um campo elétrico, os contra-íons associados com a carga na parede da célula mover-se-ão na direção do eletrodo de polaridade oposta. Este fenômeno é conhecido por eletrosmose. Uma vez que a célula é um sistema fechado, o fluxo eletrosmótico cria um diferencial de pressão nas terminações da célula causando um retorno do fluxo de fluido, com perfil parabólico. Quando o fluxo eletrosmótico é igual ao fluxo de retorno, cria-se uma região onde o fluido permanece estacionário e esta região é denominada de camada

estacionária. Todas as medidas devem ser feitas nesta camada estacionária ou ocorrerão erros devido ao movimento do fluido.

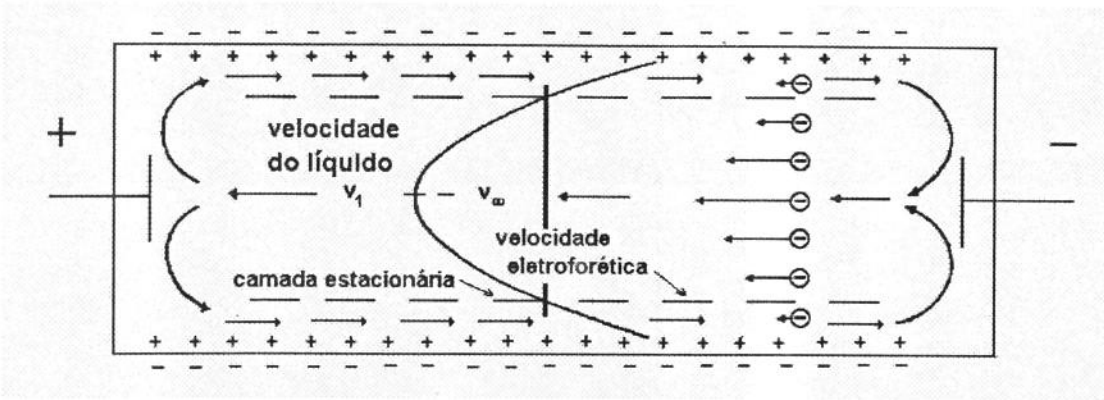


Figura 24 - Esquema do fluxo do fluido na câmara (reproduzido do manual do equipamento)

Colocada a amostra na célula, localiza-se a camada estacionária com o uso de micrômetro, que desloca a célula verticalmente em relação ao feixe de laser utilizado para iluminar as partículas. Estas podem ser observadas no monitor de vídeo ou pela ocular do microscópio.

Há um prisma giratório localizado dentro microscópio entre a objetiva e a ocular, este prisma gira alguns graus e retorna a sua posição inicial para começar outro ciclo. Com isto, se observa a movimentação das partículas em uma determinada direção, e depois de alguns instantes, há um "salto" na imagem e reinicia-se um novo ciclo. A velocidade e direção do movimento do prisma podem ser ajustados pelo operador. A medida é feita controlando a velocidade de rotação do prisma até que o movimento aparente causado pelo prisma cancele a velocidade das partículas. Neste ponto as partículas parecem estacionárias no campo de visão, e o valor do potencial zeta é lido no painel. A figura 25 mostra o esquema de funcionamento do Laser Zee.

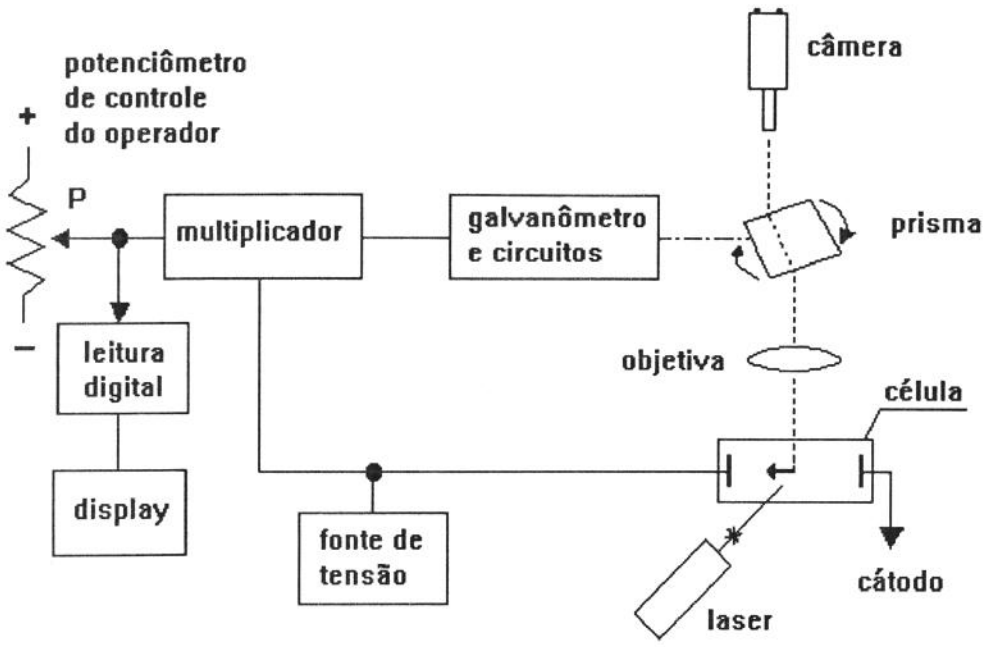


Figura 25 - Diagrama esquemático da técnica do prisma giratório (reproduzido do manual do equipamento)

O valor do potencial zeta obtido determina o grau de estabilidade da suspensão, como se pode observar abaixo:

Características de estabilidade	Potencial Zeta (mV)
Forte aglomeração	+ 5 a - 5
Fraca instabilidade	- 10 a - 30
Estabilidade moderada	- 31 a - 40
Boa estabilidade	- 41 a - 60
Excelente estabilidade	acima de - 61

3.1.2 SYSTEM 3000 ELECTROKINETICS ANALYZER

Este equipamento também foi utilizado para leituras de potencial zeta (ζ), e é fabricado pela PenKem Inc. Foram feitos alguns ensaios para a determinação do tamanho de partícula. A figura abaixo mostra o equipamento:

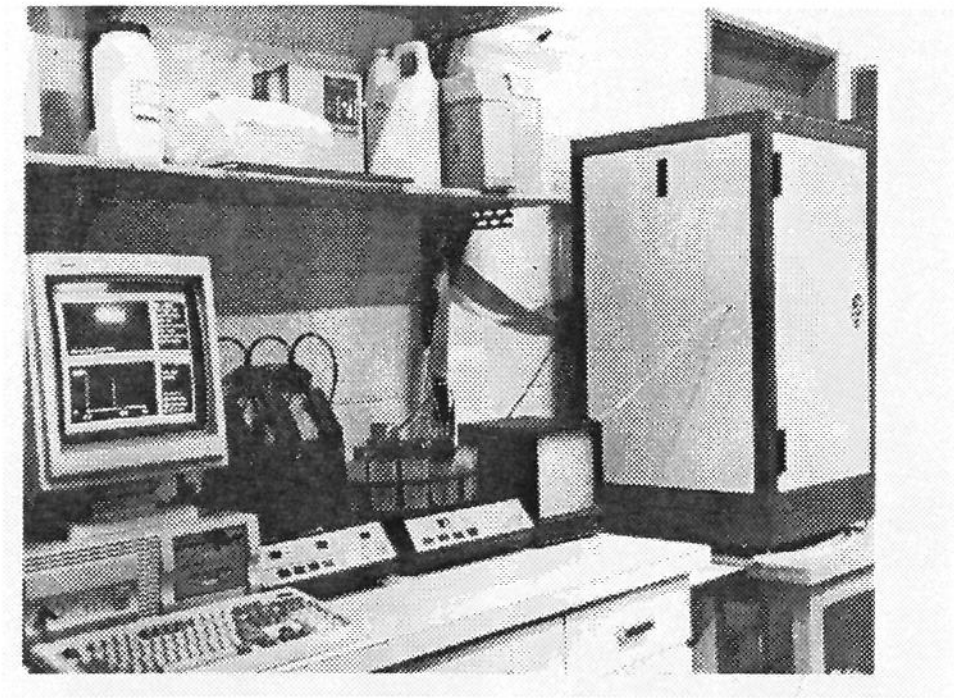


Figura 26 - System 3000 Electrokinetic Analyzer. Da esquerda para a direita temos: microcomputador (unidade de controle), dosador automático, sistema de coleta de amostras e unidade de medida.

Ao contrário do equipamento anterior, o System 3000 é totalmente automatizado, desde a determinação da camada estacionária, injeção da amostra, limpeza da célula (que neste caso é um tubo capilar) até a medida do potencial zeta.

O equipamento funciona da seguinte forma: um feixe de laser de hélio-neon de 2 mW ilumina a região do capilar contendo as partículas no plano focal do microscópio. A imagem destas partículas iluminadas é projetada sobre a superfície de um disco rotativo contendo um feixe de grades radiais. O movimento das partículas com relação a esta grade causa uma flutuação na intensidade da luz transmitida que é então convertida em sinal elétrico por um detector apropriado. Um esquema de seu funcionamento é mostrado a seguir.

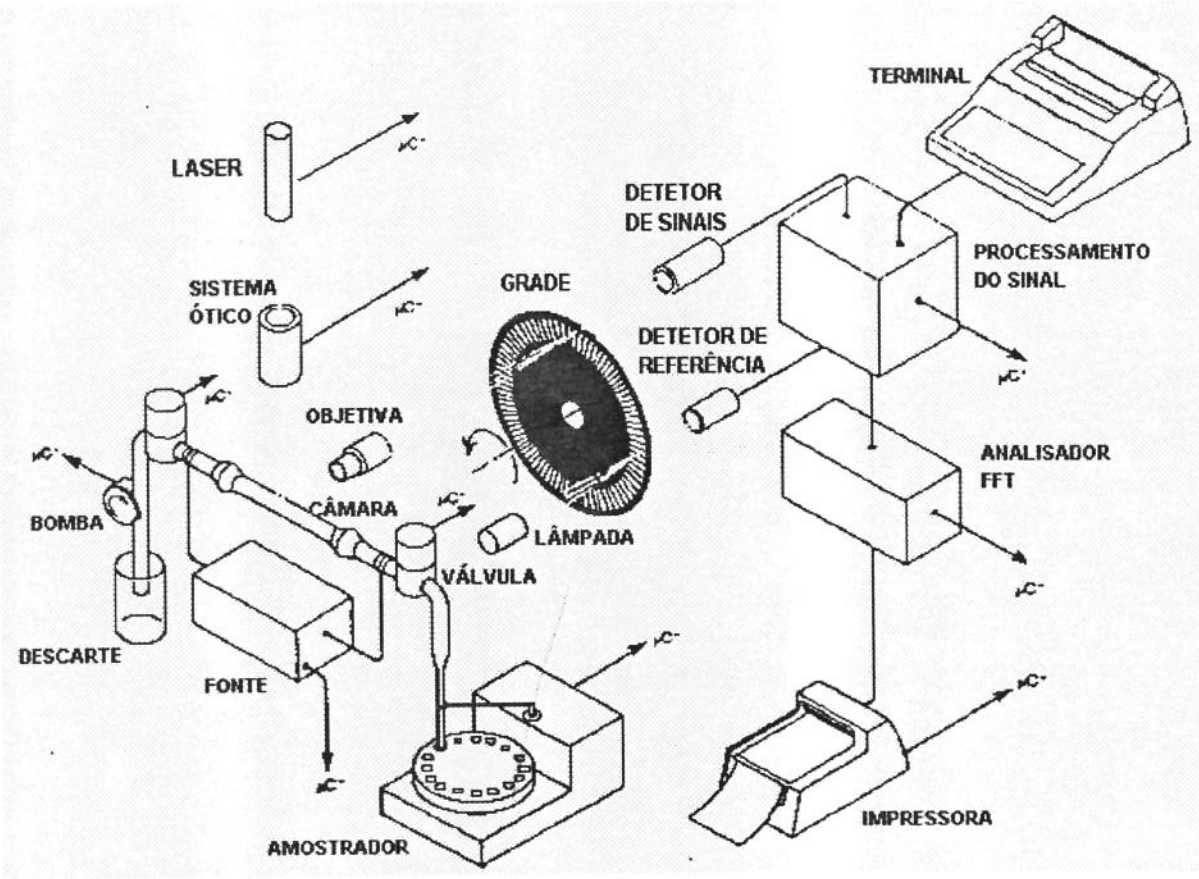


Figura 27 - Esquema de funcionamento do System 3000 (reproduzido do manual do equipamento)

O equipamento fornece além do potencial zeta, a condutividade, mobilidade eletroforética, pH e turbidez da amostra. Estes resultados são

exibidos no monitor e podem ser impressos. O System 3000 possui um Analisador Rápido de Transformadas de Fourier (FFT) para obter a função de distribuição da mobilidade eletroforética.

O equipamento possibilita a medição do tamanho de partícula através de seu movimento browniano valendo-se da equação de Stokes-Einstein (Hunter, 1992):

$$a = kT / 6\pi\eta D \tag{34}$$

onde D é a difusividade da partícula.

3.1.3 REÔMETRO HAAKE CV-20

O equipamento utilizado para medir as propriedades reológicas foi o reômetro CV-20 da Haake. A figura abaixo mostra o equipamento:

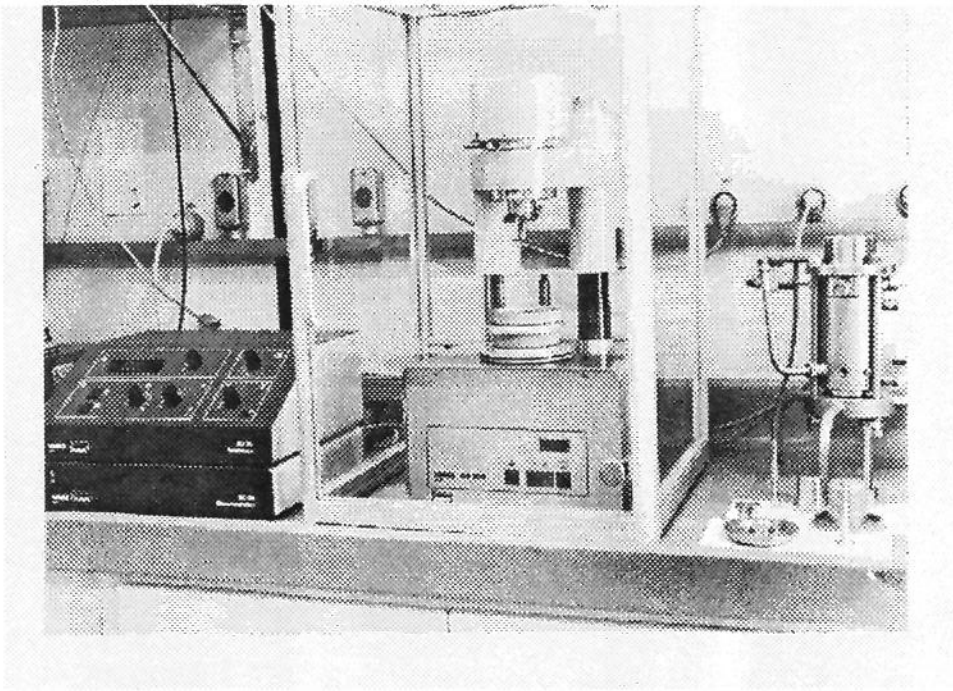


Figura 28 - Reômetro CV-20, da Haake

Este reômetro é do tipo rotacional, podendo trabalhar com cilindros concêntricos, placa-placa ou cone-placa. É controlado por computador, e possui programas específicos para cálculo de parâmetros reológicos como viscosímetro coaxial, propriedades viscoelásticas e tensão normal. Possui conjuntos de cilindros concêntricos, placa-placa e cone-placa de vários diâmetros. Os resultados obtidos são exibidos no monitor e podem ser impressos, ou ainda, armazenados na forma de arquivos em disquetes de 3 1/2".

A determinação de $\dot{\gamma}$ e τ pelo equipamento é feita por meio dos raios dos cilindros interno e externo, e da velocidade angular utilizada.

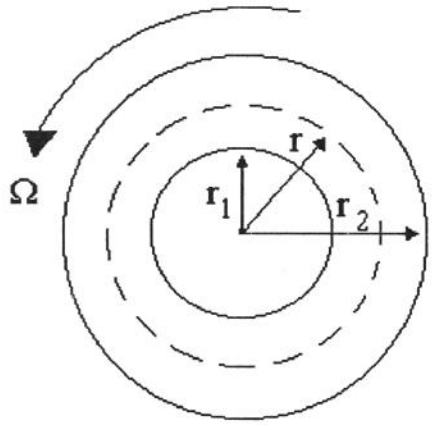


Figura 29 - Esquema do viscosímetro rotacional. Os raios dos cilindros interno e externo são r_1 e r_2, respectivamente. Ω é a velocidade angular

Para tanto, vamos utilizar a equação integral que relaciona rotação e torque para um fluido com equação constitutiva geral $\dot{\gamma} = f(\tau)$:

$$\Omega = -\frac{1}{2}\int_{\tau_1}^{\tau_2} f(\tau)\frac{d\tau}{\tau} \tag{35}$$

Um exemplo da equação acima é a utilização para modelos específicos, como por exemplo o fluido denominado "power law":

$$\dot{\gamma} = f(\tau) = \left(\frac{\tau}{k}\right)^{1/n} \tag{36}$$

Substituindo na equação anterior temos que:

$$\Omega = \frac{n}{2k^{1/n}}\left(\frac{G}{2\pi .n}\right)^{1/n}\left[\left(\frac{1}{r_1^2}\right)^{1/n} - \left(\frac{1}{r_2^2}\right)^{1/n}\right] \tag{37}$$

Uma vez que $\tau = \left(\frac{G}{2\pi . r^2 k}\right)$, (38)

substituindo na equação anterior temos:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega}{n\left[\left(\frac{1}{r_1}\right)^{2/n} - \left(\frac{1}{r_2}\right)^{2/n}\right] r^{2/n}} \tag{39}$$

Para o caso geral a obtenção da taxa de deformação $\dot{\gamma}$ para cada torque G pode ser obtida pela equação de Krieger e Elrod (1954):

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \left[1 + \ln \frac{r_2}{r_1} \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_1} + \frac{1}{3} \left(\ln \frac{r_2}{r_1} \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_1} \right)^2 + \ldots \right] \qquad (40)$$

No caso das medidas dos parâmetros viscoelásticos G' e G", o equipamento as determina a partir da velocidade angular ω, da amplitude da deformação γ_{ov}, da amplitude da tensão τ_{ov} e do ângulo de defasagem δ, segundo as equações (16) e (17).

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 BENTONITA

A bentonita pertence ao grupo do argilomineral denominado montmorilonita (van Olphen, 1977; Lummus e Azar, 1986) e é correntemente utilizada nos fluidos de perfuração a base de água, juntamente com polímeros e eletrólitos. Neste trabalho a marca comercial da bentonita utilizada é Brasgeo. A bentonita sódica, em meio aquoso, adsorve uma quantidade elevada de água, expandindo e aumentando de volume. Essa adsorção de modo contínuo provoca uma separação individualizada das camadas cristalinas e dispersa a argila em partículas de espessura tão pequena quanto o próprio espaçamento basal do argilomineral. A figura a seguir mostra a estrutura química da bentonita:

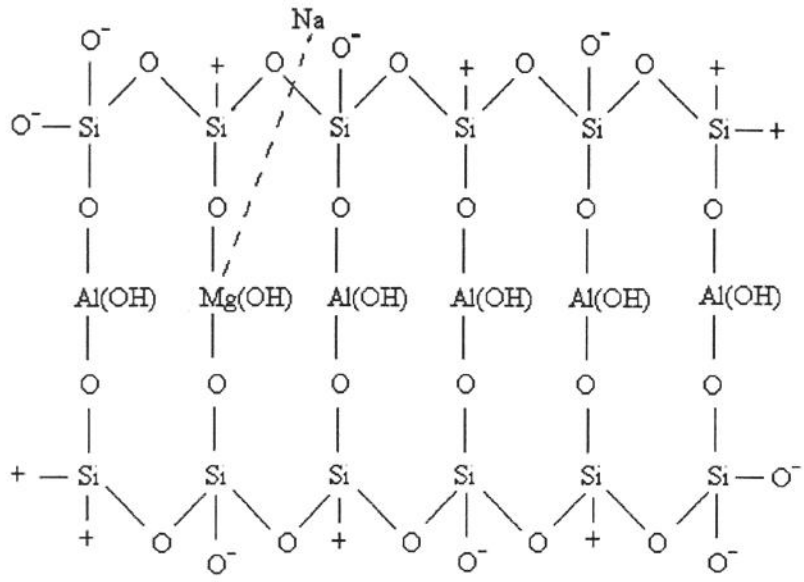


Figura 30 - Estrutura química da bentonita (reproduzido de Lummus e Azar, 1986)

Para a confecção das amostras foi inicialmente preparado um concentrado de bentonita, com a seguinte composição: bentonita a 8.5% e soda cáustica a 0.14%, em peso. Este concentrado permaneceu por 24 h pré-hidratando.

