



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Victor Anderson Veríssimo de Oliveira

Estudo do impacto da estrutura química da carragenina híbrida sobre as propriedades de fluidos de perfuração e a formação de complexos polieletrólitos com o quitosano







Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Victor Anderson Veríssimo de Oliveira

Estudo do impacto da estrutura química da carragenina híbrida sobre as propriedades de fluidos de perfuração e a formação de complexos polieletrólitos com o quitosano

Tese de Doutoramento

Ciência e Engenharia de Polímeros e Compósitos

Trabalho efetuado sob a orientação do:

Doutor Loïc Hugues Gilles Hilliou

Doutora Keila dos Santos Alves

Fevereiro de 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros, desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição

CC BY

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Dr. Loïc Hilliou e seus enormes ensinamentos, sua dedicação e a amizade construída, expresso minha profunda admiração e, a Dra. Keila Alves pela sua contribuição. A minha amada esposa Wilka, meu porto seguro. Agradeço as minhas queridas e lindas filhas Letícia e Cecília que me têm como inspiração, orgulho e amor. Ao meu primo Ronnie pelo eterno suporte, a minha amiga Sin Lian Déborah pelo valioso empenho e fé para realização deste grau. Bosco Pereira, companheiro, amigo e fiel por todo amparo. Charlton Jean, meu irmão de alma. Aos meus pais e irmãos que acreditaram e acreditam em mim. *Vó (in memoriam)*, deu certo!

Agradeço ao Dr. Pedro Nunes pelo apoio e consideração durante minha estada em Portugal, que foi muito essencial a minha árdua batalha. Toda a equipa da secretaria da UMinho, em especial a Sra. Verónica Costa, pela sua competência e subtileza.

Ao Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN) e a Universidade do Minho junto com seus interlocutores, que firmaram parceria para o desenvolvimento académico de nós servidores, este trabalho é resultado desta. Não podendo esquecer da presteza da secretaria executiva Eliza Nobre do IFRN.

Meus amigos e companheiros da UMinho, Tiago Araújo, Carlos Henrique e Elionardo (Pretinha) sempre juntos e apoiando o desenvolvimento deste trabalho; ao amigo vimaranense Filipe Félix por toda a sua gentileza em mostrar a cultura portuguesa.

Team Kimura, agradeço a todos vocês por fazerem parte da minha vida, diminuindo meu tensão e contribuindo com a minha felicidade.

Ao Laboratório de Petróleo da UFRN, Dra Rosângela Balaban, Msc Liszt Yeltsin pela enorme colaboração; Departamento de Farmácia da UFRN, Dr. Anóbio Silva, Dra Alaine Maria e Dr. Ednaldo Gomes pela ajuda primorosa nos laboratórios do departamento.

A Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), à professora Maria do Pilar Figueroa e toda a sua equipa, por todo amparo e contribuição no desenvolvimento de parte desta tese.

Ao professor Dr. José Luís Fonseca (UFRN) que me orientou no mestrado e apoiou no doutoramento, assim como, meu amigo Dr. Wildson Arcanjo.

Aos meus companheiros do IFRN, Cláudio, Emanuel (Mano), Chiquinho, Flávio, João Maria, Nelson, Nina, Suély e a Chibério que em poucas e essenciais palavras me conduziu ao doutoramento.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

de Oliveira, V. A. V., & Hilliou, L. (2020). Structure-rheological properties relationships in model drilling fluids formulated in aqueous solutions of carrageenan with varying chemical structures. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 111, pages 312-319.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.04.012>

de Oliveira, V. A. V., dos Santos Alves, K., da Silva-Junior, A. A., Araújo, R. M., Balaban, R. C., & Hilliou, L. (2020). Testing carrageenans with different chemical structures for water-based drilling fluid application. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112139.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112139>

POSTERS EM CONFERÊNCIAS

Victor A. V. Oliveira, Keila dos Santos Alves, Loic Hilliou, Hybrid carrageenans for water based drilling fluids additives: a practical and rheological assessment. 7th Iberian Meeting on Rheology - IBEREO 2019 - September 4-6, 2019. Porto, Portugal.

RESUMO

Este trabalho investiga o impacto da estrutura química das carrageninas híbridas modificadas, um polissacárido extraído de algas vermelhas, em suas interações com duas classes de materiais à base de água: suspensões de partículas coloidais carregadas e soluções de quitosano, um polieletrólito carregado positivamente. A pesquisa proposta nestes dois tipos de materiais se conecta com a aplicação potencial de carrageninas híbridas a formulações de fluidos de perfuração à base de água e de complexos polieletrólíticos, respetivamente

Duas carrageninas híbridas com diferentes teores em grupos sulfato (DS) foram extraídas propositalmente de algas cultivadas de forma sustentável, a fim de testar a hipótese de que DS realmente impulsiona propriedades viscoelásticas e de filtração de fluidos de perfuração à base de água (WBF).

Para melhor elucidar tais interações, bem como o papel dos conformadores helicoidais, fluidos de perfuração modelo foram preparados pela suspensão de bentonita ativada por sódio em soluções aquosas de carragenina sem sal.

Para a segunda linha de investigação, o foco foi nos efeitos da massa molecular do quitosano (Mw) e do conteúdo relativo de sulfato (S) de bobinas de carragenina híbridas sem contra-íões, na formação de complexos de polieletrólitos (PEC). A seleção de quitosanos comerciais com grau de acetilação semelhante e de carragenina híbrida diferindo apenas por seus teores relativos de monômeros de carragenina mais sulfatados, permitiu discriminar os efeitos de Mw e S de outros parâmetros que poluíram os resultados relatados anteriormente na literatura. A caracterização de soluções híbridas de carragenina tituladas com soluções de quitosano, usando turbidimetria, espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta, mostrou que i) tanto Mw quanto S impactam a formação de PEC, ii) PEC com diâmetros maiores são formados ao usar Mw e S maiores e iii) a cinética de formação de PEC é mais rápida com carrageninas híbridas contendo maiores quantidades de monômero de carragenina kappa. De modo geral, esses resultados preliminares ajudaram na elaboração de estudos adicionais visando um melhor entendimento da formação de PEC quitosano / carragenina híbrida e uma melhor avaliação desses PEC para potenciais aplicações.

Palavras-chave: carragenina-híbrida, quitosano, reologia.

ABSTRACT

Study of the impact of the chemical structure of hybrid carrageenan on the properties of drilling fluids and the formation of polyelectrolyte complexes with chitosan.

This work investigates the impact of the specific chemical structure of hybrid carrageenans, a polysaccharides extracted from red seaweeds, on their interactions with two classes of water based materials: charged colloidal particles suspensions and solutions of chitosan, a positively charged polyelectrolyte. The proposed research on these two types of materials connects with the potential application of hybrid carrageenans to formulations of water-based drilling fluids and of polyelectrolyte complexes, respectively.

Two hybrid carrageenans with different contents in sulfate groups (DS) were purposely extracted from sustainably cultivated seaweeds, in order to test the hypothesis that DS actually drives both viscoelastic and filtration properties of water-based drilling fluids (WBF).

To better elucidate such interactions, as well as the role of helical conformers, model drilling fluids were prepared by suspending sodium activated bentonite in salt-free carrageenan aqueous solutions.

For the second line of investigation, the focus was on the effects of chitosan molecular mass (M_w) and of the relative sulfate content (S) of hybrid carrageenan coils with no counter ions, on the formation of polyelectrolyte complexes (PEC). The selection of commercial chitosans with similar acetylation degree and of hybrid carrageenan only differing by their relative contents of more sulfated carrageenan monomers, allowed to discriminate the effects of M_w and S from other parameters that polluted the results reported earlier in the literature. The characterization of hybrid carrageenan solutions titrated with chitosan solutions, using turbidimetry, dynamic light scattering and zeta potential, showed that i) both M_w and S impact on the PEC formation, ii) PEC with larger diameters are formed when using larger M_w and S and iii) the kinetics of PEC formation is faster with hybrid carrageenans containing larger amounts of kappa carrageenan monomer. Overall, these preliminary results helped in designing further studies aiming at a better understanding of chitosan/hybrid carrageenan PEC formation and at a better evaluation of these PEC for potential applications.

Keywords: hybrid carrageenan, chitosan, rheology.

SUMÁRIO

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS	ii
AGRADECIMENTOS	iii
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE.....	iv
LISTA DE PUBLICAÇÕES	v
POSTERS EM CONFERÊNCIAS.....	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xvii
1. INTRODUÇÃO	23
1.1 Motivação	23
1.2 OBJETIVOS	24
1.3 ESBOÇO DA TESE	25
2 ESTADO DA ARTE.....	26
2.1 QUITOSANO.....	26
2.2 CARRAGENINAS.....	29
2.2.1. Química de Algas Marinhas	30
2.2.2. Isolamento da carragenina hibrida: das algas ao polissacárido extraído.....	33
2.2.3. Variabilidade sazonal e armazenamento pós-colheita de material de algas.....	34
2.2.4. Estrutura macromolecular de carragenina híbrida	35
2.2.5. Relações entre a estrutura química e as propriedades dos géis	39
2.2.6. Reologia das Soluções de carragenina híbrida.....	40
2.3. FLUIDO DE PERFURAÇÃO	43
2.3.1. Comportamento reológico dos fluidos de perfuração.....	45
2.3.2. Presença de sais nos fluidos.....	49
2.3.3. Processo de filtração.....	50
2.3.4. Aditivos para fluidos de perfuração com base água.....	50
2.4 PEC DE QUITOSANO E CARRAGENINA	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1 MATERIAIS	54
3.2 EXTRAÇÃO DAS CARRAGENINAS HÍBRIDAS.....	55
3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CARRAGENINAS.....	56
3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS CARRAGENINAS	57

3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	58
3.5.1.	Reologia dos fluidos de perfuração	59
3.5.2.	Estudo do volume do filtrado	60
3.6	ESTUDO DAS SUSPENSÕES DE BENTONITAS	62
3.6.1.	Preparação das suspensões de bentonita	62
3.6.2.	Reologia das suspensões de bentonita	62
3.6.3.	Caracterização estrutural das suspensões de bentonita	63
3.7	ESTUDO DOS PECs	64
3.7.1.	Turbidimetria dos PECs	64
3.7.2.	DLS dos PEC	65
3.7.3.	Potencial Zeta (ζ)	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CARRAGENINAS HÍBRIDAS EXTRAÍDAS	66
4.1.1	Estrutura química das carrageninas híbridas extraídas	66
4.1.2	Reologia das soluções de carragenina em 0.5 M de NaCl	71
4.2.	ESTUDO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	83
4.2.1.	Caracterização reológica dos fluidos de perfuração	83
4.2.2.	Ensaios de filtração	85
4.2.3.	Resistência a presença de sais	87
4.2.4.	Conclusões do estudo dos fluidos de perfuração	90
4.3.	ESTUDO DAS SUSPENSÕES DE BENTONITA	90
4.3.1.	Suspensões em NaCl 0.5 mol/L	91
4.3.2.	Reprodutibilidade dos resultados reológicos	97
4.3.3.	Efeito do tipo de carragenina nas propriedades reológicas	106
4.3.4.	Estrutura das suspensões de bentonita	119
4.3.5.	Conclusões do estudo de suspensões de bentonita	124
4.4.	FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEC	126
4.4.1	Seleção das carrageninas híbridas e do plano experimental	126
4.4.2	Determinação da formação de PEC com experiências de titração	129
4.4.3	Estabilidade dos PECs com mudança de pH	138
4.4.4	Resumo e perspectivas	140
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	141
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS DESTE TRABALHO	141
5.1.1	Caracterização das carrageninas	142

5.1.2	Para a formação dos PECs.....	144
6.	REFERÊNCIAS.....	145
7.	ANEXOS	166
7.1	ANEXO I	166
	Géis de KI e KIMN	166
7.1.1	Efeito do Tipo de Sal.....	166
7.1.2	Efeito da Concentração carragenina	170
7.2	ANEXO II	172
	Conceitos Básicos de Reologia.....	172
7.3	ANEXO III.....	178
	Caracterização química-física do quitosano.....	178
7.4	ANEXO IV	180
	Potencial Zeta (ζ).....	180
7.5	ANEXO V	183
	DLS 183	
7.5.1	Funções utilizadas no espalhamento da luz	184
7.5.2	Aparelhagem experimental	188

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 (a) Estrutura química da quitina, (b) Estrutura química do quitosano.....	27
FIGURA 2.2 Estrutura da quitosano em função do pH.....	28
FIGURA 2.3 Estruturas químicas das unidades dissacarídicas que compõem as carrageninas híbridas.....	31
FIGURA 2.4 Espectros DRIFT de Gigartinales e de carragenina comercial.....	32
FIGURA 2.5 Processo de extração a quente de carragenina híbrida a partir de <i>M. stellatus</i> , <i>C. crispus</i> e <i>Ahnfeltiopsis devoniensis</i>	33
FIGURA 2.6 Estrutura química das carrageninas K e I bem como dos respectivos dissacáridos. Os mecanismos de gelificação para K e I são representados em conjunto com a estrutura de copolímero em bloco de KI e KIMN.....	36
FIGURA 2.7 Evolução do tensão de σ_i para σ_e após uma queda súbita na taxa de corte de $\dot{\gamma}_i$ para $\dot{\gamma}_e$: (a) cinemática do teste; (b)resposta de fluidos tixotrópicos inelástico; (c)resposta de fluidos viscoelásticos tixotropicos.....	45
FIGURA 3.1 Esquema do IMTA Integrated Multi-Trophic Aquaculture.....	55
FIGURA 3.2a Esquema do viscosímetro Fann 35A.....	59
FIGURA 3.2b Viscosímetro Fann 35A.....	59
FIGURA 3.3 Filtro prensa.....	61
FIGURA 4.1 Espectros ATR-FTIR de KIMNat (em cima), KIMNalk (em meio) e uma mistura de carragenina comercial (K + I, em baixo).....	67
FIGURA 4.2 Espectros de ^1H RMN de soluções KIMNat (A) e KIMNalk (B).....	70
FIGURA 4.3 Curvas de fluxo de soluções KIMNat selecionadas.....	71
FIGURA 4.4 Dependência de concentração das viscosidades específicas de soluções KIMNat preparadas a partir de 2 extrações diferentes de KIMNat.....	73

FIGURA 4.5 Dependência em temperatura da viscosidade de corte medida a 100 s^{-1} (η_{100}) para as soluções selecionadas de KIMN.....	75
FIGURA 4.6 Curvas de fluxo de soluções KIMNalk.....	76
FIGURA 4.7 Viscosidade específica de soluções em função da concentração em KIMNalk.....	77
FIGURA 4.8 Curvas de fluxo de soluções K + I.....	79
FIGURA 4.9 Dependência de concentração das viscosidades específicas das soluções K + I.....	80
FIGURA 4.10 Curvas de fluxo a 0.4% em peso de carragenina.....	81
FIGURA 4.11 Dependência de concentração das viscosidades específicas das soluções K + I (bolas), KIMNat (triângulos) e KIMNalk (quadrados) em 0.5 M NaCl.....	82
FIGURA 4.12 Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração F1, F2, F3 e F4, obtidas com viscosímetro Fann 35A.....	83
FIGURA 4.13 Curvas de fluxo do fluido de perfuração F3 contaminado com NaCl (a) ou CaCl_2 (b), e obtidas com viscosímetro Fann 35A.....	87
FIGURA 4.14 Suspensões de bentonita preparadas em 0.5% em peso de KIMNalk em NaCl 0.5 M.....	92
FIGURA 4.15 Dependência dos raios de partículas de bentonita a, em função da concentração de bentonita (símbolos sólidos) e velocidade de sedimentação de partículas $V_{s,0}$ (símbolos vazios) para suspensões em solução de KIMNalk a 0.4% em solução de NaCl 0.5 M.....	93
FIGURA 4.16 Imagens de microscópio ótico de suspensão de bentonita 5% em peso em 0.4% em peso de KIMNalk e 0.5 M NaCl ((a) e c)) e em água destilada (b) e d)).	96
FIGURA 4.17 Evolução temporal da viscosidade de corte após aplicação de uma taxa de corte constante de 5 s^{-1} para uma suspensão de bentonita a 5.75% em 1% em peso de KIMNalk (quadrados e triângulos para 2 amostras diferentes) e em 1% em peso de KIMNat (linha e círculos verdes para mostrar 2 testes realizados com 2 amostras diferentes).....	98
Figura 4.18 Protocolo experimental para a caracterização reológica de uma suspensão de bentonita a 5.75% em 1% em peso de KIMNat a 25°C	100

FIGURA 4.19 Dependência temporal do módulo de armazenamento de corte (G' , símbolos sólidos) e do módulo de perda de corte (G'' , símbolos vazios) medida com uma varrimento de tempo realizada logo após a cessação do fluxo do pré-corte.....	101
FIGURA 4.20 Evolução do tempo do módulo de armazenamento de corte G' registado durante os testes de varrimento de tempo realizados após a pré-corte de uma suspensão de bentonita em solução de K + I.....	102
FIGURA 4.21 Alças de tixotropia realizadas em duas amostras de suspensão de bentonita.....	103
FIGURA 4.22 LAOSS realizado com duas amostras de suspensão de bentonita em K + I.....	104
FIGURA 4.23 Testes de varrimento de tempo e varrimento de frequência (inserção) realizados com uma suspensão de bentonita em KIMNat estudada com geometria de placa paralela.....	105
FIGURA 4.24 Rampas LAOSS realizadas em uma suspensão de bentonita em KIMNat usando 2 amostras testadas com geometria de placas paralelas separadas por diferentes folgas.....	106
FIGURA 4.25 Curvas de fluxo de 1% em peso de soluções de carragenina em água destilada: KIMNalk (círculos), KIMNat (triângulos) e K + I (losangos).....	107
FIGURA 4.26 Evolução temporal do módulo de armazenamento de corte G' medido após a cessação do passo de pré-corte para suspensões de bentonita formuladas em água (quadrados), em KIMNalk (círculos), em KIMNat (triângulos) e em K + I (losangos).....	109
FIGURA 4.27 Dependência de frequência dos módulos de armazenamento (símbolos G' , vazios) e perda (G'' , símbolos sólidos) de suspensões de bentonitas em água (quadrados,) e em soluções de KIMNalk (círculos), de KIMNat (triângulos) e de K + I (diamantes).....	111
FIGURA 4.28 Curvas de fluxo (tensão em função da taxa de corte) medidas varrendo para cima as taxas de corte (símbolos sólidos) seguidas por uma varrimento para baixo das taxas de corte (símbolos vazios).....	112
FIGURA 4.29 Curvas de fluxo medidas durante a redução das taxas de corte para suspensões de bentonita em água (quadrados) e a aceleração das taxas de corte para a suspensão de bentonita em solução de K + I (diamantes).....	114

FIGURA 4.30 Dependência do módulo de armazenamento (G' , símbolos vazios) e de perda (G'' , símbolos sólidos) em função da tensão oscilatória para suspensões de bentonita em água (quadrados), em KIMNalk (círculos), em KIMNat (triângulos) e em K + I (diamantes).....	117
FIGURA 4.31 Imagens de microscopia ótica de suspensões de bentonite gelificadas em KIMNalk (a, b), em água (c, d), em K + I (e, f) e em KIMNat (g, h).....	119
FIGURA 4.32 Imagens binárias calculadas a partir de imagens exibidas na Figura 4.31b (para géis KIMNalk), 4.31d (para géis à base de água em b), 4.31f (para géis K+I em c) e 4.31h (para géis com KIMNat em d).....	120
FIGURA 4.33 Espectros WAXD de bentonita em pó (quadrados sólidos) e suspensões de bentonita em água (quadrados vazios), em solução de KIMNalk (círculos), em solução de KIMNat (triângulos) e em solução de K + I (losangos).....	122
FIGURA 4.34 Espectro WAXD de uma suspensão de bentonita (símbolos) e o ajuste de Lorentz (linha) aos dados experimentais.....	122
FIGURA 4.35 Representação esquemática dos flocs nas suspensões gelificadas de bentonita em presença de KIMNalk (a), (b) K + I, (c) água e KIMNat (d).....	124
FIGURA 4.36 Viscosidade intrínseca $[\eta]$ em função dos pesos moleculares M_w de uma serie de carrageninas kappa obtidas por ultrasonicação e cromatografia preparativa de uma carragenina comercial.....	128
FIGURA 4.37 Mistura de soluções de KIMNahn com quitosano de baixo peso molecular.....	129
FIGURA 4.38 Variação da turbidez com a adição de quitosano de peso medio (QMPM) ou baixo (QBPM) a soluções de KIMN de <i>M. stellatus</i> (KIMNmasto) ou de <i>A. devoniensis</i> (KIMNahn).....	130
FIGURA 4.39 Dependência da turbidez em função do tempo após a adição de quitosano à solução de carragenina para as quais o máximo de turbidimetria foi obtido para cada amostra.....	133
Figura 4.40 Evolução em função do tempo do diâmetro e respetiva polidispersão dos PECs de quitosano e carragenina híbrida após adição da solução de 0.2 % em peso de quitosano a solução de 0.5 % em peso de carragenina, em razões de volumes que correspondem ao máximo de turbidez apresentado na Figura 4.38.....	135
FIGURA 4.41 Evolução em função do tempo do potencial Zeta dos PECs formados nas mesmas condições que nas Figuras 4.39 e 4.40.....	137

FIGURA 4.42 Dependência da turbidez em função do pH após a adição de quitosanos às soluções de carrageninas para as quais o máximo de turbidimetria foi obtido para cada amostra.....	139
FIGURA 7.1 (A) Espectro mecânico dos géis KIMN, K e I formados em KCl 0,05 M usando a concentração indicada na caixa. (B) Espectros mecânicos dos mesmos géis de carragenina, mas formados em NaCl 0.1 M usando a concentração utilizada na caixa	167
FIGURA 7.2 Varrimento de temperatura (arrefecimento) realizado a 1 Hz e uma estirpe de 5% (regime linear) numa solução de água destilada quente de 4% em peso de álcali KIMN extraído de <i>M. stellatus</i> utilizando Na_2CO_3 . Inserção: espectro mecânico registado em equilíbrio (após 24 h) a 5°C.....	169
FIGURA 7.3 Escala de concentração dos módulos elásticos G' dos géis KIMN (estrelas) de <i>M. stellatus</i> , géis de K (triângulos) e géis de I (quadrados) formados em KCl 0.05 M. As linhas são a lei de potência que se ajusta aos dados e os expoentes computados são informados na Tabela 5.1.....	171
FIGURA 7.4 Classificação reológica dos fluidos	174
FIGURA 7.5 Tipos de fluidos e seus comportamentos.....	176
FIGURA 7.6 Resposta de um fluido tixotrópico (esquerda) e de um fluido reopéctico (direita) a uma tensão constante σ_0 ou a uma taxa de deformação constante $\dot{\gamma}_0$ (acima).....	177
FIGURA 7.7 Desenhos animados mostrando o CDE em uma partícula carregada negativamente.....	182
FIGURA 7.8 Flutuação da Intensidade detetada, $I(tD)$ em função do tempo.....	184
FIGURA 7.9 Intensidades correlacionadas médias do tempo de correlação.....	186
FIGURA 7.10 Esquema representando a aparelhagem em um experimento de Espalhamento Dinâmico da Luz.....	189

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 Propriedades reológicas obtidas num viscosímetro Fann 35A.....	60
TABELA 4.1 Características químicas e viscosidades intrínsecas $[\eta]$ (em NaCl 0.5 mol / L) de carrageninas híbridas e da mistura comercial K + I.....	69
TABELA 4.2 Parâmetros medidos para os fluidos F1, F2, F3 e F4, e calculados com o ajusto da equação (2.5) aos dados reportados na Figura 4.12.....	85
TABELA 4.3 Ensaio de filtração para os fluidos F1, F2 e F3.....	86
TABELA 4.4 Parâmetros viscosimétricos para os fluidos formulados com a KIMNat e diferentes valores de NaCl ou CaCl ₂ (em mg/L), extraídos da análise das curvas apresentadas na Figura 4.13, e valores de tensões inicial G_i e final G_f	88
TABELA 4.5 Ensaio de volume de filtrado para os fluidos F3.1, F3.2 e F3.3.....	89
TABELA 4.6 Ensaio de volume de filtrado para os fluidos F3.4, F3.5 e F3.6.....	89
TABELA 4.7 Parâmetros extraídos da caracterização reológica de suspensões de bentonita preparadas nos fluidos de suspensão listados. τ_0 são relatados para experimentos realizados aumentando (τ_0 para cima) ou para baixo (τ_0 para baixo) as taxas de corte.....	111
TABELA 4.8 Parâmetros das equações (2.6), (2.8) e (2.10) calculados a partir dos ajustes dos modelos correspondentes aos dados para suspensões de bentonita em água e em soluções de K + I, plotados na Figura 4.29.....	115
TABELA 4.9 Espaçamento das lâminas d e largura do pico WAXD W , juntamente com o módulo de armazenamento de géis G_0 e tensão de cedência σ_s	123
TABELA 4.10 Características das carrageninas híbridas extraídas sem tratamento alcalino da <i>M. stellatus</i> (KIMNmasto) e da <i>A. Devoniensis</i> (KIMNahn).....	127
TABELA 4.11 Turbidez máxima (T_{max}), razão molar (KIMN/quitosano) para o máximo de turbidez que corresponde a formação de PECs com tamanho D (com índice de polidispersão em tamanhos pdi) e potencial zeta	131

TABELA 7.1 Expoentes da lei de potência para o escalonamento de G_0 medido com diferentes taxas de arrefecimento e para o escalonamento do módulo de Young aparente E_{app} com a concentração de carragenina em KCl 0.05 mol/L.....172

LISTA DE ACRÓNIMOS E SÍMBOLOS

ACRÓNIMOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
CDE	Camada dupla elétrica
CMC	Carboximetilcelulose
HY	Carragenina híbrida
KIMNalk	Carragenina híbrida de extração alcalina
KIMNat	Carragenina híbrida de extração natural
PEC	Complexos polieletrólitos
DRIFT	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy</i>
DLS	Espalhamento dinâmico de luz (Dynamic Light Scattering)
FTRI	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICF	Função de correlação de intensidade;
GD	Grau de desacetilação
¹ H	Hidrogênio-1
I	Iota-carragenina
KIMN	Kappa / iota / mu / nu-carragenina híbrida
KI	Kappa / iota-híbrida
K	Kappa-carragenina
LE	Limite de escoamento
M _w	Massa molecular (<i>molecular weight</i>)
M	mu-carragenina
N	nu-carragenina
QBPM	Quitosano de baixo peso molecular
QMPM	Quitosano de médio peso molecular
ATR	Reflectância total atenuada
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
VA	Viscosidade aparente
VP	Viscosidade plástica

WBF	Fluido de perfuração a base de água/ <i>water-based drilling fluids</i>
WAXD	Wide Angle X-ray Diffraction

SÍMBOLOS

A	Amplitude do pico
θ	Ângulo de espalhamento
E	Campo elétrico;
K	Coefficiente de consistência de fluxo
R^2	Coefficiente de correlação ao quadrado
D	Coefficiente de difusão translacional
c	Concentração
c^*	Concentração de sobreposição
k_B	Constante de Boltzmann
F	Constante de Faraday
A	Constante empírica
g	Constante gravitacional
R	Constante universal de gás
d	Densidade da solução
D	Diâmetro da partícula
$\Delta\rho$	Diferença de densidade
$g^{(1)}$	Função de correlação de primeira ordem
$g^{(2)}$	Função de correlação de segunda ordem
$C(t_1, t_2)$	Função de correlação entre os tempos t_1 e t_2
G_f	Gel final
G_i	Gel inicial
I_0	Intensidade de fundo
I	Intensidade do campo
W	Largura do pico
$2\theta_p$	Localização angular do pico máximo
$\langle \rangle_t$	Média da intensidade no tempo
$\langle f(t_1) \cdot f(t_2) \rangle$	Médias dos valores da função de correlação

G'	Módulo de armazenamento de corte
G	Módulo de elasticidade
G''	Módulo de perda de corte
Re	Números de Reynolds
χ^2	Qui-quadrado reduzido
a	Raio de partículas
R_h	Raio hidrodinâmico;
T	Temperatura
t_D	Tempo de correlação
T_g	Transição vítrea
$f(t_1)$	Valor da função de correlação no tempo t_1
$f(t_2)$	Valor da função de correlação no tempo t_2
ΔP	Varição de pressão
$V_{s,0}$	Velocidade de sedimentação de partículas
V_s	Velocidade de sedimentação em regime concentrado
q	Vetor de espalhamento

SÍMBOLOS GREGOS

β	Coefficiente piezoviscoso
ϵ_0	Constante dielétrica do vazio
ϵ_m	Constante dielétrica relativa do solvente
$\dot{\gamma}_0$	Fator de correção da taxa de corte
σ	Elasticidade
N	Índice de comportamento do fluxo
Θ_{rot}	Leitura de deflexão
Ψ	Potencial de superfície
ζ	Potencial zeta
Σ	Somatório
$\dot{\gamma}$	Taxa de corte

τ_0	Tensão de cedência
τ	Tensão de corte
μ_∞	Viscosidade a velocidade de corte infinita
η_a	Viscosidade aparente
η	Viscosidade cinemática
η_{spe}	Viscosidade de corte específica
η_0	Viscosidade de corte zero
μ_p	Viscosidade plástica
η_{sp}	Viscosidade específica
η_{inh}	Viscosidade inerente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_r	Viscosidade relativa
$[\eta]$	Volume hidrodinâmico

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A carragenina híbrida é uma classe especial de carragenina extraída de algumas algas marinhas vermelhas, e tem aplicação principalmente na área alimentar (Bixler & Porse, 2011; Loic Hilliou, 2014). Só há pouco foi determinado o carácter de copolímero da carragenina híbrida (Guibet et al., 2008; Loic Hilliou, 2014). Uma das temáticas científica desenvolvidas no Instituto de Polímeros e Compósitos é a extração da carragenina híbrida com química específica, a partir das algas vermelhas. Essa temática tem como objetivo compreender a relação entre a estrutura química e as propriedades dos hidrogéis resultantes. Nesse sentido, tendo em conta o seu carácter inovador, e ainda não documentada, explorar-se-á duas vertentes/aplicações para as referidas carrageninas.

A primeira vertente, refere-se à aplicação das carrageninas extraídas como aditivo natural e biodegradável para fluidos de perfuração de poços de petróleo. Essa temática tem relevância para economia do Brasil, de facto é datado trabalhos científicos relevantes com a kappa carragenina comercial para a referida aplicação (Liszt Yeltsin C.M., 2016). A proposta é verificar a hipótese do grau de sulfatação da carragenina híbrida de ser o parâmetro químico relevante para a aplicação em fluidos de perfuração. A segunda vertente diz respeito à formação de complexos polieletrólitos (PEC) da carragenina híbrida com o quitosano.