3.2.2 POLIACRILAMIDA

A poliacrilamida 30% hidrolisada (PHPA) utilizada tem o nome comercial de Polyplus. Ela tem uso em fluidos de perfuração como agente encapsulante dos cascalhos perfurados, minimizando a sua dispersão e mantendo-os íntegros até a sua remoção. O peso molecular da poliacrilamida 30% hidrolisada é em torno de 10^6.

Foi preparada uma solução contendo 9.53% (em peso) de poliacrilamida em água, homogeneizada com bastão de vidro e deixada em repouso para hidratação.

3.2.3 AMOSTRAS PARA MEDIDAS REOLÓGICAS

Foram preparadas amostras a partir da solução de bentonita concentrada. Retirou-se uma alíquota desta e diluía-se em água. Agitou-se por 10 minutos e em seguida foi adicionada a solução de poliacrilamida. Agitou-se por mais 15 minutos e em seguida foi feita a adição de NaCl com tempo de agitação de 10 minutos.

A concentração final dos constituintes foi:

- bentonita: 2%
- poliacrilamida: 0.286, 0.429 e 0.571%, correspondentes a 1.0, 1.5 e 2.0 lb/bbl
- NaCl: 0.1, 1, 10, 40, 60 e 80 g/l

Em seguida as amostras foram submetidas ao reômetro HAAKE-CV20.

3.2.4 AMOSTRAS PARA MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

Das amostras para medidas reológicas foi retirada uma alíquota de 1.5 ml e diluída a 1/100 com água destilada (Marganski e Rowell, 1983), de forma que a concentração da bentonita ficou reduzida a 0.02% ou 200 ppm. Esta diluição se faz necessária para que seja atingida a faixa de trabalho dos equipamentos de leitura de potencial zeta.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 RESULTADOS

Foram traçadas curvas reológicas (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) para vários pH, concentração de eletrólito e de poliacrilamida, além de curvas de potencial zeta em função do pH.

Foi utilizado como parâmetro reológico a viscosidade aparente (μ_{ap}) uma vez que esta independe do modelo reológico utilizado, haja visto que os modelos reológicos clássicos apresentam ajustes que se adaptam com razoável precisão aos dados experimentais, especialmente o modelo de Herschel-Bulkley.

As figuras de 31 a 33 apresentam as medidas efetuadas do potencial zeta de suspensões de bentonita (concentração de 0.01%, 0.02% e 0.03%) com concentrações variadas de poliacrilamida de modo a estudar o efeito da dosagem sobre a carga das partículas.

O estudo reológico completo no que concerne ao relacionamento entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento das suspensões de bentonita contendo três níveis de dosagem de poliacrilamida está apresentado nas figuras 34 a 36.

Todas as medidas foram efetuadas com o reômetro Haake CV-20 segundo a metodologia já apresentada anteriormente. Os dados obtidos para as suspensões contendo apenas bentonita e PHPA, sem a adição de eletrólitos (figuras 34 a 36) indicam um comportamento típico de suspensão concentrada

de partículas finas para as quais tem-se uma tensão mínima de escoamento e não linearidade entre τ e $\dot{\gamma}$.

A adição de NaCl com a variação de pH nas suspensões anteriormente estudadas provoca alterações estruturais que são detectadas pelas modificações das curvas reológicas, como indicadas nas figuras 37 a 49. Essas alterações estruturais são exemplificadas experimentalmente através das medições do diâmetro de partícula em função do pH e concentração do polieletrólito como indicada na fig. 50. Esses resultados indicam a provável formação de aglomerados de partículas provocados pelas interações sólido-polímero-íon.

As diferenças observadas entre as medidas de potencial zeta obtidas pelos dois equipamentos deve-se ao fato - já mencionado - de que no Laser Zee esta medida é feita de forma manual a partir da observação do movimento das partículas, enquanto que no System 3000 a medida do potencial zeta é feita automaticamente.

O estudo do inter-relacionamento entre as propriedades viscosas e eletrocinéticas de diversas suspensões de bentonita são apresentadas nas figuras 51 a 63.

No planejamento dos experimentos procurou-se efetuar a variação do pH e da concentração de NaCl na preparação de suspensões de bentonita contendo também três níveis de dosagens de PHPA.

O conjunto de resultados obtidos indicam para a maioria das suspensões efetuadas uma correlação bem definida entre a viscosidade aparente das suspensões e do potencial zeta em função do pH.

É importante notar a existência de um valor mínimo para aquelas variáveis em função do pH indicando que as suspensões mais estáveis eletricamente apresentam viscosidades aparentes com valor mínimo.

O fenômeno da compressão da dupla camada elétrica por adição de NaCl e correspondente ao comportamento coloidal das suspensões está plenamente mostrado na figura 66. Verifica-se quantitativamente a diminuição do valor absoluto do potencial zeta das suspensões a medida em que a concentração do eletrólito é aumentada. Esses resultados estão de acordo com os conceitos exemplificados pela figura 4.

Uma complementação sobre o comportamento reológico das suspensões foi realizada através da medida de viscoelasticidade das suspensões. Utilizando-se o reômetro Haake CV-20 no modo oscilante é possível medir os módulos G' e G" discutidos no parágrafo 2.2.4. Curvas típicas das suspensões contendo PHPA e NaCl são mostradas nas figuras 67 a 72.

Em geral, observa-se o aumento do módulo elástico G' a medida em que é elevada a concentração do polieletrólito.

Com os dados obtidos em laboratório neste trabalho a correlação de Smoluchowski não se mostrou adequada, mesmo com a utilização da função *g* de Booth (26). Através de trabalhos publicados por Ghosh (1976, 1977 e 1978) pôde-se verificar que tais correlações são válidas para:

- Concentração volumétrica (φ) <<< 0.02
- Raio da partícula (a) <<< 1 μm
- Força iônica do meio (I) <<< 1
- $\eta_{sp} / \eta_o \sim 1$

No presente trabalho foram cobertas as seguintes faixas de algumas das variáveis acima:

- Concentração volumétrica (φ) = 0.02
- Raio da partícula (a): $0.6 < a < 1.6$ μm
- Força iônica do meio (I): de 0.684 a 1.378

As faixas de validade explicam a falha das equações clássicas de Smoluchowski e Booth apresentadas anteriormente para explicar dados experimentais obtidos com suspensões concentradas e com forças iônicas bem superiores aos limites de validade daquelas equações.

Os parâmetros reológicos obtidos com o uso do reômetro Haake estão listados no Anexo 1, bem como os coeficientes de correlação para cada modelo reológico.

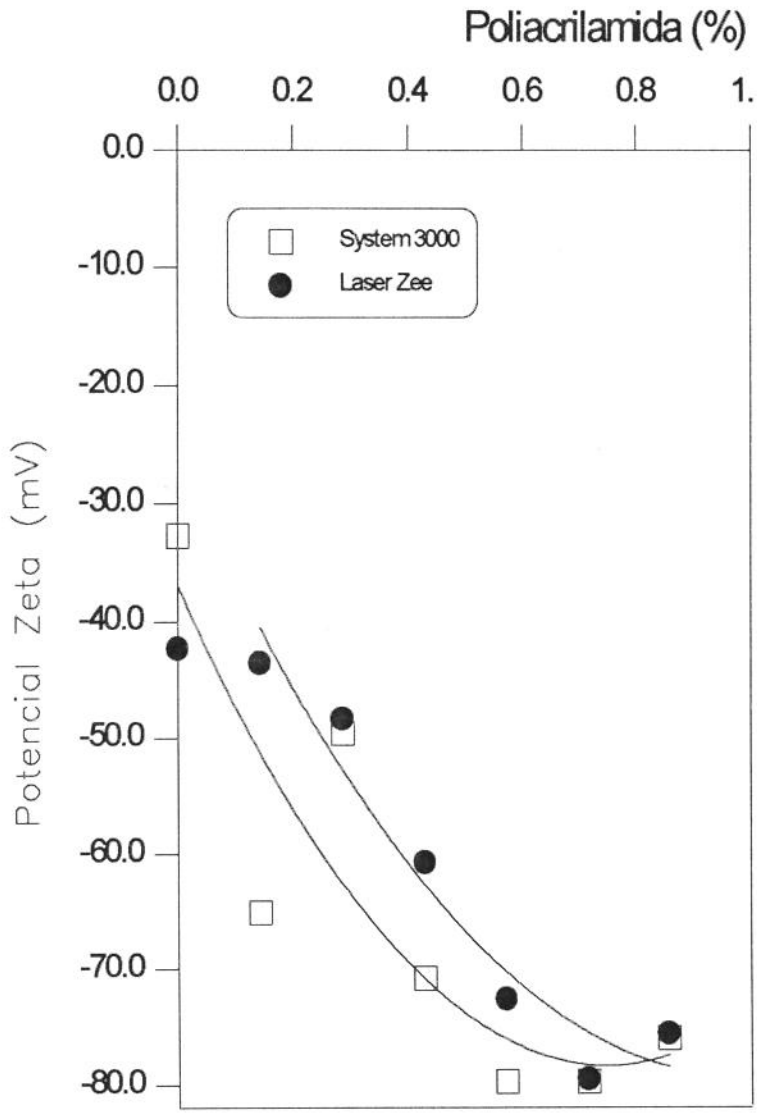


Figura 31 - Potencial zeta de suspensão de bentonita a 0.01% variando-se a concentração de poliacrilamida, a pH 9.0

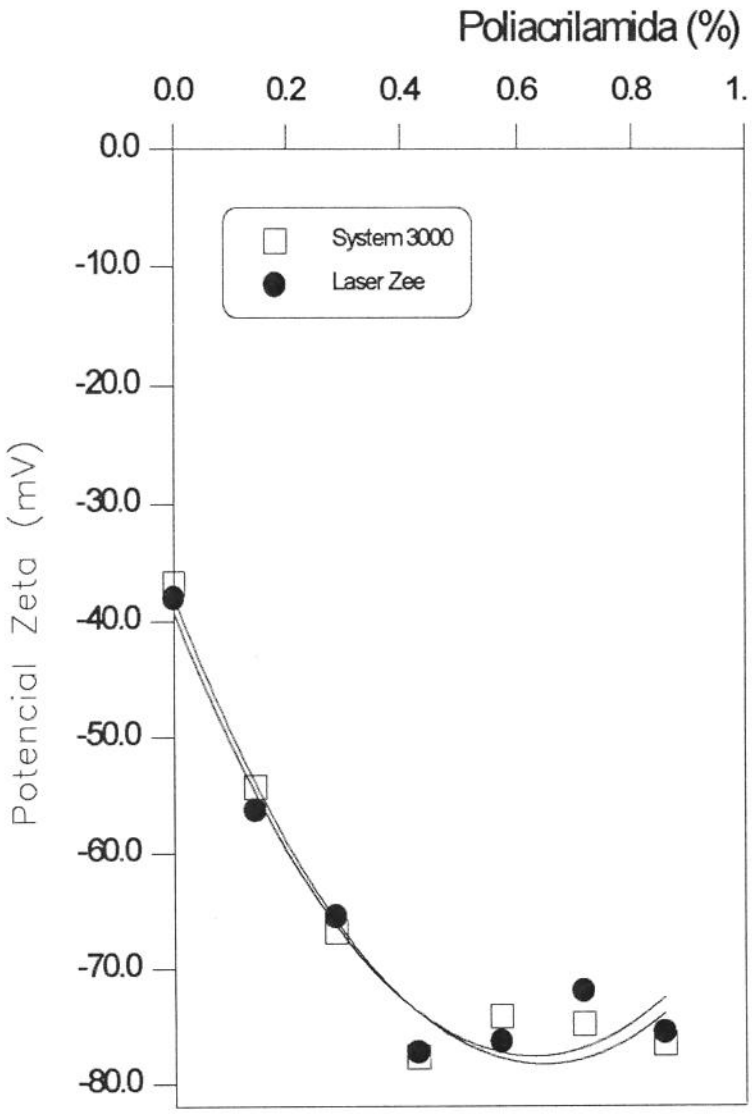


Figura 32 - Potencial zeta de suspensão de bentonita a 0.02% variando-se a concentração de poliacrilamida, a pH 9.0

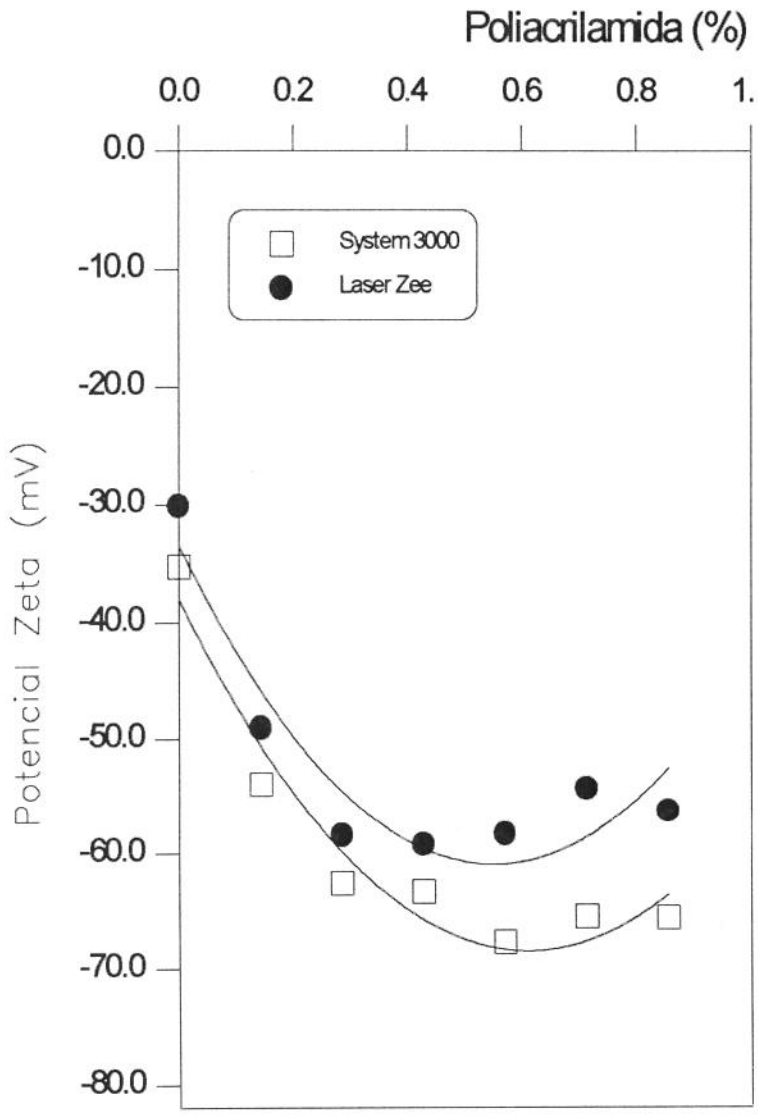


Figura 33 - Potencial zeta de suspensão de bentonita a 0.03% variando-se a concentração de poliacrilamida, a pH 9.0

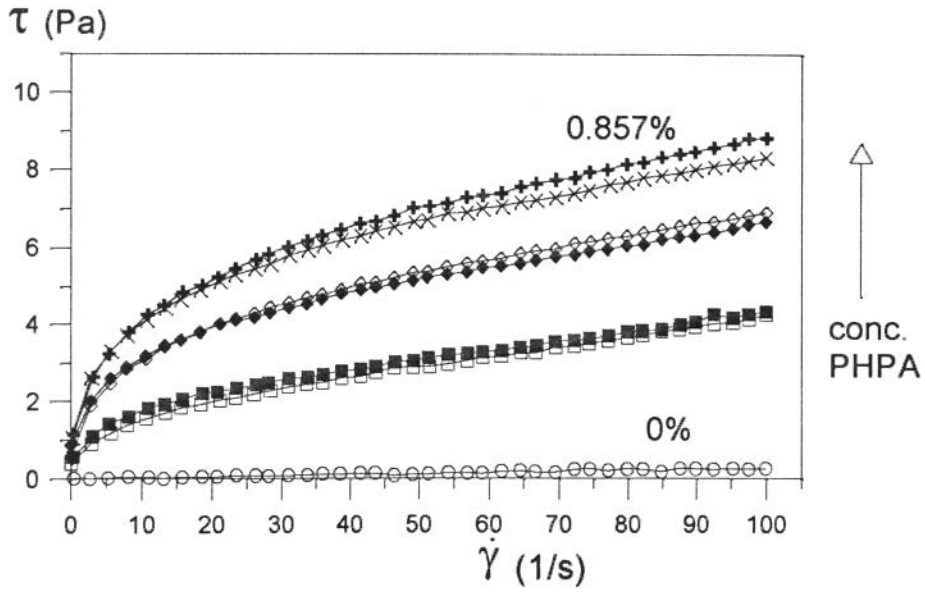


Figura 34 - Reogramas de suspensão de bentonita a 1% variando-se a concentração de PHPA

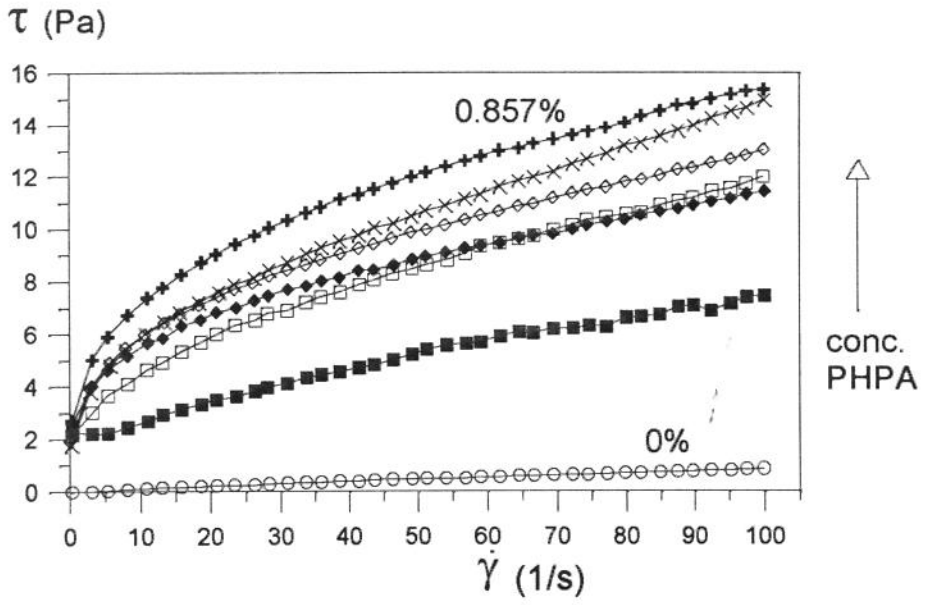


Figura 35 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% variando-se a concentração de PHPA, a pH 9.0

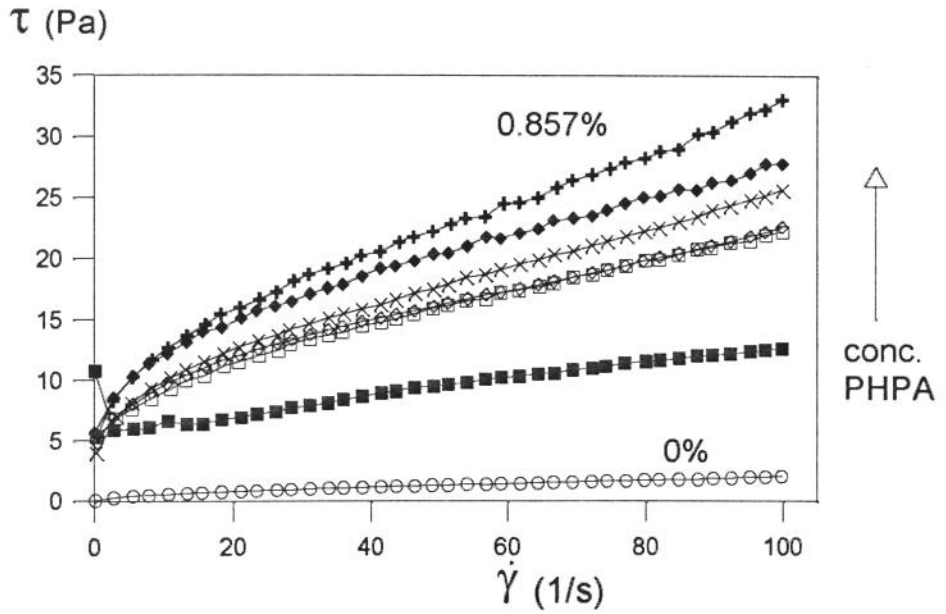


Figura 36 - Reogramas de suspensões de bentonita a 3% variando-se a concentração de PHPA

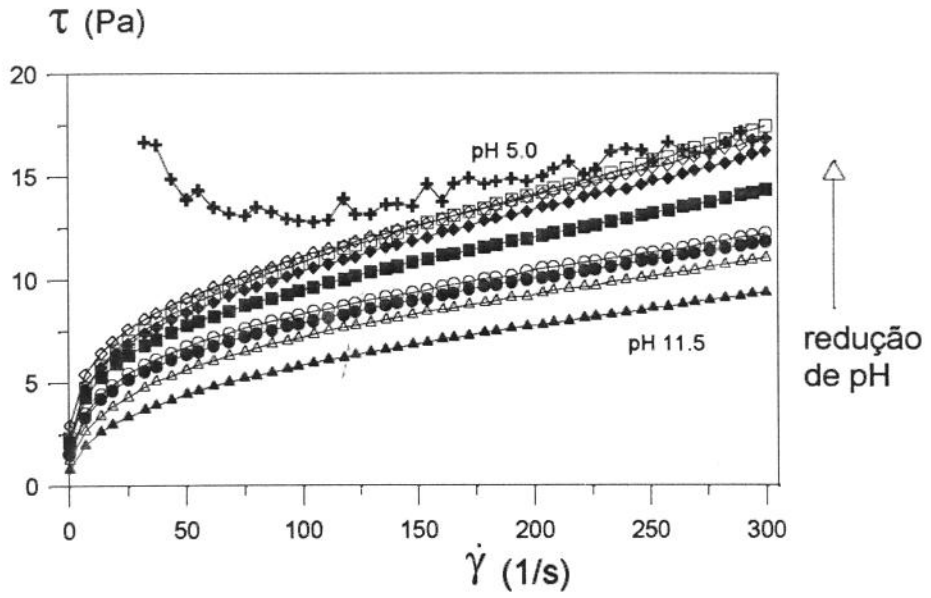


Figura 37 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA variando-se o pH

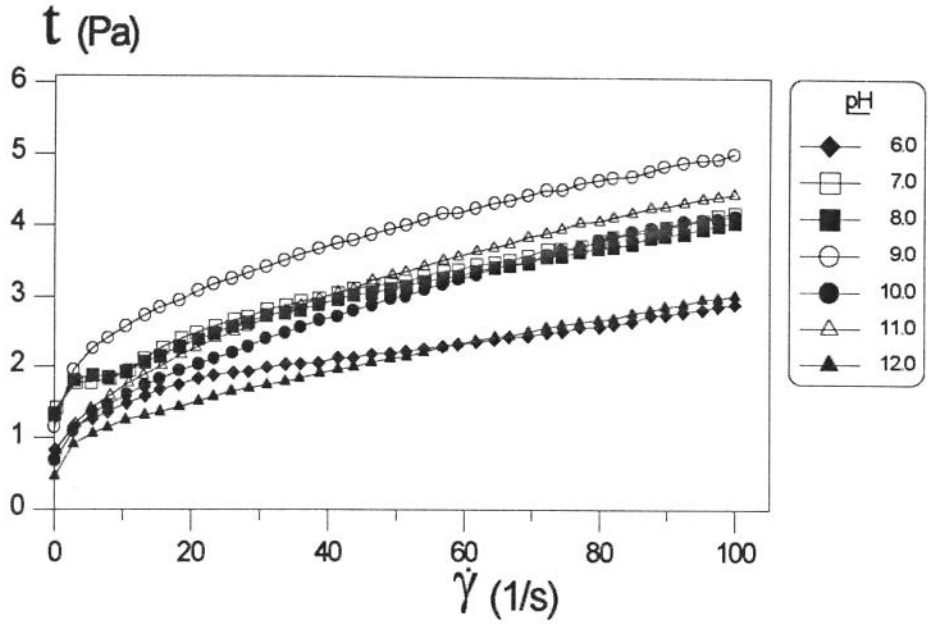


Figura 38 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.286% de PHPA e 40 g/l de NaCl variando-se o pH

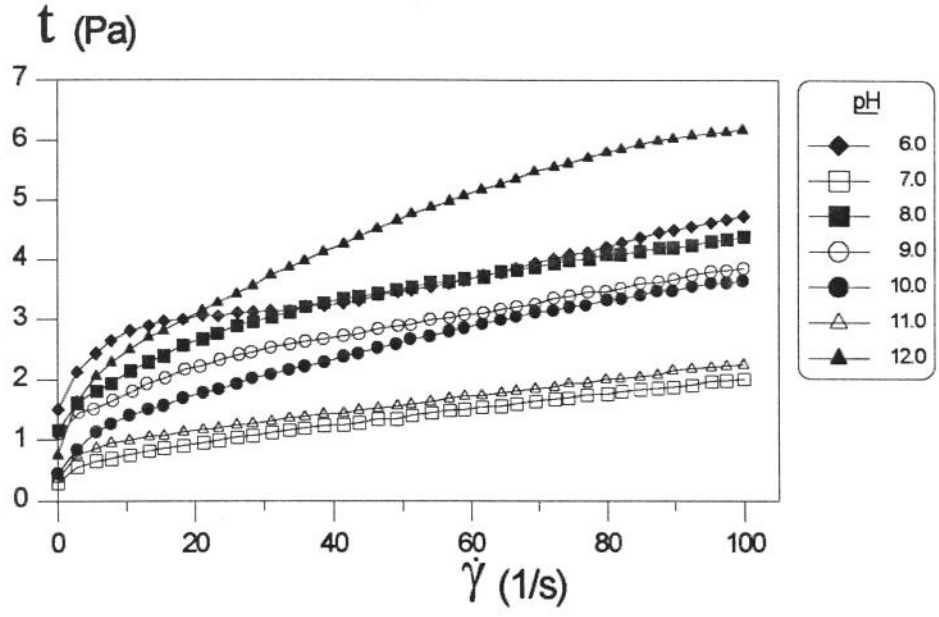


Figura 39 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.286% de PHPA e 60 g/l de NaCl variando-se o pH

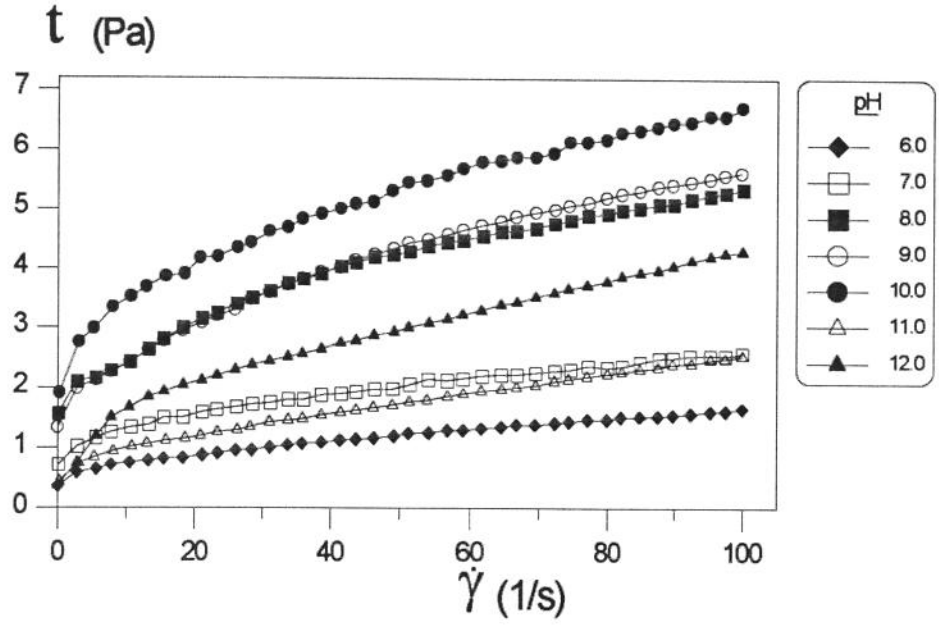


Figura 40 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.286% de PHPA e 80 g/l de NaCl variando-se o pH

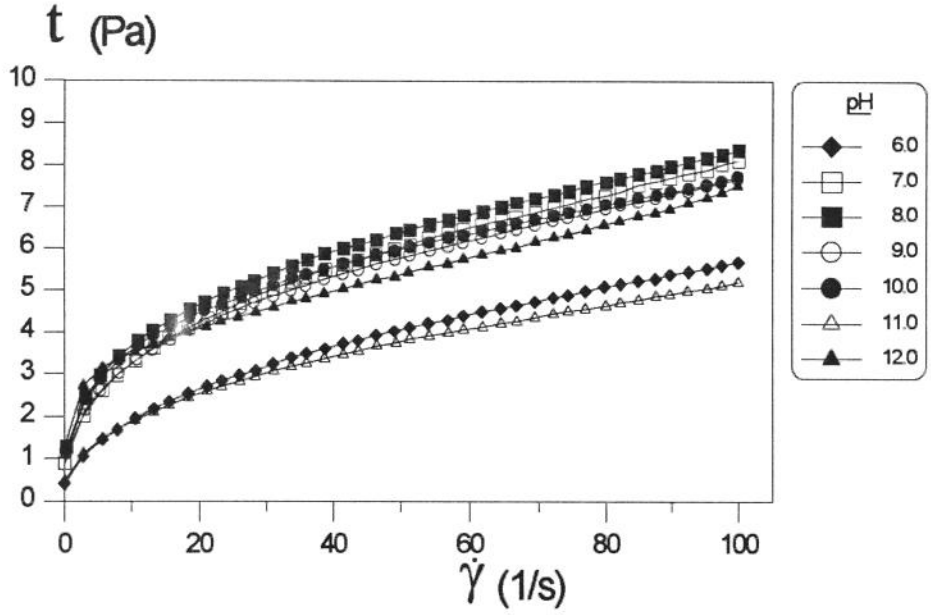


Figura 41 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA e 0.10 g/l de NaCl variando-se o pH

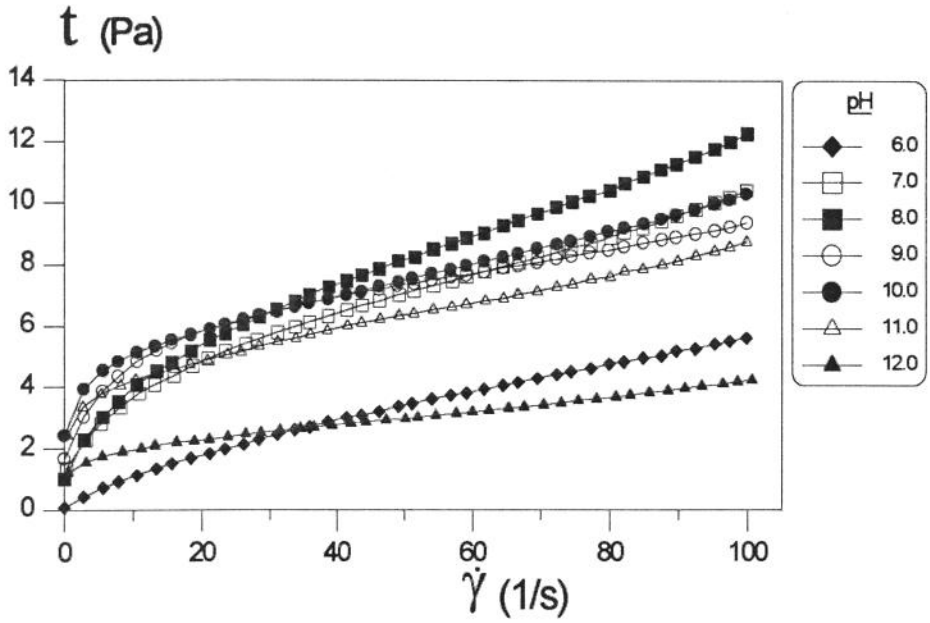


Figura 42 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA e 1.0 g/l de NaCl variando-se o pH

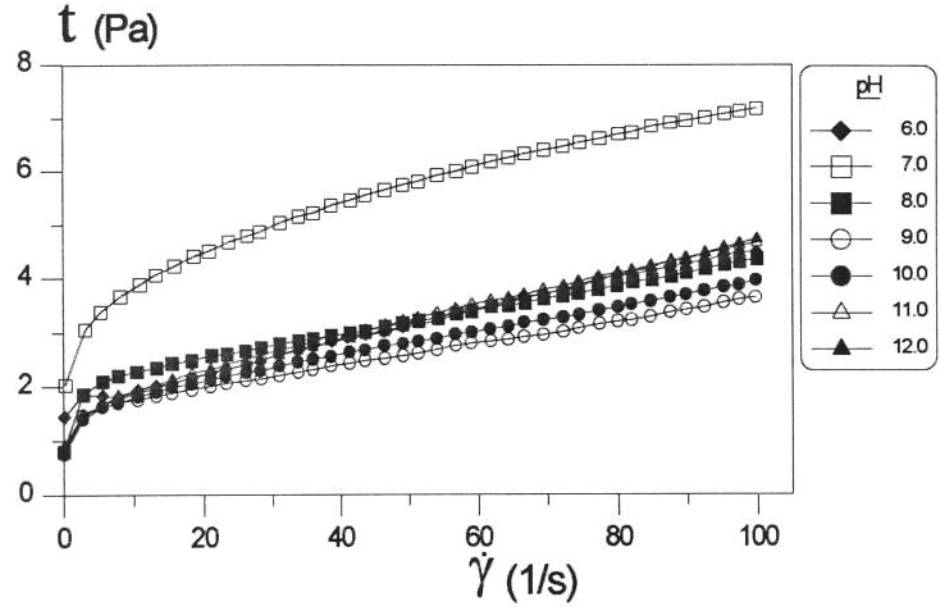


Figura 43 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA e 10 g/l de NaCl variando-se o pH

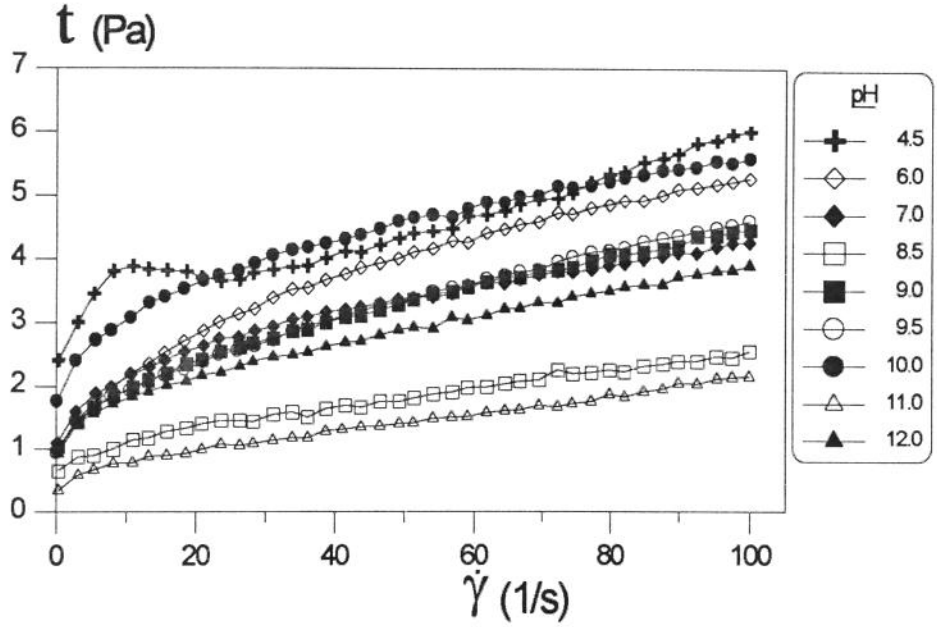


Figura 44 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA e 40 g/l de NaCl variando-se o pH

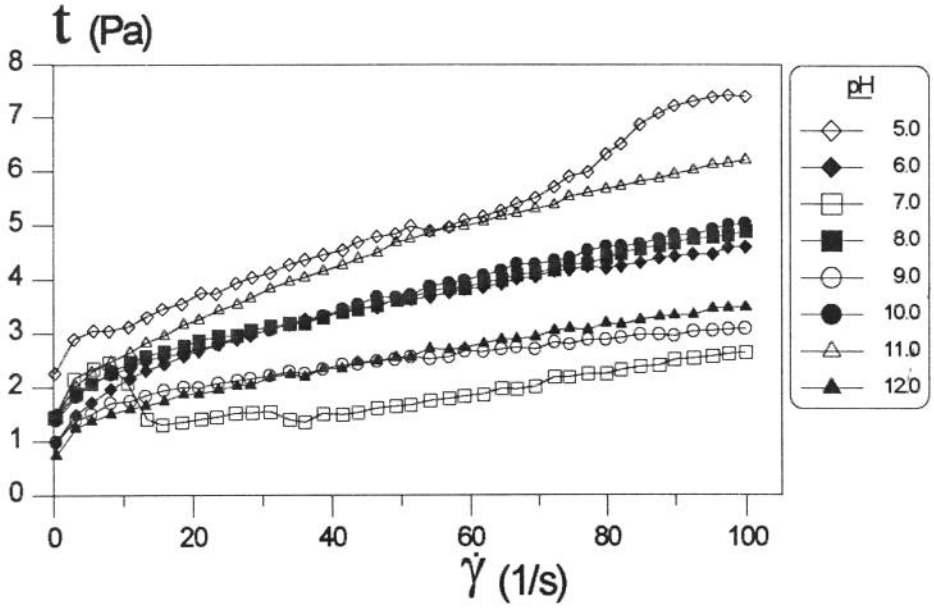


Figura 45 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA e 60 g/l de NaCl variando-se o pH

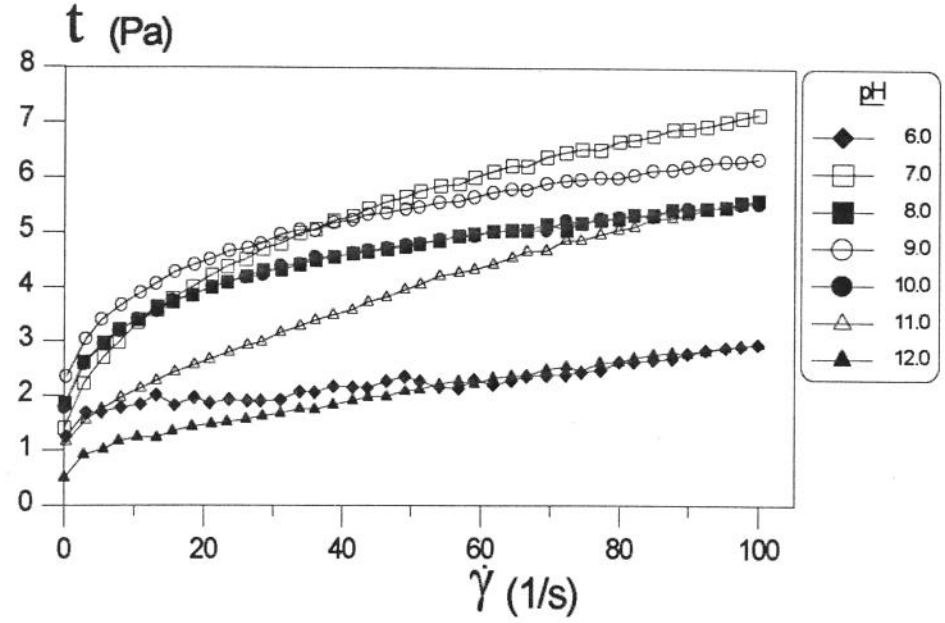


Figura 46 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA e 80 g/l de NaCl variando-se o pH

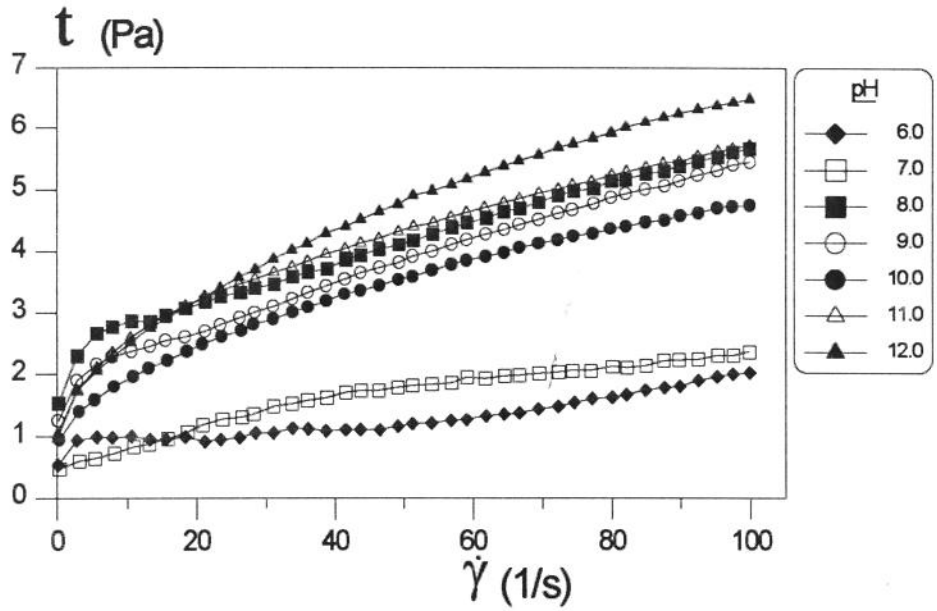


Figura 47 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.571% de PHPA e 40 g/l de NaCl variando-se o pH