O quitosano tem sido um assunto de bastante interesse nas últimas décadas visto que já destinou inúmeras aplicações (Bartkowiak & Hunkeler, 2001). Sendo um recurso abundante e de grande consumo na região de Natal/RN, Brasil, o quitosano (derivado da quitina) é extraída das carapaças de crustáceos como o camarão e caranguejo. O quitosano desperta interesse local em dar destinos aos resíduos derivados do consumo destes crustáceos. Métodos da extração da quitina e conversão em quitosano tem sido feito na região de Natal/RN (Sânia , Rasiah L., 2010). O quitosano tem atraído grande interesse em diversos setores (alimentares, farmacêuticos, etc) devido às suas propriedades químicas únicas (Chanphai & Tajmir-Riahi, 2017) e às suas propriedades tais como biocompatibilidade, baixa toxicidade,

biodegradabilidade, origem renovável com elevada disponibilidade e baixo custo de produção. Por exemplo, nas últimas décadas, sistemas de liberação de fármacos fabricados a partir complexos de polieletrólitos (PEC), formados por interações eletrostáticas entre polímeros de cargas opostas, chamam atenção (Luo & Wang, 2014), utilizando quitosano com algumas carrageninas (Hugerth et al 1997, Volodko 2016). No entanto, até o momento, não foi encontrada informações na literatura referente à formação de PEC envolvendo quitosano e carragenina híbrida (HY). Há, portanto, um interesse em analisar este tipo de sistema, e compreender o efeito das estruturas químicas da HY e do quitosano na formação do PEC.

1.2 OBJETIVOS

Esta tese vai se concentrar na produção de carragenina híbrida a partir de uma alga estudada no grupo português (Loic Hilliou, 2014). Os estudos são planeados em torno da realização dos seguintes objetivos.

- Com base os trabalhos anteriores, métodos de extração de custo reduzido serão utilizados de forma a produzir carrageninas com diferentes estruturas químicas, nomeadamente com grau de sulfatação bem diferente. A seguir, uma caracterização química-física dos polissacáridos produzidos será realizada.

- Para estudar uma possível aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo, várias formulações com bentonita e aditivos serão produzidas. As formulações serão testadas seguindo metodologias específicas da indústria do petróleo. Uma comparação com uma carragenina comercial será realizada. O objetivo é identificar a carragenina híbrida mais apropriada para esta aplicação

- A seguir, um estudo das relações entre a estrutura de suspensão de bentonita em soluções de carragenina e a reologia das mesmas suspensões, será realizado de forma a entender porquê uma determinada estrutura química da carragenina híbrida proporciona um melhor desempenho para um fluido de perfuração.

- No estudo sobre a formação de PEC com o quitosano, o objetivo principal é identificar relações entre as estruturas químicas do quitosano e da carragenina híbrida, e o mecanismo de formação do PEC. Assim, vários quitosanos e carrageninas obtidas em trabalhos anteriores serão testadas, e os PEC obtidos caracterizados.

1.3 ESBOÇO DA TESE

Esta tese de doutoramento deu origem a duas publicações até a presente data. Assim, o esboço está descrito da seguinte forma:

CAPÍTULO 1 apresenta a motivação e os objetivos do presente trabalho, bem como o esboço da tese.

CAPÍTULO 2 apresenta o Estado da Arte, onde está descrito sobre o quitosano, a carragenina e seus processos de extração a partir das algas bem como as suas estruturas químicas e a reologia, ainda neste capítulo está descrito sobre fluidos de perfuração e a formação de complexos polieletrólitos.

CAPÍTULO 3 apresenta os materiais e métodos utilizados neste trabalho, o processo de extração da carragenina e suas caracterizações químicas e reológicas; a caracterização do fluido de perfuração e das soluções de bentonita; as análises de turbidimetria, espalhamento dinâmico da luz e potencial zeta dos complexos polieletrólitos.

CAPÍTULO 4 apresenta os resultados e as discussões das carrageninas extraídas; os estudos dos fluidos de perfuração e das soluções de bentonita; a formação dos complexos polieletrólitos.

CAPÍTULO 5 apresenta as limitações, as perspectivas futuras e considerações finais.

CAPÍTULO 6 apresenta as referências utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO 7 apresenta os anexos para melhor detalhamento da tese, a explicação resumida do espalhamento dinâmico da luz, o potencial zeta, e a caracterização físico-química dos quitosanos; conceitos básicos sobre reologia e géis de carrageninas híbridas.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 QUITOSANO

Quitosano é um polímero natural biodegradável com grande potencial para aplicações farmacêuticas devido à sua biocompatibilidade, alta densidade de carga, não-toxicidade e mucoaderência (Sinha et al., 2004) de ligação $\beta(1-4)$ D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina (Chanphai & Tajmir-Riahi, 2017). O quitosano é um derivado N-desacetilado da quitina, um polissacárido naturalmente abundante e encontrado em exoesqueletos de crustáceos, insetos, etc. Quitina possui estrutura química que consiste em 2-acetamida-2-deoxi- β -D-glicose com a ligação $\beta(1-4)$ e pode ser facilmente obtida das carapaças dos caranguejos ou camarões (Ravi Kumar, 2000). A quitina existe nas formas cristalinas α , β e γ -quitina, que possuem diferentes propriedades químicas-físicas, entretanto a forma mais abundante é a α -quitina, que é composta de aproximadamente vinte cadeias de quitina simples que são arranjadas de forma antiparalelas. Esta ordenação permite um empacotamento rígido capaz de formar numerosas interações de hidrogênio inter e intramoleculares, resultando em uma alta resistência à tração (Merzendorfer, 2011). A quitina é insolúvel em solventes orgânicos e soluções aquosas devido ao seu alto grau de cristalinidade. Então, para melhorar o seu uso ela deve ser transformada em quitosano por N-desacetilação alcalina homogênea ou heterogênea como também por desacetilação enzimática (Di Mario, Rapanà, Tomati, & Galli, 2008). A presença de grupos hidroxila e acetamida na quitina, como mostra a Figura 2.1 (a), facilita a sua modificação química (Liu, Liu, Pan, & Wu, 2008). O produto da N-desacetilação alcalina da quitina é mostrado na Figura 2.1 (b).

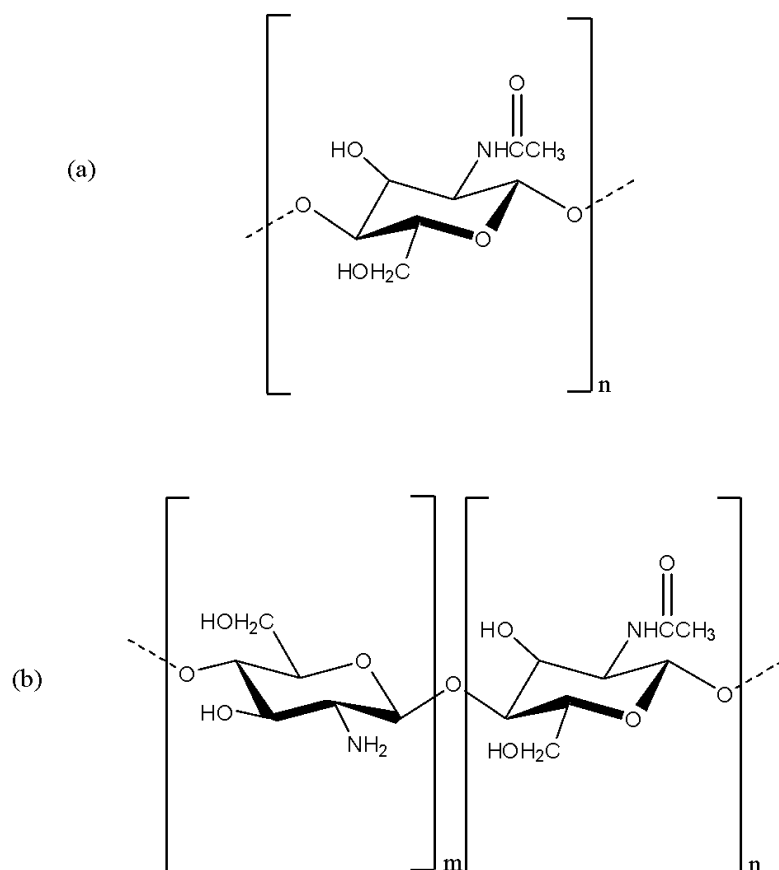


Figura 2.1 Estrutura química da quitina, (b) Estrutura química da quitosano (Ravi Kumar, 2000).

Na reação de desacetilação da quitina normalmente utiliza-se hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em elevadas temperaturas para remoção de proteínas. Geralmente a desacetilação não ocorre de forma homogênea através de todas as cadeias devido ao fato da quitina ser um biopolímero semicristalino e existir um limite de acessibilidade dos sítios reativos dentro do domínio cristalino, dessa forma gerando o copolímero composto pelas unidades de $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amina-2-deoxi- β -D-glicose e 2-acetamida-2-deoxi-D-glicose (Moura, Moura, Soares, & Pinto, 2011). O quitosano é solúvel em soluções diluídas de ácido em pH abaixo de 6, devido à protonação dos grupos amina que possuem pKa igual a 6.5 fazendo com que o quitosano se torne um polieletrólito catiónico solúvel em meio ácido. A presença dos grupos amina indica que a variação do pH provoca uma mudança das cargas na estrutura do polieletrólito, mudando as suas propriedades. Em pH abaixo de 6, os grupos amina são protonados e se

tornam positivamente carregados. Em contrapartida, com o aumento do pH, acima de 6, os grupos amina do quitosano se tornam desprotonados e as cadeias perdem as suas cargas tornando-se insolúveis. A Figura 2.2 mostra a transição solúvel-insolúvel ocorre na faixa de pKa entre 6 e 6.51 (Dash, Chiellini, Ottenbrite, & Chiellini, 2011) consoante o grau de desacetilação (GD) do quitosano, que é definido pela fração molar das unidades desacetiladas das cadeias poliméricas.

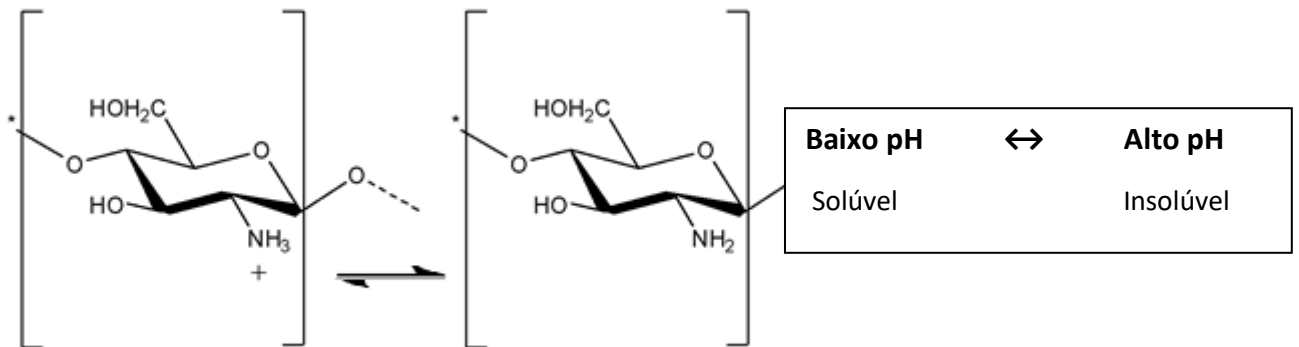


Figura 2.2 Estrutura da quitosano em função do pH (Dash et al., 2011).

A qualidade e as propriedades químicas do quitosano são extremamente relacionadas com o GD. Por exemplo, produtos com diferentes GD possuem diferentes viscosidades, solubilidades, capacidades de troca iônica, habilidades de floculação e modificações estruturais do quitosano através das reações com grupos aminos (Zhang et al., 2011).

2.2 CARRAGENINAS

Carrageninas são polímeros naturais contidos em espécies específicas de algas vermelhas pertencentes à ordem Gigartinales e são cada vez mais utilizados em aplicações industriais como agentes estabilizantes ou de texturização (Bixler, 1996; McHugh, 2003; R. L. Piculell & Stephen, 1995; Souza, Hilliou, Bastos, & Goncalves, 2011). Estes são polissacáridos mostrando uma variedade de estruturas químicas, resultantes de uma interação complexa entre as espécies de algas marinhas, o estágio de vida das algas e o processo de extração usado para recuperar o polissacárido. Entre os vários tipos de carrageninas que mostram diferentes propriedades de aumento de viscosidade ou gelificação em soluções aquosas, carrageninas híbridas receberam recentemente um aumento de interesse (van de Velde, 2008). Este último é motivado pelo aumento constante da demanda por aditivos gelificantes para aplicação alimentar e não alimentar, o que coloca sob pressão o cultivo de algas marinhas produzindo kappa-carragenina (K) e iota-carragenina (I) (Bixler, 1996; Bixler & Porse, 2011). Assim, recursos alternativos de algas para a produção de carragenina são altamente exigidos (Bixler & Porse, 2011; McHugh, 2003), e as algas produtoras de carrageninas híbridas podem ser uma solução para o problema desencadeado pelo mercado. Recentemente, carrageninas híbridas foram encontradas para substituir positivamente as misturas de K e I usadas em aplicações de nicho em laticínios (J Bixler, Johndro, & Falshaw, 2001; Villanueva, Mendoza, Rodriguez, Romero, & Montaña, 2004). Apesar da necessidade industrial e do interesse em usar carrageninas híbridas, há uma falta na literatura para a caracterização estrutural e mecânica de géis híbridos de carragenina (van de Velde, 2008), o que explica porque as relações entre a estrutura química híbrida de carragenina, a microestrutura do gel e as propriedades mecânicas do gel ainda não são compreendidas.

As estruturas químicas e as propriedades do gel das carrageninas híbridas estão relacionadas com a biologia das algas e o método de extração. Como este capítulo se refere à carragenina híbrida gelificante, dois tipos de polissacáridos são discutidos unicamente, a saber, carragenina kappa / iota-híbrida (KI) e seu precursor biológico kappa / iota / mu / nu-carragenina híbrida (KIMN).

2.2.1. Química de Algas Marinhas

Antes de abordar a estrutura química de KI e KIMN, é imperativo observar a composição química das algas pertencentes às famílias Gigartinaceae, Petrocelidaceae e Phylophoraceae, que são as principais carragenófitas utilizadas para a produção de carragenina híbrida gelificante (ver, por exemplo, a linhagem de Stancioff). A espectroscopia de reflectância difusa por infravermelhos por transformada de Fourier (DRIFT, termo em inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy*) é um método espectroscópico versátil que impulsionou a análise química de algas marinhas, uma vez que não é necessária a preparação de amostras, mas a moagem de algas secas. DRIFT foi aplicado para triagem da composição química de Gigartinales por Chopin, Kerin e Mazerolle (1999). Este extenso estudo realizado em mais de 50 espécies da ordem Gigartinales confirmou que a composição química das algas depende do seu estágio de vida, vegetativo ou reprodutivo e, neste último caso, depende também do sexo do gametófito de algas específicas. As algas vegetativas Gigartinales são feitas de carragenina altamente sulfatada (mu-carragenina (M) e nu-carragenina (N)), enquanto a fase reprodutiva produz essencialmente K e I em frondes e talos de gametófitos femininos e masculinos. As unidades dissacarídicas correspondentes a essas carrageninas são exibidas na Figura 2.3.

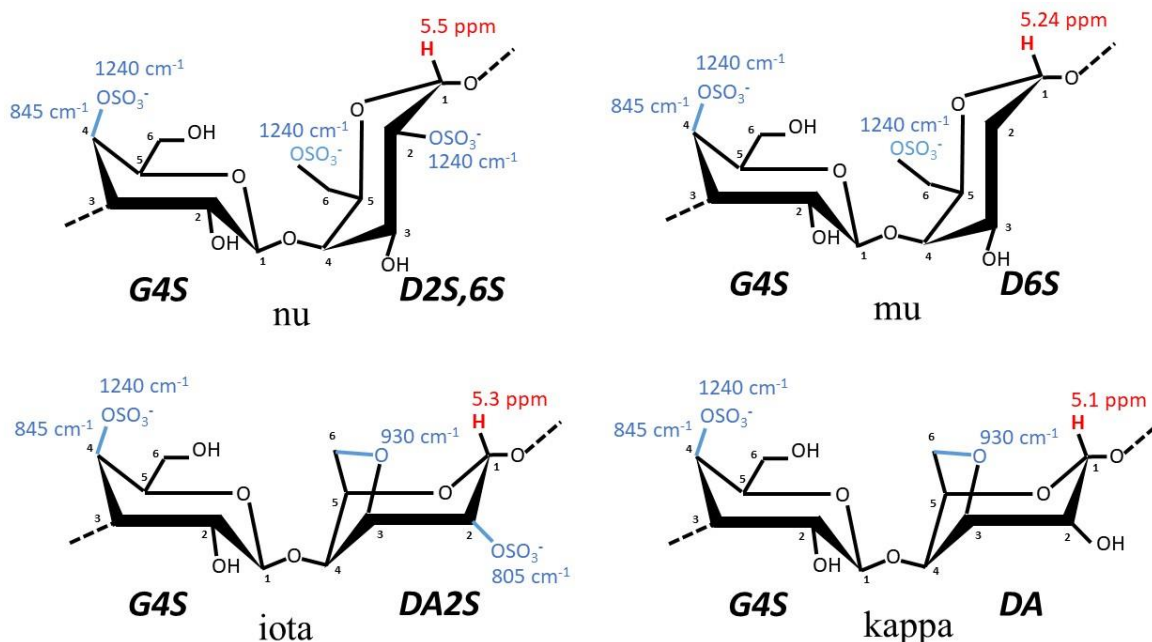


Figura 2.3 Estruturas químicas das unidades dissacarídicas que compõem as carrageninas híbridas.

Os desvios químicos (seguindo os valores mencionados em (van de Velde, Pereira, & Rollema, 2004) do próton α -anomérico de cada dissacárido são destacados (em vermelho), bem como os comprimentos de onda das bandas de absorção de FTIR (seguindo os valores mencionados em (Chopin, Kerin, & Mazerolle, 1999) para os grupos químicos correspondentes (em azul).

O conteúdo relativo em K, I, M e N é, no entanto, difícil de avaliar com esta técnica espectroscópica semi-quantitativa e, portanto, dificilmente mostra que a razão entre K e I é específica para cada alga. Isto é ilustrado na Figura 2.4 onde os espectros DRIFT de *Mastocarpus stellatus* e *Chondrus crispus* coletados na costa do norte de Portugal são exibidos, juntamente com os espectros de K e I comerciais (Sigma-Aldrich, Alemanha). Folhas e talos de algas foram arranhados diretamente no acessório de DRIFT de um espectrômetro FTIR (Spectrum 100, PerkinElmer Ltd., UK). Ambos *M. stellatus* e *C. crispus* mostram as bandas de diagnóstico para I (805 cm⁻¹) e K (930 e 845 cm⁻¹). Entretanto, avaliar se *C. crispus* contém mais K que *M. stellatus* é difícil, já que as razões de K sobre I, calculadas a partir das razões das intensidades das 3 bandas, são 1.4 ± 0.2 para *C. crispus* contra 1.1 ± 0.3 para *M. stellatus*, com erros

calculados a partir da média de cinco repetições de diferentes folhas. Assim, confia-se na extração do polissacárido das algas e análise por ^1H RMN do KI que são solúveis em água para calcular tais proporções. Um bom exemplo de tal exercício pode ser encontrado em van de Velde et al. (2005), onde três espécies de algas marinhas colhidas na costa portuguesa apresentaram proporções de K sobre I variando de 0.02 a 1.

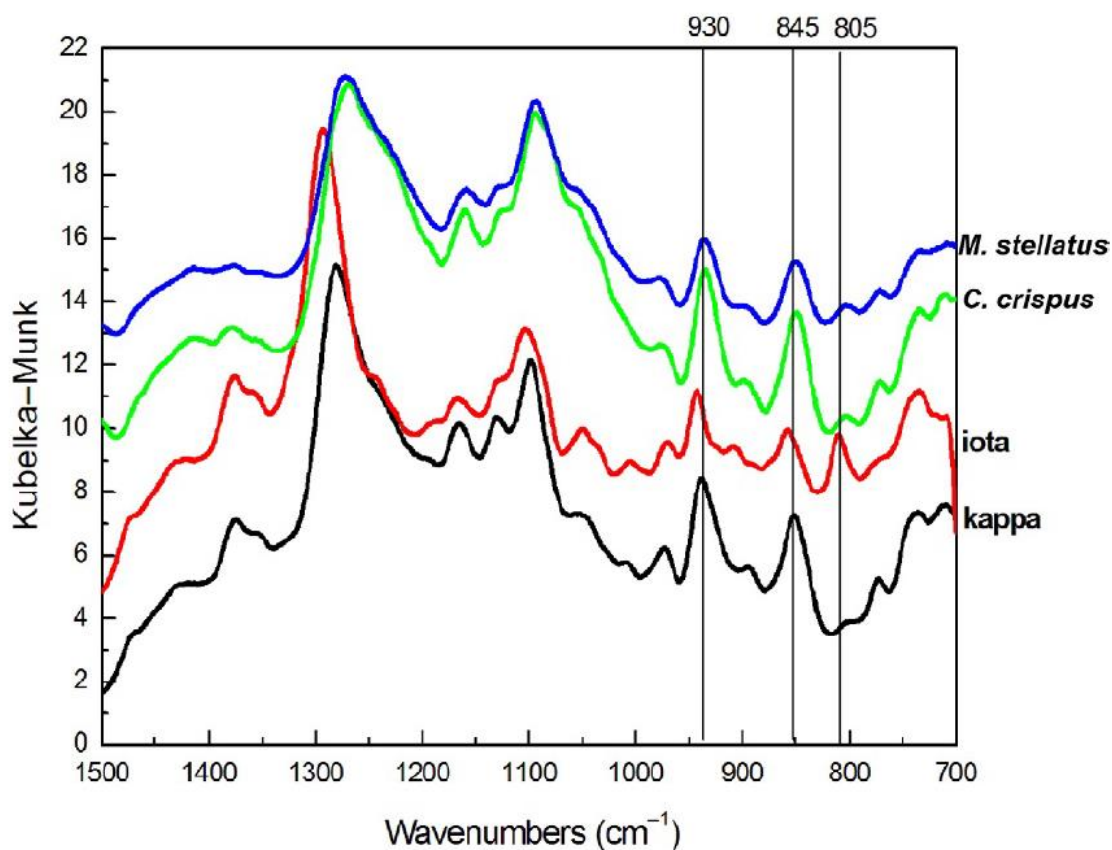


Figura 2.4 Espectros DRIFT de Gigartinales e de carragenina comercial (Hilliou, 2014).

Na Figura 2.4 temos de baixo para cima: kappa-carragenina, iota-carragenina, *Condrus crispus* (folha de um gametófito feminino) e *Mastocarpus stellatus* (folha de um gametófito feminino). Linhas verticais indicam as bandas atribuídas a galactose (975 cm⁻¹), 3,6-anidrogactose - DA (930 cm⁻¹), o grupo sulfato no quarto carbono da galactose - G4S (845 cm⁻¹) e o sulfato grupo do segundo carbono do 3,6-anidrogactose - DA2S (805 cm⁻¹). A última banda é específica para o iota-carragenina.

2.2.2. Isolamento da carragenina híbrida: das algas ao polissacárido extraído

As carrageninas gelificantes K e I são solúveis em água quente. Portanto, a extração da carragenina híbrida é muito semelhante à rota de extração empregada para o comércio K e I (McHugh, 2003). Basicamente, o material de algas é suspenso em água quente durante um determinado tempo e a uma temperatura definida. Então, o material sólido de algas é separado da fase sol que é uma solução aquosa de carragenina híbrida, e o polissacárido é eventualmente recuperado por precipitação em álcool. Desta forma, o KIMN é recuperado. A conversão alcalina de M e N em K e I, respectivamente, é realizada diretamente no KIMN isolado. Alternativamente, as algas marinhas são pré-tratadas com álcali antes da extração, que é a via preferida na indústria de carragenina. O processo geral de extração é ilustrado na Figura 2.5.



Figura 2.5 Processo de extração a quente de carragenina híbrida a partir de *M. stellatus*, *C. crispus* e *Ahnfeliopsis devoniensis* (adaptado de Hilliou, 2014).

Para a Figura 2.5 os parâmetros que afetam a estrutura química do polissacárido e a massa molecular são agrupados na caixa de texto central (Hilliou, 2014). Depois do tratamento a quente em solução

alcalina (foto a esquerda), as algas são separadas da solução de carragenina híbrida por centrifugação. Segue a separação da carragenina híbrida da solução alcalina por precipitação em etanol. Depois de filtrado, o precipitado é secado de forma a poder moer um pó de carragenina híbrida.

2.2.3. Variabilidade sazonal e armazenamento pós-colheita de material de algas

Como indicado anteriormente, o ciclo de vida biológico e a alternância de gêneros em Gigartinales levam a uma variação significativa na química das carrageninas extraídas. O crescimento e envelhecimento de algas, que são condicionados por fatores ambientais, também têm um impacto na estrutura química e rendimento da carragenina. M e N são precursores biológicos de K e I, respetivamente. Eles são produzidos na camada mucilaginosa externa das paredes celulares de algas durante o crescimento das algas e são posteriormente transformados em K e I através de vias biossintéticas que ainda precisam ser elucidadas para alguns Gigartinales (Fogg G.E., 1964; McCandless, 1982). A extração de carragenina de algas vegetativas ou reprodutoras, bem como de algas em crescimento ou de algas maduras, deve dar aos polissacáridos uma variação na composição química. Um relatório sobre *Kappaphycus striatum* mostrou que as algas jovens produzem mais carragenina sulfatada do que plantas maduras, sugerindo que a biossíntese de carragenina está relacionada ao crescimento de algas (Mendoza, Ganzon-Fortes, Villanueva, Romero, & Montaña, 2006). Assim, as razões K sobre I variando de 0.2 a 0.54 em KI extraídas de cinco amostras de *Ahnfeltiopsis devoniensis* não são nenhuma surpresa (ver Tabela 2.1 em van de Velde et al., 2005), uma vez que essa variabilidade sazonal foi observada em outros Gigartinales (Freile-Pelegrín & Robledo, 2006; Pereira & Mesquita, 2003, 2004; Wakibia, Bolton, Keats, & Raitt, 2006). No entanto, as correlações entre a variação química do KI e a variação das algas em populações de gametófitos femininos e masculinos frutificados ou não, bem como esporófitos ainda são escassas (Amimi, Mouradi, Bennasser, & Givernaud, 2007; Hilliou et al., 2012). Relatórios focando no impacto das variações sazonais no rendimento de carragenina e na qualidade do gel também são escassos (Freile-Pelegrín & Robledo, 2006; Fuller & Mathieson, 1972; Wakibia et al., 2006). Variações sazonais na estrutura química da carragenina híbrida extraída de *M. stellatus* colhidas

na costa norte de Portugal foram recentemente reveladas (Hilliou et al., 2012). A estrutura química da carragenina híbrida avaliada tanto pelo FTIR quanto pelo ^1H RMN também foi comparada às populações de gametófitos frutificados e não-frutificados. Note que para *M. stellatus*, as plantas vegetativas, os esporófitos, formam uma crosta nas rochas que dificilmente podem ser removidas para a colheita. Este estudo abrangente também incluiu a caracterização reológica de géis feitos de KIMN obtido por extração direta em água (KIMN nativo), ou de KIMN extraído após tratamento alcalino da alga. Os resultados mostraram uma variação sazonal no grau de sulfato de KIMN nativo, correlacionado com gametófitos não frutificados. Quanto ao KIMN extraído com álcali, evidenciou-se variação sazonal em N e K, mas não foi encontrada correlação com a biologia de *M. stellatus*. A população máxima de folhas frutificadas foi encontrada no verão (agosto), quando o crescimento das algas é máximo. Consequentemente, o KIMN nativo mais sulfatado foi extraído em agosto e o conteúdo em N foi o mais alto (Loic Hilliou, 2014).

O impacto do armazenamento pós-colheita de algas nas propriedades químicas da carragenina híbrida praticamente não foi estudado, em contraste com o ágar (Romero, Villanueva, & Montaño, 2008). Este tópico foi recentemente revisitado por *M. Stellatus*. O armazenamento de 36 semanas de algas secas (48 h em estufa com convecção a 60°C para atingir um teor de água inferior a 8% em peso) em sacolas plásticas seladas não afetou significativamente a estrutura química e as propriedades viscoelásticas funcionais dos álcalis extraídos KI (Loic Hilliou, 2014; Loic Hilliou et al., 2012).

2.2.4. Estrutura macromolecular de carragenina híbrida

A estrutura química da carragenina híbrida tem sido vividamente debatida entre duas escolas. A questão só foi recentemente resolvida pela publicação de dois artigos críticos (Guibet et al., 2008; van de Velde, Peppelman, Rollema, & Tromp, 2001). Em contraste com os gelificantes K e I ideais, que são essencialmente homopolímeros de unidades dissacarídicas de kappa-carragenina e iota-carragenina, KI são copolímeros feitos de blocos de K e I com vários comprimentos e distribuição aleatória na cadeia, enquanto KIMN possuem blocos de K e I separados por unidades de dissacáridos de mu-carragenina e nu-carragenina (Guibet et al., 2008). As estruturas químicas de K, I, KI e KIMN estão representadas na

Figura 2.6. K e I são idealmente (porque a natureza não é perfeita, até algas comerciais produzindo K quase puro irão biossintetizar um KI com 3-10% moles de I, veja por exemplo a Tabela 2.1 em van de Velde, 2008) polímeros lineares que são construídos em um alternado de resíduos β -1,3-ligados D-galactopiranosil (**G**) e α -1,4-ligados D-galactopiranosil (**D**). Diversos tipos de carrageninas são reconhecidos de acordo com a substituição do sulfato (**S**) do grupo hidroxila/s em várias posições no esqueleto do dissacárido, e ciclização das unidades **D** para formar um anel anidro (**A**).

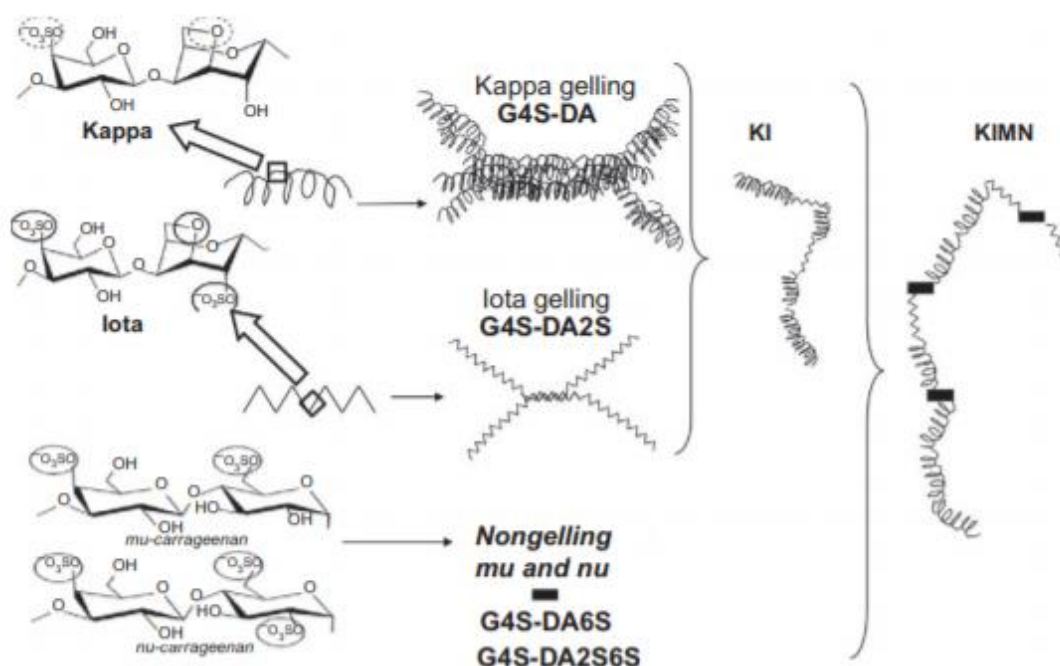


Figura 2.6 Estrutura química das carrageninas K e I bem como dos respectivos dissacáridos (Hilliou 2014).