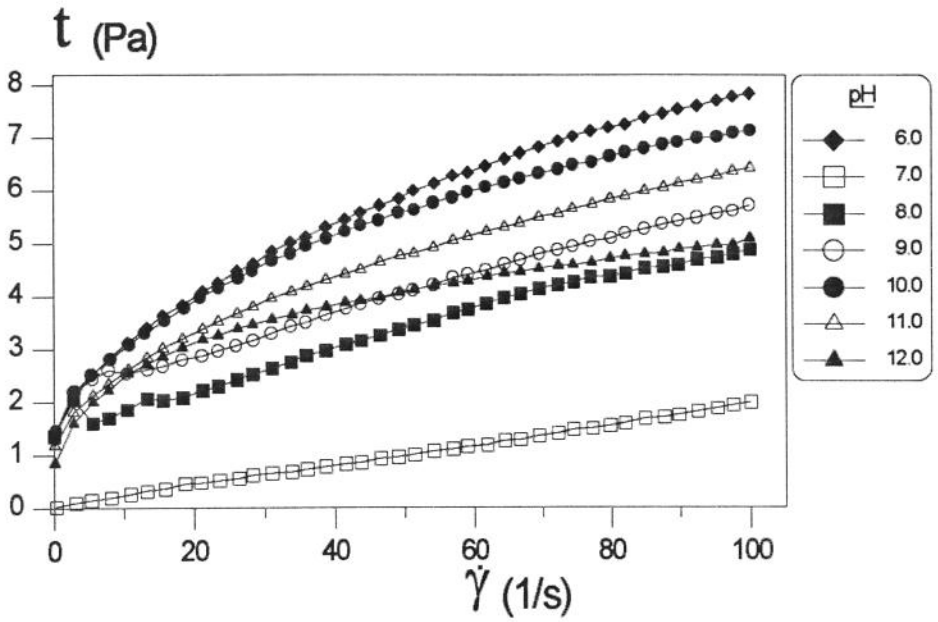


Figura 48 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.571% de PHPA e 60 g/l de NaCl variando-se o pH

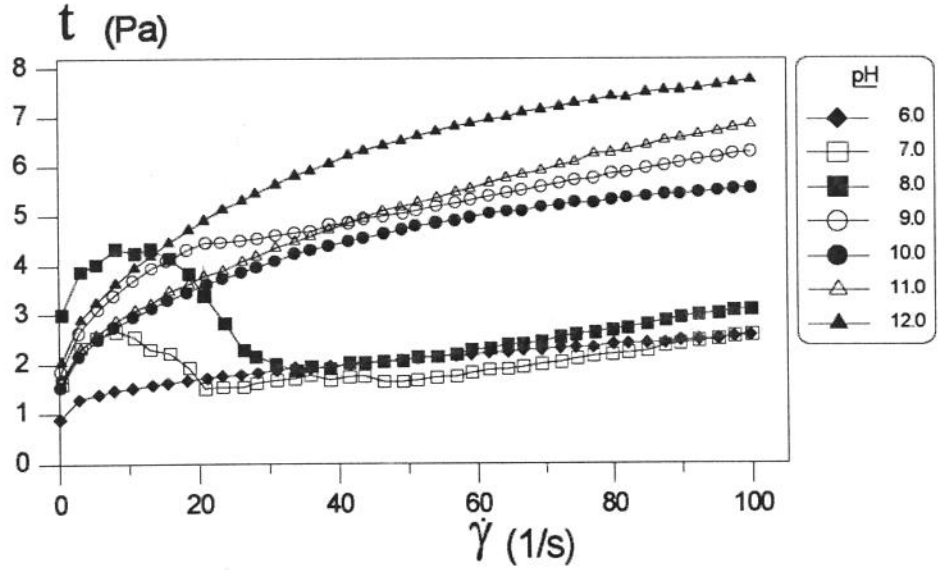


Figura 49 - Reogramas de suspensões de bentonita a 2% com 0.571% de PHPA e 80 g/l de NaCl variando-se o pH

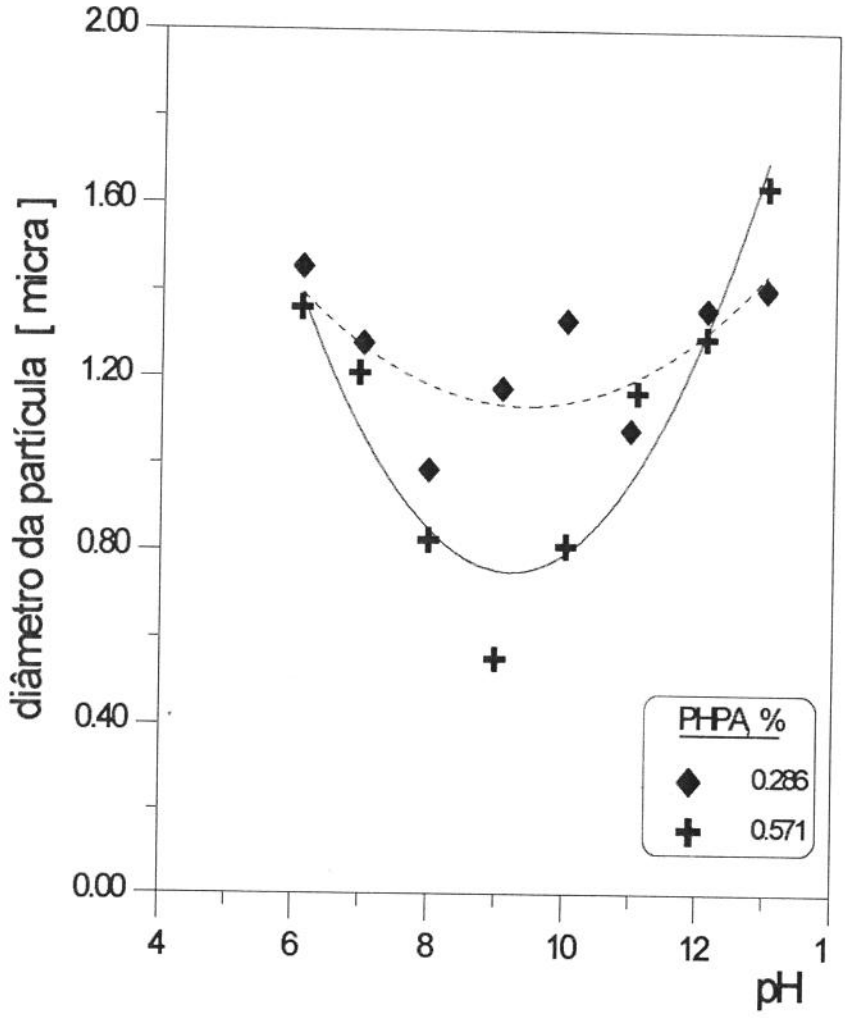


Figura 50 - Tamanho de partícula de uma suspensão de bentonita a 2% com 80 g/l de NaCl e poliacrilamida

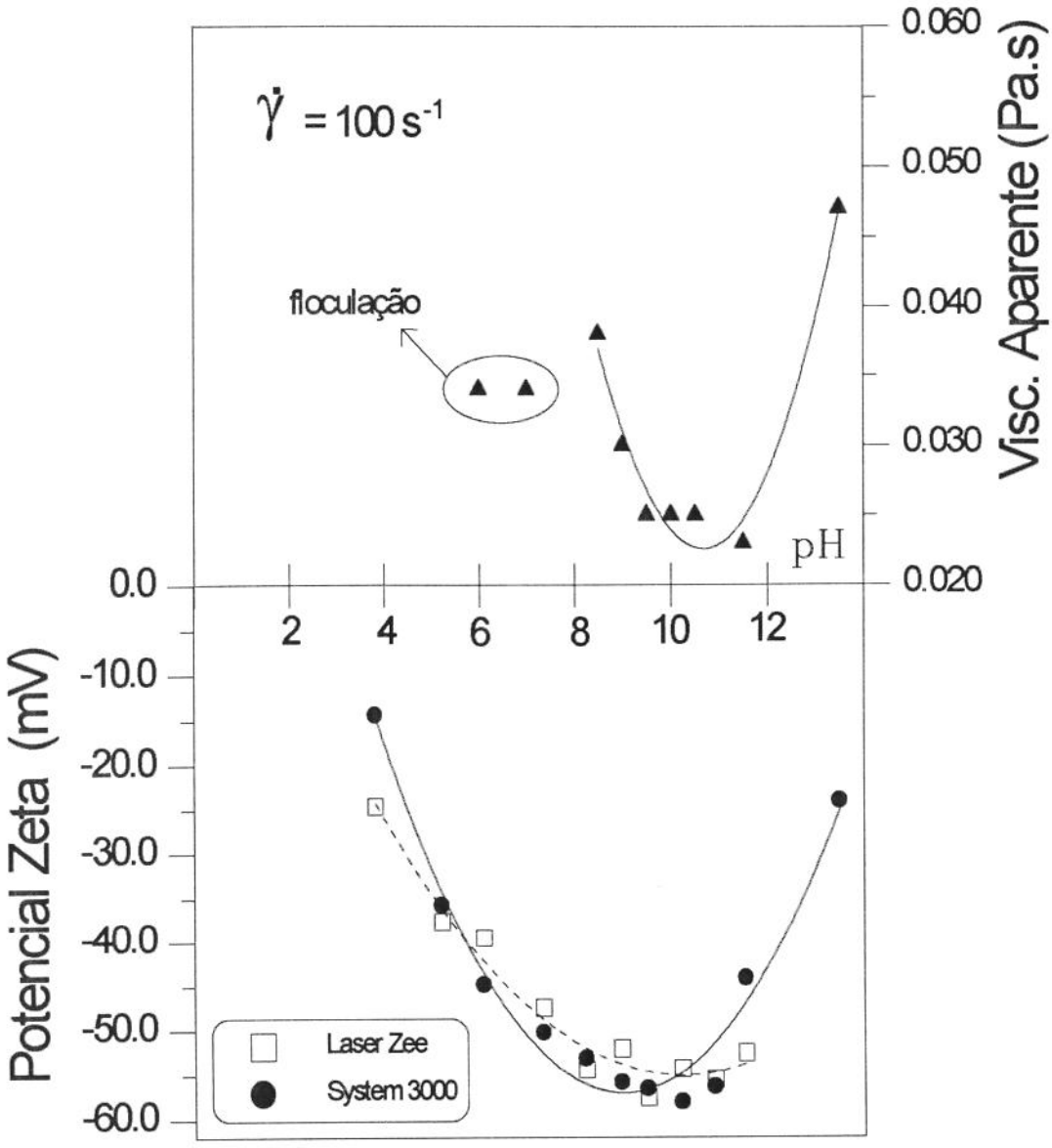


Figura 51 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2% e 0.429% de PHPA

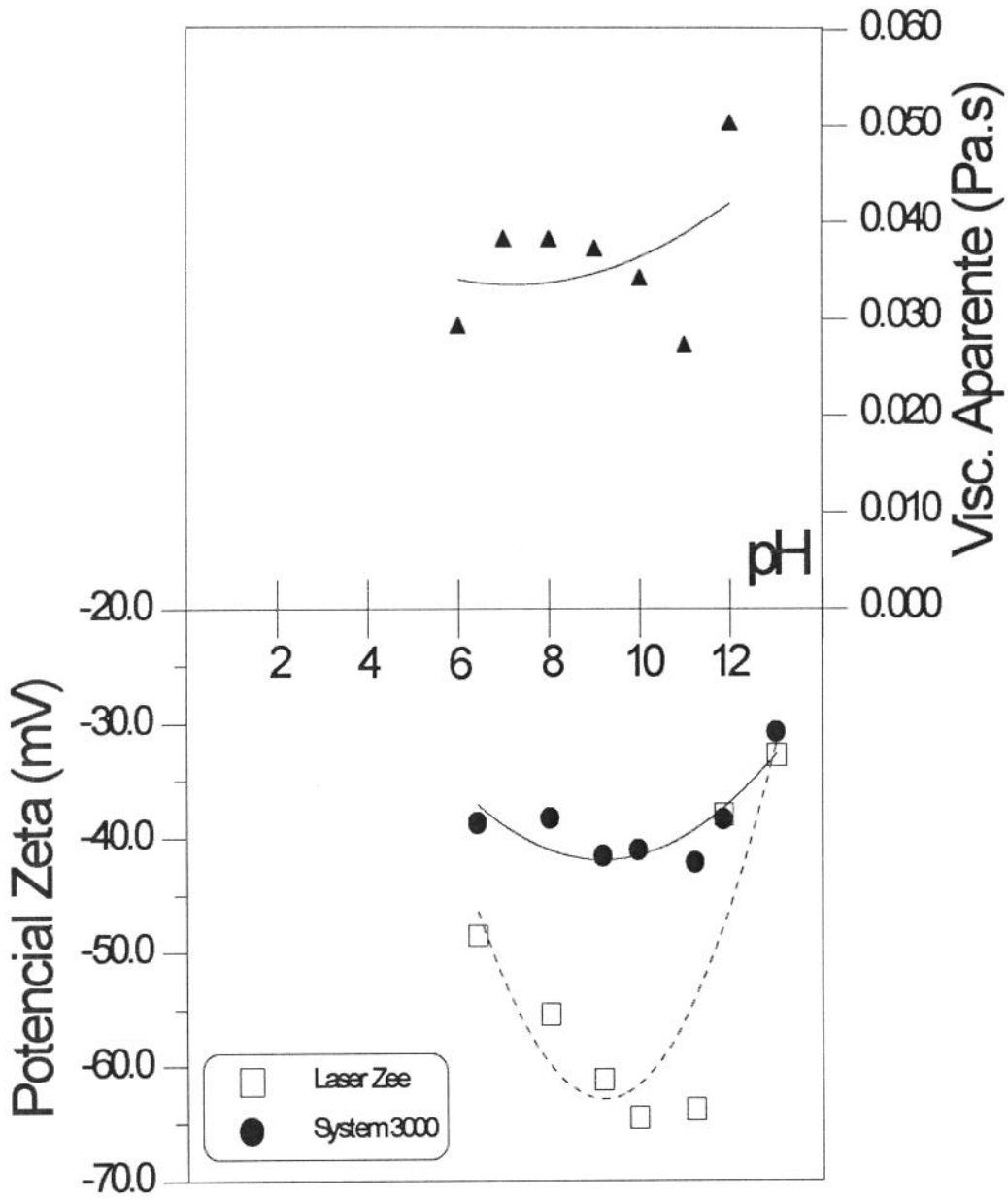


Figura 52 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA e 100 mg/l de NaCl

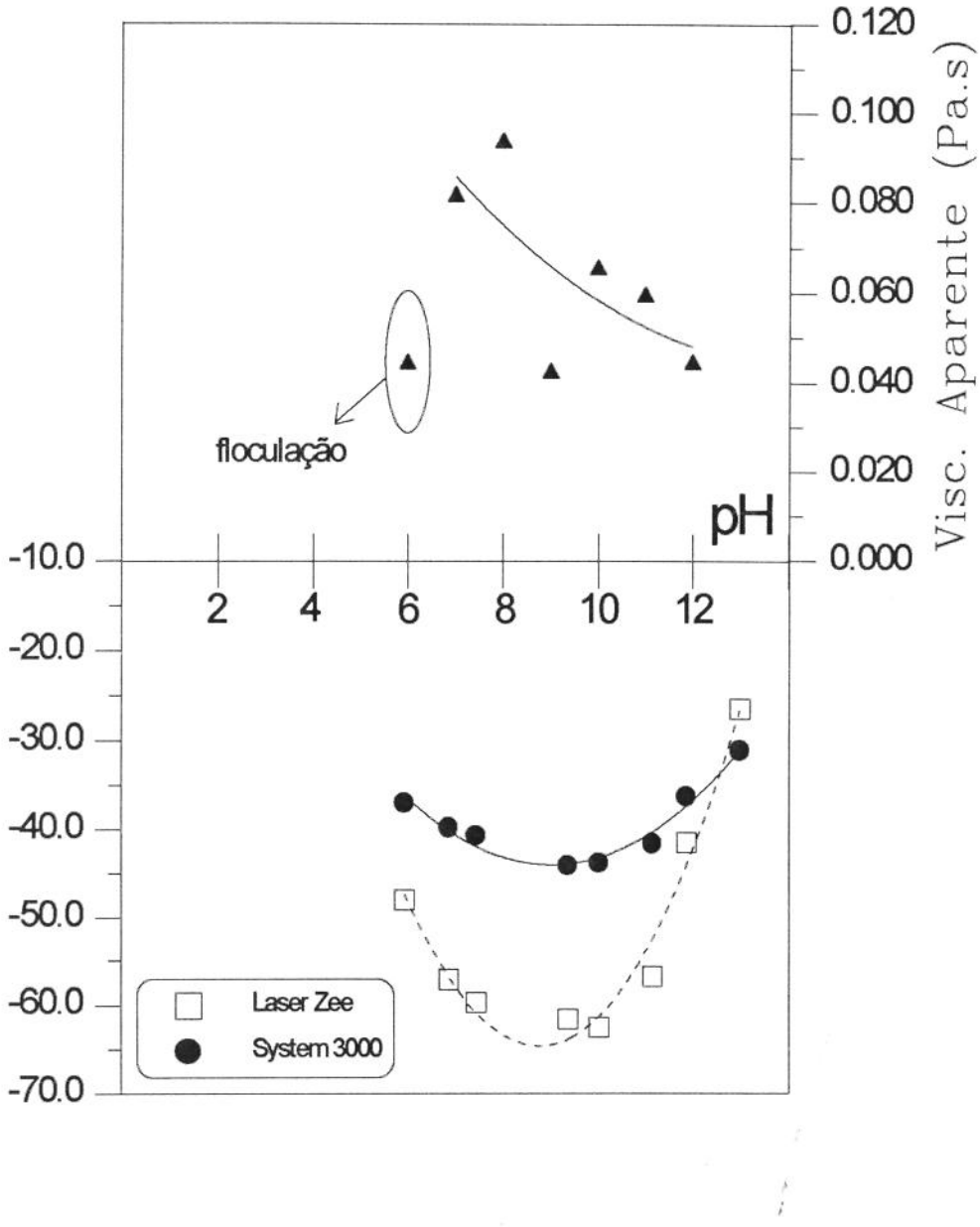


Figura 53 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA e 1000 mg/l de NaCl

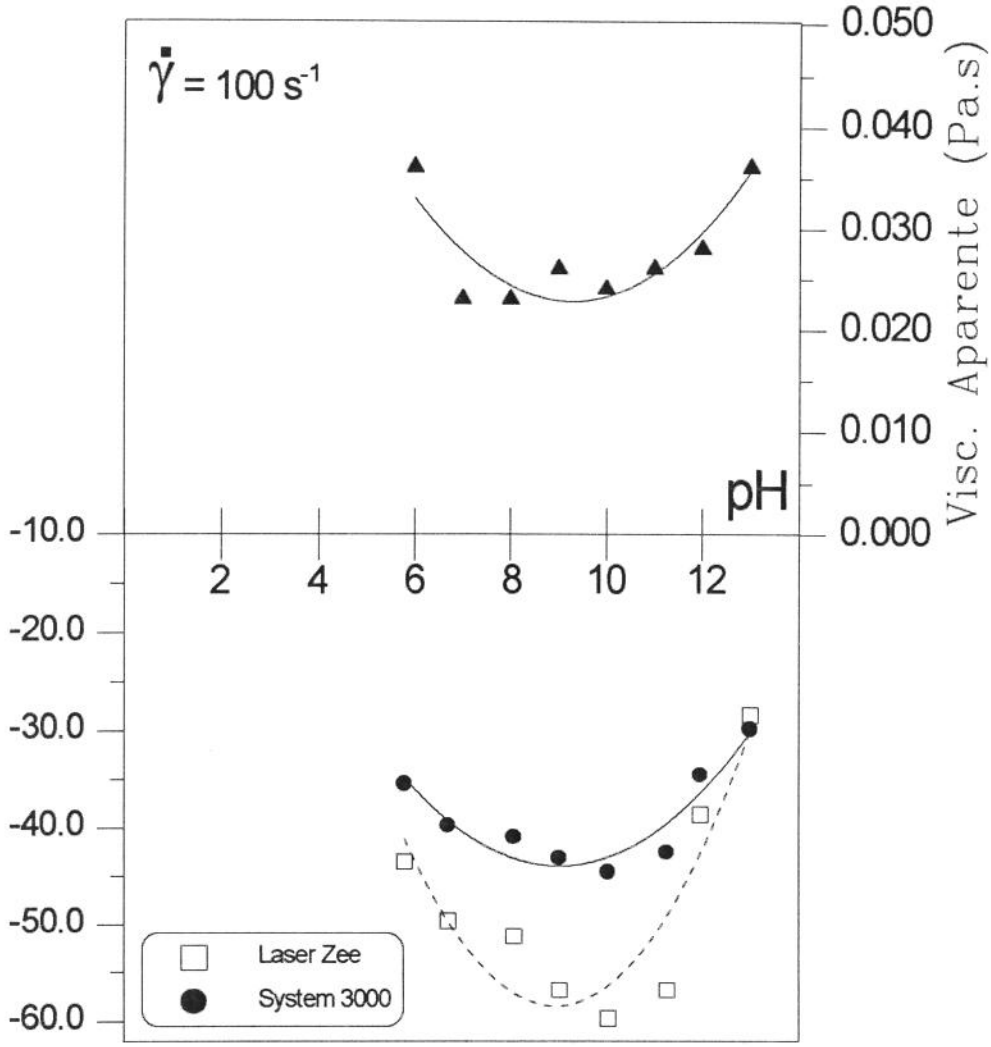


Figura 54 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA e 10 g/l de NaCl

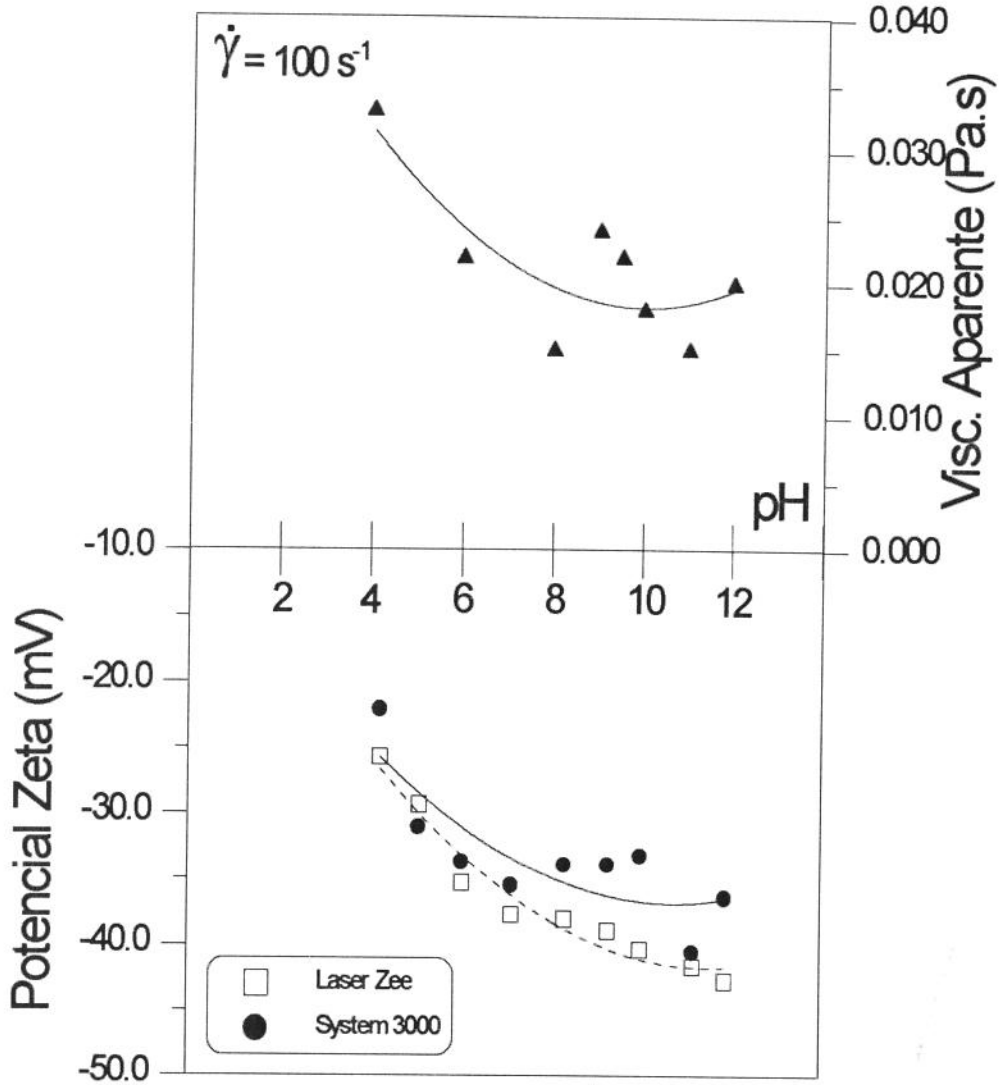


Figura 55 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA e 40 g/l de NaCl

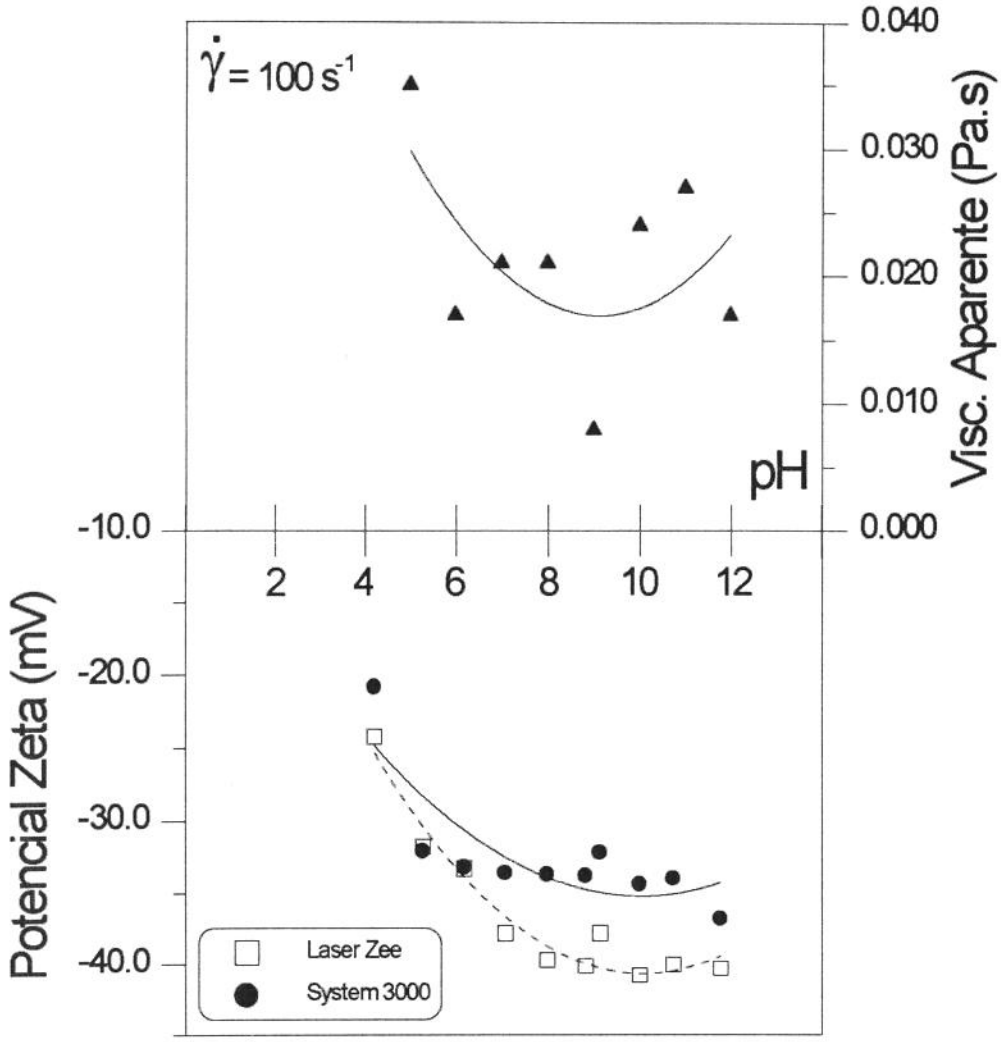


Figura 56 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA e 60 g/l de NaCl

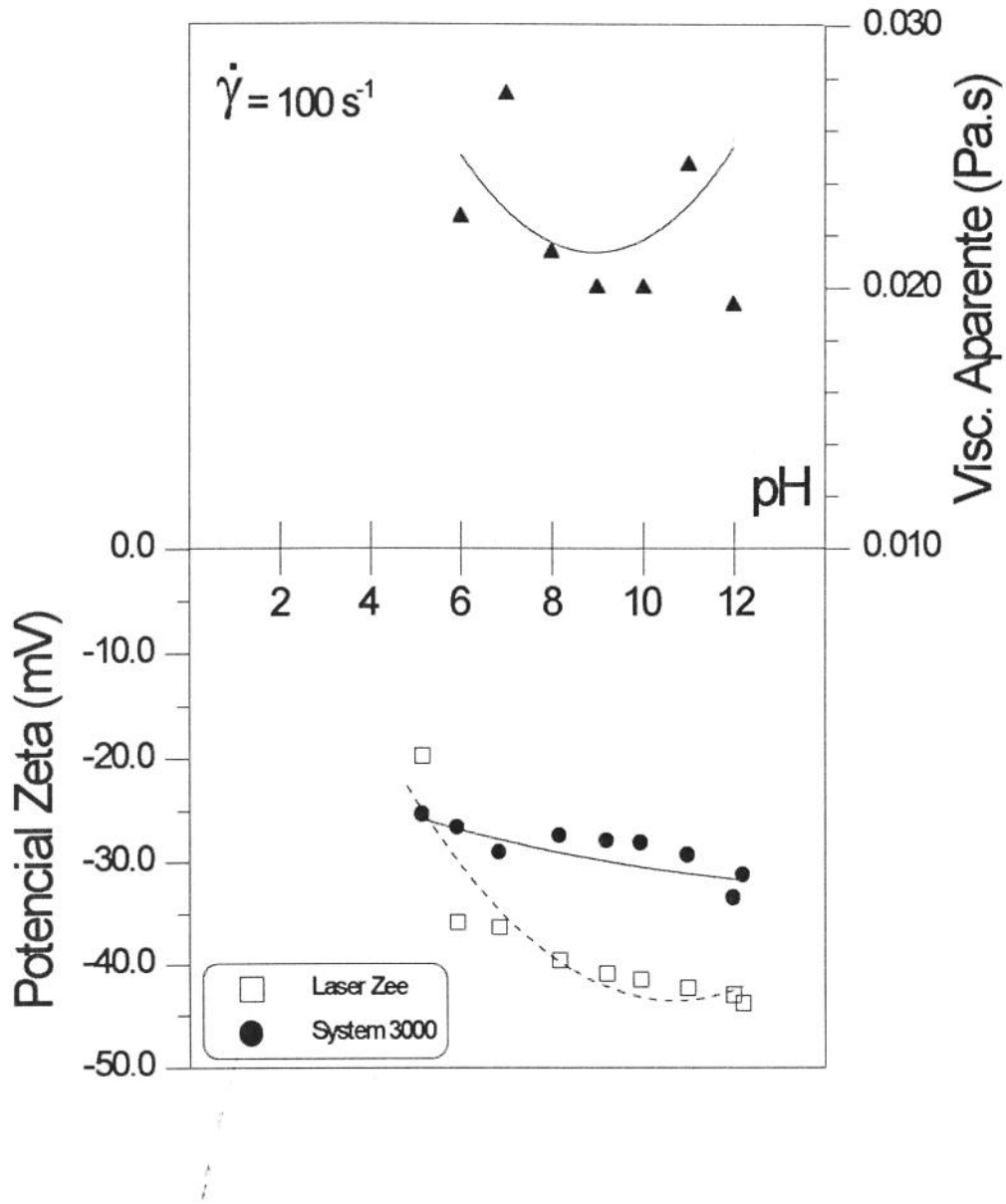


Figura 57 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA e 80 g/l de NaCl

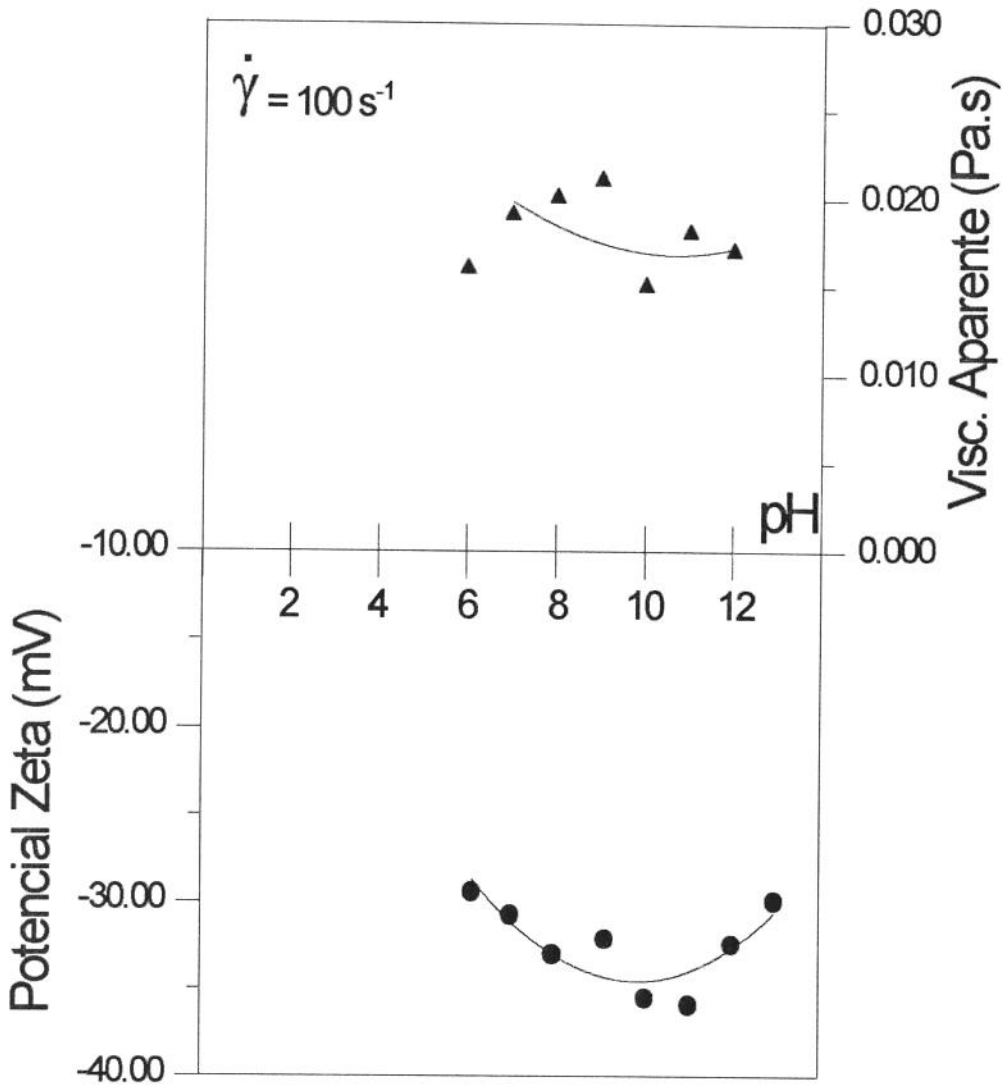


Figura 58 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.286% de PHPA e 40 g/l de NaCl

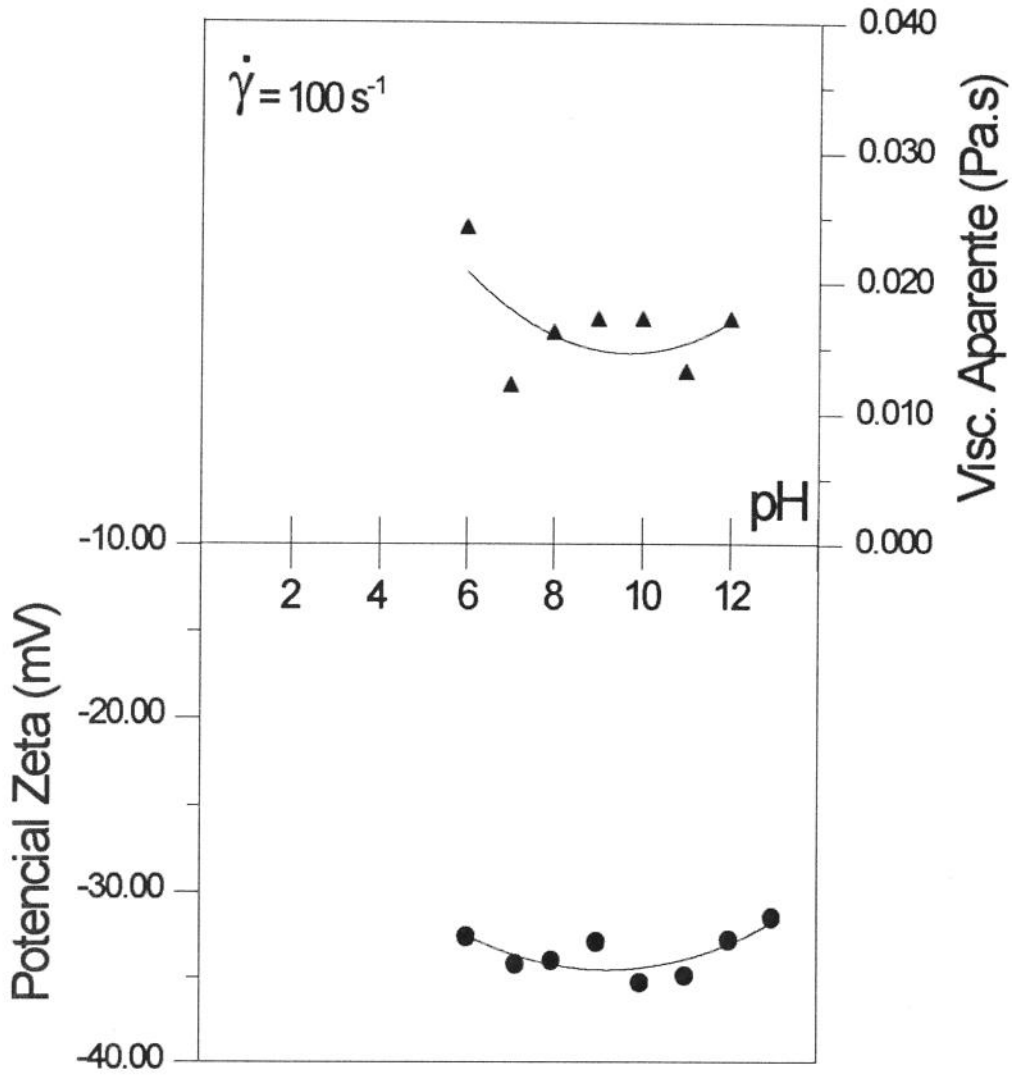


Figura 59 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.286% de PHPA e 60 g/l de NaCl

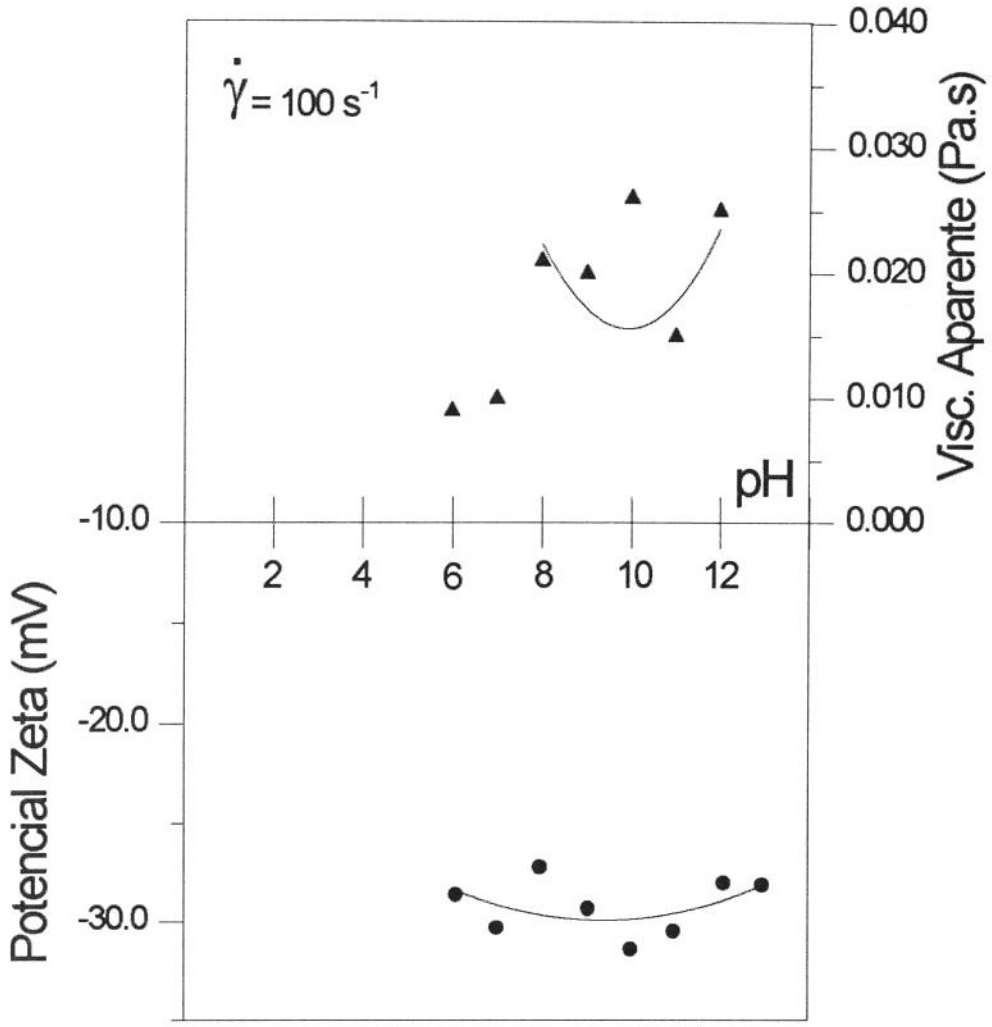


Figura 60 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.286% de PHPA e 80 g/l de NaCl