Os mecanismos de gelificação para K e I são representados na Figura 2.6 em conjunto com a estrutura de copolímero em bloco de KI e KIMN (Hilliou, 2014).

Assim, K é quimicamente **G4S-DA**, / e **G4S-DA2S**. Então, M e N são mais sulfatados que K e I, respetivamente, contendo um **S** adicional no lugar do **A**. Assim, M é quimicamente **G4S-D6S** e N é quimicamente **G4S-D2S6S**. A estrutura do copolímero de KI e KIMN deriva do fato de que um KI comercial livre de qualquer contaminante, como amido florideano ou piruvato, não pode ser separado em K e I por fracionamento em KCl (van de Velde et al., 2001). Resultados semelhantes foram obtidos

anteriormente com extratos comerciais tratados com álcali de *C. crispus* e *M. stellatus*, embora os autores não tenham concluído a estrutura de um copolímero (Rochas, Rinaudo, & Landry, 1989). Sob certas temperaturas, concentrações de polissacárido e KCl, K formam géis enquanto I não. Assim, numa mistura de K e I, I pode ser separada da fase de gel K por centrifugação. Em um estudo recente, onde os diagramas de fase de um KI extraído de *M. stellatus* coletado manualmente foram construídos em NaCl e KCl, nenhuma separação de fase entre um gel e uma fase líquida pode ser encontrada com KCl, em contraste com uma mistura equivalente de K e I (Azevedo, Bernardo, & Hilliou, 2014). De facto, as diferenças entre as propriedades físicas de misturas de K mais I e KI relatadas há muito tempo por (Stancioff, 1981) levaram este autor a conjecturar uma estrutura de copolímero para KI ao invés de uma mistura de dois homopolímeros de carragenina, embora a estrutura exata das misturas de géis K e I permanecesse pouco clara. Uma vez que a estrutura do copolímero é estabelecida, pode-se perguntar se a cadeia de polissacáridos é feita de uma distribuição estatística de unidades de dissacáridos K e I, ou um arranjo de blocos de segmentos alternados K e I, e neste caso, qual é o comprimento de cada bloco. Guibet et al. (2008) utilizaram degradação enzimática de KI e analisaram os produtos de degradação. Eles mostraram que KI foram feitos de blocos de unidades de dissacáridos K, de sequências enriquecidas em dissacárido K, e de sequências enriquecidas em unidades de dissacáridos I. Porém, quais são os comprimentos dos blocos de dissacáridos I e K? Podemos nos basear no facto de que o KI forma géis. Para isso, precisamos lembrar aqui o mecanismo atualmente aceito para a formação de gel em carragenina (Morris, Rees, & Robinson, 1980; Viebke, Piculell, & Nilsson, 1994), que é esquematicamente ilustrado na Figura 2.6 A formação de gel é essencialmente impulsionada pela separação de fases entre o polissacáridos e a água. Ao arrefecer uma solução de carragenina quente na presença de sal, as cadeias de polissacáridos sofrem uma transição de pelota para hélice. Com mais tempo e arrefecimento, as hélices agregam e formam domínios que permeiam uma rede tridimensional (Hilliou, 2014).

O tipo exato de hélice, o esquema de agregação e o papel do sal ainda são um problema não resolvido (Piculell & Stephen, 1995). No entanto, os géis K mostram uma grande histerese térmica entre o endurecimento do gel e a fusão, sugerindo uma estrutura de gel superhelical (Viebke et al., 1994). Em contraste com isso, os géis I mostram virtualmente nenhuma histerese térmica, indicando menos

agregação de hélice ou rede no nível helicoidal; isto é, os links cruzados na rede são na verdade feitos de hélices duplas (Rees, 1972). Como o KI pode formar géis, fica claro que pelo menos um tipo de bloco é longo o suficiente para permitir a transição conformacional entre a pelota e a hélice e a agregação subsequente. Assim, baseando-se no modelo de distribuição de comprimento aleatório ajustado para calorimetria de varrimento diferencial de alta sensibilidade e dados de rotação ótica de KI (van de Velde et al., 2005), foi demonstrado que os blocos K têm um comprimento mínimo entre 14 e 8 unidades dissacarídicas, enquanto que os blocos I mostram comprimentos mínimos entre 5 e 2 unidades dissacarídicas.

2.2.4.1. Pré-tratamento alcalino de algas para ajustar a química de carragenina híbrida

A rota química alternativa à via biossintética que converte bioprecusores de carragenina em carragenina menos sulfatada apresenta vários parâmetros que precisam ser otimizados em relação a uma propriedade funcional direcionada para a carragenina híbrida. Uma variação sistemática do tipo e concentração de álcali, do tempo de tratamento alcalino, do pH, temperatura e tempo de extração foi conduzida com algas modelos, a fim de avaliar os efeitos desses parâmetros nas estruturas químicas do KI recuperado bem como nas propriedades finais do gel (Azevedo et al., 2013; Hilliou, Larontonda, Sereno, & Gonçalves, 2006; Hilliou, Larotonda, et al., 2006). A alga escolhida para este estudo foi *M. stellatus*, pois apenas os gametófitos podem ser coletados manualmente. Assim, e em contraste com, por exemplo, *C. crispus*, a separação tediosa dos talos vegetativos motivados pelas razões dadas acima e dos gametófitos, não é necessária. KI e KIMN com diferentes proporções de K sobre I e teores relativos em M e N podem ser isolados, dando assim acesso à entrega de uma paleta de hidrocolóides com diferentes propriedades de gel, variando da fraca elasticidade de gel I à elasticidade muito mais rígida de géis K. Os pré-tratamentos prolongados com Na₂CO₃ ou KOH favorecem a conversão de mais M em K (Azevedo et al., 2013; Hilliou, Larontonda, et al., 2006; Hilliou, Larotonda, et al., 2006), enquanto os tratamentos com NaOH parecem converter eficientemente M e N desde a primeira hora. Para cada tipo de álcali utilizado, uma concentração ótima permite a recuperação de KI ou KIMN (com Na₂CO₃) com a melhor elasticidade do gel. O estudo com NaOH e KOH também confirmou que, além da concentração

e do tempo ótimos, o KI é degradado, resultando em uma perda significativa na massa molecular, mantendo a química. Resultados preliminares com *C. crispus* e *Ahnfeltiopsis devoniensis* sugerem que os parâmetros ótimos de tratamento alcalino (duração e concentração de álcali) para minimizar o conteúdo em M e N sem perda de massa molecular (estas são as características de KI que provavelmente permitirão melhor propriedades gelificantes) são específicas para cada alga (Azevedo, Torres, Sousa-Pinto, & Hilliou, 2015).

2.2.5. Relações entre a estrutura química e as propriedades dos géis

Como o diagrama de fases de um KI mostra que as propriedades do gel dependem da concentração de KI e do tipo e concentração de sal, é necessário avaliar o efeito da composição química do KI na elasticidade do gel com cautela. Um estudo foi realizado por van de Velde et al. (2005) para um conjunto de KI livres de impurezas (tais como piruvato e amido florideano) e gelificados em condições idênticas, isto é, na presença da mesma mistura de sal (13.4 mM K^+ e 6.8 mM Ca^{2+}) e usando 1% em peso de carragenina híbrida. Um aumento da elasticidade do gel com o conteúdo relativo em K na carragenina híbrida foi encontrado, e uma relação quase linear foi estabelecida para os teores de K acima de 50 mol%. Abaixo deste conteúdo crítico, encontraram-se géis fracos apesar das grandes quantidades de I. Isto é claro devido à escolha da mistura de sal usada para avaliar essencialmente o efeito de gelificação de K (Parker, Brigand, Miniou, Trespoe, & Vallée, 1993). Assim, o estudo está dando apenas uma imagem parcial do efeito da composição química do KI na elasticidade do gel. Chegou-se a uma conclusão bastante diferente com o KIMN extraído de uma única alga usando diferentes tratamentos leves de Na_2CO_3 . O módulo de armazenamento G_0 dos géis formados com 1.5% em peso de KIMN em KCl 0.05 mol/L a 20°C (Hilliou, Larontonda, et al., 2006; Hilliou, Larontonda, et al., 2006) não se correlaciona com o relativo teor em K, M ou N medido com 1H RMN. Uma correlação negativa foi encontrada entre G_0 e o grau de sulfato de KIMN medido com FTIR, o que está de acordo com a correlação similar encontrada com os géis de ágar (Lahaye, 2001). Curiosamente, a massa molecular de KIMN foi encontrada para ter um impacto em G_0 , pois as cadeias mais longas formam géis com menor G_0 . Concluiu-se que uma interação complexa entre composição química e estrutura do KIMN e as

propriedades do gel estavam em jogo, com vários efeitos compensadores. Assim, outro estudo foi conduzido em KIMN selecionado, onde o conteúdo relativo em I ou a massa molecular foi variado, mantendo todas as outras características KIMN constante. Além disso, as propriedades do gel foram estudadas sob diferentes condições de gel, ou seja, 2% em peso de carragenina híbrida em água deionizada, 0.1 e 1 mol/L de solução de NaCl. Concluiu-se que a massa molecular afeta a elasticidade do gel de KIMN e que não é suficiente considerar apenas o conteúdo relativo na carragenina gelificante no híbrido para desvendar as propriedades elásticas do gel (Loic Hilliou, 2014). Mais recentemente, o KI e o KIMN, obtidos a partir das mesmas algas, mas usando um tratamento alcalino mais forte com NaOH ou KOH, foram testados quanto à elasticidade do gel (Gabriela Azevedo et al., 2013). Os resultados apontaram para o facto de o KIMN formar géis mais fracos que o KI, tanto em NaCl quanto em KCl. KI com composição química similar (68 mol% K e 32 mol% I), mas diminuindo o peso molecular, mostram géis com elasticidade mais fraca, em contraste com os resultados obtidos com KIMN. Um estudo mais recente com KI e KIMN extraídos de *C. crispus* e *A. Devoniensis* apontou para a mesma conclusão: não há uma relação simples entre a composição química em K e I dos KI ou KIMN, e as propriedades de géis (Azevedo et al., 2015). Isto sugere que são necessárias informações mais precisas sobre o comprimento dos blocos de K e I para explicar os resultados, mas esta característica do copolímero é difícil de avaliar enzimaticamente (uma vez que isto apenas permite avaliar a composição química dos produtos de degradação, isto é, oligómeros) ou com técnicas químicas espectroscópicas (Hilliou, 2014). Detalhes sobre a determinação das características reológicas de géis de KI e KIMN, bem como a ausência de inter-relações simples entre as mesmas e a estrutura química das carrageninas híbridas, podem ser encontrados no ANEXO I.

2.2.6. Reologia das Soluções de carragenina híbrida

Os estudos de caracterização reológica de soluções de carragenina híbrida são escassos. Tal caracterização foi utilizada por exemplo para avaliar o tempo de armazenamento de KIMN sem prejudicar as propriedades físico-químicas (Hilliou et al., 2012), ou resume-se a determinação do peso molecular das carrageninas por via da medição da viscosidade intrínseca. Aqui, se introduz conceitos de reologia

de soluções de polímeros e polieletrólitos, que serão úteis para a caracterização das KIMN e KI utilizadas na presente tese. Conceitos básicos de reologia podem ser encontrados no ANEXO II.

Equação empírica de Kulicke (Clasen & Kulicke, 2001):

Como indicado no diagrama de fase da carragenina híbrida extraída da *M. stellatus* (Azevedo et al., 2014), para concentrações baixas de KI e em presença de sal (por exemplo 0.5 M NaCl), a KI em solução se comporta como um polímero neutro. A dependência da viscosidade da solução de KI com a concentração c em polissacáridos pode ser descrita pela equação empírica de Kulicke (Clasen & Kulicke, 2001). A equação é uma expansão de Taylor da viscosidade de corte específica η_{spe} em função da concentração c :

$$\eta_{spe} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} = [\eta]c + k_H[\eta]^2c^2 + A[\eta]^n c^n \quad (2.1)$$

onde η_0 é a viscosidade de corte zero da solução e η_s é a viscosidade Newtoniana do solvente. Em ordens mais baixas em c , recupera-se a equação de Huggins que define a viscosidade intrínseca $[\eta]$ e a constante de Huggins k_H . Em ordens superiores em c , as constantes empíricas A e $n = 3.4 / a$ são introduzidas, com um expoente de Mark-Houwink a que descreve a qualidade do solvente em relação ao polímero e, assim, a conformação macromolecular inerente neste solvente. A Equação 2.1 descreve sistemas de muitas cadeias onde ocorrem interações entre polímeros. A equação, portanto, é válida no regime semidiluído de soluções poliméricas, isto é, para concentrações além do regime diluído. Em baixas concentrações nos regimes diluídos, a equação de Kulicke recupera o resultado da equação de Huggins, uma vez que a expansão pode ser truncada para ordens maiores que a quadrática. Assim, eliminando as ordens n e reorganizando a Equação 2.1, obtém-se a seguinte equação de Huggins:

$$\frac{\eta_{spe}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (2.2)$$

Essa equação é válida para soluções muito diluídas, cuja viscosidade geralmente está no limite de sensibilidade dos reômetros rotacionais. No entanto, com viscosímetros capilares, essas soluções diluídas podem ser medidas. Mas esse equipamento mede realmente uma viscosidade cinemática η ($\eta = \frac{\eta_0}{d}$ sendo d a densidade da solução) em uma faixa de taxa de corte que é controlada pela densidade da solução e pela gravidade. Então η_0 é recuperado assumindo que as taxas de corte envolvidas no experimento são pequenas o suficiente para pertencer ao regime Newtoniano (isto é, a viscosidade de corte medida é independente da taxa de corte aplicada, ver ANEXO II). A experiência com o viscosímetro capilar leva também em conta uma densidade, que deve ser assumida como uma constante (não dependendo da concentração). Aqui, reômetros rotacionais serão usados para contornar todas as hipóteses relacionadas aos viscosímetros capilares. Portanto, os dados serão analisados com a Equação 2.1, que pode ser aplicada para uma faixa mais ampla de concentração do que a equação de Huggins.

Concentração de sobreposição c^*

A concentração de sobreposição c^* delimita o início do regime não diluído onde a sobreposição de cadeias poliméricas contribui significativamente para a viscosidade da solução. Como consequência da definição da viscosidade intrínseca e sua dimensão (volume por unidade de massa), $[\eta]$ pode ser visto como o volume hidrodinâmico ocupado por uma massa unitária de polímero na solução. Assim, pode-se considerar que os polímeros começam a se sobrepor quando $c[\eta] > 1$ (Larson, 2005). Como tal, uma primeira aproximação de c^* pode ser dada como $c^* \sim 1 / [\eta]$. Diferentes teorias relataram que o produto $c^* [\eta]$ varia de 1.28 a 1.68, dependendo da qualidade do solvente (Doi, M., Edwards, 1986). A avaliação reológica de c^* pode ser realizada apontando a concentração onde a viscosidade de corte zero η_0 da solução se afasta de uma dependência linear com a concentração. Alternativamente, c^* é obtido quando $\eta_0 = 2\eta_s$ (Colby, 2010).

2.3. FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Um fluido de perfuração, ou lama, é qualquer fluido que é usado em uma operação de perfuração na qual esse fluido é circulado ou bombeado da superfície, pela coluna de perfuração, pela broca e de volta à superfície através do anel. A função mais importante que um fluido de perfuração executa é minimizar a concentração de aparas ao redor da broca e ao longo do furo do poço. Ao fazê-lo, o próprio fluido assume essa carga de aparas e, se as aparas não forem removidas do fluido, ele perde muito rapidamente sua capacidade de limpar o furo e cria bolos de filtro espessos. Para permitir a reciclagem e reutilização no local do fluido de perfuração, as aparas devem ser removidas de forma contínua e eficiente (Growcock & Harvey, 2005). Champman, em 1887, sugeriu que um material argiloso em um fluxo de água moveria as aparas, e além disso, formaria um reboco impermeável no poço perfurado. Anos depois argilas bentoníticas foram utilizadas para dirimir os problemas inerentes à estabilização dos poços. As argilas bentoníticas melhoravam a viscosidade e diminuía a perda de fluido, devido a formação do reboco para fluidos à base de água. Contudo, a bentonita tem sua eficiência diminuída, progressivamente, quando na presença de sais, e não ocorria inchamento em solução saturada de sais, contribuindo pouco na diminuição da perda de fluido (Darley & Gray, 1988; Liszt Yeltsin C.M., 2016). Para fluidos à base de água e argilas bentoníticas ou fluidos hidroargilosos, uma empresa do ramo petrolífero (Petrobras) especifica que os valores das viscosidades aparente e plástica devem apresentar um mínimo de 15.0 cP e 4.0 cP, respectivamente, enquanto que o volume de filtrado não deve ultrapassar 18.0 mL (Petrobras, 1998)

Segundo a literatura (Amorim et al., 2005; Darley & Gray, 1988; Liszt Yeltsin C.M., 2016), os fluidos auxiliam as operações de perfuração, com diversas funções, sendo algumas como:

- Evitar que os cascalhos emperrem a broca levando-os à superfície durante o corte;
- Arrefecer e lubrificar a broca;
- Reduzir a fricção entre a coluna de perfuração e a parede do poço;

- Manter uma pressão maior que a pressão de poros da formação para prevenir o influxo de fluidos da formação rochosa (no caso de uma perfuração *overbalance*);
- Formar um reboco de filtração na parede do poço, fina e de baixa permeabilidade, evitando a invasão de filtrado e o inchamento de formações hidratáveis (argilas);
- Não ser prejudicial para a formação produtora, pois o processo de perfuração expõe a formação ao fluido, o que pode causar danos irreversíveis e tornar o reservatório inviável para a produção;
- Não prejudicar o meio ambiente;
- Permitir uma avaliação adequada da formação geológica que está sendo perfurada (perfilagem do poço);
- Promover o efeito de flutuação da tubulação devido ao empuxo, reduzindo a tensão no mecanismo de perfuração.

Para que um poço de petróleo seja perfurado com sucesso e conclusivamente, o fluido de perfuração fica no centro da solução. Portanto, a garantia para resolver problemas na perfuração de poços de petróleo é criar um fluido de perfuração ideal. No entanto, geralmente há uma interação complexa de fatores envolvidos durante a formulação do fluido de perfuração, determinação da propriedade, seu desempenho no poço e sua relação com outros parâmetros de perfuração do poço. Isto é assim porque as lamas de perfuração exibem propriedades dependentes do tempo. Desta vez, a dependência é o produto direto da sinergia entre os vários aditivos ativos que compõem a lama e a característica de cada aditivo, especialmente em condições de poços onde os efeitos de temperatura e pressão são bem pronunciados (Agwu, Akpabio, Alabi, & Dosunmu, 2018). Apesar da complexidade das propriedades de fluidos de perfuração em função não só das suas formulações, mas também dos parâmetros específicos de cada poço, iremos nas seguintes seções focar sobre duas características: a reologia e as propriedades de filtragem dos fluidos. Ao projetar um fluido de perfuração, a propriedade de filtragem é um aspeto importante. A análise dos efeitos dos componentes do fluido de perfuração na propriedade de filtragem é essencial (Parizad, Shahbazi, & Tanha, 2018).

2.3.1. Comportamento reológico dos fluidos de perfuração

Fluidos de perfuração geralmente apresentam comportamento tixotrópico. Este comportamento refere-se à um material cuja viscosidade cai de maneira contínua com o tempo quando submetido a um fluxo constante. Depois de parar o fluxo, o material recupera a viscosidade ou elasticidade (Mewis & Wagner, 2011). Esta propriedade reologia é ilustrada na Figura 2.7.

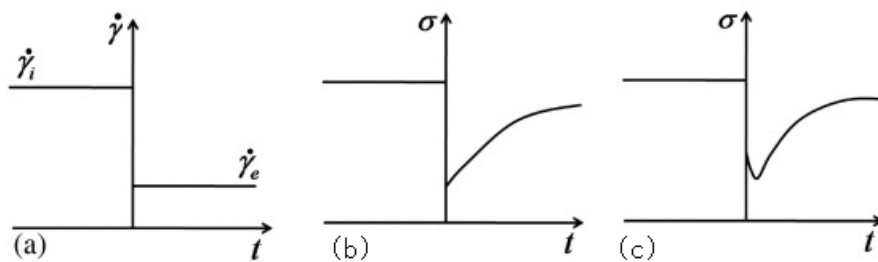


Figura 2.7 Evolução da tensão de σ para σ , após uma queda súbita na taxa de corte de $\dot{\gamma}_i$ para $\dot{\gamma}_e$: (a) cinemática do teste; (b) resposta de fluidos tixotrópicos inelástico; (c) resposta de fluidos viscoelásticos tixotrópicos (Mewis & Wagner, 2011).

A intensidade desse fenômeno pode causar dificuldades na recirculação e na pressão de recirculação. No entanto, o comportamento tixotrópico do fluido de perfuração pode ajudar na suspensão de sólidos na condição estática. Portanto, a propriedade tixotrópica do fluido de perfuração deve ser adequadamente controlada para sustentar os sólidos sem causar excessiva pressão de recirculação durante a partida da bomba (Parizad et al., 2018).

O comportamento tixotrópico de uma suspensão de partículas origina-se da disposição das partículas de modo a obter energia livre mínima para satisfazer a carga eletrostática de superfície. Este fenômeno causa uma estrutura de gel. Os sólidos como nanopartículas de argila têm carga superficial. A estrutura do gel é proposta para ser formada pela interação de componentes no fluido de perfuração. A força da estrutura do gel depende da concentração, tamanho e carga das partículas. Concentrações mais altas de partículas carregadas como a bentonita mostram comportamento tixotrópico mais intenso. Após um

período de descanso, o fluido não fluirá a menos que a tensão de corte supera a força do gel do fluido (Parizad et al., 2018).

É comum que os fluidos de perfuração à base de água exibam tixotropia, que é definida como a mudança da reologia do fluido com o tempo. Esse fenômeno ocorre devido ao formação e decomposição da estrutura de partículas de argila, à medida que a taxa de corte é mantida. A estrutura do fluido de perfuração fornece a capacidade da lama para suspender e transportar os cortes de perfuração durante as operações de perfuração (An et al., 2015).

Alguns modelos reológicos podem ser utilizados para ajustar quantitativamente as propriedades do fluido de perfuração com base de água, aos dados experimentais. Tais como os modelos de *Bingham-plastic*, Casson, lei de potência, Herschel-Bulkley, Sisko, Heinz-Casson, Mizhari-Berk e Robertson-Stiff.

O modelo Bingham-plástico tem a seguinte forma (Bingham, 1916):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

onde τ é a tensão de corte, τ_0 é a tensão de cedência, μ_p é a viscosidade plástica e $\dot{\gamma}$ é a taxa de corte. Este modelo linear com dois parâmetros (μ_p e τ_0) é mais fácil de usar. Entretanto, para a maioria dos fluidos complexos, a relação entre tensão de corte e taxa de corte é não-linear. Portanto, o modelo de Bingham-plástico não é adequado, e seu uso para um sistema de fluido complexo geralmente gera um valor extremamente alto de τ_0 (Khalil & Mohamed Jan, 2012b; M.-C. Li et al., 2016; M. V. Kok, 2009).

Outro modelo comum usado para descrever a relação entre tensão de corte e taxa de corte é o modelo de Casson (Casson, 1959):

$$\tau^{0,5} = \tau_0 + K \dot{\gamma}^{0,5} \quad (2.4)$$

onde τ_0 é a tensão de cedência, e K é o coeficiente de consistência de fluxo. Em comparação com o modelo de plástico de Bingham, este modelo pode prever com maior precisão o comportamento reológico de um fluido com baixa taxa de corte. Foi relatado que este modelo ajustava bem os dados reológicos para as suspensões de bentonita (Bailey & Weir, 1998; Fordham, Bittleston, & Tehrani, 1991; Li et al., 2016).

Para alguns fluidos, os gráficos de tensão de corte versus taxa de corte nas coordenadas logarítmicas duplas são lineares. Portanto, um modelo de lei de potência foi desenvolvido (Govier, G.W, Aziz, 1972):

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

onde K é o coeficiente de consistência de fluxo, e n é o índice de fluidez. No entanto, devido à ausência de tensão de cedência τ_0 , este modelo não se ajusta bem às curvas reológicas nas taxas de corte extremamente baixas ou altas. Portanto, para superar essa desvantagem, modelos mais complexos com três ou mais parâmetros foram desenvolvidos.

Um dos modelos de três parâmetros mais populares e eficientes é o modelo Herschel-Bulkey, que é uma combinação dos modelos Bingham-plástico e de lei de potência, e tem a seguinte forma (Herschel & Bulkley, 1926):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

onde τ_0 é a tensão de cedência, K é o coeficiente de consistência do fluxo e n é o índice de comportamento do fluxo. Em comparação com o modelo de lei de potência, esse modelo inclui o termo τ_0 e, portanto, pode produzir melhores resultados de ajuste. Foi relatado que os comportamentos reológicos da maioria dos fluidos de perfuração foram bem descritos usando este modelo (Baba Hamed

& Belhadri, 2009; Karen Maria William, Ponmani, Samuel, Nagarajan, & Sangwai, 2014; Khalil, Jan, & Raman, 2011; Khalil & Mohamed Jan, 2012a, 2012b; Li et al., 2016; Ziaee, Arabloo, Ghazanfari, & Rashtchian, 2015). A principal desvantagem desse modelo é que vários conjuntos de valores de parâmetro podem fornecer um ajuste equivalente dos dados reológicos (isto é, nenhum ajuste exclusivo para um dado conjunto de dados). Posteriormente, vários modelos melhorados de três parâmetros, ou seja, o Sisko, Heinz-Casson, Robertson-Stiff e Mizhari-Berk, foram desenvolvidos para fluidos mais complexos.

O modelo Sisko tem a seguinte forma (Li et al., 2016; Sisko, 1958):

$$\tau = \mu_{\infty}\dot{\gamma} + K\dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

onde μ_{∞} é a viscosidade a velocidade de corte infinita, K é o coeficiente de consistência de fluxo, e n é o índice de comportamento do fluxo. Este modelo foi originalmente proposto para descrever as propriedades reológicas das graxas lubrificantes em 1958 (Li et al., 2016; Sisko, 1958).

O modelo de Heinz-Casson, uma modificação do modelo de Casson, foi proposto em 1959, como dado abaixo (Heinz, 1959; Li et al., 2016):

$$\tau^n = \dot{\gamma}_0^n + K\dot{\gamma}^n \quad (2.8)$$

onde $\dot{\gamma}_0$ é o fator de correção da taxa de corte, K é o coeficiente de consistência de fluxo e n é o índice de comportamento do fluxo.

O modelo Mizhari-Berk foi originalmente desenvolvido para caracterizar o comportamento do fluxo de suco de laranja em 1972, e tem a seguinte forma (Li et al., 2016; Mizhari & Berk, 1972):

$$\tau^{0,5} = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.9)$$

onde τ_0 é a tensão de cedência, K é o coeficiente de consistência do fluxo e n é o índice de comportamento do fluxo.

O modelo Robertson – Stiff foi proposto para relacionar tensão de corte à taxa de corte em fluidos de perfuração e lamas de cimento em 1976 (Li et al., 2016; Robertson & Stiff Jr., 1976):

$$\tau = K(\dot{\gamma}_0 + \dot{\gamma})^n \quad (2.10)$$

onde $\dot{\gamma}_0$ é o fator de correção da taxa de corte, K é o coeficiente de consistência de fluxo e n é o índice de comportamento do fluxo.

As Equações 2.3 - 2.10 descrevem apenas a tensão em função da taxa de corte. Portanto, as equações esquecem o fator tempo, parâmetro fundamental para a caracterização do caráter tixotrópico dos fluidos de perfuração. Contudo, os modelos desenvolvidos para descrever a tixotropia são muito complexos e necessitam de pelo menos duas equações acopladas (Mewis J., 2012): uma equação cinética relacionando a estrutura do fluido com o tempo para uma determinada taxa de corte e tempo, e outra equação que relaciona a tensão com a estrutura do fluido e a taxa de corte. Estes modelos não são ainda utilizados na engenharia de formulação de fluidos de perfuração, devido a complexidade e a necessidade de rever os testes reológicos necessários para caracterizar os fluidos.

2.3.2. Presença de sais nos fluidos

O sal é um componente principal da maioria dos fluidos de perfuração à base de água. A presença de sal controla o inchaço de argila e xisto. A concentração e tipo de sal usado depende principalmente da situação e tipo de formações perfuradas. Principalmente o sal usado em fluidos de perfuração à base de água poliméricos é o sal KCl (Parizad et al., 2018).

A presença de sais no fluido afeta consideravelmente o tamanho, a área superficial específica e a carga das nanopartículas. Consequentemente, a presença de sais altera as propriedades e efetividade das nanopartículas. Normalmente, a presença de sal diminuiria a carga superficial das nanopartículas e, portanto, causaria aglomeração e incremento no tamanho das nanopartículas. Esta mudança de estrutura implica uma alteração das propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração. Como resultado, os efeitos da presença de sal devem ser investigados (Parizad et al., 2018).

2.3.3. Processo de filtração

Na perfuração do poço de petróleo o fluido sai da broca e entra em contato com a rocha e emergindo até a superfície. O fluido deverá exercer pressão hidrostática igual ou maior que da formação para evitar o influxo do fluido de perfuração e assim manter a estabilidade do poço. Devido a pressão hidrostática o fluido penetra a formação rochosa, processo este chamado de filtração, havendo ainda a formação do reboco, que para melhoria do poço deverá ser fina e de baixa permeabilidade, impedindo a perda do fluido para formação rochosa. Parte do fluido que entra na formação rochosa denominamos de “volume de filtrado”, que é um parâmetro crítico que precisa ser controlado (Darley & Gray, 1988; Liszt Yeltsin C.M., 2016; Lummus, J.L.; AZAR, 1986).

Os fluidos de perfuração devem possuir partículas de tamanhos um pouco menor que os tamanhos dos poros das rochas de formação para haver a formação do reboco; onde as superfícies dos poros das rochas aprisionem de forma sucessiva as partículas menores e posteriormente, somente o líquido invade a formação rochosa. O volume de filtrado que invade a formação deverá ser mínimo. Para otimizar este processo deve-se utilizar polímeros para aumentar a viscosidade que são conhecidos como controladores de filtrado na indústria do petróleo (Darley & Gray, 1988; Khan, Kuru, Tremblay, & Saasen, 2004; Liszt Yeltsin C.M., 2016).