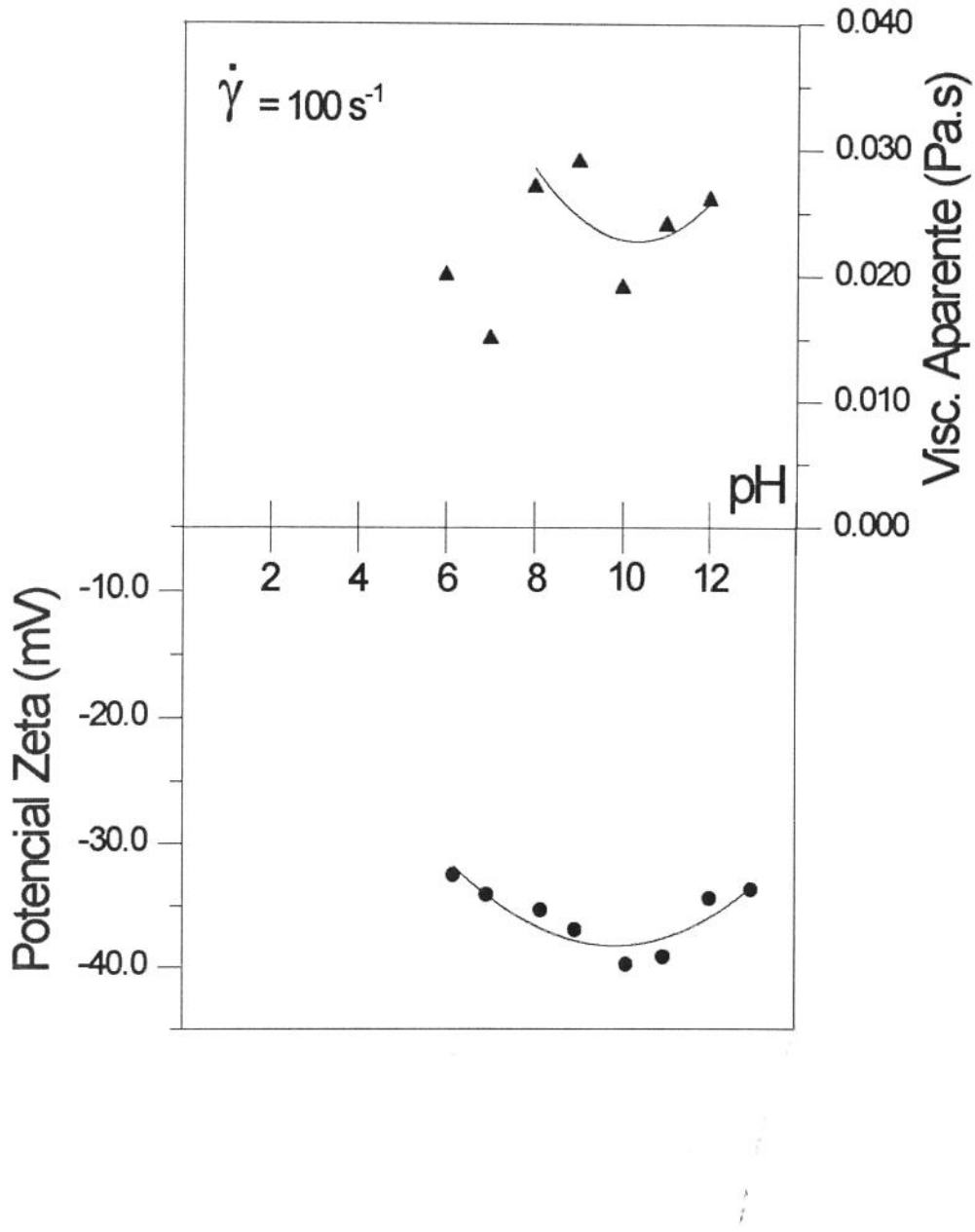


Figura 61 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.571% de PHPA e 40 g/l de NaCl

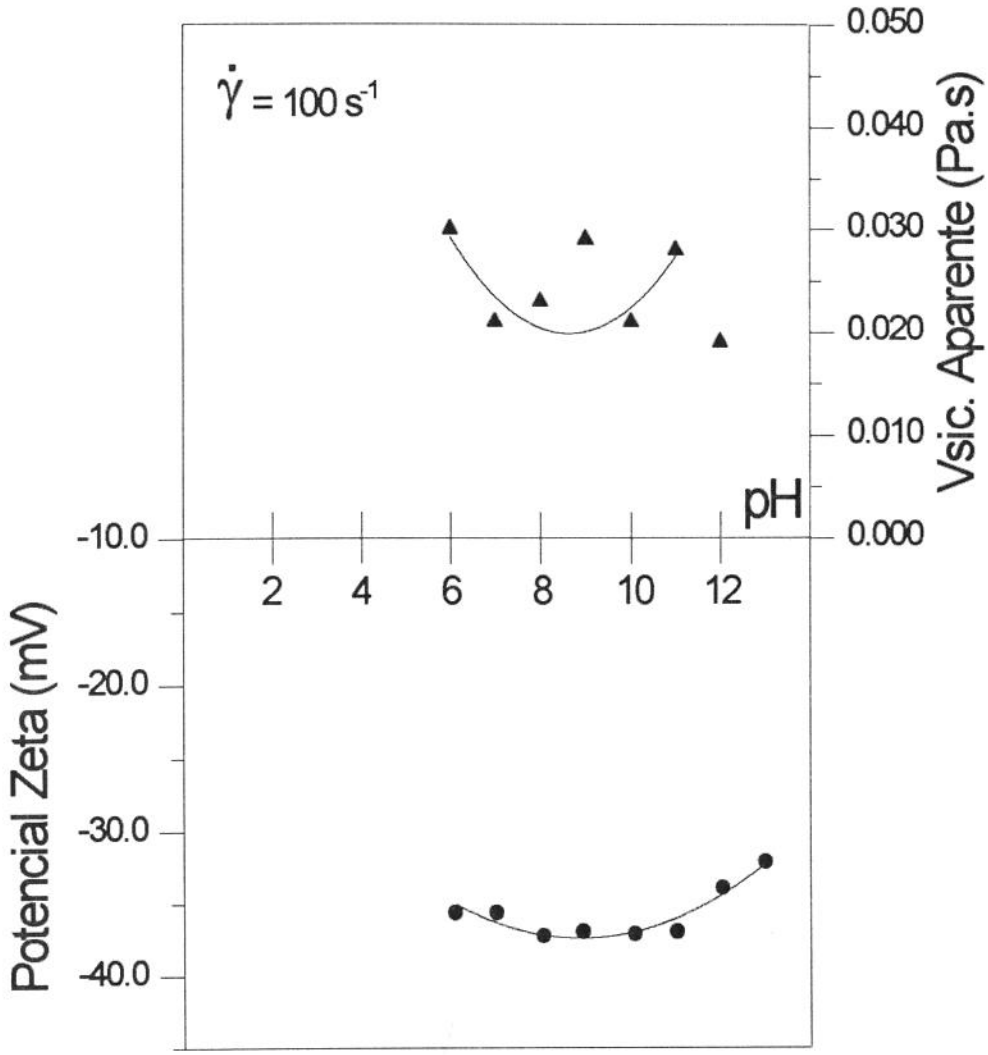


Figura 62 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.571% de PHPA e 60 g/l de NaCl

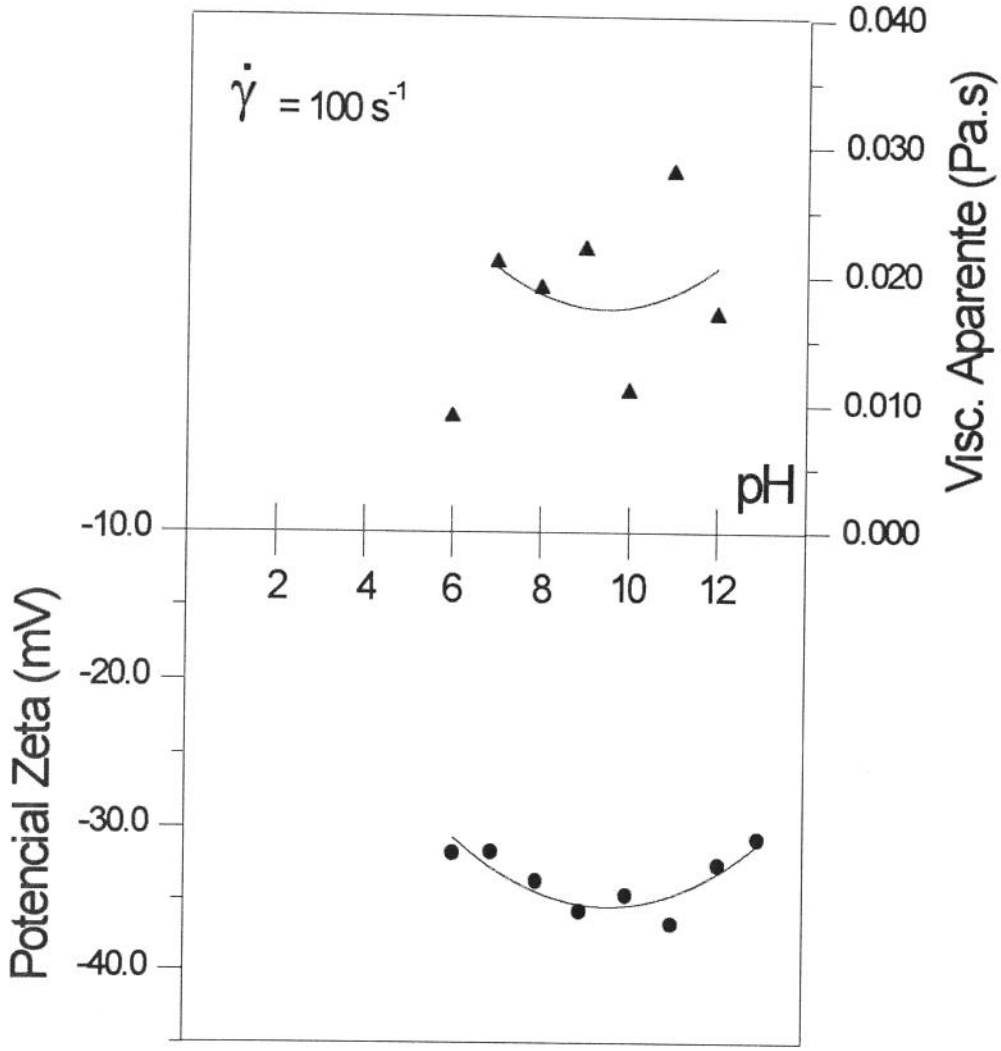


Figura 63 - Potencial zeta e viscosidade aparente em função do pH para uma suspensão de bentonita a 2%, 0.571% de PHPA e 80 g/l de NaCl

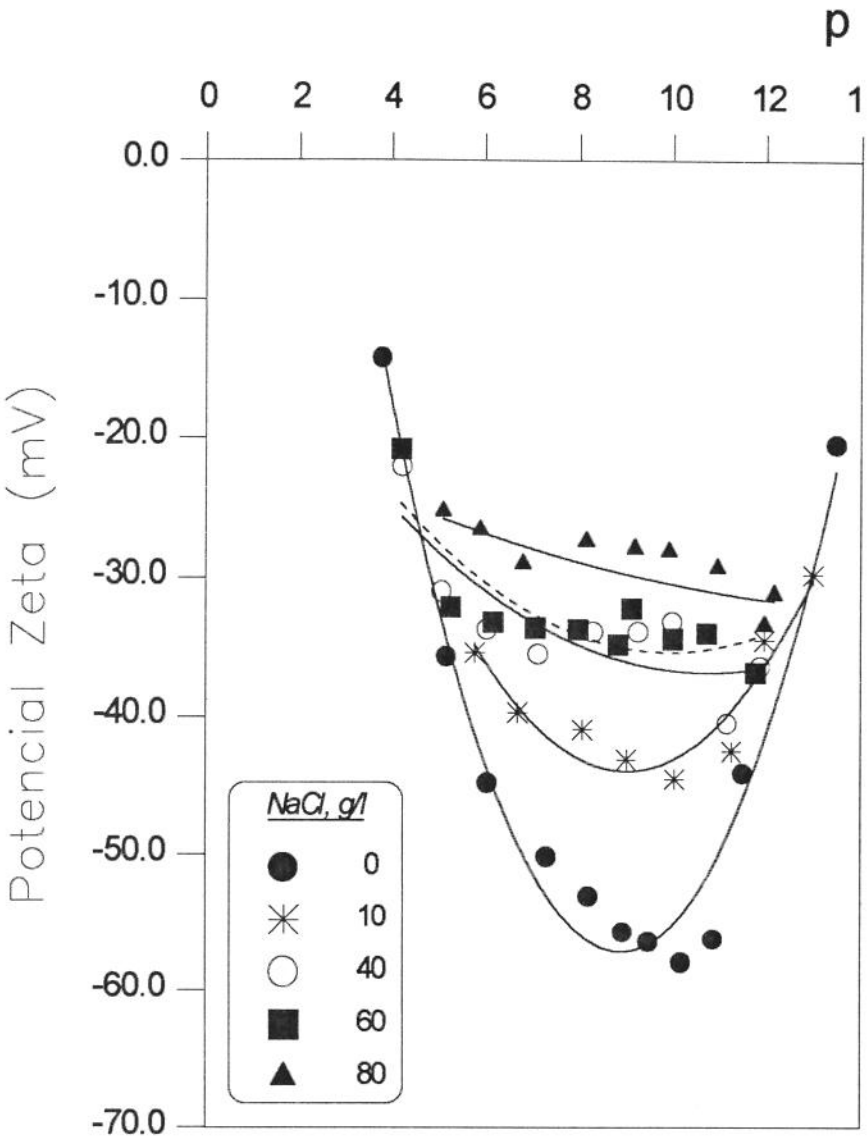


Figura 64 - Potencial zeta de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA, variando-se a concentração do eletrólito

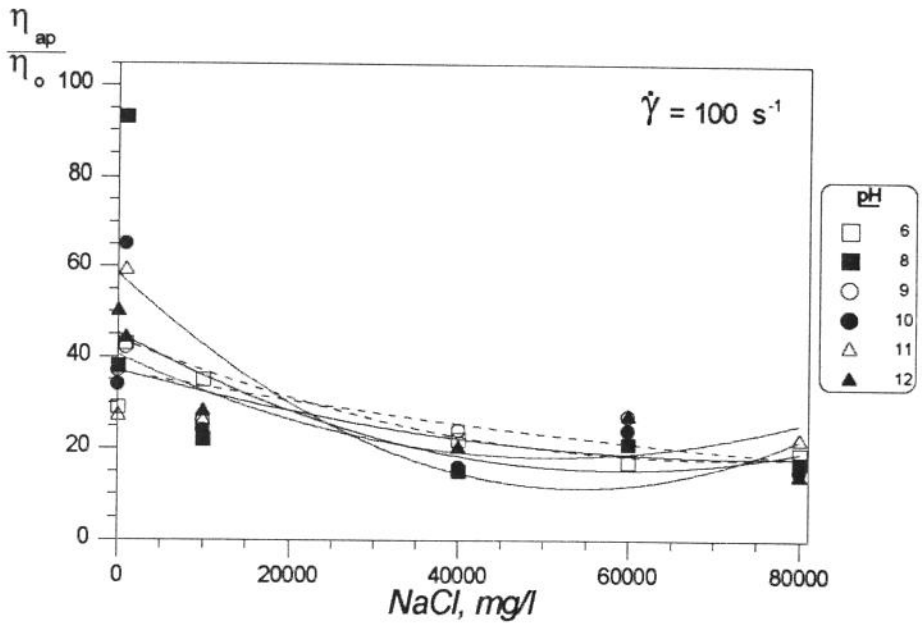


Figura 65 - Relação entre viscosidade e concentração de NaCl em função do pH para suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA

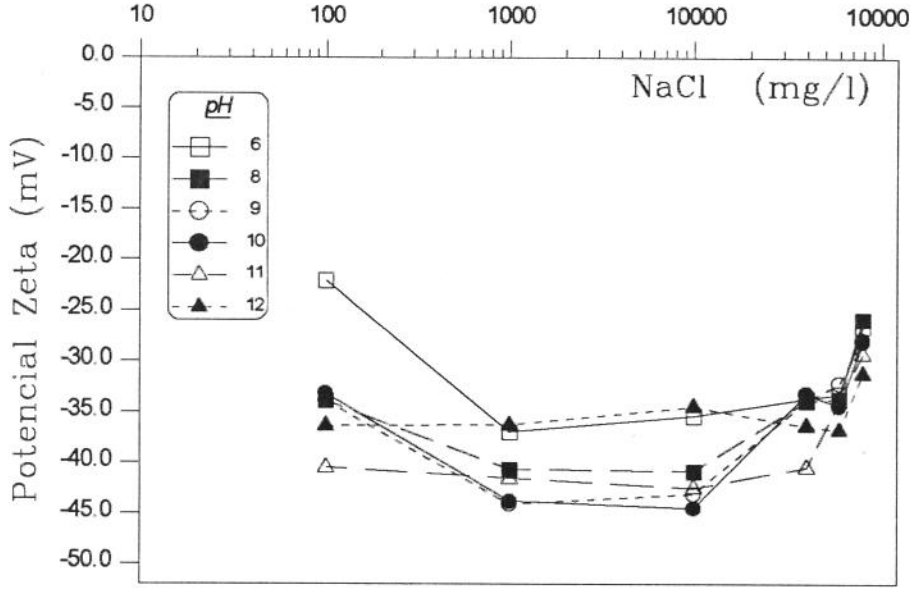


Figura 66 - Potencial zeta de suspensões de bentonita a 2% com 0.429% de PHPA em função da concentração de NaCl e do pH

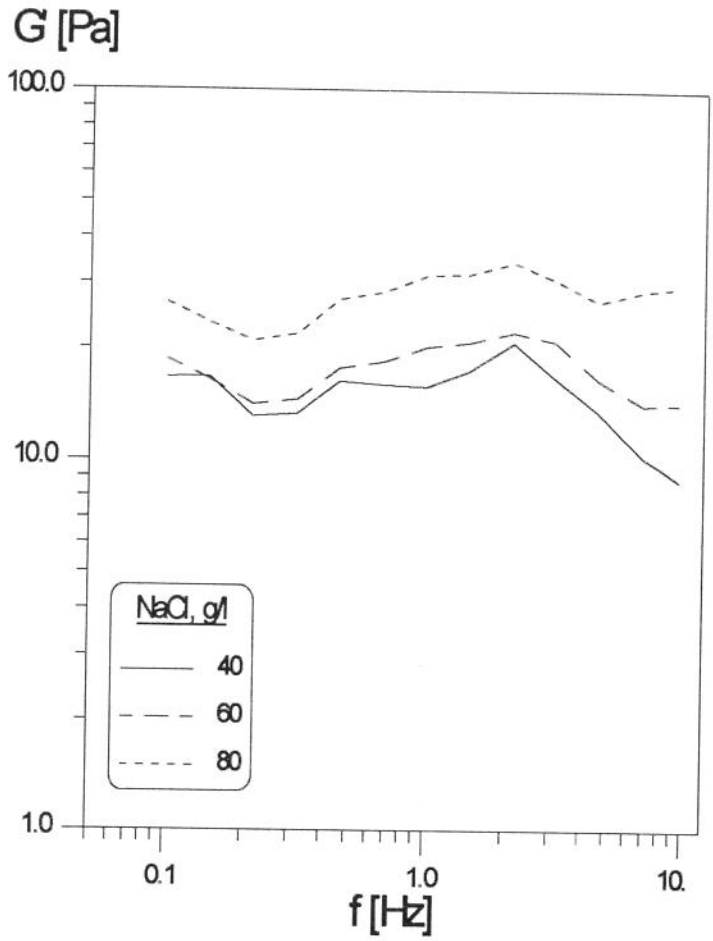


Figura 67 - Módulo elástico de uma supensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA com NaCl, a pH 9.0