2.3.4. Aditivos para fluidos de perfuração com base água

Além da argila bentonítica, são comumente empregados na composição dos fluidos de perfuração aditivos com o objetivo de melhorar ou controlar suas propriedades reológicas e de filtração. Dentre os aditivos biodegradáveis e de fonte natural mais comuns e rotineiramente utilizados em fluidos como viscosificante e redutor de filtrado, destaca-se o carboximetilcelulose (CMC) (Hughes, 1993). Nas operações de perfuração de poços são frequentes os problemas provocados pela contaminação do fluido de perfuração. A dissolução de íons provenientes das formações geológicas prejudica as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos. Esses íons blindam as cargas dos polímeros iônicos, podendo levar a sua precipitação. As soluções poliméricas de kapa-carragenina são menos sensíveis à salinidade e à temperatura que as soluções de carboximetilcelulose, em 25°C e 55°C. De forma semelhante, os fluidos de perfuração à base de kapa-carragenina apresentaram menores variações frente às contaminações de sua formulação-base (Liszt Yeltsin C.M., 2016). Este resultado foi explicado pela conformação em hélice no caso da kapa-carragenina comercial utilizada, ao contrário da conformação mais flexível da carboximetilcelulose. Porém, estudos semelhantes com carragenina híbrida não são encontrados, de acordo com nossas pesquisas. Assim, duas carrageninas híbridas com teor de sulfato diferente e conformação macromolecular diferente (hélice e pelota) serão aqui testadas para avaliar uma possível aplicação em fluidos de perfuração. De seguida, um estudo mais básico da adição de carrageninas a uma suspensão aquosa de bentonita será realizada de forma a perceber melhor a reologia e estrutura destas suspensões e relacionar estas características com a estrutura química das carrageninas.

2.4 PEC DE QUITOSANO E CARRAGENINA

O quitosano é um biopolímero que chama a atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades especiais. Em meio ácido os grupos amino estão protonados e suas cargas positivas podem interagir com polianiões, tais como alginato, carragenina, ácido hialurônico, etc. Essas interações permitem formar complexos de polieletrólitos (PECs), cada vez mais utilizados na encapsulação de vários biocomponentes. Kappa-carragenina contém 20-22% de sulfato (densidade de carga), e gelifica na presença de íons de metal alcalino (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Ele pode interagir com os complexos de

quitosano formando PECs (Dima, Cotârlet, Alexe, & Dima, 2014). Devido aos grupos sulfato, a carragenina é altamente carregada negativamente e tem a capacidade de interagir com as moléculas carregadas positivamente, tais como quitosano (Luo & Wang, 2014). O quitosano tem sido objeto de intenso estudo durante a última década, uma vez que é um dos poucos polissacáridos catiónicos biocompatíveis abundantemente disponíveis e de origem natural. Além disso, o quitosano provou ser eficaz como um intensificador de absorção, dependendo de fatores como grau de desacetilação e peso molecular (Schipper, Vårum, & Artursson, 1996). A mistura das soluções de polímeros de carga oposta, que causam a formação de complexos de polieletrólito ou interpolieletrólito (PECs), é um método simples e conveniente para variar suas propriedades e preparar novas composições (Kabanov, 1994; Shumilina & Shchipunov, 2002). Durante a complexação, os PECs podem precipitar ou permanecer em estado dissolvido, dependendo das condições (Kabanov, 1994; Lennart Piculell & Lindman, 1992; Shumilina & Shchipunov, 2002; Tsuchida & Abe, 1982). Este fenômeno é amplamente utilizado em diversos campos, incluindo a preparação de géis e membranas, microencapsulação e imobilização de enzimas e células (Kabanov, 1994; Morris, 1990; Muzzarelli et al., 1986; Shumilina & Shchipunov, 2002; Tsuchida & Abe, 1982). PECs de carragenina-quitosano podem ser obtidos na forma de filmes, géis, microcápsulas, microesferas para serem usadas como agentes de entrega de droga, revestimentos em nano-camadas, dispersantes e grânulos (Volod'ko et al., 2014). Quitosano e carragenina são polímeros naturais e pertencem a duas famílias de polissacáridos de origem marinha. Ambos são recursos renováveis e encontram-se comercialmente disponível a um custo razoável. As propriedades características dos polieletrólitos, tais como densidade de carga e a variação na conformação de cadeia em resposta a mudanças no pH, temperatura e força iônica, oferecem um grande conjunto de variáveis que podem modular as propriedades dos PECs (Bartkowiak & Hunkeler, 2001). A interação entre um polianião completamente dissociado e um policatião, ambos de densidades de carga comparativamente elevadas, pode ser considerada principalmente como sendo de natureza eletrostática, uma vez que tais interações são fortes, bem como de ordem relativamente longa. A possível influência de, por exemplo, interações hidrofóbicas e forças de Van der Waals na formação de PECs também deve ser considerada, especialmente quando a interação carga-carga é avaliada por um eletrólito de suporte de alta força iônica. Não apenas a interação intermolecular é regida pela natureza e estrutura dos polieletrólitos envolvidos,

mas pode de facto ser significativamente afetada pelas condições predominantes de soluto-solvente e solvente-solvente (Hugerth, Caram-Lelham, & Sundelöf, 1997).

Vários trabalhos são apresentados na formação de PEC com carrageninas comerciais. A formação de PECs entre os polissacáridos carragenina e quitosano foram relatados em (Hugerth et al., 1997). Foram preparadas soluções de carragenina a uma concentração fixa e misturadas as soluções de quitosano com diferentes concentrações. Quitosanos de diferentes graus de desacetilação e carrageninas comerciais kappa, iota e lâmbda foram testados. Consoante a conformação macromoleculares da carragenina e agregação de hélices, PECs com diferentes cargas eletrostáticas resultantes foram produzidas: de PECs neutros até PECs com carga negativa resultante. Porém, a estrutura química da carragenina lâmbda não foi revelada, nem o grau de pureza das outras carrageninas. Ainda mais, todos os PECs precipitaram devido ao processo de formação e concentrações em polissacáridos utilizados, e nenhum estudo da estrutura dos PECs foi relatado. Um outro estudo investigou PECs formados com quitosano comercial e uma kappa-carragenina extraída de *C. armatus*, numa gama de concentrações larga conduzindo a formação de suspensões e géis (Volod'ko, Davydova, O. Barabanova, Solov'eva, & Yermak, 2012) ou de PECs solúveis sem presença de quitosano na fase líquida. Mais importante, o estudo apontou pela importância do método de preparação e do peso molecular da quitosano no mecanismo de formação dos PECs e nas propriedades resultantes. Variáveis como teor de sulfato (densidade de carga) nas carrageninas foram o tema de um estudo mais recente (Volod'ko, Davydova, Glazunov, Likhatskaya, & Yermak, 2016). Resultados apontaram pelo facto de carragenina com conformação mais flexível, devido ao mais elevado teor de sulfato, formar mais facilmente um PEC com a quitosano. Porém, o grau de desacetilação dos quitosanos e seus pesos moleculares não foram parâmetros do estudo, e carrageninas carregando o catião K^+ foram utilizadas. Este trabalho, além de variar o grau de desacetilação e peso molecular do quitosano, bem como o teor de sulfato da carragenina híbrida, também investiga a formação de complexos de quitosano e carragenina na ausência de catião proveniente da extração da carragenina, estabelecendo relações entre concentrações em polissacáridos, dependência do pH e a cinética de formação dos PECs.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os quitosanos utilizados neste trabalho foram de baixa massa molecular com grau de desacetilação (GD) igual a 88.16%, massa molecular (MM) 4.61×10^5 g.mol⁻¹ e quitosano de média massa molecular (7.15×10^5 g.mol⁻¹) e GD igual a 88.74%, adquiridos da Sigma Aldrich (São Paulo, SP, Brasil). Os GD foram calculados em (Do Nascimento et al., 2017) e descrito no ANEXO III deste trabalho. Carrageninas comerciais do tipo kappa e iota-carragenina (lotes respectivamente 0001432063 e 110M1861V, Sigma Aldrich, Alemanha), forma utilizadas nos estudos dos fluidos. As folhas de especificações para K e I comerciais indicam que essas carrageninas possuem quantidades significativas (12 %) de cátions resultantes do processo de extração alcalina, em particular K⁺, Na⁺ e Ca²⁺. Outros produtos comerciais utilizados forma a bentonita ativada por sódio (Carboflex, Brasil), o sulfato de bário (BaSO₄, MI-Swaco, Brasil), a goma xantana (doada pela PETROBRAS, Brasil), o cloreto de sódio (NaCl, Êxodo Científica, 98%), o cloreto de cálcio (MgCl₂, Êxodo Científica, 98%), o álcool etílico P.A. (Proquímicos-Rio de Janeiro/RJ).

As algas marinhas *Mastocarpus stellatus* foram cultivadas em IMTA (Aquacultura Multi-Trófica Integrada, em inglês *Integrated Multi-Trophic Aquaculture*) ver Figura 3.1, como descrito em (Gabriela Azevedo et al., 2015). Secagem e condicionamento pós-colheita de algas seguiram um protocolo relatado em (Loic Hilliou et al., 2012) para garantir a preservação das propriedades híbridas de carragenina. As folhas de especificações tanto para o K comercial como para o I indicam que essas carrageninas contêm quantidades significativas de cátions resultantes do processo de extração alcalina.

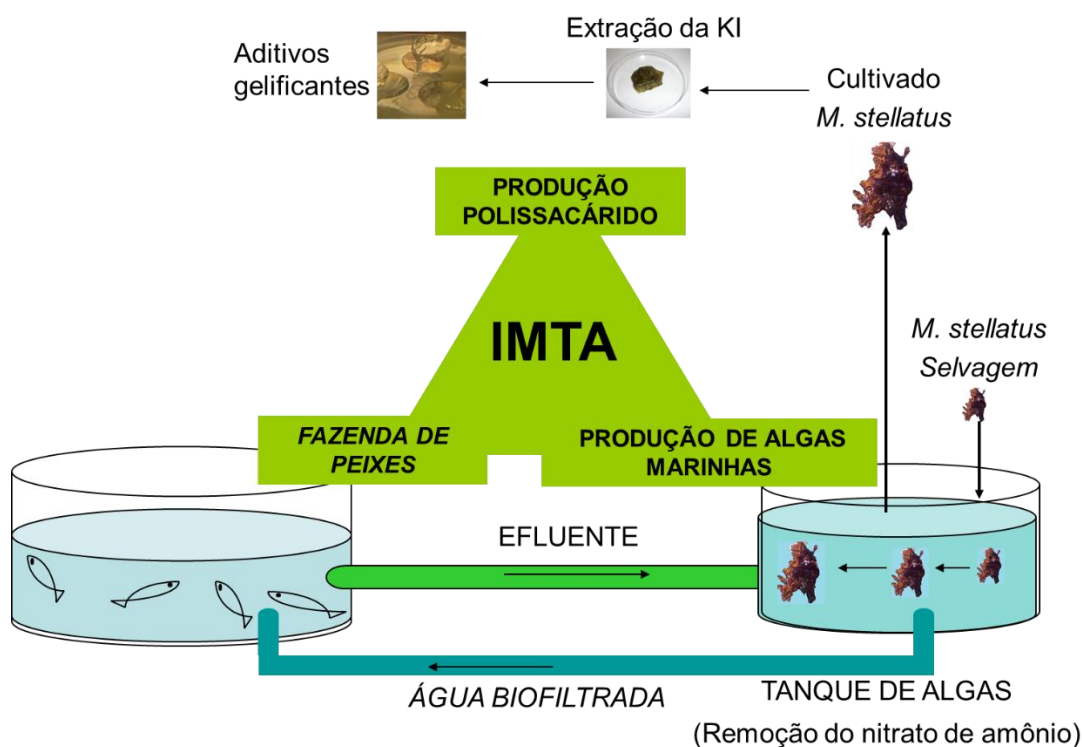


Figura 3.1 Esquema do IMTA Integrated Multi-Trophic Aquaculture.

Uma outra alga, a *Ahnfeltiopsis devoniensis*, foi utilizada para extrair uma carragenina híbrida (HY) para o estudo dos PECs. No PEC, temos HY obtidas de duas algas diferentes, pois pretendemos investigar o efeito da estrutura química da HY sobre o PEC, já se sabe que HY extraída das duas algas mostram químicas diferentes, ver (Azevedo et al., 2015, 2013). Esta alga foi colhida na costa Portuguesa, como descrito em (Azevedo et al., 2015, 2013).

3.2 EXTRAÇÃO DAS CARRAGENINAS HÍBRIDAS

O processo de extração da carragenina híbrida, a partir da alga *M. stellatus*, segue de acordo com o protocolo referenciado (Azevedo et al., 2013). A carragenina híbrida (HY) extraída será produzida de modo a se obter 2 produtos: um HY muito sulfatado para obter soluções viscosas (KIMNat) e um HY

menos sulfatado para obter soluções gelificantes (KIMNalk). O protocolo foi adaptado a fim de ser mais económico e com menor pegada ambiental: menos tempo de extração e menor temperatura de tratamento foram utilizados.

Utilizamos dois processos de extração, um conhecido como extração natural e outra a alcalina. Para o processo de extração natural, pegamos as algas secas e trituramos em um liquidificador de forma a obter um pó de algas secas. Em seguida, pesamos 15 gramas do pó, acrescentando 485 gramas de água destilada. Agitamos a mistura, e colocamos em uma estufa à 50°C num recipiente fechado por 3 horas e agitando a cada 20 minutos. Aumentamos a temperatura para 90°C por mais uma hora. Depois passamos por um filtro de pano de forma a separar as algas da solução rica em HY, e o filtrado retornou à estufa por 20 horas à 65°C para diminuir o volume e concentrar o teor em HY. Na precipitação da carragenina utilizamos um funil de decantação com o líquido preparado, gotejamos em álcool etílico em banho de gelo. Com a carragenina precipitada, filtramos para isolarmos lavando com o álcool. A seguir, a carragenina foi seca em uma estufa (Nova Ética, LAB STOR) a 60°C por 24 horas. Para um processo de purificação, repetimos a solubilização (em água quente). O produto solubilizado foi colocado em uma centrífuga (Centribio, model 80-2B) a 4000 rpm por 20 minutos para que as impurezas sedimentem. O sobrenadante é levado à estufa a uma temperatura de 40°C até que toda a água evapore, obtendo assim a carragenina híbrida KIMNat por extração natural sobre uma forma de filme seco.

Para o processo de extração alcalina da KIMNalk, segue o mesmo procedimento da KIMNat, porém no lugar dos 485 gramas de água, substituímos por 470 gramas de água destilada acrescido de 15 de hidróxido de sódio P.A.

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CARRAGENINAS

Dissolução de 0.3 g de material extraído em 30 mL de água destilada durante 30 minutos a 80°C sob agitação forneceu soluções claras e ligeiramente acastanhadas para as carrageninas híbridas extraídas com solução alcalina e com água, respetivamente. Foram obtidas soluções claras de K + I (com

70% em peso de K adicionado a 30% em peso de I, a fim de corresponder aproximadamente à razão molar de blocos de K e I encontrados em carrageninas híbridas extraídas) sob condições semelhantes (Azevedo et al., 2014). Essas soluções foram colocadas em pratos de plástico (diâmetro 50 mm) e os filmes de carragenina foram formados após a secagem da solução por 24 horas em forno de convecção a ar a 60 °C. As películas de carragenina resultantes foram inseridas no acessório de reflectância total atenuada (ATR) de um espectrómetro FTIR (Spectrum100, PerkinElmer Ltd., United Kingdom). Para cada amostra de filme, 16 varrimentos de ATR-FTIR de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} foram adquiridos com uma resolução de 1 cm^{-1} e calculadas a média para produzir um espectro de ATR-FTIR, que foi usado para fornecer uma avaliação semi-quantitativa dos grupos químicos nas carrageninas híbridas.

Os espectros de ^1H NMR foram adquiridos com um espectrómetro Bruker AVANCE III HD 300 equipado com uma sonda reversa multinuclear de 5 mm, usando gradiente de campo na direção Z e magnitude de 10 A. Frequências de 300.00 MHz foram aplicadas sob um campo magnético de 11,7 T. Preparação das amostras seguiu um protocolo detalhado em outro lugar (Azevedo et al., 2013). Todas as sequências de pulso padrão foram fornecidas pelo software TOPSPIN e todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente, dada a baixa viscosidade das soluções das amostras. Os desvios químicos foram referenciados por picos de hidrogênio pertencentes ao resíduo não deuterado em relação ao *Tetramethylsilane* (TMS).

3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS CARRAGENINAS

Para a caracterização reológica, prepararam-se soluções híbridas de carragenina ou K + I dissolvendo 2% em peso de carragenina em NaCl 0.5 mol / L e agitando por 30 minutos a 70°C, obtendo-se assim soluções separadas. Essa força iônica corresponde à estabelecida na formulação do fluido de perfuração (WBF). Em seguida, todas as outras soluções contendo concentrações menores de carragenina foram preparadas por diluições sucessivas em NaCl a 0.5 mol / L e agitação subsequente a 70° C durante 30 minutos. Para cada tipo de carragenina, foram preparadas 2 soluções descontínuas e repetidas diluições para avaliação da reprodutibilidade nas medidas reológicas. Logo após o arrefecimento das soluções de carragenina, amostras de 20 mL foram carregadas na geometria Couette (gap 1 mm) de um reômetro

rotacional controlado por tensão (MCR300, Anton Paar) e todos os testes foram realizados a 25° C. Após o carregamento, as taxas de corte foram logaritmicamente aumentadas de 1 s⁻¹ a 1550 s⁻¹ em 31 etapas, permitindo mais tempo de medição (50 s) em taxas de corte menores e tempos de medição mais curtos (2 s) em taxas de corte maiores. Essa rampa de taxa de corte foi imediatamente seguida por uma rampa de taxa de corte de 1550 s⁻¹ até 1 s⁻¹, seguindo a mesma configuração para cada taxa de corte aplicada. Além disso, as soluções selecionadas foram submetidas a testes de varrimento de temperatura (de 80°C a 25°C, a uma taxa de 0.33°C/min) enquanto uma taxa de corte constante de 100 s⁻¹ foi aplicada. Para as experiências de varrimento de temperatura, a geometria Couette foi colada com dodecano para evitar a perda de solvente durante o teste.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração à base de água foram preparados com base na norma N-2605 da Agência Nacional do Petróleo (ANP)(Petrobrás, 1998). Um fluido de controle (F1) foi preparado misturando-se em água destilada óxido de manganésio (MgO), bentonita, goma xantana, cloreto de sódio (NaCl) e barita (BaSO₄). Três outros fluidos foram preparados adicionando carragenina ao fluido de controle F1. A carragenina híbrida de extração alcalina (KIMNalk) foi utilizada na formulação F2, a carragenina híbrida natural (KIMNat) na formulação F3 e uma carragenina comercial na formulação F4. Este quarto fluido foi preparado com uma mistura de kappa carragenina e iota carragenina comerciais. A composição da mistura K+I de carragenina comercial é de 70% em peso de kappa carragenina e 30 % em peso de iota carragenina, o que corresponde, de forma aproximada, a composição em monómeros de kappa carragenina e de iota carragenina das duas carragenina híbridas extraídas da *M. stellatus* (Azevedo et al., 2014).

O seguinte protocolo foi utilizado para a preparação dos fluidos F1, F2, F3 e F4. Pesa-se no copo 350.5 g de água destilada. Sob alta agitação (Misturador HMD 200 Hamilton Beach-16 000 rpm) acrescenta-se lentamente 0.30g de MgO e 10g de bentonita, e misturamos 5 minutos. A seguir, o polímero em estudo (KIMNat ou KIMNalk extraída da *M. stellatus*, ou a mistura comercial K+I), 1.0g de

goma xantana, 10g de NaCl e 20g de barita foram adicionados e agitados a 16 000 rpm durante 10 minutos. Para se assemelhar as condições do poço devemos envelhecer o fluido, ou seja, deixar por 16 h em uma estufa rotativa, *Roller Over* model 704ES Fann, a 50°C.

3.5.1. Reologia dos fluidos de perfuração

Utilizamos o viscosímetro Fann 35 A para as análises de viscosimetria dos fluidos de perfuração de poços de petróleo. Baseamo-nos no projeto original da *Socony-Mobil Oil Company* para verificar a viscosidade plástica e aparente, bem como o limite de escoamento dos fluidos de perfuração. O viscosímetro Fann 35 A apresenta taxa de corte controlada, o cilindro externo gira e o interno fica parado (ver Figura 3.2a para uma ilustração do princípio de funcionamento). Parte do fluido de petróleo é colocada no copo e aferida com a marca do cilindro. Uma força, resultante do arraste do copo sobre o fluido, e função da velocidade de fluxo e da viscosidade do fluido, é transmitida pelo fluido sobre o cilindro interno que por sua vez é conectado a uma mola de torção através de um eixo que se apoia na parte superior e gira livre através de um sistema de rolamentos.

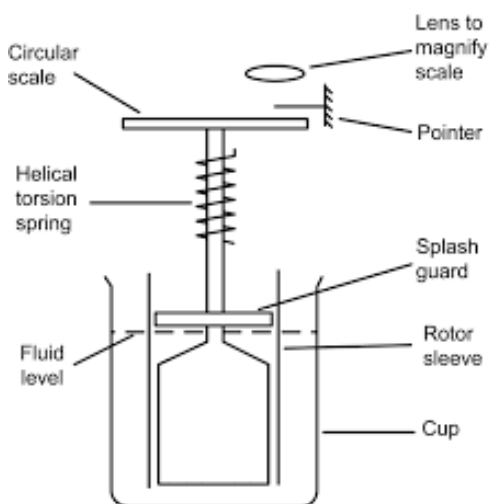


Figura 3.2a Esquema do viscosímetro Fann 35A (fonte:manchester.ac.uk)



Figura 3.2b Viscosímetro Fann 35A (fonte: eurosul.com)

Valores da velocidade de rotação de 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm foram aplicadas, resultando em taxas de corte ($\dot{\gamma}$) de 5.11, 10.22, 170.3, 340.6, 510.9 e 1021.8 s^{-1} , respetivamente. Em um *dial* na parte superior do viscosímetro, é feita a leitura de deflexão (Θ_{rot}) resultante da torsão da mola, permitindo deste modo medir tensão de corte, τ , e a viscosidade aparente, η_a , utilizando as seguintes equações:

$$\tau = \Theta_{rot} \times 510 \text{ (mPa)} \quad (3.1)$$

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = L_N = 300 \frac{\Theta_{tot}}{N} \text{ (mPa.s)} \quad (3.2)$$

Após retirar o fluido do *Roller Over* deixamos arrefecer. Depois agitamos por 2 minutos no agitador Hamilton Beach a 16 000 rpm. Transferimos o fluido de perfuração para o viscosímetro Fann 35A. Iniciamos o viscosímetro a 600 rpm durante 2 minutos e realizamos a leitura da tensão L_{600} . Na sequência a velocidade foi mudada para 300 rpm e após 1 minuto realizamos novamente a leitura da tensão L_{300} , este último procedimento foi repetido para rotações de 200, 100, 6 e 3 rpm. Para a medição do gel inicial ligamos o viscosímetro a 600 rpm por 2 minutos e depois foi deixado por 10 segundos e repouso, na sequência foi iniciado o viscosímetro a 3 rpm e feita a leitura da deflexão no ponto máximo. Já para o gel final repetimos o procedimento, porém com tempo de repouso de 10 minutos. Com os dados obtidos na leitura do viscosímetro foi possível calcular a viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), e o limite de escoamento (LE) com base nas normas 13 B-1 da API (API, 2003). A Tabela 3.1 descreve como calcular as propriedades reológicas VA, VP e LE de um fluido através das leituras de tensão realizadas no viscosímetro Fann 35A.

Tabela 3.1 propriedades reológicas obtidas num viscosímetro Fann 35A

Propriedades	Descrição	Unidades
Viscosidade aparente (VA)	$L_{600}/2$	cP (mPa.s)
Viscosidade plástica (VP)	$L_{600} - L_{300}$	cP (mPa.s)
Limite de escoamento (LE)	$L_{300} - VP$	cP (mPa.s)
Gel inicial G_i	L_3 após 10s de repouso	lbf/100ft ²
Gel final G_f	L_3 após 10min de repouso	lbf/100ft ²

Os valores de gel inicial e final caracterizam a capacidade de sustentar os cascalhos formados.

3.5.2. Estudo do volume do filtrado

Após o preparo do fluido de perfuração como descrito anteriormente, colocamos o mesmo para agitar no agitador *Hamilton Beach* por 1 minuto a 16 000 rpm. Em seguida o fluido foi transferido para a célula de filtração de aço inoxidável equipado com papel filtro *Whatman* número 50. A célula de filtro foi então selada com uma tampa superior e colocada sob uma pressão de 100 psi (6.8 atm ou 7.0 kgf/cm²) durante 30 minutos. O volume de filtrado recolhido em 30 minutos foi lido e expresso em mililitros. Estes procedimentos seguem as normas API 13 B-1(API, 2003). Os equipamentos e materiais de teste incluíram um filtro-prensa API padrão (Modelo n° 30201, Fann Ins. Co., Houston, TX), papéis de filtro (N° de peça 206051, Fann Ins. Co., Houston, TX), temporizador e um cilindro graduado (ver Figura 3.3). O temporizador foi iniciado imediatamente. O filtrado foi coletado utilizando o cilindro graduado e seu volume foi registado em 30 min para o 0.1 mL mais próximo. O volume de filtrado foi medida usando o líquido que flui através do método de bolo já formado, como relatado anteriormente (Li et al., 2016; Li, Kiser, & Richard, 2006).



Figura 3.3 Filtro prensa (fonte: própria)

3.6 ESTUDO DAS SUSPENSÕES DE BENTONITAS

3.6.1. Preparação das suspensões de bentonita

As suspensões de bentonita foram preparadas como segue, com o objetivo de racionalizar os resultados de filtração e de viscosimetria dos fluidos de perfuração por dados reológicos e estruturais de fluidos modelos, a saber suspensões de bentonita em soluções aquosas de KI, KIMN e K+I. As seguintes formulações foram otimizadas em estudos preliminares, apresentados no capítulo de resultados, e visando adequar as suspensões de bentonitas a um estudo reológico.

1% em peso de soluções de carragenina em água destilada foram preparadas como mencionado acima para soluções descontínuas. Então, logo após atingir a temperatura ambiente, 5.75% em peso de bentonita foram adicionados à solução de carragenina a 1% e a suspensão resultante foi fortemente agitada por 1 h a 70°C e uma hora adicional à temperatura ambiente. As concentrações de carragenina e bentonita utilizadas nas formulações de fluidos de perfuração à base de água encontram-se na mesma gama de concentrações utilizadas na literatura (Hermoso, Martinez-Boza, & Gallegos, 2014; Li et al., 2016; Menezes et al., 2010). Estas concentrações também permitiram uma medida sensível do efeito do tipo de carragenina na reologia dos fluidos, bem como para uma rápida recuperação estrutural da amostra após o carregamento e pré-corte no reômetro (ver capítulo 4.3).

3.6.2. Reologia das suspensões de bentonita

Experimentos reológicos foram realizados logo após a preparação dos fluidos de perfuração. Dada a complexidade da reometria de suspensões (Mewis J., 2012) e, em particular, dos fluidos de perfuração à base de água (Busch, et al., 2018; Gui Wang, 2018; Plog, Kulicke, 2005), seguiu-se um protocolo experimental específico, ilustrado na seção que apresenta os resultados correspondentes. Todas as medidas foram realizadas a 25°C. Após o carregamento da amostra na geometria Couette (gap de 0.5

mm) de um reômetro rotacional controlado por tensão (MCR300, Anton Paar), uma taxa de corte constante de 5 s^{-1} foi aplicada durante 1 minuto para induzir uma estrutura reproduzível em os fluidos de perfuração à base de água (ver transientes correspondentes na Figura 4.17). Após a cessação do corte, a cinética da formação estrutural foi medida usando um teste de varrimento de tempo em que o corte oscilatório de pequena amplitude a uma frequência de 1 Hz e uma deformação de 0.1% é aplicado durante 1.5 horas. A duração desta experiência cinética foi suficiente para atingir o equilíbrio estrutural (ver Figura 4.18a), justificando assim a escolha da concentração de bentonita nos fluidos testados. Em seguida, o espectro mecânico do fluido (consulte a Figura 4.18b) foi medido varrendo a frequência de 100 Hz para 0.1 Hz e aplicando uma tensão de 0.1% (experimento de varrimento de frequência). Finalmente, tanto a tensão de escoamento quanto a tixotropia da amostra foram medidos usando um laço de tixotropia, isto é, elevando logarithmicamente as taxas de corte de 1 s^{-1} a 500 s^{-1} em 38 etapas de 15 segundos de duração, e imediatamente reduzindo o taxas de corte de maneira semelhante (ver Figura 4.18c). Adicionalmente, amostras de fluidos foram testadas com a geometria da placa paralela (placas serrilhadas de 40 mm de diâmetro) de um reômetro rotacional controlado por tensão (ARG2, instrumento TA) para avaliar a importância do deslizamento nas propriedades viscoelásticas lineares da perfuração com fluidos à base de água. O protocolo experimental usado com a geometria Couette foi reproduzido usando diferentes espessuras de amostra. No entanto, o loop de tixotropia foi substituído por uma rampa de grande amplitude de oscilação oscilatória (LAOSS) de 0.05 Pa até 100 Pa, realizada a uma frequência de 1 Hz, e usando 3 ciclos a cada valor de tensão antes para medir a resposta de deformação oscilatória, como ilustrado na Figura 4.18d.

3.6.3. Caracterização estrutural das suspensões de bentonita

A microscopia ótica foi realizada utilizando um microscópio ótico de transmissão BH2 Olympus acoplado a uma câmera digital LEICA DFC 280. As amostras foram pipetadas suavemente a partir de frascos contendo suspensões de bentonita em NaCl com agitação recente. Gotas foram depositadas em placas de microscópio e espremidas com uma tampa de vidro antes da imagem microscópica. Suspensões de gel em soluções de água ou carragenina foram também fotografadas por amostragem

de peças de gel com uma espátula e colocação de amostras em placas de microscopia. Amostras de gel foram então suavemente espremidas com uma cobertura de vidro. Difração de Raios-X de Grande Angular (WAXD) foi realizada com um difratômetro Bruker D8 Discover (fonte com $\lambda = 0.154$ nm). Amostras de suspensões gelificadas foram escaneadas de $2\theta = 1.5^\circ$ para 5° , com passos de 0.04° . O pó de bentonita foi adicionalmente examinado sob a mesma condição.