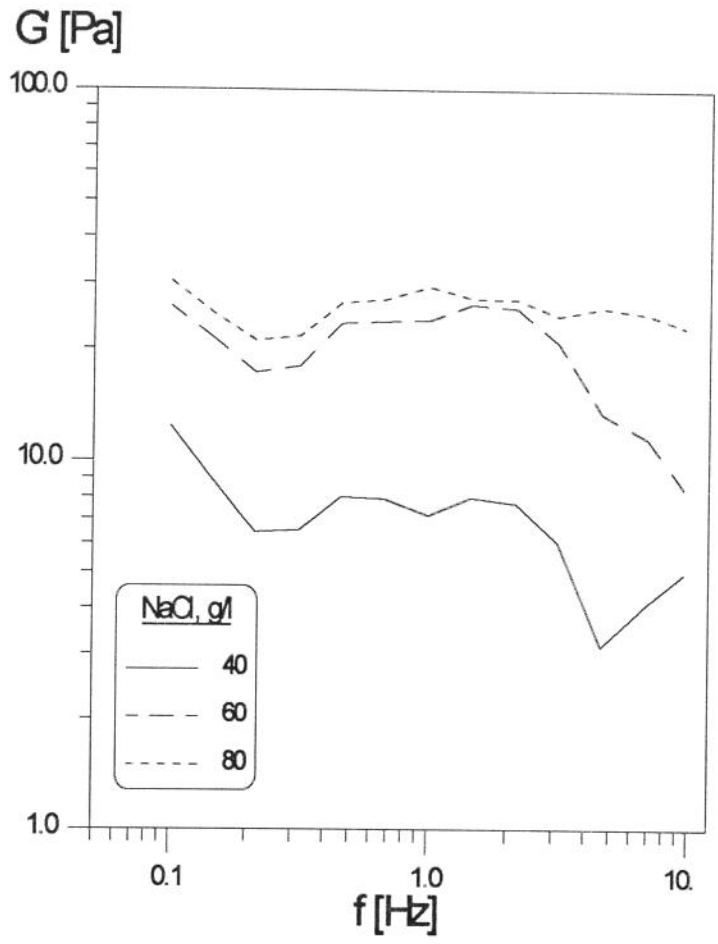


Figura 68 - Módulo elástico de uma supensão de bentonita a 2%, 0.429% de PHPA com NaCl, a pH 12.0

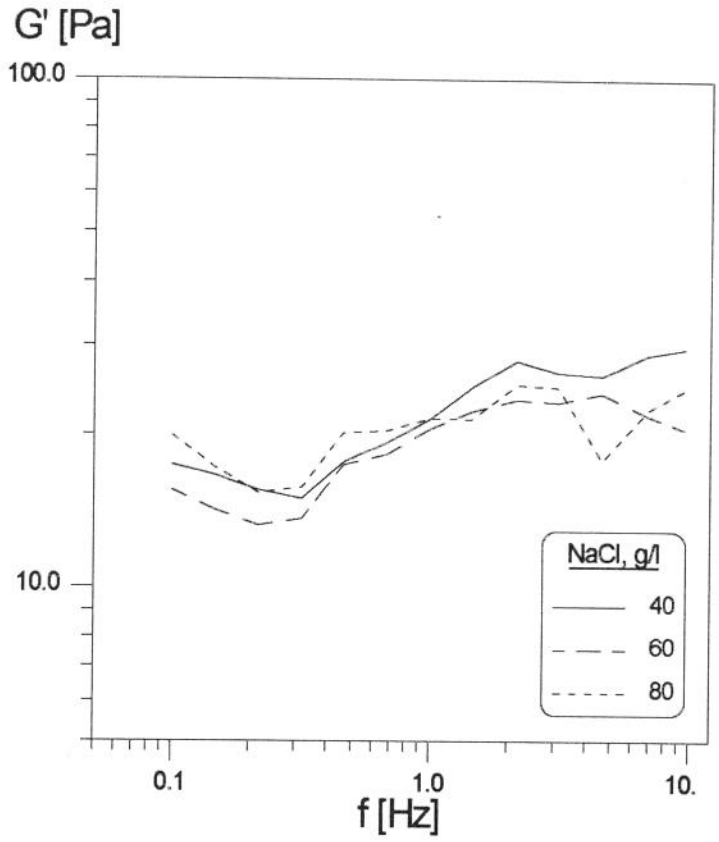


Figura 69 - Módulo elástico de uma supensão de bentonita a 2%, 0.571% de PHPA com NaCl, a pH 9.0

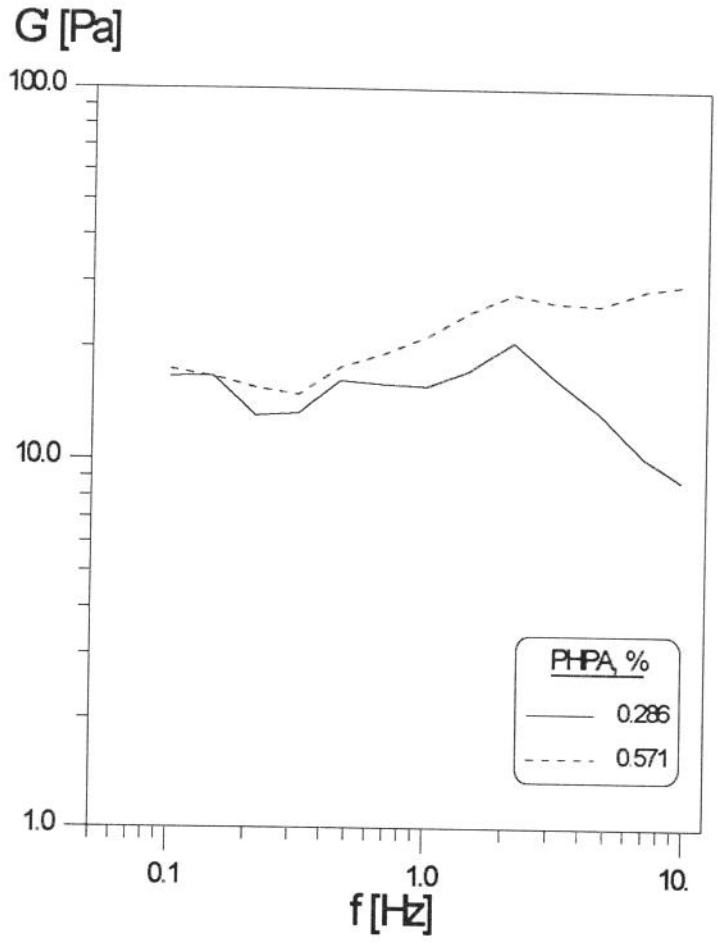


Figura 70 - Módulo elástico de uma suspensão de bentonita a 2%, 40 g/l de NaCl com PHPA, a pH 9.0

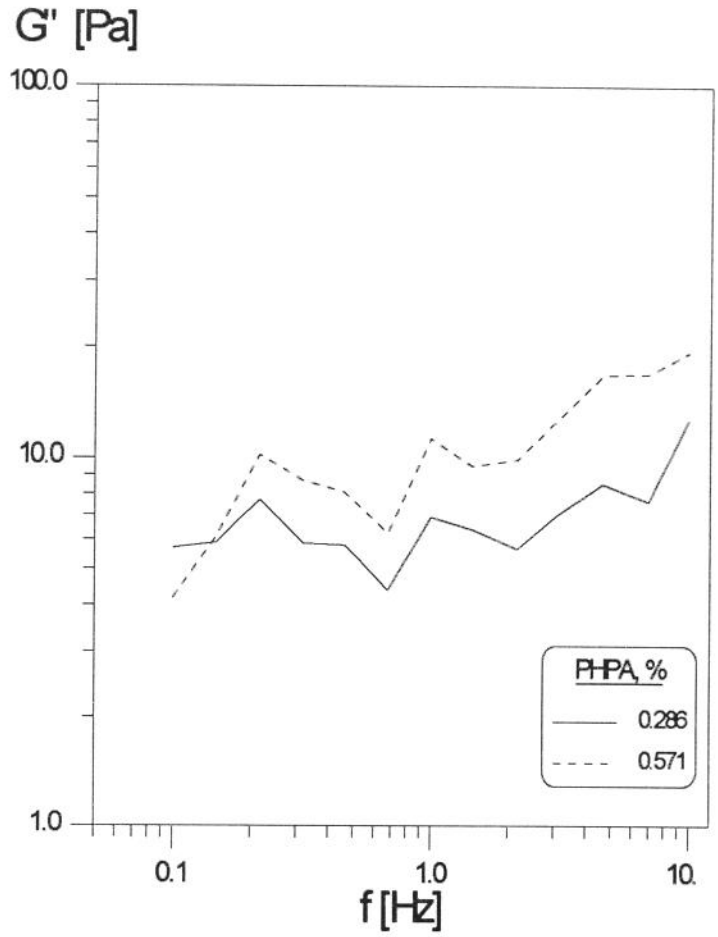


Figura 71 - Módulo viscoso de uma suspensão de bentonita a 2%, 40 g/l de NaCl com PHPA, a pH 12.0

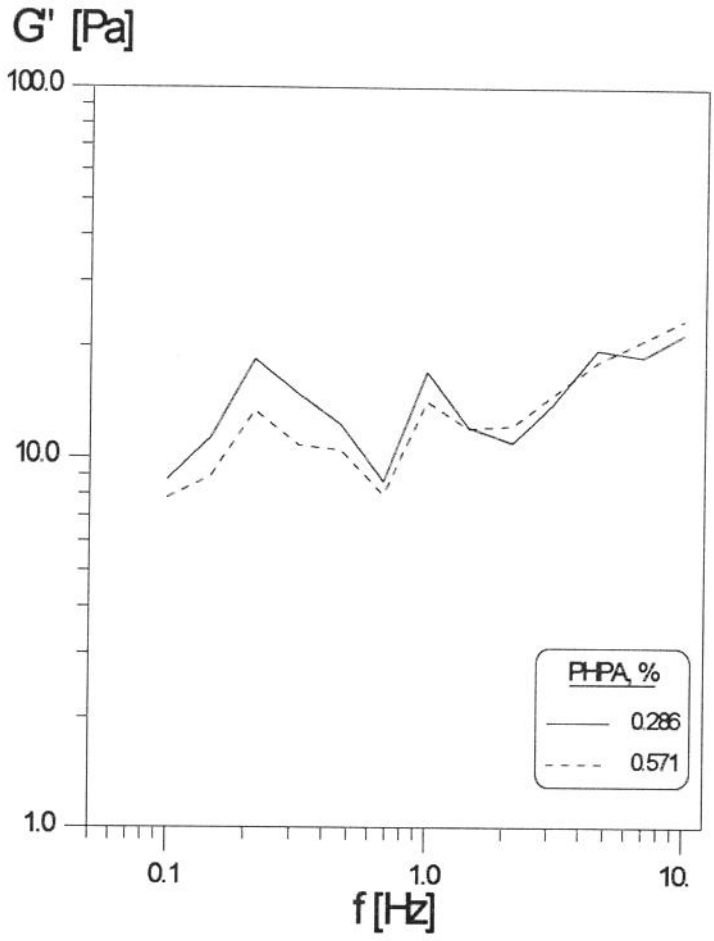


Figura 72 - Módulo viscoso de uma suspensão de bentonita a 2%, 80 g/l de NaCl com PHPA, a pH 12.0

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nessa dissertação envolveu estudos reológicos e eletrocinéticos de suspensões de interesse na indústria petrolífera e usualmente empregadas como fluidos de perfuração. As análises experimentais efetuadas conduziram a um conjunto de resultados que permite uma visão mais aprofundada das propriedades coloidais e de escoamento dessas suspensões.

Foram utilizados nas medições experimentais equipamentos de última geração (reômetro Haake CV-20 e System 3000 Electrokinetic Analyzer), que conferem aos dados obtidos boa confiabilidade e reprodutibilidade, servindo como base para a interpretação do inter-relacionamento entre as características coloidais e reológicas das suspensões estudadas.

Algumas conclusões que podem ser extraídas dos resultados obtidos são as seguintes:

- Foram obtidas curvas reológicas completas relacionando a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação de suspensões de bentonita com os efeitos da variação do pH e da dosagem de PHPA. Essas curvas permitem verificar quantitativamente a influência das concentrações de argila, do polieletrólito e do pH nas propriedades de escoamento das suspensões. O

comportamento das mesmas é tipicamente não-newtoniano sendo os melhores ajustes obtidos com o modelo de Herschel-Bulkley com coeficiente de correlação médio superior a 97%.

- A adição do eletrólito NaCl e modificações no pH provocam modificações na estrutura das suspensões devido provavelmente a alteração na repulsão e atração interpartículas causados por modificações na dupla camada elétrica devido a presença dos íons Na^+, Cl^-, H^+ e OH^-. Resultados semelhantes foram obtidos por Heath e Tadros (1983).

- A compressão da dupla camada elétrica com a adição de eletrólitos foi verificada através da medida do potencial zeta das suspensões. Os resultados quantitativos do efeito do NaCl (força iônica) estão expressos na figura 66. O efeito da força iônica sobre a viscosidade aparente das suspensões é indicado na figura 65 mostrando a existência de um mínimo correspondente ao mesmo mínimo obtido com o potencial zeta.

- A influência do pH e da concentração de PHPA no diâmetro de Stokes das partículas de bentonita foi também analisada, verificando-se que a aglomeração e repulsão entre as partículas são evidenciados tanto pela carga como também pela dosagem de polímero adsorvido.

- A adição de PHPA às suspensões de bentonita provoca em geral um aumento no módulo elástico (G') e no módulo viscoso (G") das suspensões.

- Foi possível analisar os efeitos do eletrólito NaCl bem como das variações do pH sobre a reologia e a estabilidade elétrica de suspensões de

bentonita aditivadas com poliacrilamida utilizadas normalmente na operação de perfuração de poços de petróleo.

- Os resultados obtidos servem como embasamento para estudos de otimização desses fluidos que levam em conta custos de materiais envolvidos na formulação destes.

5.2 SUGESTÕES

- Ampliar faixas de dosagem de PHPA e NaCl visando obter uma visão mais completa dos efeitos estudados (dosagem e força iônica).

- Utilização de outros polímeros (catiônicos, por exemplo) para estudos similares.

- Estudar a adsorção de polieletrólitos em superfícies de argila através da determinação de isotermas de adsorção (quantidade adsorvida em função da concentração de equilíbrio), de modo a ajudar a interpretação dos fenômenos de superfície e coloidais apresentados pelas suspensões.

BIBLIOGRAFIA

01. ATESOK, G.; SOMASUNDARAN, P.; MORGAN, L.J. Adsorption Processes of Ca^{2+} on Na-kaolinite and its effect on flocculation using polyacrylamide. *Colloids and Surf., 32: 127-138, 1988.*

02. BAILEY, L. & KEALL, M. Effect of clay/polymer interactions on shale stabilization during drillings. *Langmuir, 10(5): 1544-1549, 1994.*

03. BIELEWICZ, D. Zeta Potential Measurements Aids in Mud Processing and Solids Separation. *Adv. Filtr. Sep. Technol. 3: 52-56, 1991.*

04. BOCQUENET, Y. & SIFFERT, B. Polyacrylamide adsorption onto kaolinite and illite in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate. *Colloids and Surf., 9: 147-161, 1984.*

05. BOOTH, F. The electroviscous effect for uspensions of solid spherical paarticles. *Proc. Roy. Soc., A203: 533-551, 1950.*

06. BOTTERO, J.Y.; BRUANT, M.; CASES, J.M. Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: relation between adsorption, zeta potential, turbidity, enthalpy of adsorption data and ^{13}C-NMR in aqueous solution. *J. Colloid Interf. Sci., 124(2): 515-527, 1988.*

07. DELGADO, A.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; BRUQUE, J. M. On the Zeta Potential and Surface Charge Density of Montmorillonite in

Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Colloid Interf. Sci., 113(1): 203-211, 1986.*

08. DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L. *Acta Physichocim. 14:633, 1941.*

09. GHOSH, B.N. On colloidal electrolytes: an attempt to account for their electroviscous effect under different conditions. *J. Indian Chem. Soc., 53:881-885, 1976.*

10. GHOSH, B.N. An attempt to account quantitatively for the electroviscous behavior of some colloidal ampholytes. *J. Indian Chem. Soc., 54:1066-1070, 1977.*

11. GHOSH, B.N. Modification of the Equations for the Electro-viscous Effect of Colloidal Electrolytes. *J. Indian Chem. Soc., 50:694-698, 1978.*

12. HAAG, J. Measuring Viscoelastic behavior. *American Laboratory, 48-58, jan1989.*

13. HEATH, D.; TADROS, TH. F. Influence of pH, Electrolyte, and Poly(Vinyl Alcohol) on the Rheological Characteristics of Aqueous Dispersions of Sodium Montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci., 93(2): 307-319, 1983.*

14. HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. *Proc. Am. Soc. Test. Mat., 26:621, 1926.*

15. HORIKAWA, Y.; MURRAY, R. S.; QUIRK, J. P. The Effect of Electrolyte Concentration on the Zeta Potentialsa of Homoionic Montmorillonite and Illite. *Colloids and Surf., 32: 181-195, (1988).*

16. HUNTER, R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, 2nd. ed., London, Academic Press, 1986. 386 p.

17. HUNTER, R.J, Foundations of Colloid Science - vol.1, N.York, Oxford University Press, 1992.

18. JÄRNSTROM, L. & STENIUS, P. Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite: sal effects and competitive adsorption. *Colloids and Surf., 50: 47-73, 1990.*

19. KRIEGER, I.M.; MARON, S.M. Direct Determination of Flow Curves of Non-Newtoniaan Fluids. III. Standardized Treatment of Viscometric Data. *J. Appl. Phys., 25(1): 72-75, 1954.*

20. LAUZON, R. V.; SHORT, J. S. The Colloidal Interaction of Ferrochrome Lignossulfonate with Montmorillonite in Drilling Fluid Applications. *54th Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, sept.23-26, 1979, paper 8225.*

21. LAUZON, R. V.; MALVEN, W. C. Zeta Potential Can Help Optimize Lignossulfonate Treatment. *Oil & Gas J., 79(4):188-202, jan/1981.*

22. LAUZON, R. V. Colloid Science Resolves Shale, Formation-Damage Problems. *Oil & Gas J., 82(31):175-179, jul/1984.*

23. LECOURTIER, J.; LEE, L.T.; CHAUVETEAU, G. Adsorption of polyacrylamide on siliceous materials. *Colloids and Surf., 47: 219-231, 1990,.*

24. LEE, L.T.; RAHBARI, R.; LECOURTIER, J.; CHAUVETEAU, G. Adsorption of polyacrylamide on the different faces of kaolinites. *J. Colloid Interf. Sci., 147(2): 351-357, 1991.*

25. MEADOWS, J.; WILLIAMS, P.A.; HARROP, R.A.; PHILLIPS, G.O. Enhanced polyelectrolyte adsorption. *Colloids and Surf., 32: 275-288, 1988.*

26. MEADOWS, J.; WILLIAMS, P.A.; GARVEY, M.J.; HARROP, R.; PHILLPS, G.O. Characterization of the adsorption-desorption behavior of hydrolysed polyacrylamide. *J. Colloid Interf. Sci., 132(2): 319-328, 1989.*

27. LUMMUS, J.L. & AZAR, J.J. Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach, Tulse, Penwell Pub.Co., 1986. 283 p.

28. MIANO, F. & RABAIOLI, M.R. Rheological scaling of montmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids and Surf., 84: 229-237, 1994.*

29. MICHAELS, A.S. & MORELOS, O. Polyelectrolyte adsorption by kaolinite. *Industrial and Engineering Chemistry, 47(9):1801-1809, 1955.*

30. NABZAR, L.; PEFFERKORN, E.; VAROQUI, R. Stability of polymer-clay suspensions. The polyacrylamide-sodium kaolinite system. *Colloids and Surf., 30: 345-352, 1988.*

31. OSTWALD, W., *Kolloid-Z, 44:9, 1928.*

32. PAPENHUIJZEN, J; VAN DER SCHEE, H.A; FLEER, G.J. Polyelectrolyte Adsorption. *J. Colloid Interf. Sci., 104(2):540-561, 1985.*

33. PEFFERKORN, E.; JEAN-CHRONBERG, A.C.; CHAUVETEAU, G.; VAROQUI, R. Adsorption of Hydrolyzed Polyacrylamide onto Amphoteric Surfaces. *J. Colloid Interf. Sci., 137(1): 66-74, 1990.*

34. RABAIOLLI, M. R.; MIANO, F.; LOCHKART, T. P.; BURRAFATO, G. Physical/Chemical Studies on the Surface Interactions of Bentonite With Polymeric Dispersing Agents. *SPE 25179, oct.1993.*

35. ROSS, S. & MORRISON, I.D. Colloidal Systems and Interfaces, New York, John Wiley & Sons, 1988. 422 p.

36. SATO, T. & RUCH, R. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption - Surfactant Science Series, New York, Marcel Dekker Inc., 1980. 9 v. 155 p.