3.7 ESTUDO DOS PECs

3.7.1. Turbidimetria dos PECs

A turbidez (dispersão ótica) das soluções contendo diferentes quitosanos e carrageninas foi medida utilizando um espectrofotômetro de UV-visível (Jasco, V630Bio espectrofotômetro) num comprimento de onda de 600-400 nm usando uma célula de amostra de quartzo (HELEMA) com percurso ótico de 10 mm, inserida num bloco termostaticado a 25°C por meio de um banho de água. O tampão acetato ($6.44 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) foi usado como branco. Fizeram-se análises em triplicado e os valores obtidos representam a média de três leituras consecutivas

Três diferentes abordagens experimentais foram utilizadas para monitorar a formação de coacervatos de quitosano / carragenina

- i) Para estudar o efeito da concentração de quitosano na formação de coacervatos com a carragenina, e verificar a faixa de formação dos coacervatos, um protocolo de titração (Bastos et al., 2010) foi utilizado devido a rapidez desta abordagem relativamente a outras metodologias (Volod'ko 2012). Num Eppendorf de 2mL, uma solução de 0.9 mL de carragenina com 0.05% em peso foi preparada num tampão acetato (pH 5), e volumes crescentes de uma solução estoque de quitosano (com 0.2% em peso em tampão de acetato) foram adicionados. Para cada adição, as misturas foram agitadas 10 minutos a 25°C durante a medição da turbidez e dos valores de pH, determinados com um pHmetro (Thermo scientific ORION STAR A211).

- ii) O efeito que do pH na formação do complexo foi estudado. Para tal, utilizou-se a mistura que deu o valor máximo de turbidez detetado no item i) e posteriormente adicionou-se a solução contendo o complexo, alíquotas de ácido acético glacial até a solução atingir pH 2. Tanto o pH como a turbidez da solução foram medidos após cada adição de ácido acético.

- iii) Finalmente, estudos cinéticos sobre a formação de coacervatos foram realizados com as diferentes amostras de carragenina e quitosano pela adição de alíquotas de quitosano em 900 μ litros de carragenina. A alíquota de quitosano adicionada depende do máximo de formação verificado no item i).

3.7.2. DLS dos PEC

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho dos coacervatos quitosano/carragenina foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (DLS, termo em inglês, *dynamic light scattering*) em um Nanotrak NPA252 (Montgomeryville, PA, EUA) com o software Flex 10.4.3. Estes estudos foram realizados com as amostras determinadas relativas em 3.7.1. i). Com base dos estudos cinéticos em 3.7.1. iii), as análises do tamanho da partícula permite concluir uma possível precipitação ou solubilização do coacervato. A turbidez depende do tamanho do coacervato e da sua concentração. Portanto para perceber resultados do decaimento da turbidez realizada nos estudos cinéticos em 3.7.1.iii, verificamos os tamanhos dos coacervatos por DLS.

3.7.3 Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta (ζ) foi utilizado para quantificar a distribuição de carga que envolve as partículas, com isso podemos verificar a estabilidade das dispersões (Bhattacharjee, 2016; Guo, Zhao, Wang, Jiang,

& Zhang, 2018). As análises do potencial zeta foram atribuídas durante as medições das soluções em DLS. No ANEXO IV detalhamos, de forma resumida, o funcionamento e algumas análises extraídas da técnica do potencial zeta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CARRAGENINAS HÍBRIDAS EXTRAÍDAS

4.1.1 Estrutura química das carrageninas híbridas extraídas

Os espectros de ATR-FTIR dos duas carrageninas híbridas extraídas são exibidos na Figura 4.1, juntamente com o espectro de uma mistura de kappa carragenina com iota carragenina (K + I). Observe que a qualidade do espectro KIMNalk não corresponde à definição de sinal satisfatória do KIMNat e do K + I. A diferença na qualidade do espectro se deve ao caráter acastanhado e translúcido do filme KIMNalk produzido, que contrasta com o aspeto ótico transparente dos dois filmes restantes. As bandas compiladas por Chopin et al. para todas as carrageninas (Chopin et al., 1999) são referidos aqui para apoiar a atribuição de cada absorvância na Figura 4.1 aos grupos químicos e carragenina correspondente. As bandas e os grupos químicos foram introduzidos no estado da arte na Figura 2.3.

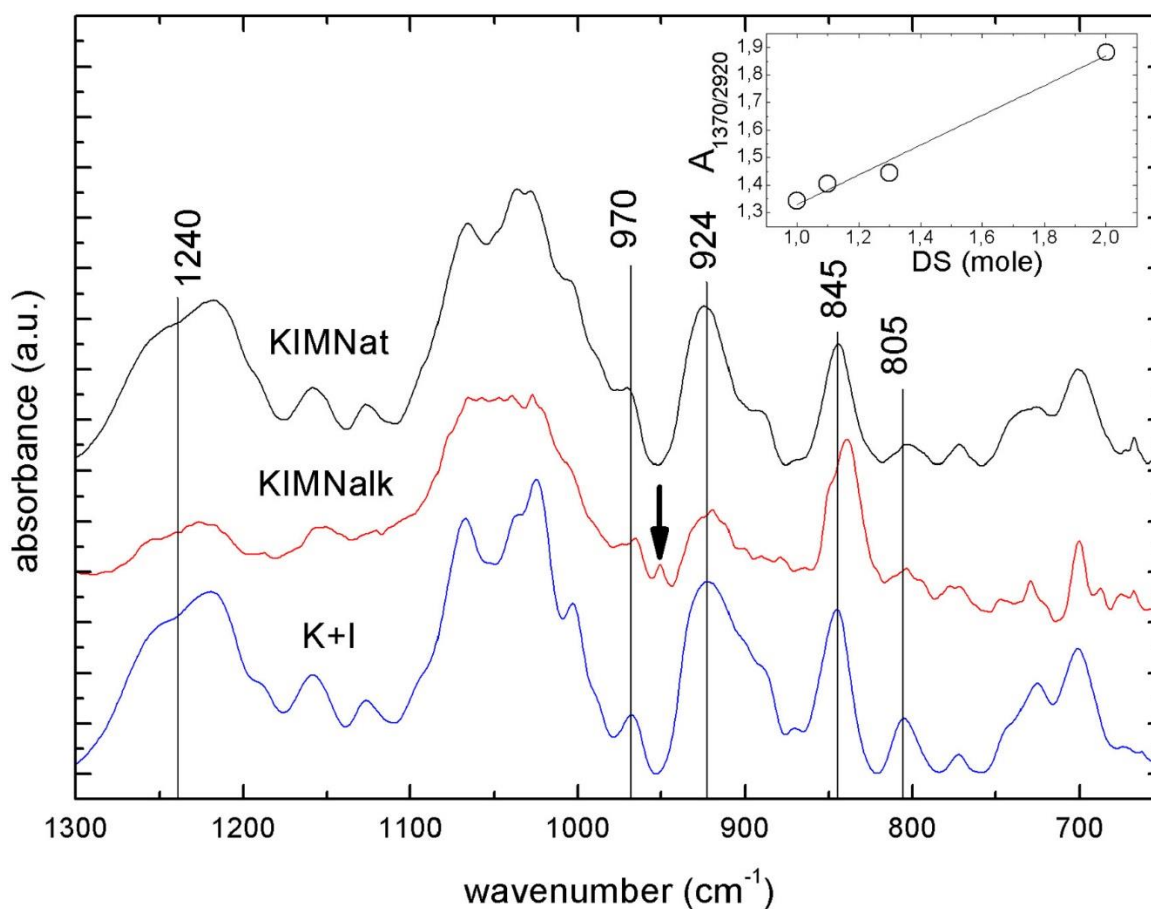


Figura 4.1 Espectros ATR-FTIR de KIMNat (em cima), KIMNalk (em meio) e uma mistura de carragenina comercial (K + I, em baixo). Linhas verticais indicam as faixas de absorção que aparecem nos números de onda rotulados. Inserção: curva de calibração para o cálculo do DS a partir das razões A_{1370}/A_{2920} . A linha é um ajuste linear para as proporções.

A banda larga centrada em 1240 cm⁻¹ refere-se aos grupos éster sulfato na 3-ligação β-D-galactopirranose (**G**) e na 4-ligação α-D-anidrogactopirranose (**DA**). A banda em 924 cm⁻¹ corresponde à absorção documentada em 930 cm⁻¹, que sinaliza as ligações C - O de **DA** e, portanto, é sintomática de K e I. A absorbância do grupo C - O - SO₃ no quarto carbono de **G** (**G4S**) aparece a 845 cm⁻¹ e, portanto, está presente nos espectros de FTIR de kappa-, iota-, mu- e nu-carrageninas. Finalmente, a banda em 805 cm⁻¹ é específica para a iota carragenina, pois é atribuída ao grupo C - O - SO₃ no segundo carbono do **DA** (**DA2S**). Também presente nos espectros de KIMNalk e K + I está uma banda de 970 cm⁻¹, que foi atribuída a **G** na carragenina iota modificada com alcalino. Para I não modificado, um ressalto é visto no lugar de uma banda. Esse ressalto é realmente evidenciado no espectro do KIMNat, que é indicativo

de nu-carragenina, ou seja, o precursor não-alcálico modificado de I. Uma banda adicional está presente a 950 cm^{-1} no espectro do KIMNalk, que é indicado por uma seta vertical na Figura 4.1. Esta banda já foi referenciada no primeiro relatório de análise de FTIR, realizado diretamente em algas marinhas usando reflectância difusa (Chopin et al., 1999). A banda foi atribuída a carrageninas contendo um grupo sulfato no segundo carbono de α -Dgalactopyranose (**D2S**). No geral, as estruturas químicas emergentes dos espectros mostrados na Figura 4.1 são as dos dissacáridos de K e I para as amostras KIMNalk e K + I, com a adição de dissacáridos mais sulfatados de μ - e nu-carrageninas (ver ombro a 970 cm^{-1}) para o KIMNat. A presença de μ - e nu-carragenina no KIMNat era esperada, já que esse é um extrato natural das algas marinhas. Um relatório anterior (Azevedo et al., 2013) confirmou que o tratamento alcalino realizado durante a extração do KI é necessário para converter esses precursores biológicos em kappa e iota-carragenina, respetivamente. Uma análise semi-quantitativa detalhada em outra parte (Villanueva, Sousa, Gonçalves, Nilsson, & Hilliou, 2010) foi realizada para estimar o conteúdo relativo em iota-carragenina e sulfatos, calculando as razões de intensidade de banda A_{805} / A_{845} e A_{930} / A_{1240} , respetivamente. A solidez da última razão foi estabelecida em outros lugares (Azevedo et al., 2013; Hilliou, Larontonda, et al., 2006; Villanueva et al., 2010), enquanto a primeira é comumente usada para uma análise semi-quantitativa do caráter híbrido das carrageninas (Correa-Diaz, Aguilar-Rosas, & Aguilar-Rosas, 1990). As duas proporções de intensidade de banda são relatadas na Tabela 4.1 para as três amostras. A análise semi-quantitativa do FTIR indica que o KIMNat mostra uma proporção menor A_{930} / A_{1240} que o KIMNalk e K + I. Essa diferença é explicada pela maior quantidade de dissacáridos I e K convertidos em álcalis no KIMNalk, que reduziu a intensidade da banda de absorção em 1240 cm^{-1} . Além disso, o KIMNat mostra um conteúdo relativo maior em I, pois a proporção A_{805} / A_{845} é a maior. Essa diferença é difícil de explicar, pois se espera que o KIMNat tenha no máximo tantos anéis **DA2S** quanto seu equivalente convertido em álcalis. Pode-se, assim, suspeitar que outras ligações químicas contribuam para as bandas em 805 e 845 cm^{-1} . A quantidade de grupo sulfato para cada extrato foi calculada a partir dos espectros de FTIR seguindo o método descrito por Rochas et al. (Rochas, Lahaye, & Yaphe, 1986). O método baseia-se no cálculo da razão A_{1370} / A_{2920} da intensidade da banda em 1370 cm^{-1} (atribuída ao éster sulfato total) sobre a intensidade da banda em 2920 cm^{-1} (atribuída aos grupos CH) e em uma calibração com misturas de K e I (veja a Figura 4.1, onde as razões A_{1370} / A_{2920} medidas com

filmes de K, I, mais 2 misturas de K e I foram reportadas para produzir os dados e o ajuste linear retornando uma inclinação de 0.54 ± 0.05 e uma intercetação de 0.79 ± 0.07). A quantidade de grupo sulfato é dada na Tabela 4.1 como um grau de substituição (DS). DS é o número médio de grupos éster sulfato (em mol) por unidade de repetição de dissacáridos. Os valores teóricos de DS para K e I são 1 e 2, respetivamente (ver Figura 4.1). Os valores de DS indicam que o KIMNat é significativamente mais sulfatado do que o KIMNalk, conforme esperado da menor proporção A_{930} / A_{1240} . O KIMNalk é essencialmente tão sulfatado quanto a mistura comercial K + I dentro do erro experimental para determinação de DS por espectroscopia no infravermelho.

Tabela 4.1

Características químicas e viscosidades intrínsecas $[\eta]$ (em NaCl 0.5 mol / L) de carrageninas híbridas e da mistura comercial K + I.

	A_{930}/A_{1240} ^a	A_{805}/A_{845} ^a	DS (moles)	K/I ^b	$[\eta]$ (mL/g)
KIMNat	1.057	0.637	1.9 ± 0.4	2.26	286
KIMNalk	1.254	0.295	1.1 ± 0.3	2.51	156
K + I	1.223	0.338	1.2 ± 0.3	n.a.	n.a.

^a Razões de intensidade de banda calculadas a partir de espectros de FTIR.

^b Calculado a partir da razão de intensidades de pico integradas atribuídas a K e I nos espectros de ¹H-RMN.

Os espectros de ¹H-RMN apresentados na Figura 4.2 oferecem uma avaliação complementar das estruturas químicas dos duas carrageninas híbridas. Os picos diagnósticos dos prótons α -anoméricos dos dissacáridos I (5.3 ppm) e K (5.1 ppm) estão presentes (van de Velde et al., 2004).

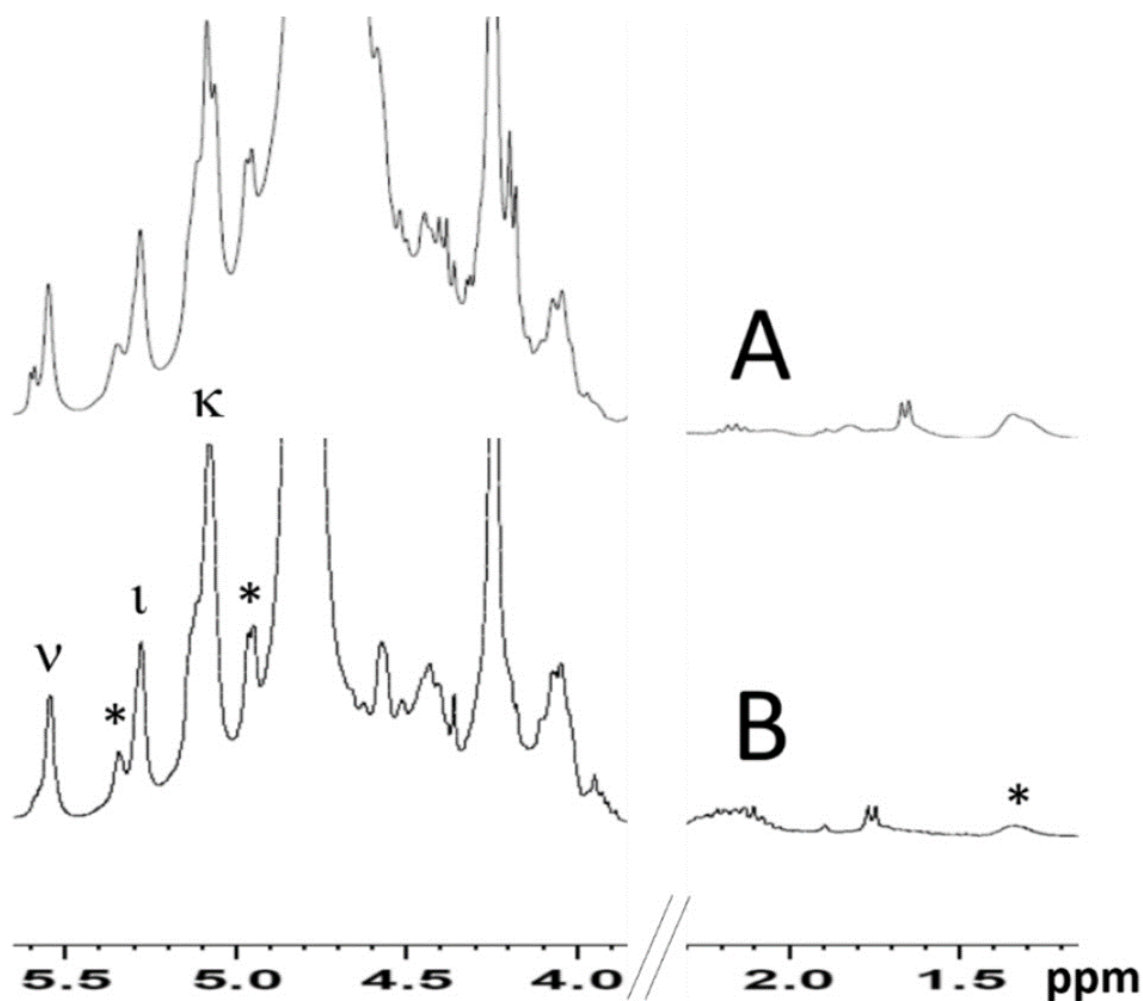


Figura 4.2 Espectros de ^1H RMN de soluções KIMNat (A) e KIMNalk (B). Estrelas no espectro KIMNalk indicam picos atribuídos ao ácido pirúvico (a 1.35 ppm) e amido floridiano (a 5.34 e 4.96 ppm). As letras gregas indicam picos atribuídos aos dissacáridos de carragenina correspondentes.

Um sinal complexo que aparece entre 5.6 e 5.5 ppm no espectro KIMNat é remanescente dos prótons de **D2S**, anéis **6S** que ocorrem em λ -carragenina e ν -carragenina (Larson, 1992; van de Velde et al., 2004). Observe que, para o KIMNalk, esse sinal reduz para um único pico centrado em 5.54 ppm com um ombro em 5.6 ppm. Isso é indicativo da conversão induzida por álcalis de unidades de dissacárido λ -carragenina, que resulta em uma carragenina híbrida menos sulfatada. Contaminantes e substituintes de carragenina, como amido floridiano e ácido pirúvico, também são detetados em 5.34, 4.96 e 1.35 ppm, respetivamente (Larson, 1992; van de Velde et al., 2004). Estes não foram removidos pelo

tratamento com álcalis (ver sinais destacados com estrelas na Figura 4.2) e, como tal, podem afetar as propriedades reológicas de ambos os extratos híbridos de carragenina. Além disso, as contribuições desses contaminantes e substituintes aumentam a complexidade da avaliação quantitativa dos dissacáridos K e I nas duas carrageninas híbridas. No entanto, supondo que as contribuições de amido floridiano sejam as mesmas nos dois extratos, as proporções de intensidade de pico dos sinais em 5.1 ppm sobre os sinais em 5.3 ppm fornecem uma estimativa do conteúdo relativo nos dissacáridos K e I. A análise química resumida na Tabela 4.1 em geral confirma que o KIMNalk é significativamente menos sulfatado que o KIMNat, pois as proporções A_{930} / A_{1240} e K / I são maiores.

4.1.2 Reologia das soluções de carragenina em 0.5 M de NaCl

Carragenina híbrida natural (KIMNat)

A Figura 4.3 mostra as curvas de fluxo das soluções selecionadas da KIMNat.

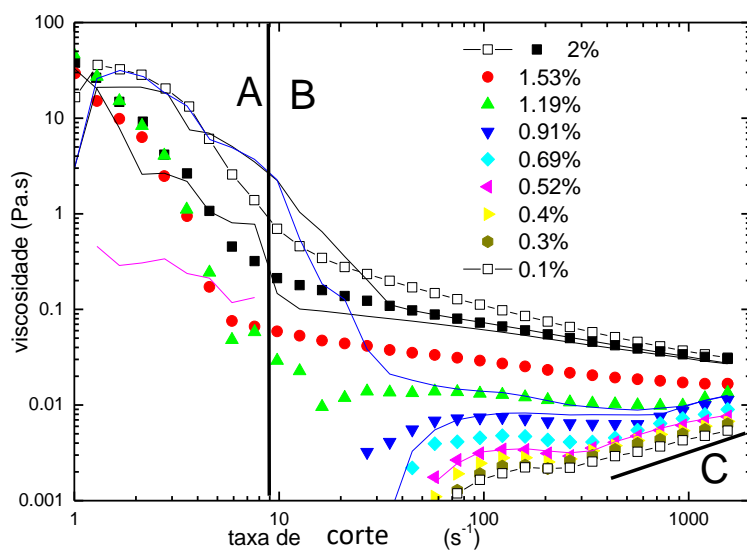


Figura 4.3 Curvas de fluxo de soluções KIMNat selecionadas (concentrações de KIMNat indicadas na legenda) medidas varrendo para cima as taxas de corte (símbolos abertos) e varrendo para baixo as taxas de corte (símbolos sólidos). Linhas são medidas realizadas com réplicas

No regime de baixa taxa de corte, delimitado por uma linha vertical e rótulo A, limitação da sensibilidade ao torque do reômetro, juntamente com a inércia das amostras (com longo tempo associado para iniciar um fluxo constante, o que implica que tempos de medição mais longos seriam necessário), impede a medição de uma viscosidade Newtoniana. Esta limitação é mais evidente para soluções preparadas com menos de 1% em peso de KIMNat. Em concentrações maiores, a tixotropia é mostrada, o que aumenta ainda mais a complexidade da análise de dados. Isto é ilustrado para a solução com uma concentração de 2%, onde varrendo para cima as taxas de corte (símbolos abertos) dá leituras de viscosidade diferentes do que varrendo para baixo (símbolos sólidos) as taxas de corte. A tixotropia desaparece para concentrações abaixo de 0.7% em peso. Há um regime de taxas de corte, marcado com B, onde uma viscosidade Newtoniana aparece antes de um comportamento pseudoplástico de corte em maiores taxas de corte. A largura deste regime depende da concentração de KIMNat na solução. Então, em maiores taxas de corte e para as soluções mais diluídas, um regime final, marcado com C, aparece onde a viscosidade de corte aumenta com a taxa de corte. Quanto menor a viscosidade, mais cedo o início deste regime. O mesmo é caracterizado por uma lei de potência (assinalada por uma reta no regime C na Figura 4.3) independente da concentração. Tal regime é a assinatura da instabilidade de Taylor que é alcançada quando forças inerciais ultrapassam as forças de corte. Assim, os dados pertencentes ao regime B foram levados em consideração para a análise dos dados. Além disso, apenas os experimentos de varrimento de altas para baixas taxas de corte foram considerados. Assim todas as amostras foram submetidas ao mesmo histórico de corte, isto é, um primeiro varrimento das taxas de corte de baixas para altos valores. As linhas na Figura 4.3 são os dados medidos com um segundo conjunto de soluções. A boa sobreposição de linhas e símbolos indica a boa reprodutibilidade na preparação da amostra e nas medições reológicas, além de justificar o uso do varrimento das taxas de corte para baixo para melhor análise de dados.

A análise consiste em captar a viscosidade Newtoniana (valor de platô a taxas de corte mais baixas) de cada solução e calcular a viscosidade específica (a viscosidade Newtoniana da solução de NaCl 0.5 mol/L é 1 mPa.s). A dependência das viscosidades específicas medidas em função da concentração para dois conjuntos de soluções KIMNat (obtidas a partir de duas extrações diferentes) está representada na Figura 4.4. Os dados não puderam ser satisfatoriamente ajustados com a Equação 2.1, pois os valores

para todos os parâmetros foram retornados com grandes erros. Assim, para limitar o número de parâmetros a ajustar e melhorar a qualidade do ajuste de dados, a viscosidade intrínseca foi calculada a partir da concentração c^* onde $\eta_o=2\eta_s$, ou seja, $\eta_{spe}=1$. Para o segundo conjunto de soluções, encontramos $c^* = 0.0035$ g / mL e, portanto, $[\eta] = 1 / c^* = 286$ mL / g (c^* é assinalada com linhas pontilhadas vertical e horizontal na Figura). A inserção deste valor de $[\eta]$ na Equação 2.1 permitiu um ajuste satisfatório aos dados, retornando os parâmetros listados na Figura 4.4.

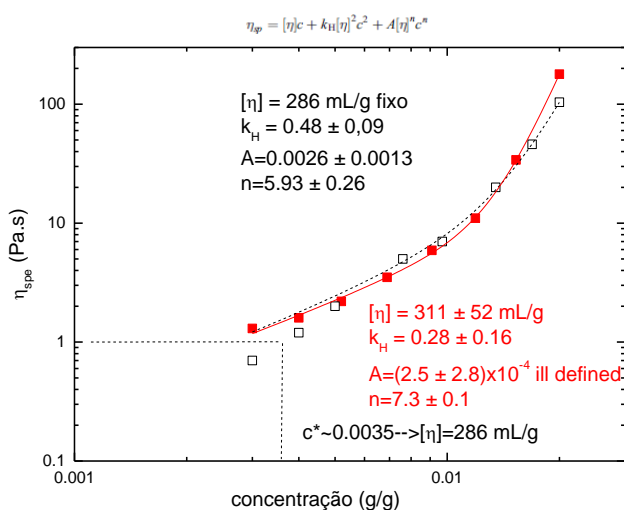


Figura 4.4 Dependência de concentração das viscosidades específicas de soluções KIMNat preparadas a partir de 2 extrações diferentes de KIMNat (sólido vermelho e símbolos negros vazios). Linhas pontilhadas vermelhas e pretas são ajustes da Equação 2.1 aos dados.

A mesma análise de dados não pôde ser realizada com o segundo extrato de KIMNat, pois as viscosidades Newtonianas de soluções mais diluídas estavam abaixo do limite de sensibilidade do reômetro. Como tal, $[\eta]$ não poderia ser extrapolado como para o primeiro extraído e, portanto, usado para otimizar o ajuste da Equação 2.1 para os dados. No entanto, um ajuste da Equação 2.1 aos dados retornou um valor satisfatório para todos os parâmetros na Equação 2.1, menos para o parâmetro A (ver dados e linha a vermelho na Figura 4.4, onde o erro sobre A é maior do que o valor). Essencialmente, a análise dos dados plotados na Figura com a equação de Kulicke indica que ambos os extratos mostram uma viscosidade intrínseca similar, da ordem de 300 mL / g. Este valor está de acordo com os valores

encontrados para carrageninas KIMN extraídas de um conjunto de *M. stellatus* cultivados, usando um protocolo quase similar (Azevedo et al., 2015). Os valores encontrados para os coeficientes de Huggins indicam que o NaCl 0.5 mol/L é um solvente bom (valores pequenos) ou neutro (valores próximos a 0.5) para esta carragenina (Doi, M., Edwards, 1986), e está próximo aos valores teóricos encontrados para polímeros rígidos (com conformação de bastonetes) e polissacáridos como goma xantana (Berry, D.H., Russle, 1987). Os valores do parâmetro n indicam que o expoente de Mark Houwink a é da ordem de 0.57-0.47, o que é consistente com a qualidade do solvente neutro de NaCl 0.5 M sugerida pelo coeficiente de Huggins. No entanto, a dificuldade em ajustar a Equação 2.1 aos dados, que é ilustrada, por exemplo, nos erros grandes inaceitáveis no parâmetro A , é uma sugestão para questionar a validade de tal equação para as soluções estudadas na Figura 4.4. De facto, a dependência da viscosidade de corte (medida para taxas de corte pertencentes ao regime B) para com a temperatura nas soluções selecionadas sugerem que o KIMNat tem uma forma de hélice a 25°C para maiores concentrações. A Figura 4.5 mostra uma mudança na dependência da viscosidade com a temperatura. Para temperaturas mais altas, um comportamento de tipo Arrhenius é observado. Mas, abaixo de uma temperatura T_{on} , que é menor para concentrações menores, a viscosidade aumenta mais rapidamente. Como uma solução de hélices é mais viscosa do que uma solução de bobinas, um aumento mais rápido da viscosidade aparece na dependência térmica da viscosidade. Não foi possível medir T_{on} (dentro da faixa de temperatura testada) para as menores concentrações. Portanto, os dados da Figura 4.5 sugerem que, em concentrações maiores, as cadeias de KIMNat estão na conformação helicoidal, enquanto estão essencialmente na conformação da bobina em concentrações menores, uma vez que não há sal de NaCl suficiente para induzir a transição conformacional neste tipo de carragenina híbrida para temperaturas entre 80°C e 25°C. Assim sendo, a Equação 2.1 não é suficiente para descrever completamente a dependência das viscosidades Newtonianas com a concentração, já que duas populações de macromoléculas realmente contribuem para os dados plotados na Figura 4.4. Entretanto, a Figura 4.5 indica que os conformadores helicoidais estão presentes na maioria das soluções estudadas (com concentrações acima de 0.05 g / g). Assim, a análise de dados essencialmente transmite informações dos conformeros helicoidais de KIMNat 0.5 mol/L de NaCl. Além disso, a evidência de conformadores helicoidais em concentrações maiores pode ser conectada com a tixotropia exibida em soluções

concentradas de KIMNat. Dentro desta imagem, a possível agregação de conformadores helicoidais KIMNat geraria maiores valores de viscosidade de corte à baixa taxa de deformação durante o aumento das taxas de corte. Então, durante descida um tempo insuficiente é dado para a reagregação das hélices, dando assim menores viscosidades, explicando assim a tixotropia.

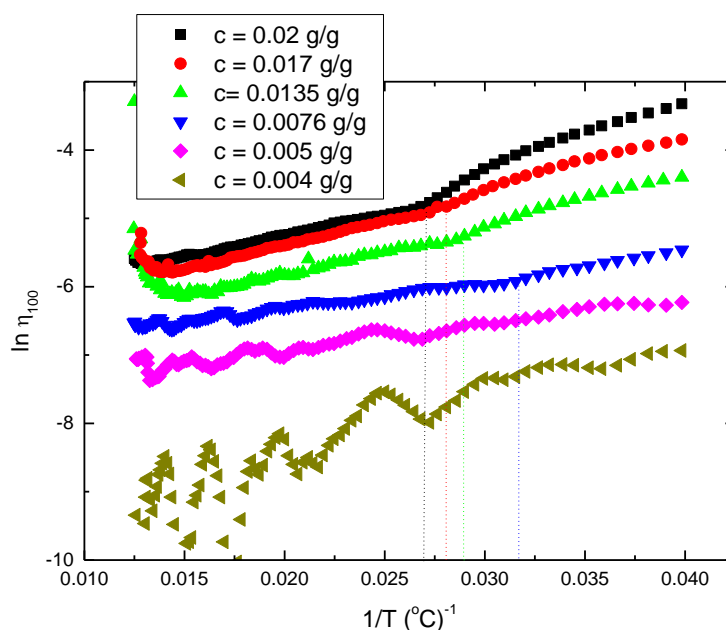


Figura 4.5 Dependência em temperatura da viscosidade de corte medida a 100 s⁻¹ (η_{100}) para as soluções selecionadas de KIMN. Linhas verticais tracejadas indicam o inverso da temperatura T_{on} na qual ocorre o início da transição bobina-a-hélice.