37. SCHUKIN, E.D.; PERTSOV, A.V.; AMÉLINA, E.A. Química Coloidal, Moscou, Ed. Mir, 1988. 383 p.

38. SENNETT, P. & OLIVIER, J.P. *Industrial and Engineering Chemistry, 57(8): 33-50, 1965.*

39. SHAW, D.J. Colloid and Surface Chemistry, 4nd. ed., London, Butterworth Heinemann, 1992.

40. SMOLUCHOWSKI; M.V. Zusammenfassende Bearbeitungen, *Physik.Zeitschr., 17: 557-571, 1916.*

41. TOMBÁCZ, E.; ABRAHÁM, I.; GILDE, M.; SZÁNTÓ, F. The pH-Dependent Colloidal Stability of Aqueous Montmorillonite Suspensions. *Colloids and Surf., 49: 71-80, 1990.*

42. VAN DE VEN, THEO G. M. Colloidal Hydrodinamics, Academic Press, 1989.

43. VAN OLPHEN, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd. ed., John Wiley & Sons, 1977. 318 p.

44. VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. Th. G. Theory of the Stability of Lyophilic Colloids, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 1948.

45. WATTERSON, G. & WHITE, L.R. Primary electroviscous effect in suspensions of charged spherical particles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77: 1115-1128, 1982.*

46. WILLIAMS, R.A., Colloid and Surface Engineering: Applications in the Process Industries, London, Butterworth Heinemann, 1992.

ANEXO 1

Tabelas de parâmetros reológicos dos modelos
de Bingham, Ostwald e Herschel-Bulkley

Tabela 1

Parâmetros de cada modelo reológico gerados por meio do software "Rotational" do Haake-CV20 para um fluido de bentonita com poliacrilamida

		BINGHAM		OSTWALD		H. BULKLEY			R^2		
	PHPA	τ_o	η	K	n	τ_o	K	n	B	O	HB
	0.000	-0.01	0.00259	0.004	0.8528	0.028	71e-6	1.786	0.91	0.77	0.81
	0.143	2.349	0.03943	1.226	0.3376	1.062	0.4775	0.5084	0.92	1.00	0.99
	0.286	1.203	0.03150	0.733	0.3543	0.479	0.2564	0.5768	0.96	0.96	1.00
A	0.429	2.765	0.04244	1.731	0.2799	1.151	0.6427	0.4680	0.90	0.98	0.99
	0.571	2.671	0.04734	1.421	0.3389	0.922	0.6987	0.4708	0.89	1.00	0.99
	0.714	3.634	0.05225	1.889	0.3218	1.450	0.8830	0.4509	0.88	1.00	0.99
	0.857	3.679	0.05736	1.753	0.3531	1.420	0.8686	0.4718	0.89	1.00	0.99
	0.000	0.035	0.00803	0.009	1.006	-0.07	0.0517	0.5874	0.99	0.97	0.92
	0.143	2.320	0.05398	1.637	0.2963	2.081	0.1044	0.8487	0.98	0.83	0.88
	0.286	3.868	0.08576	2.217	0.3472	2.187	0.4840	0.6570	0.97	0.96	0.99
B	0.429	4.920	0.07086	3.007	0.2778	2.829	0.7519	0.5314	0.93	0.99	0.99
	0.571	5.150	0.08507	3.333	0.2792	2.431	1.032	0.5061	0.93	0.97	0.99
	0.714	4.853	0.1059	2.662	0.3573	2.232	0.9760	0.5517	0.96	0.99	1.00
	0.857	6.436	0.09941	3.557	0.3130	3.184	1.188	0.5120	0.92	1.00	0.99
	0.000	0.337	0.01679	0.053	0.8124	0.039	0.0980	0.6412	0.97	0.94	1.00
	0.143	6.197	0.06577	6.298	0.1059	8.761	1.129	0.0927	0.86	0.31	0.02
	0.286	7.878	0.1500	5.072	0.2968	5.392	0.7307	0.6822	0.98	0.93	1.00
C	0.429	10.43	0.1833	7.403	0.2617	6.247	1.441	0.5853	0.96	0.93	1.00
	0.571	8.277	0.1472	4.912	0.3104	5.085	1.084	0.5976	0.97	0.98	1.00
	0.714	8.160	0.1798	4.650	0.3482	4.503	1.321	0.5928	0.97	0.98	1.00
	0.857	10.19	0.2322	5.671	0.3590	5.754	1.536	0.6150	0.97	0.98	1.00

Legenda: A - Fluido com 1% de bentonita
B - Fluido com 2% de bentonita
C - Fluido com 3% de bentonita
PHPA - poliacrilamida [%]
R^2 - coeficiente de correlação
τ_o - tensão residual [Pa]
η - viscosidade [Pa.s]
n - índice de comportamento de fluxo [adimensional]
K - índice de consistência [$Pa.s^n$]

Tabela 2

Parâmetros de cada modelo reológico gerados por meio do software "Rotational" do Haake-CV20 para um fluido de bentonita com poliacrilamida

		BINGHAM		OSTWALD		H. BULKLEY			R^2		
	pH	τ_o	η	K	n	τ_o	K	n	B	O	HB
	5.0	19.52	-0.0208	33.0	-0.158				0.10	0.46	
	6.0	6.914	0.03495	3.098	0.2839	3.534	0.7985	0.4881	0.94	0.99	1.00
	7.0	6.224	0.03509	2.567	0.3105	.850	0.7852	0.4918	0.94	0.99	1.00
	8.5	6.282	0.03877	2.544	0.3226	2.880	0.7602	0.5110	0.95	0.99	1.00
D	9.0	5.844	0.03033	2.430	0.3015	2.617	0.7625	0.4769	0.93	0.99	1.00
	9.5	5.067	0.02594	1.937	0.3176	2.003	0.7337	0.4625	0.91	1.00	0.99
	10.0	4.740	0.02568	1.827	0.3209	1.946	0.6476	0.4783	0.92	1.00	0.99
	10.5	4.065	0.02526	1.427	0.3524	1.499	0.5187	0.5135	0.93	0.99	0.99
	11.5	3.066	0.09670	0.967	0.3918	1.045	0.3861	0.5408	0.94	1.00	0.99
	12.0	2.990	0.04632	2.219	0.234	2.274	0.3199	0.5882	0.98	0.91	0.99

Legenda: D - Fluido com 2% de bentonita e 0.429% de PHPA

R^2 - coeficiente de correlação

τ_o - tensão residual [Pa]

η - viscosidade [Pa.s]

n - índice de comportamento de fluxo [adimensional]

K - índice de consistência [$Pa.s^n$]

Tabela 3

Parâmetros de cada modelo reológico gerados por meio do software "Rotational" do Haake-CV20 para um fluido de bentonita com poliacrilamida e NaCl

		BINGHAM		OSTWALD		H. BULKLEY			R^2		
	pH	τ_o	η	K	n	τ_o	K	n	B	O	HB
E	6.0	1.339	0.01617	0.966	0.2168	0.886	0.1623	0.5413	0.94	0.94	0.99
	7.0	1.865	0.0246	1.315	0.2310	1.471	0.1064	0.7095	0.96	0.91	0.98
	8.0	1.830	0.02366	1.577	0.1755	1.489	0.1117	0.6811	0.97	0.91	0.98
	9.0	2.296	0.03001	1.719	0.2148	1.379	0.3576	0.5060	0.93	0.94	1.00
	10.0	1.307	0.03106	0.823	0.3297	0.774	0.1751	0.6478	0.97	0.94	1.00
	11.0	1.500	0.03266	0.862	0.3448	0.863	0.1804	0.6620	0.96	0.96	1.00
	12.0	0.995	0.02135	0.729	0.2784	0.596	0.1578	0.5852	0.97	0.92	1.00
F	6.0	2.342	0.02358	1.816	0.1794	1.654	0.3425	0.4489	0.94	0.92	0.95
	7.0	0.607	0.01471	0.465	0.2823	0.371	0.0896	0.6237	0.98	0.90	1.00
	8.0	1.991	0.0266	1.333	0.2465	1.243	0.2287	0.5809	0.92	0.95	0.99
	9.0	1.619	0.02391	1.088	0.2550	1.145	0.1489	0.6323	0.96	0.94	0.99
	10.0	1.114	0.02773	0.759	0.3174	0.539	0.1916	0.6102	0.96	0.93	0.99
	11.0	0.796	0.01519	0.568	0.2707	0.487	0.1367	0.5414	0.97	0.94	0.99
	12.0	2.069	0.0467	1.319	0.3217	0.190	0.3752	0.5807	0.95	0.96	1.00
G	6.0	0.637	0.01072	0.491	0.2331	0.436	0.0785	0.5872	0.97	0.90	1.00
	7.0	1.189	0.01524	0.841	0.2266	0.795	0.1435	0.5492	0.94	0.95	1.00
	8.0	2.327	0.03372	1.676	0.2344	1.679	0.1779	0.6720	0.94	0.90	0.98
	9.0	2.216	0.03781	1.709	0.2357	1.495	0.2214	0.6455	0.95	0.87	0.99
	10.0	3.152	0.0389	2.072	0.2434	2.082	0.3837	0.5439	0.94	0.97	1.00
	11.0	0.796	0.01798	0.491	0.3304	0.512	0.1080	0.6250	0.98	0.95	1.00
	12.0	1.268	0.03207	0.795	0.3414	0.407	0.2884	0.5651	0.95	0.95	0.97

Legenda: E - Fluido com 2% de bentonita, 0.286% de PHPA, 40 g/l de NaCl
F - Fluido com 2% de bentonita, 0.286% de PHPA, 60 g/l de NaCl
G - Fluido com 2% de bentonita, 0.286% de PHPA, 80 g/l de NaCl
R^2 - coeficiente de correlação
τ_o - tensão residual [Pa]
η - viscosidade [Pa.s]
n - índice de comportamento de fluxo [adimensional]
K - índice de consistência [$Pa.s^n$]

Tabela 4

Parâmetros de cada modelo reológico gerados por meio do software "Rotational" do Haake-CV20 para um fluido de bentonita com poliacrilamida e NaCl

		BINGHAM		OSTWALD		H. BULKLEY			R^2		
	pH	τ_o	η	K	n	τ_o	K	n	B	O	HB
H	4.0	3.071	0.02781	2.473	0.1604	2.538	0.3131	0.4768	0.94	0.81	0.84
	6.0	1.951	0.03701	1.135	0.3235	1.034	0.2663	0.6146	0.94	0.97	0.99
	7.0	1.974	0.02499	1.311	0.2433	1.209	0.2683	0.5325	0.93	0.97	0.99
	8.0	0.953	0.01641	0.632	0.2768	0.667	0.0949	0.6418	0.97	0.93	0.99
	9.0	1.706	0.02954	1.063	0.2941	1.095	0.1927	0.6243	0.96	0.96	0.99
	9.5	1.652	0.03149	1.213	0.2623	1.078	0.1971	0.6255	0.97	0.90	1.00
	10.0	1.250	0.01259	1.104	0.1444	1.340	0.0156	0.8837	0.94	0.67	0.59
	11.0	0.621	0.01548	0.375	0.3498	0.401	0.0881	0.6331	0.98	0.95	0.99
	12.0	1.565	0.02464	1.006	0.2750	1.047	0.1961	0.5752	0.97	0.96	1.00
I	5.0	2.578	0.04731	2.145	0.2237	2.475	0.1250	0.7682	0.98	0.79	0.97
	6.0	1.922	0.02965	1.106	0.3021	1.051	0.2807	0.5603	0.93	0.99	0.99
	7.0	3.522	0.0507	1.720	0.3378	1.247	0.8399	0.4639	0.87	0.99	0.95
	8.0	2.097	0.02914	1.444	0.2429	1.498	0.2160	0.5914	0.97	0.94	0.99
	9.0	1.596	0.01651	1.078	0.2194	1.061	0.2036	0.5029	0.93	0.98	0.99
	10.0	2.001	0.03211	1.339	0.2661	1.475	0.1838	0.6406	0.98	0.93	0.99
	11.0	2.313	0.0423	1.457	0.2975	1.593	0.2171	0.6707	0.97	0.94	1.00
	12.0	1.344	0.02291	0.827	0.2956	0.864	0.1861	0.5697	0.97	0.97	1.00
J	6.0	1.607	0.01227	1.306	0.1446	1.366	0.1427	0.4710	0.92	0.83	0.87
	7.0	2.985	0.04681	1.996	0.2642	1.562	0.4579	0.5556	0.92	0.95	0.99
	8.0	3.205	0.02683	2.246	0.1924	2.021	0.4616	0.4528	0.86	0.99	0.98
	9.0	3.663	0.0306	2.530	0.1957	2.442	0.4401	0.4862	0.88	0.99	0.98
	10.0	3.193	0.02701	2.416	0.1730	1.966	0.4804	0.4477	0.85	0.96	0.98
	11.0	1.743	0.04152	1.072	0.3380	1.201	0.1636	0.7209	0.98	0.93	1.00
	12.0	0.983	0.02074	0.690	0.2876	0.619	0.1457	0.5935	0.97	0.93	0.99

Legenda: H - Fluido com 2% de bentonita, 0.429% de PHPA, 40 g/l de NaCl
I - Fluido com 2% de bentonita, 0.429% de PHPA, 60 g/l de NaCl
J - Fluido com 2% de bentonita, 0.429% de PHPA, 80 g/l de NaCl
R^2 - coeficiente de correlação
τ_o - tensão residual [Pa]
η - viscosidade [Pa.s]
n - índice de comportamento de fluxo [adimensional]
K - índice de consistência [$Pa.s^n$]

Tabela 5

Parâmetros de cada modelo reológico gerados por meio do software "Rotational" do Haake-CV20 para um fluido de bentonita com poliacrilamida e NaCl

		BINGHAM		OSTWALD		H. BULKLEY			R^2		
	pH	τ_o	η	K	n	τ_o	K	n	B	O	HB
K	6.0	0.711	0.01149	0.622	0.1948	0.708	0.0610	0.5765	0.91	0.71	0.73
	7.0	0.773	0.01739	0.430	0.3559	0.476	0.0555	0.7905	0.93	0.92	0.97
	8.0	2.368	0.03442	1.749	0.2292	1.800	0.2542	0.5765	0.98	0.91	0.98
	9.0	1.923	0.03688	1.392	0.2669	1.464	0.1926	0.6471	0.99	0.90	0.99
	10.0	1.685	0.03393	0.985	0.3296	1.009	0.2031	0.6432	0.96	0.96	1.00
	11.0	2.239	0.03814	1.539	0.2666	1.172	0.3737	0.5472	0.94	0.94	0.99
	12.0	2.129	0.0482	1.499	0.2955	1.146	0.3113	0.6259	0.96	0.91	1.00
L	6.0	2.719	0.05695	1.949	0.2803	1.494	0.3573	0.6375	0.95	0.90	0.99
	7.0	0.046	0.01889	0.042	0.8116	0.016	0.0270	0.9193	1.00	0.89	1.00
	8.0	1.562	0.03507	1.447	0.2201	1.557	0.0299	1.036	0.99	0.71	0.83
	9.0	2.102	0.03771	1.765	0.2190	1.675	0.2055	0.6312	0.98	0.84	0.97
	10.0	2.760	0.04997	1.607	0.3165	1.571	0.3544	0.6143	0.94	0.97	0.99
	11.0	2.265	0.04532	1.431	0.3084	1.289	0.2974	0.6262	0.96	0.95	1.00
	12.0	2.261	0.03159	1.286	0.2948	0.994	0.4638	0.4819	0.88	0.99	0.98
M	6.0	1.389	0.01272	1.121	0.1619	1.013	0.1583	0.4918	0.93	0.92	1.00
	7.0	1.819	0.00384	1.863	0.0173	1.941	0.6084	-0.159	0.10	0.01	0.07
	8.0	3.197	-0.0086	3.796	-0.098	3.095	1.481	0.237	0.12	0.19	0.10
	9.0	3.336	0.03207	2.297	0.2084	1.948	0.5617	0.4454	0.89	0.98	0.97
	10.0	2.775	0.03271	1.838	0.2370	1.659	0.3537	0.5419	0.89	0.96	0.98
	11.0	2.682	0.04582	1.705	0.2860	1.789	0.2748	0.6407	0.96	0.95	1.00
	12.0	3.726	0.04708	2.254	0.2675	2.159	0.4699	0.5593	0.89	0.98	0.98

Legenda: K - Fluido com 2% de bentonita, 0.571% de PHPA, 40 g/l de NaCl
L - Fluido com 2% de bentonita, 0.571% de PHPA, 60 g/l de NaCl
M - Fluido com 2% de bentonita, 0.571% de PHPA, 80 g/l de NaCl
R^2 - coeficiente de correlação
τ_o - tensão residual [Pa]
η - viscosidade [Pa.s]
n - índice de comportamento de fluxo [adimensional]
K - índice de consistência [$Pa.s^n$]

Tabela 6

Parâmetros de cada modelo reológico gerados por meio do software "Rotational" do Haake-CV20 para um fluido de bentonita com poliacrilamida e NaCl

		BINGHAM		OSTWALD		H. BULKLEY			R^2		
	pH	τ_o	η	K	n	τ_o	K	n	B	O	HB
	6.0	1.565	0.04496	0.882	0.3866	0.523	0.3303	0.6033	0.95	0.97	0.99
	7.0	2.809	0.05752	1.728	0.3186	1.140	0.5774	0.5441	0.93	0.97	0.99
	8.0	3.223	0.05651	1.713	0.3372	1.487	0.6307	0.5225	0.93	1.00	0.99
N	9.0	2.845	0.05245	1.480	0.3495	1.304	0.5408	0.5388	0.94	1.00	0.99
	10.0	3.162	0.0498	1.669	0.3273	1.420	0.6608	0.4923	0.92	1.00	0.99
	11.0	1.577	0.03941	0.919	0.3583	0.607	0.3217	0.5816	0.94	0.97	0.99
	12.0	2.942	0.04626	2.163	0.2397	1.749	0.5460	0.4923	0.95	0.95	0.99
	6.0	0.673	0.05127	0.310	0.6088	0.113	0.1622	0.7675	0.99	0.98	1.00
	7.0	2.998	0.07565	1.603	0.3833	1.434	0.5007	0.6207	0.97	0.98	0.99
	8.0	3.113	0.09422	1.923	0.3703	1.236	0.6269	0.6162	0.97	0.96	1.00
O	9.0	4.242	0.05499	2.816	0.2463	1.948	0.8978	0.4593	0.89	0.97	0.97
	10.0	4.327	0.06036	3.292	0.2173	2.869	0.6311	0.5174	0.96	0.93	0.99
	11.0	3.653	0.05094	2.443	0.2512	2.654	0.3929	0.5729	0.97	0.95	1.00
	12.0	3.359	0.05142	2.361	0.2475	1.979	0.5373	0.5265	0.94	0.95	1.00
	6.0	3.002	0.06141	1.459	0.3802	1.140	0.1823	0.8653	0.93	0.99	0.87
	7.0	1.642	0.02958	1.329	0.2288	1.576	0.0556	0.8537	1.00	0.79	0.96
	8.0	3.496	0.04068	2.305	0.2368	2.280	0.466	0.5151	0.93	0.98	1.00
P	9.0	1.898	0.02502	1.341	0.2315	1.169	0.3866	0.4348	0.94	0.96	0.97
	10.0	1.462	0.02202	1.013	0.2503	1.029	0.2146	0.5186	0.97	0.94	0.97
	11.0	1.499	0.02504	0.995	0.2736	0.959	0.2376	0.5327	0.97	0.96	0.99
	12.0	1.563	0.03208	1.064	0.2906	1.041	0.2055	0.6111	0.98	0.94	1.00
	13.0	1.481	0.03243	1.041	0.2919	1.077	0.1793	0.6329	0.99	0.92	0.99

Legenda: N - Fluido com 2% de bentonita, 0.429% de PHPA, 0.1 g/l de NaCl
O - Fluido com 2% de bentonita, 0.429% de PHPA, 1.0 g/l de NaCl
P - Fluido com 2% de bentonita, 0.429% de PHPA, 10 g/l de NaCl
R^2 - coeficiente de correlação
τ_o - tensão residual [Pa]
η - viscosidade [Pa.s]
n - índice de comportamento de fluxo [adimensional]
K - índice de consistência [$Pa.s^n$]