Carragenina híbrida de extração alcalina (KIMNalk)

A Figura 4.6 mostra algumas curvas de fluxo de soluções de KIMNalk preparadas em diferentes concentrações e estudadas pelo aumento das taxas de corte. Curvas similares foram obtidas quando as taxas de corte foram varridas de alto para baixo, indicando a ausência de qualquer tixotropia para este polissacárido. A reprodutibilidade satisfatória dos dados foi alcançada, como ilustrado pelas curvas de fluxo, medidas com duas soluções preparadas na mesma concentração de carragenina (ver linha na Figura 4.6). No regime de taxas de corte onde nenhum artefacto experimental está em jogo (as áreas sombreadas marcadas como 1) e 2) na Figura 4.6 indicam a limitação de sensibilidade ao torque e instabilidade inercial, respetivamente), para a maioria das soluções, a viscosidade de corte mostra um

platô, indicando um comportamento Newtoniano, seguido de um regime pseudoplástico. O regime pseudoplástico de corte desaparece para concentrações mais baixas de carragenina quando se deixa o regime semidiluído com interações polímero-polímero causando a queda da viscosidade com taxas crescentes de corte (Colby, 2010), para atingir o regime diluído de concentração. Em geral, os dados na Figura 4.6 mostram que a viscosidade de corte das soluções de KIMNalk é muito menor do que a viscosidade de corte das soluções KIMNat preparadas em concentrações semelhantes.

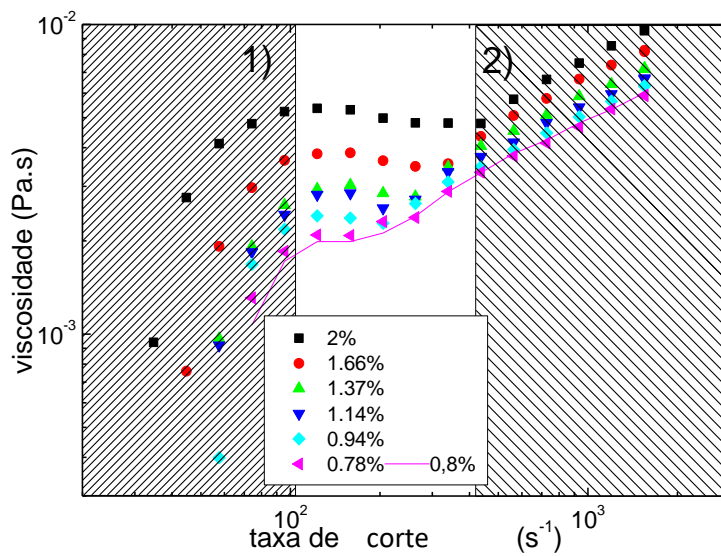


Figura 4.6 Curvas de fluxo de soluções KIMNalk. Os regimes 1 e 2 indicam a faixa de taxas de corte para as quais os dados experimentais foram rejeitados.

A viscosidade Newtoniana das soluções de KIMNalk foi utilizada para calcular as correspondentes viscosidades específicas, e sua dependência de concentração é relatada na Figura 4.7.

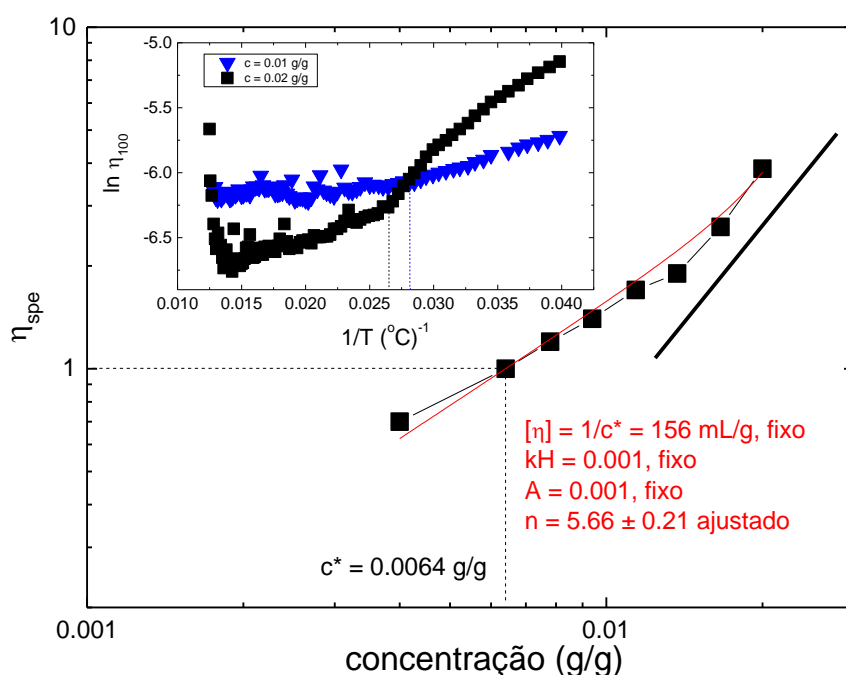


Figura 4.7 Viscosidade específica de soluções em função da concentração em KIMNalk. A linha vermelha é um ajuste da Equação 2.1 aos dados (veja o texto para detalhes). A linha reta grossa indica um comportamento da lei de potência com o expoente 2. Inserção: dependência da temperatura da viscosidade de corte medida com uma taxa de corte constante de 100 s⁻¹ durante o arrefecimento de soluções de KIMNalk com concentrações de 0.02 g/g (quadrados) e 0.01 g/g (triângulos). Linhas verticais na inserção indicam T_{on}.

Os dados da Figura 4.7 não puderam ser ajustados com a Equação 2.1, Este fato era previsível uma vez que, esta carragenina híbrida forma um gel a partir de agregados de hélices (Azevedo et al., 2014, 2013). Em concentrações maiores, soluções de hélices são sondadas por reometria, como sugerido pelas curvas na inserção da Figura 4.7, que mostram as temperaturas T_{on} para o início da formação de bobina a hélice. Em concentrações mais baixas, as bobinas de KIMNalk sobrepostas serão essencialmente responsáveis pela resposta viscoelástica. No entanto, a fim de fornecer uma comparação quantitativa com o sistema KIMNat, a viscosidade intrínseca (estimada a partir da duplicação da viscosidade da solução em relação à viscosidade do solvente em c*), foi inserida na Equação 2.1. Os parâmetros k_H e A receberam valores fixos para permitir a convergência do ajuste. Com essa abordagem, um expoente n foi calculado, o que dá um expoente de Mark-Houwink a da ordem de 0.6. Este expoente indica que o NaCl 0.5 mol/L é quase o solvente *theta* (neutro) para o KIMNalk, o que está em harmonia com o resultado obtido com o KIMNat mais sulfatado. Por outro lado, a dependência quadrática de η_{spe}

com concentração para $c > c^*$ (a concentração crítica para o início do regime semidiluído com sobreposição significativa de cadeias polissacarídeas ou hélices) sugere um regime de soluções semidiluídas e não entrelaçadas de polímeros neutros, o que é esperado uma vez que a grande força iônica do solvente deve rastrear qualquer efeito de carga no polissacárido sulfatado. Assim, dentro da faixa de concentração testada e da força iônica utilizada, não se espera que agregados de hélices se formem em soluções novas de KIMNalk. Isso confirma que o tratamento alcalino leve usado para extrair este polissacárido não produzirá carragenina híbrida com propriedades de gelificação significativas, o que está de acordo com estudos anteriores (Azevedo et al., 2013). A este respeito, as cadeias de KIMNalk são mais curtas do que as do extrato natural (compare as viscosidades intrínsecas), o que é esperado considerando a quebra hidrolítica das cadeias de polissacáridos induzida pelo tratamento com solução alcalina quente, como relatado em outros lugares (Azevedo et al., 2013).

Soluções a partir de uma mistura comercial de carragenina kappa e iota (K + I)

O estudo do diagrama de fases da mistura de carragenina em NaCl mostrou (Azevedo et al., 2013; Torres, Azevedo, & Hilliou, 2016) que este sistema comercial estabelece um gel dentro de 24 horas a 25°C, para concentrações de carragenina tão baixas quanto 1% em peso. Assim, as concentrações relatadas na Figura 4.8 são significativamente menores do que as testadas para KIMNat e KIMNalk. Suspensões, soluções tixotrópicas sem viscosidade de corte zero e eventualmente géis são formados em NaCl 0.5 M. Isto é ilustrado na Figura 4.8 para duas soluções que apresentam uma tixotropia significativa e nenhum regime Newtoniano de viscosidade ao aumentar as taxas de corte. Um forte comportamento pseudoplástico aparece em menores taxas de corte, que é uma reminiscência do desmembramento de um gel fraco. Isto porque a lei de potência limitante de -1, que sinaliza uma instabilidade de fluxo (uma tensão de corte constante é medida quando aumenta a taxa de corte), é violada. O regime Newtoniano de viscosidade é alcançado apenas para soluções mais diluídas quando a taxa de corte é variada de altas para baixas taxas.

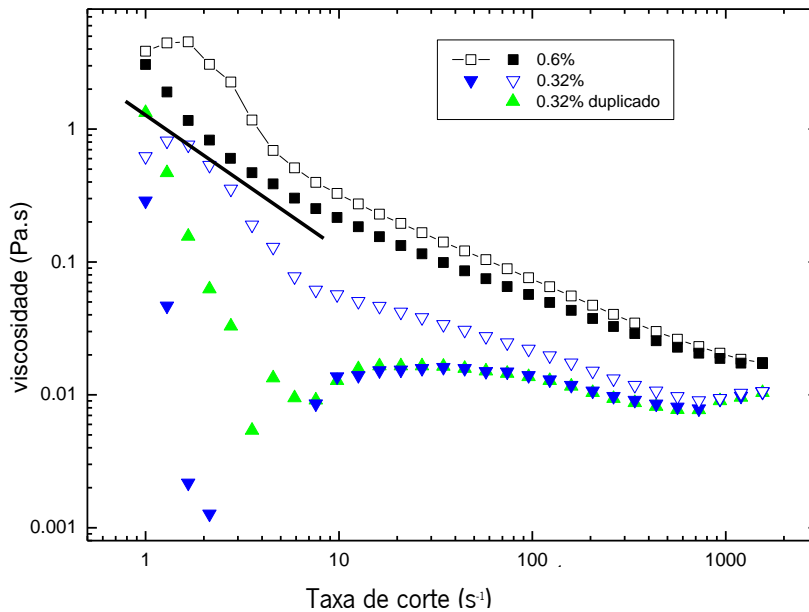


Figura 4.8 Curvas de fluxo de soluções K + I com concentrações de 0.006 g / g (quadrados) e 0.0032 g / g (triângulos) submetidas a um varrimento de taxas de corte crescente (símbolos vazios) ou um varrimento de taxas de corte decrescente (símbolos sólidos). Os triângulos superiores (verdes) foram medidos varrendo as taxas de corte com soluções duplicadas preparadas em uma concentração similar (0.0032 g / g). A linha grossa indica um declive -1 indicativo de instabilidade de fluxo.

Como lidamos com uma mistura de carrageninas, a Equação 2.1 se torna inútil para extrair qualquer viscosidade intrínseca da análise dos dados relatados na Figura 4.9, a menos que duas populações de carrageninas sejam consideradas. Assim, um ajuste correto exigiria a análise de um mínimo de 9 pontos de dados, que são de fato plotados na Figura 4.9. Entretanto, nenhuma convergência para os oito parâmetros foi encontrada. Ficamos então com uma análise semi-quantitativa dos dados na Figura 4.9. Tomando a mesma estratégia para uma estimativa da viscosidade intrínseca, um valor de 1000 mL / g é calculado (veja a localização da concentração de sobreposição c^*) que sugere que estas carragenina comercial são significativamente maiores, ou mais semelhantes a bastonetes, do que KIMNat e KIMNalk. Muito provavelmente, estes são conformadores helicoidais de K e I, uma vez que estas carrageninas são conhecidas por exibir uma transição de bobinas a hélice a 22°C e 57°C em NaCl (ver referências citadas em (van de Velde et al., 2001) e (van de Velde et al., 2005)). Alternativamente, pode-se concluir que c^* é superestimado. Isto porque um regime não diluído com macromoléculas sobrepostas, e caracterizado

com um comportamento de lei de potência com expoente 2, é visto para a dependência da concentração específica da viscosidade em toda a gama de concentrações testadas na Figura 4.9.

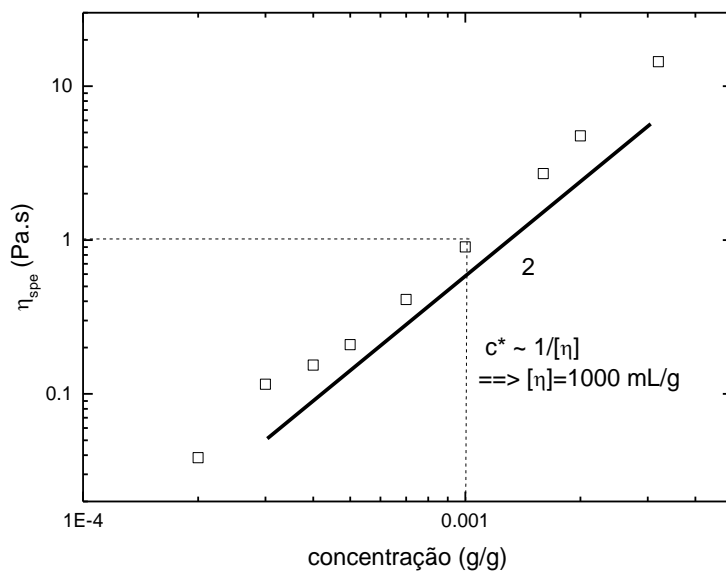


Figura 4.9 Dependência de concentração das viscosidades específicas das soluções K + I. A linha grossa representa uma lei de potência com o expoente 2.

Agora, comparamos as curvas de escoamento (obtidas varrendo as taxas de corte de altos para baixos valores) dos três sistemas para uma concentração de polissacárido de 0.4% em peso correspondente à usada na formulação de fluido de perfuração.

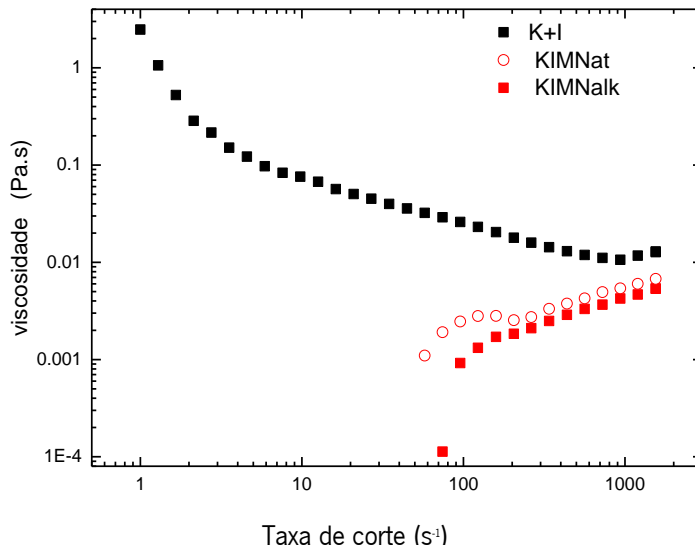


Figura 4.10 Curvas de fluxo a 0.4% em peso de carragenina.

Deixando de lado os problemas experimentais associadas a instabilidades de Taylor em maiores taxas de corte (para soluções KIMNat e KIMNalk) ou o formação estrutural devido as hélices agregantes (K + I), com um comportamento pseudoplástico típico de polímeros semirrígidos com agregação em menores taxas de corte (Doi, M., Edwards, 1986; Hilliou, Vlassopoulos, & Rehahn, 2000), a comparação das curvas de fluxo na Figura 4.10 sugere que o sistema K + I engrossará melhor a formulação do fluido de perfuração se negligenciar as interações químicas e físicas entre a carragenina comercial, a bentonita e outros elementos usados na formulação. A maior viscosidade do sistema K+I em 0.5 mol/L de NaCl é devido a presença de agregados de hélices. Tal conformação em hélice não existe para as soluções de KIMNat e KIMNalk. Para 0.4 % em peso de polímero em 0.5 M de NaCl, a KIMNat e a KIMNalk apresentam conformações de bobinas. A solução de KIMNat é mais viscosa porque pertence ao regime semidiluído (com concentração superior a c^* , ver Figura 4.4), ao contrário da solução de KIMNalk que pertence ao regime diluído (com concentração inferior a c^* , ver Figura 4.7) devido a menor viscosidade intrínseca da KIMNalk.

Para os três tipos de soluções de carragenina estudadas aqui, a dependência da viscosidade específica com a concentração em polímero, reportada na Figura 4.11, difere fortemente do regime semidiluído de Fluoss esperado para polieletrólitos em condição sem sal. Como todos os dados reológicos são determinados em NaCl 0.5 M, a ausência de qualquer regime Fluoss não é surpresa. De facto, uma dependência quadrática da viscosidade com a concentração corresponde à previsão de leis de escala para polímeros neutros no solvente *theta* em regime semidiluído sem entrelaçamentos (Colby, 2010). Ao contrário, a dependência cubica corresponde a soluções semidiluídas de cadeias poliméricas semirrígidas (Berry, D.H., Russle, 1987). Assim, para a faixa de concentração aqui estudada e a força iónica usada para imitar a condição da formulação de fluidos de perfuração, todos os sistemas de carragenina se comportam como polímeros neutros, provavelmente com conformação helicoidal (polímero semirrígido) para a mistura K + I, explicando assim a maior viscosidade observada para este sistema. Assim, mistura K+I deve mostrar uma tendência para separação de fases a longo prazo, e mesmo após 24 horas, como mostrado em outra parte (Azevedo et al., 2014; Torres et al., 2016).

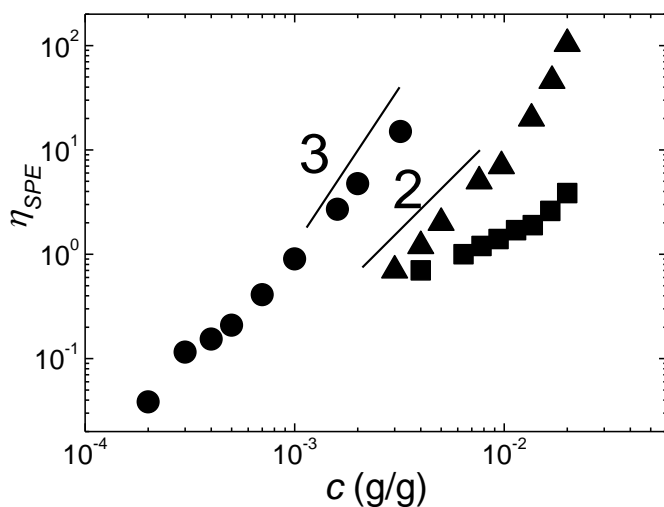


Figura 4.11 Dependência de concentração das viscosidades específicas das soluções K + I (bolas), KIMNat (triângulos) e KIMNalk (quadrados) em 0.5 M NaCl. As linhas grossas representam as leis de potência com expoentes indicados.

4.2. ESTUDO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

4.2.1. Caracterização reológica dos fluidos de perfuração

A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos nas análises de reologia viscosimétrica para os fluidos formulados na ausência da carragenina (F1), com a carragenina de extração alcalina (F2), com a carragenina de extração natural (F3) e com a mistura de carrageninas comerciais do tipo kappa e iota, sendo 70% da kappa com 30% da iota, em massa (F4). Todos os ensaios foram feitos em triplicata e os valores médios da viscosidade são reportadas na Figura 4.12 bem como os erros. A tabela 4.2 apresenta os valores dos pH bem como os valores dos parâmetros viscoelásticos definidos pela norma.

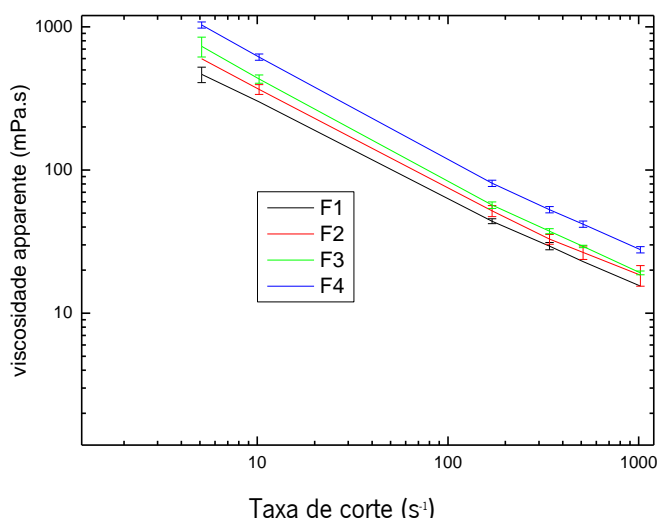


Figura 4.12 Curvas de fluxo dos fluidos de perfuração F1, F2, F3 e F4, obtidas com viscosímetro Fann 35A.

Verifica-se que a presença da carragenina exerce influência no comportamento reológico. Os fluidos ficam mais viscosos e mais reo-fluidificantes, como mostram na tabela 4.2 os valores dos parâmetros K e n obtidos a partir dos ajustes das curvas apresentadas na Figura 4.12 com a Equação 2.5. O nível de viscosidade do fluido formulado com K+I é consistente com o resultado obtido para um fluido de formulação semelhante mas com a utilização de carragenina kappa comercial como aditivo (Liszt Yeltsin

C.M., 2016). A mistura de carrageninas comerciais proporciona a maior viscosidade dos fluidos, uma vez que os 3 parâmetros VA, VP e LE são os mais elevados na Tabela 4.2. Não é possível distinguir o efeito de espessamento do fluido pela KIMNalk ou a KIMNat com a análise dos parâmetros LE e VA, embora o parâmetro VP sugere que a KIMNalk proporciona uma maior viscosidade ao fluido de perfuração, em comparação com a KIMNat. Os parâmetros G_r e G_i não permitem distinguir os efeitos da KIMNalk e KIMNat sobre o fluido. O fluido F4 apresenta os valores mais elevados para estes 2 parâmetros, sem prejuízo de uma maior tixotropia. A mesma pode ser quantificada de maneira aproximada pela razão $(G_r - G_i)/G_i$, que traduz a quantidade de estrutura recuperada num intervalo de tempo fixo. Os ratios calculados na Tabela 4.2 sugerem que os fluidos preparados com KIMNalk e KIMNat levem mais tempo para recuperar uma estrutura viscoelástica quando comparado ao fluido de controle ou ao fluido formulado com a mistura comercial.

O aumento da viscosidade de suspensões de bentonita com a adição de polieletrólitos sulfatados é um resultado já bem estabelecido (Luckham & Rossi, 1999). A repulsão eletrostática entre as partículas de bentonita é modulada pela presença do polietrólito e a floculação das partículas leva a um aumento da viscosidade da suspensão. Assim polieletrólitos com maior densidade de cargas negativas produzem um maior efeito sobre a viscosidade do fluido. Sendo o KIMNat o mais sulfatado dos polieletrólitos utilizados na Figura 4.12, as interações eletrostáticas entre polímero e bentonita não podem explicar o comportamento mais viscoelástico encontrado com a mistura comercial K+I menos sulfatada. Uma possível explicação para a maior viscosidade evidenciada pelo fluido F4 é a conformação em hélice das carrageninas kappa e iota. O papel preponderante da conformação macromolecular do polieletrólito sobre as interações eletrostáticas já foi reconhecido em estudos reológicos de suspensões de sódio-montmorilonite formuladas com poliácridamida aniônica (Heller & Keren, 2002). (Madruga, da Câmara, Marques, & Balaban, 2018) chegaram ao mesmo raciocínio no estudo de fluidos com formulações semelhantes, mas com carragenina comercial kappa no papel de aditivo.

Tabela 4.2 Parâmetros medidos para os fluidos F1, F2, F3 e F4, e calculados com o ajuste da Equação 2.5 aos dados reportados na Figura 4.12

parâmetros	F1	F2	F3	F4
K (mPa.s)	1368 ± 25	1808 ± 43	1937 ± 208	3062 ± 214
n	-0.658 ± 0.007	-0.682 ± 0.009	-0.672 ± 0.017	-0.691 ± 0.014
pH	9	10	10	10
Parâmetros				
VA (mPa.s)	7.75 ± 0.75	9.5 ± 1.5	9.2 ± 0.3	13.9 ± 0.7
VP (mPa.s)	7.4 ± 0.8	10.2 ± 0.1	8.1 ± 0.6	14.1 ± 0.7
LE (mPa.s)	15.5 ± 1.5	19 ± 3	18.3 ± 0.6	27.8 ± 1.4
G_i (Pa)	2.55 ± 0.13	3.06 ± 0.29	3.4 ± 0.2	5.44 ± 0.34
G_f (Pa)	3.23 ± 0.17	4.42 ± 0.34	4.76 ± 0.17	6.80 ± 0.68
$(G_f - G_i)/G_f$	0.21 ± 0.11	0.31 ± 0.27	0.28 ± 0.19	0.2 ± 0.17

4.2.2. Ensaios de filtração

A tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de filtração para os fluidos formulados na ausência da carragenina (F1), com a KIMNalk (F2) com a KIMNat (F3), e com a mistura de carrageninas comerciais do tipo kappa e iota (K+I), sendo 70% da kappa com 30% da iota, em massa (F4). Todos os ensaios foram feitos em triplicata e lançadas as médias nas tabelas e os erros na Tabela 4.3. Verifica-se que a presença do polímero KIMNalk e KIMNat, ou da mistura comercial K+I, exerce influência no volume de filtrado, o que é determinante para a escolha do aditivo como agente formador do fluido de perfuração. Um menor volume de filtrado foi medido com a carragenina híbrida mais sulfatada (KIMNat), que apresentou uma viscosidade inferior a viscosidade obtida com a mistura comercial em 0.5 M NaCl, como já mostrado nesta tese. É importante notar aqui que o fluido mais viscoelástico F4 não mostrou o menor volume de filtrado. Podemos de facto encontrar na literatura relatos sobre a ausência de relacionamento entre uma maior viscosidade do fluido e um menor volume de filtrado (ver por exemplo Li et al. 2016).

O volume de filtrado obtido com o KIMNat é da mesma ordem de grandeza do que o volume medido com uma carragenina kappa comercial num estudo anterior (Liszt Yeltsin C.M., 2016; Madruga et al., 2018). Neste estudo, os autores relacionaram os baixos valores de volume de filtrado com a conformação em forma de hélice da carragenina kappa que proporciona uma maior viscosidade ao fluido de perfuração. No presente caso, o estudo reológico de soluções de KIMNat em 0.5 mol/L NaCl indicou que as cadeias apresentam uma conformação de Pelota/bobina para uma concentração em KIMNat correspondente a concentração da formulação do fluido. Por outro lado, a mistura K+I apresenta uma conformação em hélice, e por isso, as soluções de K+I em 0.5 M NaCl mostram uma tendência para sedimentar após 24 horas (Azevedo et al., 2014). Assim, os resultados na Tabela 4.3 sugerem que, ao contrário do estudo anterior (Madruga et al., 2018), uma conformação de hélice, proporcionando uma maior viscosidade, não parece ser o parâmetro mais relevante para obter menor volume de filtrado. Podemos então invocar diferenças na estrutura química e em particular a quantidade de grupos sulfatados na cadeia polimérica, e as interações entre grupos SO_3^- e cargas da bentonita ou mesmo a goma xantana. De facto, uma separação de fase entre a goma xantana e polieletrólitos com cargas negativas, inclusive carragenina lambda, foi documentada (Boyd et al., 2009). Polieletrólitos com menos cargas negativas não levaram a tal separação de fase, que corresponde a formação de nano fibras resultando da associação de goma xantana e carragenina (Boyd et al., 2009). Sendo o melhor resultado de filtração obtido com a KIMNat, as demais análises de contaminação com cátions foram realizadas com este polissacárido.

Tabela 4.3 Ensaio de filtração para os fluidos F1, F2 e F3

Leitura	F1	F2	F3	F4
Volume de filtrado	15.9 ± 0.6 mL	14.93 ± 1.6 mL	9.8 ± 0.1 mL	13.1 ± 0.2 mL

4.2.3. Resistência a presença de sais

A Figura 4.13 apresenta os resultados de viscosimetria realizados com o fluido F3 contaminado com cátions monovalentes (Na^+), e cátions bivalentes (Ca^{++}).

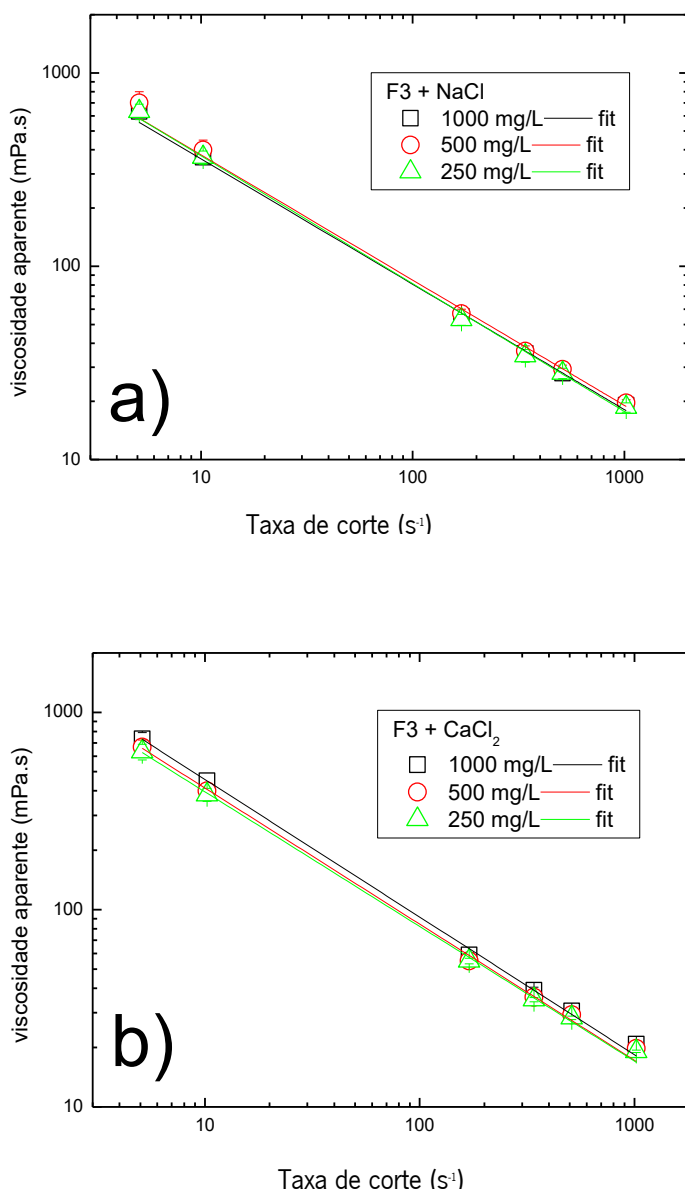


Figura 4.13 Curvas de fluxo do fluido de perfuração F3 contaminado com NaCl (a) ou CaCl_2 (b), e obtidas com viscosímetro Fann 35A.

Na tabela 4.4 são apresentados os resultados dos cálculos dos parâmetros viscosos e de tensão obtidos a partir da análise das curvas da Figura 4.13. O fluido (F3) à base de carragenina híbrida mostra uma boa resistência à contaminação por íons monovalentes uma vez que todos os parâmetros da Tabela 4.4 são insensíveis a adição de NaCl. O mesmo resultado foi obtido com carragenina kappa comercial (Liszt Yeltsin C.M., 2016; Madruga et al., 2018). A resistência a contaminação por CaCl_2 é ligeiramente menor, pois os parâmetros mostram um aumento com a adição de 1000 mg/L de cátions Ca^{2+} . Contudo, uma comparação dos dados da Tabela 4.4 com os dados da Tabela 4.2 indica que a contaminação com sal leva a um aumento das propriedades VP e LE dos fluidos formulados com KIMNat. Mais uma vez, este aumento da viscosidade com a contaminação em sal acompanha um maior volume de filtração, pelo que fica difícil explicar as propriedades de filtração só com base a reologia dos fluidos.

Tabela 4.4 Parâmetros viscosimétricos para os fluidos formulados com a KIMNat e diferentes valores de NaCl ou CaCl_2 (em mg/L), extraídos da análise das curvas apresentadas na Figura 4.13, e valores de tensões inicial G_i e final G_f .

	NaCl (mg/L)			CaCl_2 (mg/L)		
	1000	500	250	1000	500	250
K	1599 ± 175	1676 ± 230	1708 ± 182	2276 ± 55	2024 ± 62	1902 ± 47
n	-0.65 ± 0.02	-0.648 ± 0.023	-0.661 ± 0.016	-0.697 ± 0.009	-0.69 ± 0.01	-0.682 ± 0.009
pH	10	9	10	-	-	-
Parâmetros						
VA	9.6 ± 0.4	9.8 ± 0.4	9.3 ± 0.5	10.4 ± 0.4	9.9 ± 0.3	9.55 ± 0.15
VP	8.8 ± 0.9	9.7 ± 0.7	9.3 ± 0.7	9.8 ± 0.2	9.5 ± 0.6	9.2 ± 0.3
LE	19.1 ± 0.8	19.6 ± 0.8	18.6 ± 1	20.8 ± 0.8	19.8 ± 0.6	19.1 ± 0.3
G_i	3.23 ± 0.17	3.40 ± 0.34	3.23 ± 0.17	3.57 ± 0.18	3.40 ± 0.17	3.06 ± 0.15
G_f	4.08 ± 0.29	4.42 ± 0.34	4.08 ± 0.29	4.59 ± 0.23	4.25 ± 0.17	4.59 ± 0.23
$(G_f - G_i)/G_i$	0.21 ± 0.15	0.32 ± 0.23	0.21 ± 0.15	0.22 ± 0.17	0.20 ± 0.16	0.33 ± 0.14

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de volume de filtrado para o fluido F3 contaminado com cátions monovalentes (Na^+), nas concentrações de 1000mg/L (F3.1), 500mg/L (F3.2) e 250mg/L (F3.3).

Tabela 4.5 Ensaios de volume de filtrado para os fluidos F3.1, F3.2 e F3.3.

Leitura	F3.1	F3.2	F3.3
Volume de filtrado	10.9 ± 0.1 mL	10.4 ± 0.3 mL	10.5 ± 0.3 mL

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados de volume de filtrado para o fluido F3 contaminado com cátions bivalentes (Ca^{++}), nas concentrações em cátions de 1000mg/L (F3.4), 500mg/L (F3.5) e 250mg/L (F3.6). Os fluidos à base de KIMNat mostraram boa resistência à contaminação por íons monovalentes e bivalentes. Este resultado vai ao encontro do estudo de Liszt et al. (2018), onde fluidos preparados com carragenina kappa comercial mostram volumes de filtrado variando entre 10.5 e 11 mL com a adição de Ca^{++} ou Na^+ . A ausência de efeito da contaminação por íons sobre o volume filtrado do fluido com KIMNat era esperada, uma vez que o estudo reológico de soluções de KIMNat em 0.5 M NaCl e a baixa concentração (inferior a 0.5% em peso) revelou um comportamento semelhante ao comportamento de polímero neutro em solução (ver a ausência do regime de Fluoss). A quantidade de cátions no fluido de perfuração é suficientemente alta para estabilizar a conformação da KIMNat e anular o caráter de polieletrólito da mesma. Assim, adicionar mais íons a um polímero neutro não levará a qualquer mudança das propriedades físicas do fluido.

Tabela 4.6 Ensaios de volume de filtrado para os fluidos F3.4, F3.5 e F3.6

Leitura	F3.4	F3.4	F3.6
Volume de filtrado	10.00 ± 0.25 mL	10.6 ± 0.5 mL	10.2 ± 0.3 mL

4.2.4. Conclusões do estudo dos fluidos de perfuração

Como tal, este estudo sugere que a conformação helicoidal do polissacárido não conduz as propriedades de filtração do WBF, mas que o grau de grupos sulfato na cadeia de carragenina. Mais importante, as interações complexas entre bentonita e polissacáridos, assim como entre os diferentes polímeros no WBF, ditam as propriedades de reologia e filtração do WBF, que aqui novamente parecem ser antagônicas, pois um WBF mais viscoelástico não produz um volume de filtrado mais baixo. Portanto, uma melhor compreensão da filtração e reologia do WBF implica o estudo futuro das relações estrutura-propriedades reológicas em misturas modelo de bentonita e carragenina. No entanto, é importante enfatizar que o KIMNat carragenina já mostrou resultados promissores no controle da perda de filtrado para fluidos de perfuração que operam em profundidades baixas, em torno de 400 m.

4.3. ESTUDO DAS SUSPENSÕES DE BENTONITA

A ideia deste estudo é abordar as seguintes questões:

- a. Por que a KIMNat é a melhor candidata para a aplicação de fluido de perfuração à base de água, considerando o menor volume de filtrado como critério de seleção?
- b. Por que o fluido formulado com a mistura K+I apresenta uma maior viscosidade para taxas de corte entre 6 e 1000 s^{-1} , e uma maior celeridade na recuperação da viscoelasticidade após redução da velocidade do fluxo?
- c. Por que os resultados de filtração não vão ao encontro dos resultados de viscosimetria dos fluidos?

Para este propósito, uma hipótese de trabalho é apresentada para vincular as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração à sua estrutura. Podem ser esperadas diferentes interações eletrostáticas de partículas de polissacárido-bentonita, uma vez que o número de grupos sulfato na carragenina difere para os três tipos de polissacáridos testados. Além disso, como as três carrageninas

apresentam propriedades moleculares e viscoelásticas diferentes em NaCl 0.5 mol/L, são esperadas diferentes propriedades de suspensão da fase líquida, nomeadamente viscosidade de corte, como ilustrado na Figura 4.10. Como resultado, diferentes graus de dispersão de bentonita na formulação do fluido de perfuração (por exemplo, dispersão de partículas únicas em oposição a agregados de partículas ou mesmo floculação de bentonita causada por interações eletrostáticas ou depleção de polissacáridos de agregados de bentonita) poderiam explicar as diferenças em ambos os métodos de filtração e dados reológicos. Assim, para tratar da questão da agregação ou floculação da bentonita, sob condições de equilíbrio (fluido ao repouso) e de escoamento, sistemas modelos serão estudados em lugar das formulações mais complexas do fluido de perfuração. Além disso, a reometria será a principal ferramenta para avaliar o grau de dispersão e os atributos viscoelásticos, enquanto difração de raios X de grande ângulo (WAXD) e microscopia ótica serão usados para elucidar as características estruturais das suspensões.

4.3.1. Suspensões em NaCl 0.5 mol/L

Diferentes suspensões de bentonita foram primeiro pesquisadas para imitar as formulações de fluido de perfuração usadas na análise de filtração e fluxo, e para avaliar a sua adequação para caracterização reológica. Estabilidade da suspensão (sem sedimentação ou então com velocidade lenta) e viscosidade grande o suficiente são necessárias para lidar com a duração do teste reológico e a sensibilidade ao torque do reómetro rotacional, respetivamente. Assim, prepararam-se suspensões preliminares de bentonita utilizando 0.4% em peso de carragenina em NaCl 0.5 mol/L como fluido de suspensão. Estes são quase os mesmos montantes que para as formulações de fluidos de perfuração. Estudos anteriores mostraram que essa concentração de carragenina e força iónica dão soluções claras com ausência de agregação polissacarídica ao longo de 24 horas, enquanto soluções com concentrações maiores levam a uma precipitação significativa de carragenina (Azevedo et al., 2014; Torres et al., 2016). Resultados obtidos na secção 4.1 confirmaram o carácter homogéneo das soluções de 0.4 % de carragenina em 0.5 mol/L de NaCl. Concentrações de bentonita variando de 1.5% em peso a 5% em peso foram testadas. A Figura 4.14 mostra fotos dessas suspensões de bentonita preparadas com KIMNalk, que apresentam

sedimentação significativa após 3 minutos em repouso. Resultados semelhantes foram obtidos com os outros dois tipos de carragenina.



Figura 4.14 Suspensões de bentonita preparadas em 0.5% em peso de KIMNaik em NaCl 0.5 M contendo 2.25% em peso (esquerda), 3% em peso (médio) e 5% em peso (direita) de bentonita e representadas 3 minutos após cessação da agitação à temperatura ambiente.

A velocidade de sedimentação foi medida para diferentes concentrações de bentonita, a fim de dar uma estimativa de tamanho das partículas de bentonita. A relação entre a velocidade de sedimentação de partículas $V_{s,0}$ e o raio de partículas a é dada pela lei de Stokes (Mewis J. & Wagner, N.J., 2012):

$$V_{s,0} = \frac{2a^2\Delta\rho g}{9\eta_m} \quad (4.1)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade das partículas de bentonita e a densidade do fluido de suspensão (medida como $= 1.5 \text{ g / cm}^3$ (D. Brunton, 1988),) g é a constante gravitacional e η_m é a viscosidade newtoniana do fluido de suspensão ($\eta_m = 1.8 \times 10^3 \text{ Pa.s}$, ver Figura 4.10). Na lei de Stokes, os efeitos de inércia são negligenciados, assim como as interações com outras partículas. $V_{s,0}$ foi medido a partir do registo em vídeo da sedimentação de partículas em amostras representadas na Figura 4.14.

Especificamente, o tempo a que a linha de separação de fases entre o sobrenadante e a fase concentrada opaca atingiu uma profundidade de 1.3 cm a partir do menisco da amostra foi registado. A dependência da concentração de $V_{s,0}$ é reportada na Figura 4.15, juntamente com os raios de partículas calculados a partir da Equação 4.1. As barras de erros foram calculadas a partir de medições triplicadas.

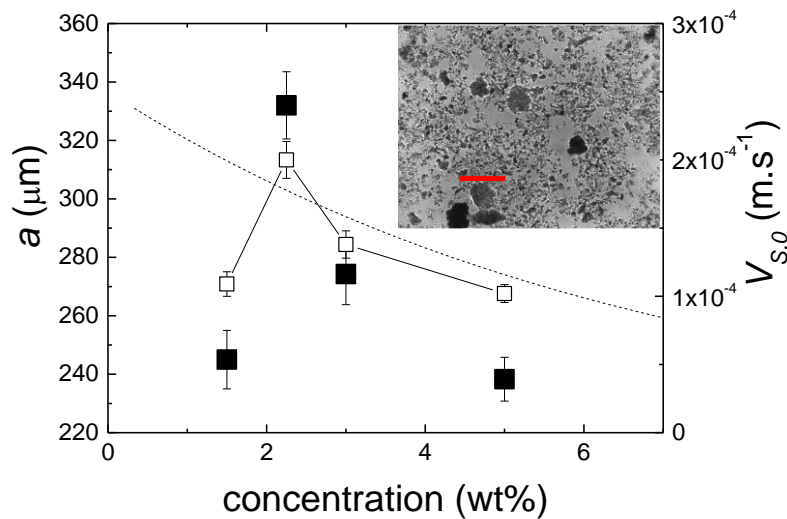


Figura 4.15 Dependência dos raios de partículas de bentonita a , em função da concentração de bentonita (símbolos sólidos) e velocidade de sedimentação de partículas $V_{s,0}$ (símbolos vazios) para suspensões em solução de KIMNalk a 0.4% em solução de NaCl 0.5 mol/L. A linha pontilhada corresponde a Equação 4.2 com $V_{s,0} = 2.5 \times 10^{-4}$ m/s e $k = 15$. A inserção é uma suspensão de bentonita a 5% em peso, fotografada com um microscópio ótico. A barra vermelha indica 100 microns.

Se alguém negligencia a medição na menor concentração de bentonita, as medições mostram que $V_{s,0}$ é reduzido quando mais bentonita é adicionada na suspensão. Tal comportamento é esperado para suspensões não diluídas, onde o fluxo de retorno do fluido de suspensão é retardado pelas partículas circundantes (Mewis J. & Wagner, N.J., 2012). De facto, a equação empírica de Richardson-Zaki (4.2) propõe a seguinte evolução para a velocidade de sedimentação V_S em um regime concentrado (Mewis J. & Wagner, N.J., 2012):

$$V_S = V_{S,0}(1 - \phi)^k \quad (4.2),$$

onde ϕ é a fração de volume de partículas e k um expoente empírico. A linha pontilhada na Figura 4.15 foi calculada a partir da Equação 4.2 usando $V_{s,0} = 2.5 \times 10^{-4}$ m/s e $k = 15$. Essencialmente, a linha indica que a tendência para suspensões concentradas segue a Equação 4.2. Assim, esta equação pode ser usada para extrapolar $V_{s,0}$ e, em seguida, calcular um tamanho de partícula. Inserindo $V_{s,0} = 2.5 \times 10^{-4}$ m/s na Equação 4.1 retorna um raio de partícula de bentonita $a = 370$ microns. Este valor deve ser considerado como uma média de uma distribuição de tamanho de partícula, uma vez que o sobrenadante contém bentonita com tamanho menor (veja a cor amarelada e a turbidez do sobrenadante na Figura 4.14, enquanto partículas maiores são depositadas na parte inferior do frasco. Em geral, os dados na Figura 4.15 indicam que as partículas de bentonita têm tamanhos da ordem de 300 microns para suspensão com concentrações entre 1 e 5% em peso. Este tamanho de partícula é congruente com os tamanhos das partículas representadas na fotografia da Figura 4.15. A microscopia ótica de suspensões de bentonita em 0.4% em peso de KIMNalk em NaCl 0.5 mol/L mostra em primeiro lugar uma grande polidispersividade em tamanhos de partículas que variam aproximadamente do limite de resolução do microscópio (alguns microns) até cem microns. Partículas tão grandes quanto 100 microns são visualizadas, o que é da mesma ordem de grandeza que os tamanhos inferidos das medições de sedimentação.

Os resultados apresentados na Figura 4.15 levam à seguinte conclusão para o projeto de experimentos reológicos com suspensões de bentonita em NaCl 0.5 mol/L. Os valores de $V_{s,0}$ mostram que as partículas de 200 ou 300 microns sedimentarão mais de 1 mm de altura em dezenas de segundos, e que partículas podem formar pontes sólidas entre os discos de um reômetro rotacional separados por espessuras de amostra mais finas que 1 mm. Essas suspensões não são, portanto, estáveis o suficiente para permitir uma caracterização reológica. Usando uma geometria de placa paralela com um intervalo da ordem de 1 mm, ou uma geometria de Couette com 20 cm de comprimento, a estrutura da amostra mudará durante o curso do teste reológico. A estrutura evoluirá de uma suspensão homogênea para um sistema separado por fases com diferentes concentrações de bentonita ao longo da espessura ou do comprimento da geometria de medição, como sugerido pelas fotografias relacionadas

na Figura 4.14. Além disso, a escala de tempo dessa mudança estrutural é mais rápida que a duração da experiência utilizada para avaliar um espectro mecânico ou uma curva de fluxo.

A Figura 4.16 compara a estrutura de uma suspensão de bentonita a 5% em peso em água destilada e em 0.4% em peso de KIMNalk com NaCl a 0.5 mol/L. Aniões Cl⁻ trazidas pelo sal NaCl desestabilizam as interações eletrostáticas repulsivas entre as partículas de bentonita, promovendo a agregação de partículas em flocos (Mewis J., 2012). Estes flocos são grandes e densos o suficiente para eventualmente sedimentar. A barra de escala nas Figuras 4.16 a) e c) também indica que os flocos de bentonita são maiores que 100 microns. Assim, tamanhos extraídos de medidas de sedimentação relacionam-se não apenas com partículas de bentonita simples, mas também com flocos de bentonita feitos de uma coleção de pequenas partículas de bentonita. Flocos semelhantes não estão tanto presentes em suspensões preparadas com água destilada. Em vez disso, são visualizadas estruturas menos floculadas na Figura 4.16 b) conjuntamente com partículas de bentonita simples semelhantes às encontradas com a solução de suspensão de KIMNalk a 0.4% em peso em NaCl 0.5 mol/L. Além disso, a Figura 4.16 d) mostra partes do fluido com uma estrutura espacialmente homogênea que é devida à estabilização catiónica (Na⁺) de partículas únicas de bentonita em água.

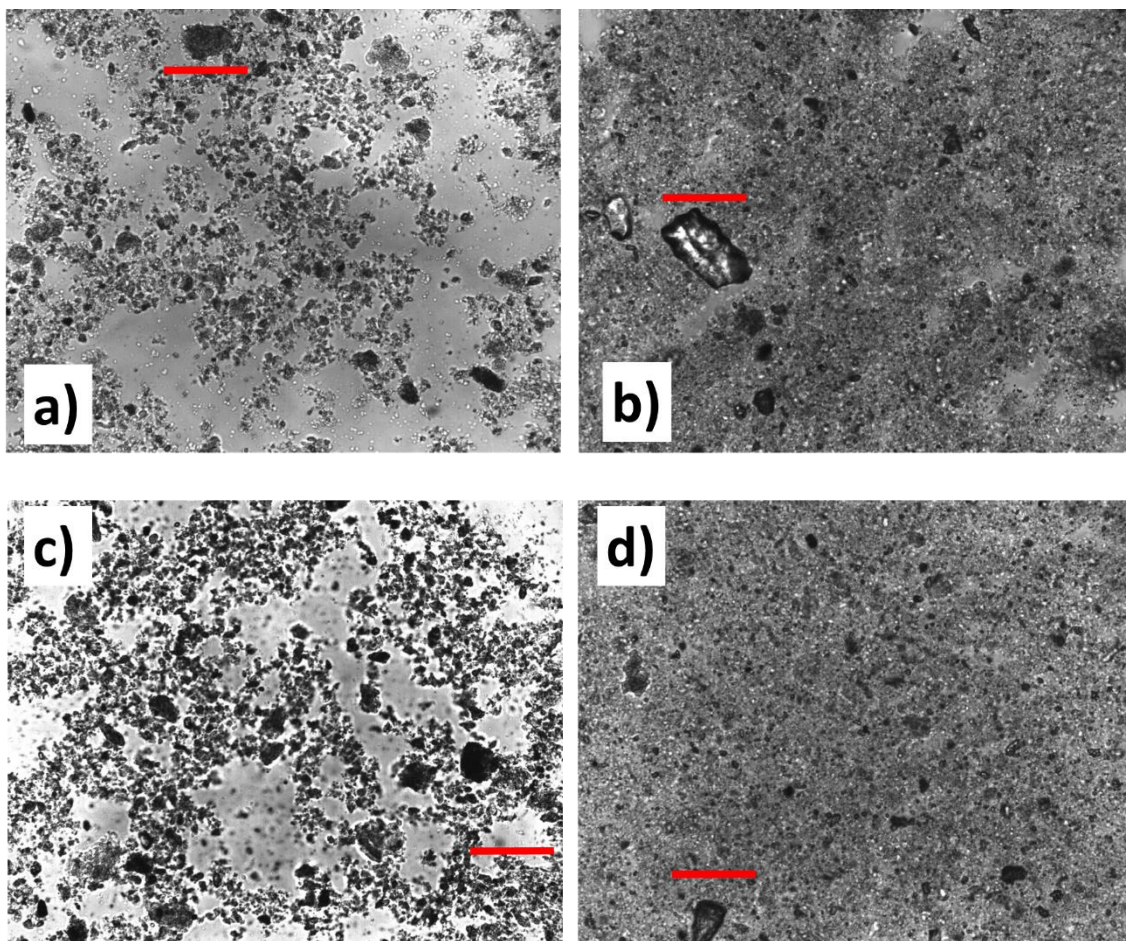


Figura 4.16 Imagens de microscópio ótico de suspensão de bentonita 5% em peso em 0.4% em peso de KIMNalk e 0.5 M NaCl ((a) e c)) e em água destilada (b) e d)). As barras vermelhas indicam 100 microns.

Como conclusão deste estudo preliminar de suspensões de bentonita, suspensões sem NaCl devem ser usadas para caracterização reológica, já que as suspensões em água destilada não mostram sedimentação devido à flocculação das partículas (ver Figuras 4.16 b) e d)). Todas as suspensões remanescentes foram assim preparadas com soluções de 1% em peso de carragenina em água destilada como fluido de suspensão, ou simplesmente com água destilada para fins de avaliação comparativa.

4.3.2. Reprodutibilidade dos resultados reológicos.

O protocolo experimental para caracterizar as suspensões de bentonita começa com a aplicação de uma taxa de corte constante ao longo de 60 segundos após o carregamento da amostra no reómetro. As respostas das viscosidades a esta taxa de corte constante estão ilustradas na Figura 4.17 para duas suspensões de bentonita formuladas com KIMNalk e KIMNat. A aplicação de uma taxa de corte constante ao longo de 60 segundos foi projetada para apagar o histórico de corte das amostras induzido pela colocação das mesmas no reómetro. Uma estrutura dinamicamente equilibrada constante é conseguida pela aplicação de uma taxa de corte constante ao longo de um tempo suficiente. O controle da taxa de corte e a obtenção de uma resposta de viscosidade de corte constante ajudam a induzir uma estrutura reproduzível na suspensão. Os dados da Figura 4.17 mostram que uma duração de corte de 60 segundos é suficiente para atingir um equilíbrio dinâmico: um valor constante é alcançado após 60 segundos, apesar das oscilações nos transientes de viscosidade de corte. Os transientes mostram reprodutibilidade satisfatória em tempos mais longos quando uma estrutura equilibrada é induzida por fluxo, pois dois testes com históricos de corte das amostras inerentemente diferentes (devido a impossibilidade de reproduzir a colocação das amostras dentro do reómetro) fornecem uma viscosidade de estado estacionário similar.

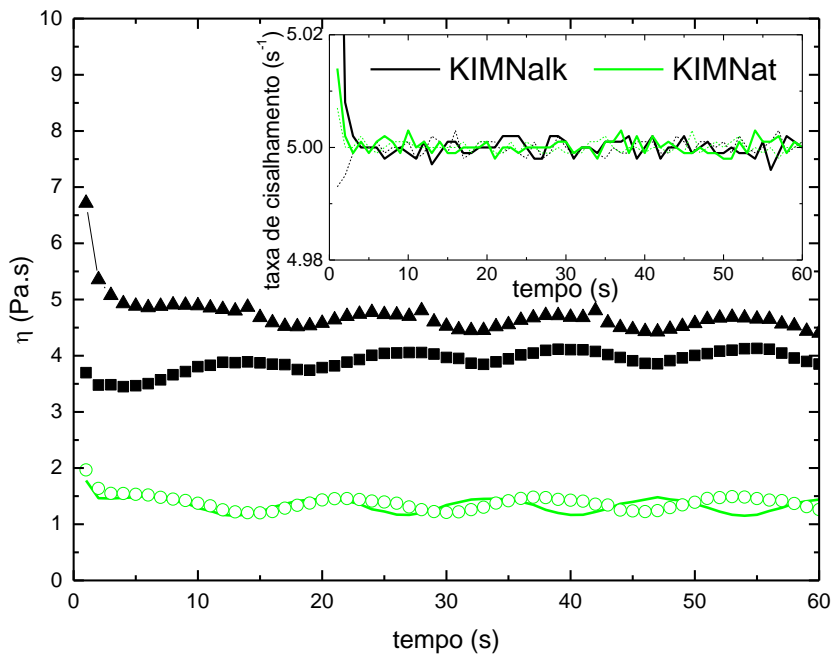


Figura 4.17 Evolução temporal da viscosidade de corte após aplicação de uma taxa de corte constante de 5 s^{-1} para uma suspensão de bentonita a 5.75% em 1% em peso de KIMNalk (quadrados e triângulos para 2 amostras diferentes) e em 1% em peso de KIMNat (linha e círculos verdes para mostrar 2 testes realizados com 2 amostras diferentes). A inserção apresenta a evolução temporal da taxa de corte aplicada (linhas pretas: suspensões com KIMNalk; linhas verdes: suspensão com KIMNat).

O significado da resposta periódica da viscosidade de corte não é claro. Tal periodicidade está ausente nos transientes da taxa de corte (ver inserção na Figura 4.17), sugerindo, assim, que as oscilações se originam do sinal de torque. A instabilidade do fluxo inercial também é descartada. Os números de Reynolds Re calculados para os testes plotados na Figura 4.17 são dados pela seguinte equação (Macosko, 1994):

$$Re = \frac{\rho R d \dot{\gamma}}{\eta} \quad (4.3)$$

onde ρ é a densidade do fluido (aqui tomada como 1 g/cm^3 como primeira aproximação para uma amostra à base de água), R é o raio do disco do reômetro (10 mm), d é a espessura da amostra (que variou entre 1 e 1.15 mm para testes relatados na Figura 4.17), $\dot{\gamma}$ é a taxa de corte e η a viscosidade

de corte. Os números de Reynolds calculados para os testes relatados na Figura 4.17 são menores que 0.1, o que está significativamente abaixo do número crítico de Reynolds (da ordem de 2000) relatado para o surgimento de instabilidades de Taylor em diferentes geometrias de fluxo (Macosko, 1994). As imperfeições do reômetro no regime de baixo torque são suspeitas de serem responsáveis pelas oscilações nos transientes de viscosidade exibidos na Figura 4.17, porque ambos os conjuntos de dados medidos com diferentes amostras e espessura d mostram periodicidade similar no transiente de viscosidade. O resultado mais importante dos testes mostrados na Figura 4.17 é a reprodutibilidade dos valores de viscosidade de corte após 60 segundos. Tal reprodutibilidade indica a criação de uma estrutura controlada (e, portanto, reproduzível) nas suspensões, o que é um pré-requisito para alcançar uma melhor reprodutibilidade experimental nas experiências seguintes.

O protocolo experimental seguido após o pré corte de 5 s^{-1} é ilustrado na Figura 4.18. A cinética da formação estrutural na suspensão é capturada na Figura 4.18a e indica que 4000 segundos são necessários para alcançar um equilíbrio estrutural. Sob tais condições, o espectro mecânico da suspensão pode ser medido. A Figura 4.18b indica que a suspensão mostra um comportamento que lembra os géis particulados (Macosko, 1994; Mewis J., 2012), para os quais um módulo de armazenamento de corte G' quase independente da frequência é significativamente maior que o módulo de perda de corte G'' , para toda a faixa de frequência medida. O comportamento do gel particulado de suspensões concentradas de bentonita está bem documentado, ver por exemplo (Busch et al, 2018; Barnes, 2000; Gui Wang, 2018; Plog, Kulicke, 2005; Mewis J., 2012) e referências neles contidas. Igualmente amplamente divulgada na literatura é a tixotropia exibida por esta classe de materiais e que é espelhada no desajuste entre as curvas de fluxas medidas durante a subida e descida da velocidade de corte. Isso é ilustrado na Figura 4.18c, onde a sobreposição dos valores de tensão medidos durante as duas rampas consecutivas ocorre em taxas de corte maiores. Em contraste com isto, grandes diferenças a taxas de corte mais baixas sublinham o efeito do tempo nas propriedades viscoelásticas da suspensão. A cedência do gel de suspensão concentrada de bentonita, caracterizada por testes de corte oscilatório de grande amplitude, semelhantes aos relatados na Figura 4.18d, também é uma observação marcante em suspensões de partículas concentradas (Mewis J. & Wagner N.J., 2012). O comportamento independente da tensão tanto de G' quanto de G'' em tensões mais baixas indica o regime linear de

viscoelasticidade. Para tensões acima de 3 Pa, G' cai significativamente de forma abrupta, enquanto G'' passa por um máximo antes de cair para valores pequenos. A queda concomitante em G' e o máximo em G'' é chamada de efeito Payne (Payne, 1962). A suspensão tipo gel, com elasticidade da ordem de $G' = 100$ Pa, passa por uma transição de um sólido ($G' > G''$) para um líquido ($G' < G''$), pois a tensão de corte desencadeia a cedência (rutura) da estrutura de gel.

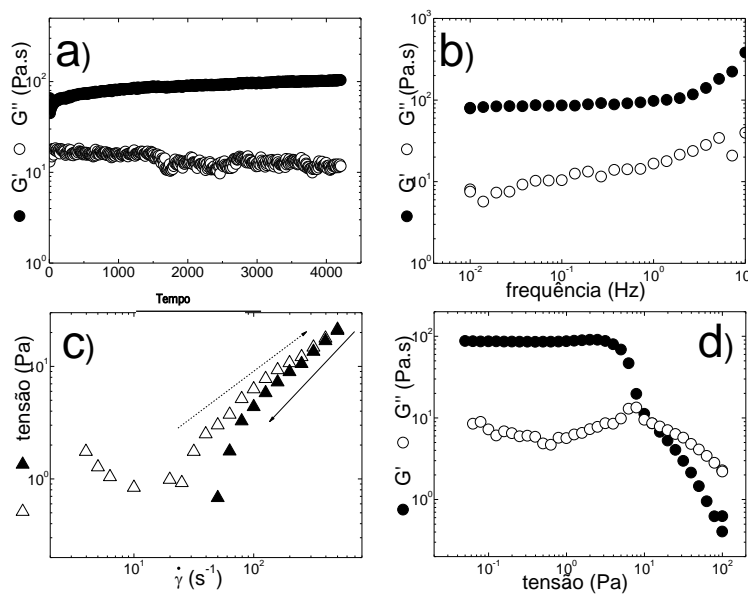


Figura 4.18 Protocolo experimental para a caracterização reológica de uma suspensão de bentonita a 5.75% em 1% em peso de KIMNat a 25°C: a) teste de varrimento de tempo realizado após a aplicação durante 60 segundos de um pré-corte a uma taxa de 5 s⁻¹; b) teste de varrimento de frequência realizado logo após atingir o equilíbrio estrutural do gel; c) alça de tixotropia onde as taxas de corte são aumentadas (símbolos abertos) e então desdobradas (símbolos sólidos); d) rampa LAOSS.

A aplicação de um pré-corte é conhecida por melhorar a reprodutibilidade de dados reológicos para suspensões de partículas concentradas (Mewis J. & Wagner N.J., 2012). Mas suas limitações também foram estudadas recentemente para o caso peculiar de fluidos de perfuração (RR et al., 2017). Portanto, vamos agora verificar a reprodutibilidade dos dados reológicos para cada etapa do protocolo experimental, ou seja, a varrimento de tempo (medição da cinética de recuperação estrutural de tipo gel da suspensão), a varrimento de frequência (medição do espectro mecânico), a alça de tixotropia e a LAOSS. A satisfatória reprodutibilidade experimental da caracterização reológica linear correspondente

aos ensaios ilustrados nas Figuras 4.18a e 4.18b é demonstrada na Figura 4.19, que apresenta a recuperação estrutural e o espectro mecânico medido com duas suspensões de bentonita testadas na geometria Couette.

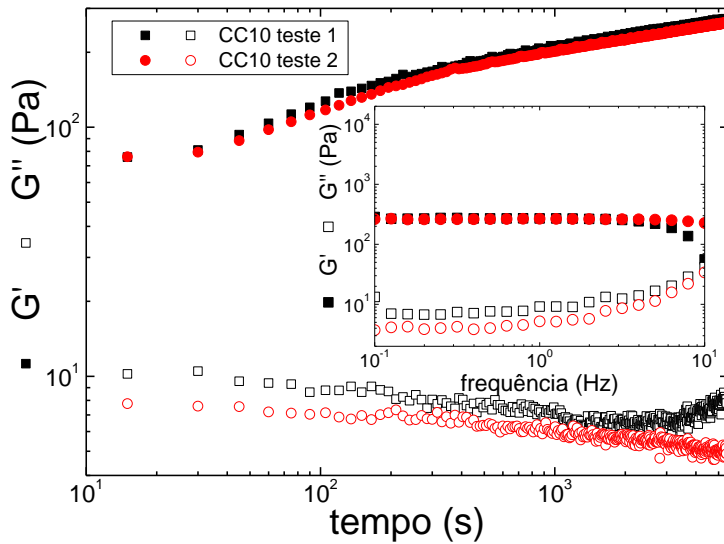


Figura 4.19 Dependência temporal do módulo de armazenamento de corte (G' , símbolos sólidos) e do módulo de perda de corte (G'' , símbolos vazios) medida com um varrimento de tempo realizada logo após a cessação do fluxo do pré-corte. Quadrados e círculos correspondem a dados registrados com duas suspensões diferentes de bentonita (5.75% em peso) em água. Inserção: espectros mecânicos medidos no final do varrimento de tempo.

A boa sobreposição dos dados medidos com duas amostras diferentes de suspensões de bentonita em água confirma que a aplicação do pré-corte é pertinente para induzir uma estrutura reproduzível nas suspensões. Um nível similar de reprodutibilidade foi alcançado na geometria da placa paralela, como mostrado na Figura 4.20 para duas amostras de suspensão de bentonita formuladas em K + I. Neste caso, ambas as amostras foram testadas com uma espessura de 1.1 mm entre os discos do reômetro.

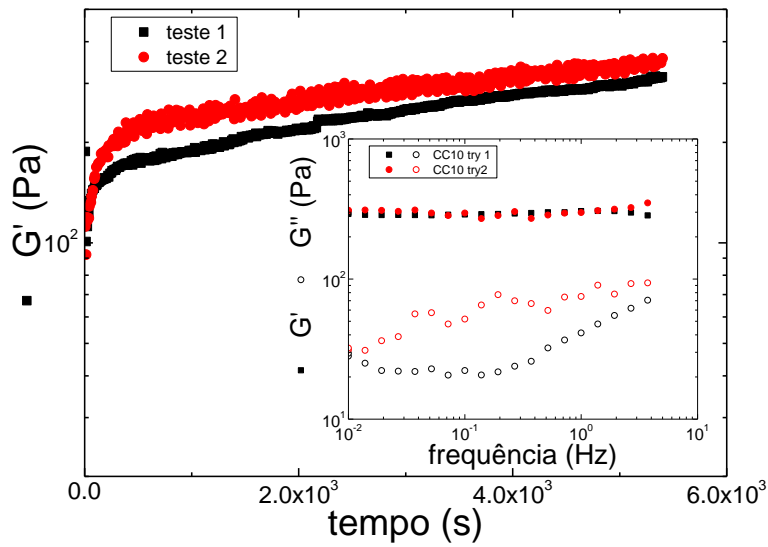


Figura 4.20 Evolução do tempo do módulo de armazenamento de corte G' registado durante os testes de varrimento de tempo realizados após a pré-corte de uma suspensão de bentonita em solução de $K + I$. Quadrados e círculos correspondem a dois testes separados realizados em duas amostras de espessura similar (espessura de 1.1 mm) da mesma suspensão. Inserção: testes de varrimento de frequência (G' , símbolos sólidos; G'' , símbolos vazios) realizados após os testes de varrimento de tempo.

A reprodutibilidade das propriedades reológicas não lineares é, no entanto, menos satisfatória. Isto é ilustrado nas Figuras 4.21 e 4.22, para as alças de tixotropia e as rampas de LAOSS, respetivamente.

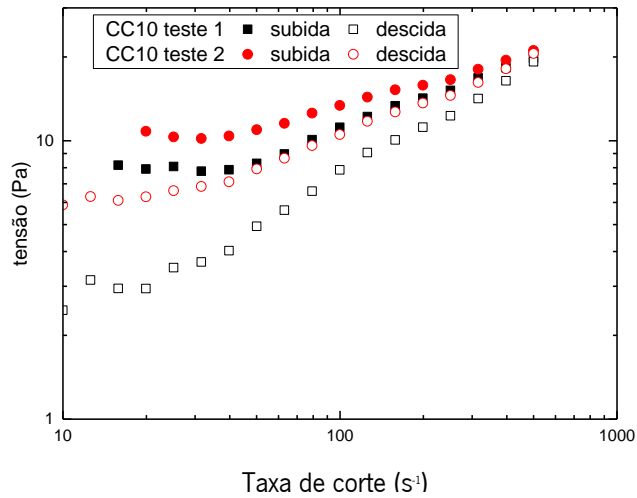


Figura 4.21 Alças de tixotropia realizadas em duas amostras de suspensão de bentonita. Cores e símbolos diferentes indicam amostras diferentes, enquanto símbolos preenchidos e vazios referem-se à subida e descida das taxas de corte, respectivamente. As alças de tixotropia foram realizadas após um pré-corte, um teste de varrimento de tempo e um varrimento de frequência, conforme ilustrado nas figuras 4.17, 4.18a e 4.18b.

A sobreposição de dados só é alcançada para grandes valores da taxa de corte (ver valores de tensão na Figura 4.21 para taxas de corte da ordem de 400 s^{-1}) ou tensão (ver valores de G' ou $\tan\delta$ para tensões maiores que 20 Pa na Figura 4.22), quando a amostra foi fluidizada pelo corte imposto. Em contraste com isso, há uma falta de reprodutibilidade em taxas de corte e tensões mais baixas. Na alça de tixotropia, o valor do platô de tensão antes do início do fluxo mostra alguma variação. Uma comparação entre símbolos sólidos na Figura 4.21 indica um platô de tensão de 8 Pa e 10 Pa para os testes 1 e 2, respectivamente. A variação é ainda maior se os valores medidos durante a redução das taxas de corte forem considerados: o platô de tensão medido na “tentativa 2” é quase duas vezes maior do que o valor do platô medido na “tentativa 1”. No entanto, as alças tixotrópicas podem ser comparadas a modelos diferentes (veja abaixo). A precisão nos parâmetros do modelo, computada da adequação dos modelos aos dados, será comparada ao erro associado à reprodutibilidade experimental ilustrada na Figura 4.21.

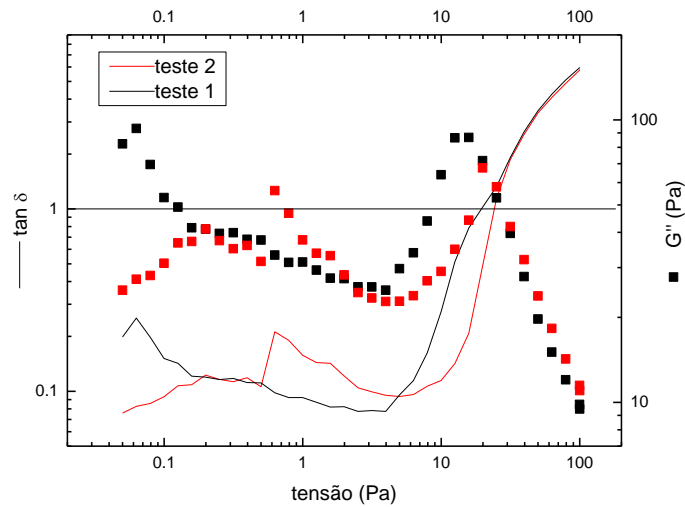


Figura 4.22 LAOSS realizado com duas amostras de suspensão de bentonita em K + I. A espessura da amostra é de 1.1 mm em ambas as tentativas, que são diferenciadas por cores diferentes. Os símbolos referem-se ao módulo de perda de corte G'' , e linhas se referem a tangente do ângulo de fase δ .

A reprodutibilidade experimental mostra também limitação no LAOSS, veja a Figura 4.22. A localização de tensão do máximo no módulo de perda G'' não é semelhante para os dois testes. Também o valor de tensão em que $\tan\delta = 1$ apresenta reprodutibilidade limitada. No entanto, uma reprodutibilidade experimental satisfatória é encontrada em tensões maiores quando $\tan\delta > 1$. Este é o regime de tensão, onde a amostra exibe uma resposta fluídica após a quebra da estrutura elástica.

Efeitos de deslizamento na parede

O deslizamento entre as superfícies de corte e as suspensões concentradas de partículas pode ser demonstrado e quantificado através da realização de vários testes reológicos usando várias espessuras de amostra ou geometrias de corte. Se houver deslizamento, os resultados reológicos dependem da geometria de corte. Isso ocorre porque a importância relativa do escorregamento é maior quando as amostras são mais finas. A Figura 4.23 compara as respostas reológicas de uma suspensão de bentonita em KIMNat. Os testes foram realizados em dois reômetros equipados com diferentes geometrias: uma geometria de placa paralela (com superfícies serrilhadas para limitar deslizamento) com uma espessura de amostra de 1.15 mm e uma geometria Couette com um espaçamento de 0.5 mm. A dependência do

tempo de G' mostra uma boa sobreposição para os dois testes. A reprodutibilidade em dados reológicos também inclui os varredores de frequência (ver inserção na Figura 4.23) que mostra uma sobreposição satisfatória dos módulos de armazenamento G' . A sobreposição de dados para o módulo de perda G'' é menos satisfatória, talvez por causa dos baixos valores retornados por ambos os reômetros. Nesse caso, pode-se suspeitar que limitações da sensibilidade do torque dos reômetros sejam a causa da diferença. Em geral, os dados da Figura 4.23 demonstram que não há deslizamento na parede durante o ensaio reológico das propriedades viscoelásticas lineares das suspensões.

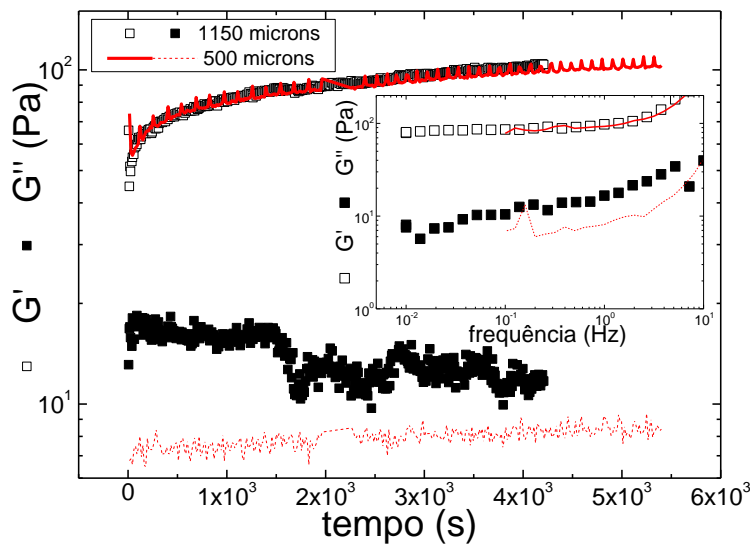


Figura 4.23 Testes de varrimento de tempo e varrimento de frequência (inserção) realizados com uma suspensão de bentonita em KIMNat estudada com geometria de placa paralela (símbolos, espessura de amostra de 1.15 mm) e com geometria Couette (linhas, espessura da amostra 0.5 mm). Os quadrados abertos e a linha sólida indicam o módulo de armazenamento de corte G' , enquanto o módulo de perda G'' é indicado por quadrados sólidos e linhas pontilhadas.

A Figura 4.24 apresenta os testes de LAOSS realizados na mesma amostra da Figura 4.23, mas usando duas espessuras diferentes em uma placa paralela. O máximo local no módulo de perda de corte G'' é exibido em um valor de tensão que depende da espessura da amostra.

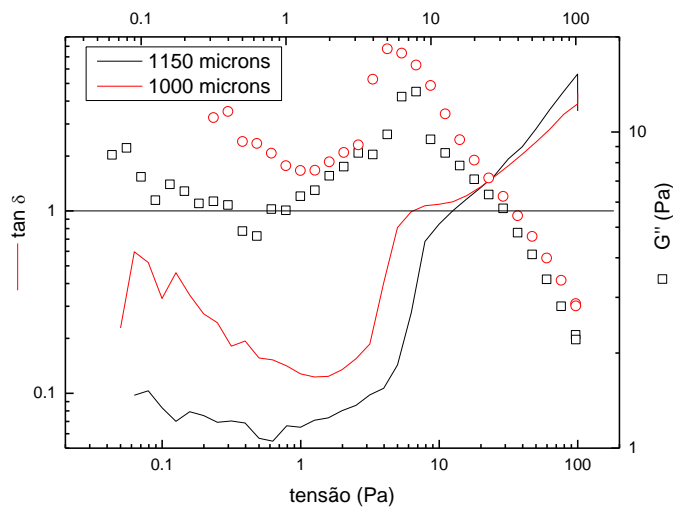


Figura 4.24 Rampas LAOSS realizadas em uma suspensão de bentonita em KIMNat usando 2 amostras testadas com geometria de placas paralelas separadas por diferentes folgas: 1.15 mm (preto) e 1 mm (vermelho). Os símbolos correspondem ao módulo de perda de corte G'' , enquanto a linha corresponde a $\tan\delta$.

Essa dependência de espessura também é encontrada no valor de tensão, em que $\tan\delta$ passa por 1. No entanto, a comparação dos resultados mostrados na Figura 4.20 com aqueles exibidos na Figura 4.22 sugere que a magnitude da incompatibilidade é da mesma ordem que o erro atribuído à reprodutibilidade limitada em dados não lineares. Assim, a reprodutibilidade experimental limitada pode ser invocada para explicar os resultados relatados na Figura 4.24, em vez do deslizamento da parede. Para concluir esta seção, pode-se inferir a ausência de deslizamento de parede a partir da evidência experimental mostrada nas Figuras 4.22 e 4.24.

4.3.3. Efeito do tipo de carragenina nas propriedades reológicas.

Reologia de soluções de carragenina à base de água

Antes de estudar a reologia de suspensões de bentonita, é imperativo estabelecer as propriedades viscoelásticas das soluções de carragenina que suspendem a bentonita. A Figura 4.25 apresenta as curvas de fluxo de 1% em peso de soluções de carragenina em água. Enquanto a mistura de carragenina

comercial do tipo kappa e iota mostra um comportamento sem tixotropia dentro da faixa de taxa de corte e tempo experimental estudado, tanto o KIMNalk como o KIMNat mostram uma viscosidade de corte muito menor que é Newtoniana. O aparente comportamento de espessamento de corte exibido por ambas as soluções híbridas de carragenina está associado à instabilidade de Taylor que ocorre em grandes números de Reynolds (Re). Para a solução KIMNat, o aumento da viscosidade de corte ocorre para $Re = \frac{\rho h^2 \dot{\gamma}}{\eta} \sim \frac{0.563}{0.0056} = 100$, que é significativamente superior ao número crítico de Reynolds Re_c para fluxo turbulento em uma geometria de Couette com cilindro interior de raio R e gap r entre o cilindro e o copo, $Re_c = \sqrt{\frac{1715R}{h}} = \sqrt{\frac{1715 \times 10}{1}} = 41.4$. O número de Reynolds para a solução de KIMNalk no início do aumento da viscosidade também é da ordem de 100.

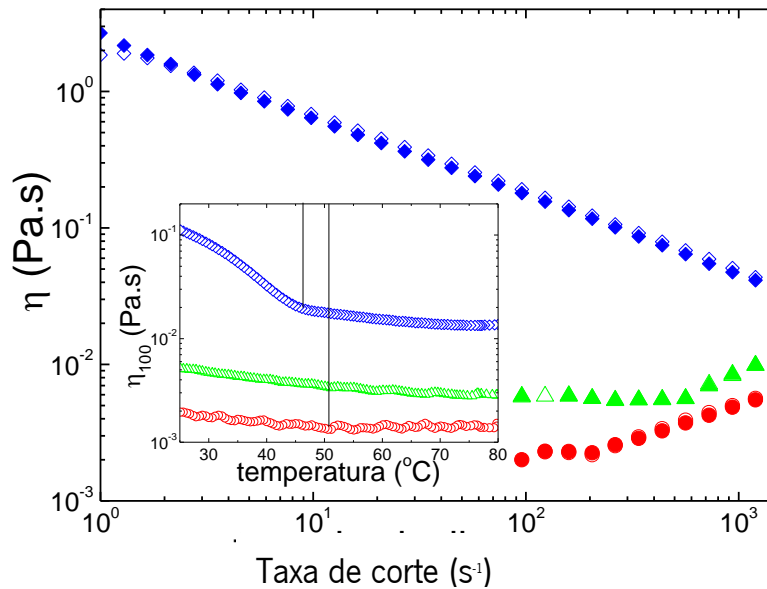


Figura 4.25 curvas de fluxo de 1% em peso de soluções de carragenina em água destilada: KIMNalk (círculos), KIMNat (triângulos) e K + I (losangos). Os símbolos abertos correspondem ao aumento das taxas de corte ao passo que os símbolos sólidos correspondem à redução das taxas de corte. Inserção: dependência da temperatura da viscosidade de corte medida a uma taxa de corte de 100 s⁻¹. Linhas verticais na inserção indicam as temperaturas T_{on} para o início das transições de bobina-para-hélice para KIMNalk e K + I.

A viscosidade de corte da solução preparada com KIMNat exibe um comportamento de Arrhenius com a temperatura, como mostrado no gráfico semi-logarítmico exibido na inserção da Figura 4.25. Em contraste, tanto a solução à base de água KIMNalk quanto K + I mostram uma mudança em encostas a uma temperatura crítica T_{on} , o que sugere a ocorrência de uma transição de bobina para hélice. Assim,

a viscosidade não Newtoniana (em lei de potencia com a taxa de corte, como sugerido na Figura 4.25 exibida pela solução de K + I está relacionada com os conformadores helicoidais de carragenina que se agregam no tempo. De facto, após 1 dia esta solução se transforma em um gel fraco. As hélices na solução de KIMNalk não são grandes o suficiente para ocupar um grande volume hidrodinâmico, levando a uma grande viscosidade. De facto, a viscosidade intrínseca medida em NaCl 0.5 mol/L para KIMNalk é duas vezes menor do que a medida com KIMNat (ver Figuras 4.4 e 4.7). A maior viscosidade intrínseca das bobinas KIMNat explica a maior viscosidade de corte da solução à base de água correspondente e comparada com a solução de conformadores helicoidais KIMNalk. Em resumo, os dados apresentados na Figura 4.25 sugerem que o K + I representa um melhor líquido de suspensão para a bentonita, se alguém pretender produzir suspensões mais espessas e diluídas. Entretanto, nenhuma interação física ou química entre partículas de bentonita e cadeias de carragenina ou hélices é considerada neste estágio.

Recuperação estrutural e expoente b da lei de potência descrevendo a cinética da recuperação

A evolução temporal da recuperação estrutural das suspensões após a interrupção do fluxo do pré-corte é exibida na Figura 4.26 para testes representativos.

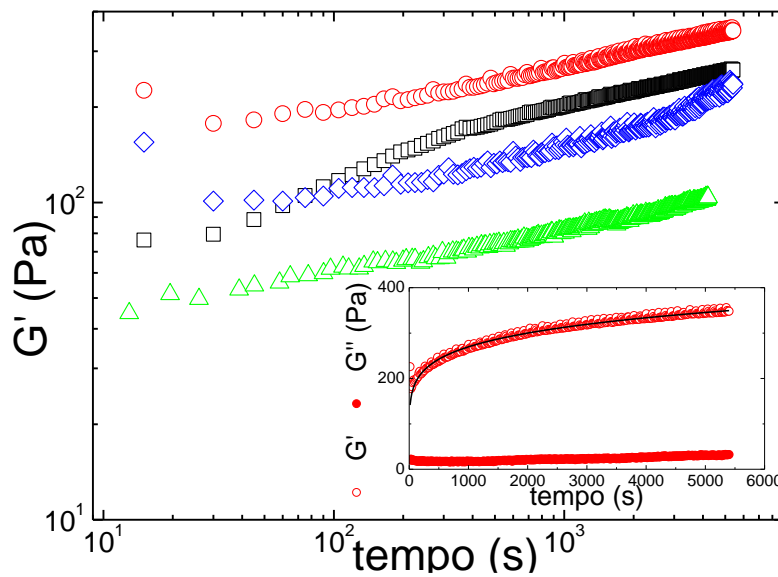


Figura 4.26 Evolução temporal do módulo de armazenamento de corte G' medido após a cessação do passo de pré-corte para suspensões de bentonita formuladas em água (quadrados), em KIMNalk (círculos), em KIMNat (triângulos) e em K + I (losangos). A inserção apresenta em escala linear os mesmos dados para a suspensão em KIMNalk, juntamente com o ajuste (linha) de uma lei de potência para os dados de G' (círculos abertos).

O aumento no módulo de corte G' com o tempo mostra um comportamento da lei de potência em maior parte do tempo para todas as amostras, o que é esperado para suspensões concentradas de partículas coloidais (Mewis J. & Wagner N. J., 2012). A inserção na Figura 4.26 indica que G' é maior que G'' no início do teste, ou seja, 30 segundos após a cessação do corte quando o primeiro ponto de dados é medido. Isto significa que a transição do estado líquido induzido pelo fluxo (devido ao passo de pré-corte) para o estado de gel é mais rápida do que o tempo de amostragem usado nos experimentos de varrimento de tempo. Enquanto as suspensões formuladas em KIMNalk e KIMNat mostram uma formação estrutural quantitativamente similar caracterizado por um aumento da lei de potência monotônica, a bentonita suspensa na água mostra primeiro um rápido aumento em tempos mais curtos, seguido por um aumento mais lento da lei de potência. Um exemplo de ajuste de uma lei de potência $G'(t) = at^b$ aos dados da suspensão de bentonita em KIMNalk é dado no gráfico inserido na Figura 4.24. Os parâmetros calculados pelo ajuste são $a = 93.2 \pm 0.6$ Pa e $b = 0.1538 \pm 0.0008$. Triplicados de experimentos cinéticos permitem o cálculo da média do expoente da lei de potência $b = 0.145 \pm 0.005$ para os sistemas KIMNalk e KIMNat, reforçando assim a similaridade da construção estrutural para as

carrageninas híbridas. O mesmo ajuste e tratamento estatístico para dados de suspensões de bentonita em água retorna um expoente $b = 0.165 \pm 0.008$ para o comportamento da lei de potência em um tempo maior. b é, portanto, significativamente maior do que para suspensões com carrageninas híbridas, indicando, assim, que os carrageninas híbridas retardam a reconstrução estrutural das suspensões. Uma cinética mais longa para a reconstrução estrutural foi identificada com uma melhor dispersão de partículas em suspensões coloidais modelo de nanopartículas de sílica (Frohlich et al., 2016; Galindo-Rosales, Moldenaers, & Vermant, 2011). Mais tempo é necessário para o rearranjo de partículas dispersas em agregados fractais crescentes (flocos) que aumentam a elasticidade do material através da formação de uma rede tridimensional (Mewis J. & Wagner N.J., 2012). Portanto, a cinética mais lenta medida com carrageninas híbridas sugere que esses polissacáridos contribuem para a formação de uma suspensão menos floculada das partículas de bentonita. O tempo de varrimento realizado com a suspensão de bentonita na mistura de carrageninas comerciais kappa e iota dá um comportamento qualitativamente diferente, uma vez que dois processos são identificados. A cinética da recuperação estrutural começa lentamente com um expoente de lei de potência b da mesma ordem de grandeza que aqueles encontrados para suspensões em soluções de carrageninas híbridas (compare as inclinações na Figura 4.26). No entanto, uma aceleração da formação estrutural aparece num tempo maior. O valor do parâmetro b para este último processo é de 1.78 ± 0.38 . O fato de dois polissacáridos de carragenina com diferentes comportamentos viscoelásticos em água estarem presentes na suspensão de bentonita sugere fortemente que os dois processos cinéticos estão conectados com os dois tipos de carragenina. Em geral, o quadro estrutural transmitido pela comparação dos dados reológicos apresentados na Figura 4.26 com os resultados reportados para o modelo de suspensões coloidais, é que a presença de carragenina híbrida confere uma estrutura mais aberta aos agregados de partículas de bentonita.

Elasticidade das suspensões

A Figura 4.27 mostra espectros mecânicos representativos medidos para os quatro tipos de suspensões de bentonita. Todos os espectros são qualitativamente similares, uma vez que são característicos de géis particulados, como observado acima.

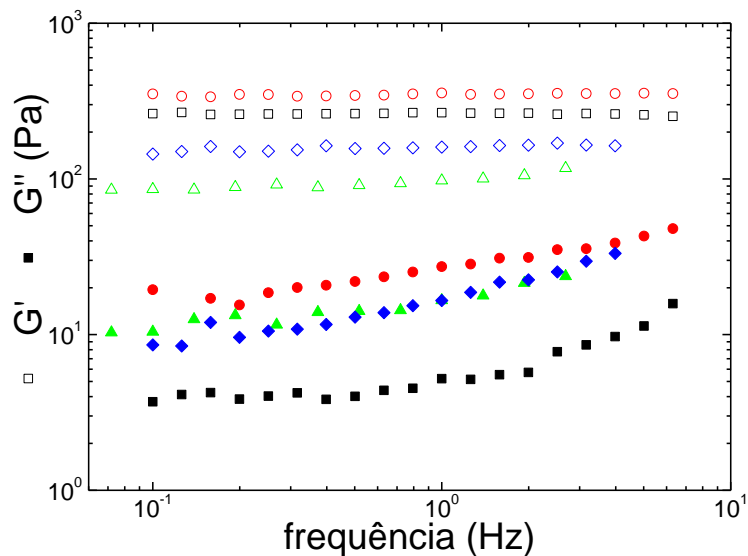


Figura 4.27 Dependência de frequência dos módulos de armazenamento (símbolos G' , vazios) e perda (G'' , símbolos sólidos) de suspensões de bentonitas em água (quadrados), e em soluções de KIMNalk (círculos), de KIMNat (triângulos) e de K + I (diamantes).

O tipo de carragenina utilizada para suspender as partículas de bentonita desloca essencialmente verticalmente os módulos de corte dos géis resultantes. Uma comparação quantitativa da elasticidade do gel é dada na Tabela 4.7, onde as barras de erro para o parâmetro G_0 , o módulo de armazenamento medido a 1 Hz, são calculadas a partir de testes triplicados. O KIMNalk é o polissacárido mais eficaz para a obtenção de um gel mais elástico, o que está em harmonia com os resultados encontrados para a cinética. Uma estrutura agregada mais aberta, que leva mais tempo para se acumular, leva a uma maior elasticidade, uma vez que o estado do gel é atingido em uma fração de volume de partícula menor quando comparado a agregados mais densos (Jancar et al., 2010; Mewis J. & Wagner N. J., 2012). O gel mais fraco é formado quando a bentonita é suspensa em solução de KIMNat.

Tabela 4.7: parâmetros extraídos da caracterização reológica de suspensões de bentonita preparadas nos fluidos de suspensão listados. τ_0 são relatados para experimentos realizados aumentando (τ_0 para cima) ou para baixo (τ_0 para baixo) as taxas de corte.

Suspensão de fluido	b	G_0 (Pa)	τ_0 para cima	τ_0 para baixo	σ_{max} (Pa)	σ_δ (Pa)
Água	0.165 ± 0.008	277 ± 9	6.51 ± 0.81	2.65 ± 1.02	35.6 ± 4.1	40 ± 4

K+I	1.78 ± 0.38	238 ± 31	1.46 ± 0.45	0	16.1 ± 2.2	22 ± 2
KIMNat	0.145 ± 0.005	95 ± 1.5	1.01 ± 0.20	0	6.7 ± 0.8	9.8 ± 4.2
KIMNalk	0.145 ± 0.005	406 ± 78	5.7 ± 1.9	4.9 ± 1.2	37.5 ± 12.5	39 ± 14

Tixotropia e tensão de cedência dinâmica

Voltamos agora às propriedades viscoelásticas não-lineares das suspensões equilibradas, ou seja, suspensões submetidas a um pré-corte, depois a um estudo cinético para acompanhar a recuperação estrutural e, finalmente, a um varrimento de frequência para o registo de um espectro mecânico em equilíbrio. A Figura 4.28 mostra alças de tixotropia representativas medidas com os quatro tipos de suspensões. Todas as suspensões mostram diferentes extensões de tixotropia, pois os dados registados em taxas de corte mais baixas durante a varrimento para cima das taxas de corte são diferentes dos dados registados durante a varrimento para baixo.

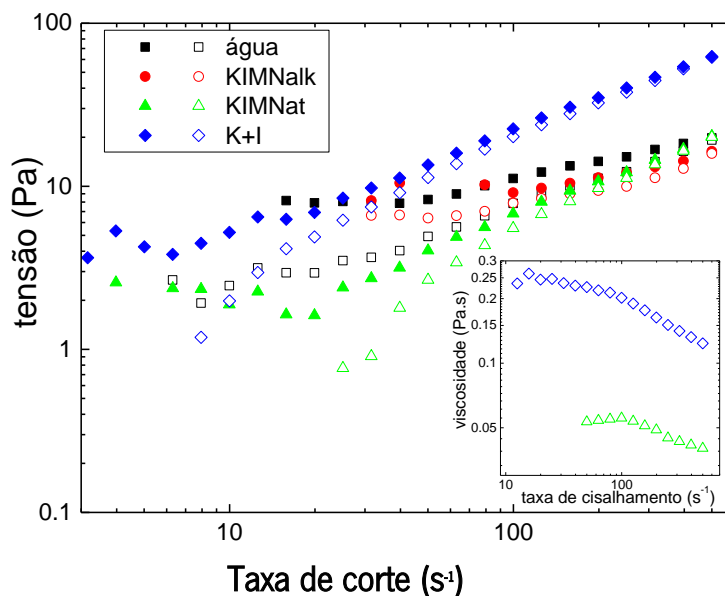


Figura 4.28 curvas de fluxo (tensão em função da taxa de corte) medidas varrendo para cima as taxas de corte (símbolos sólidos) seguidas por um varrimento para baixo das taxas de corte (símbolos vazios). Inserção: dependência da taxa de corte da viscosidade de corte das suspensões de bentonita em KIMNat (triângulos) e K + I (diamantes) medidas durante a varrimento das taxas de corte.

Em particular, para amostras formuladas em KIMNat e K + I, a tensão de cedência dinâmica, caracterizada por um patamar nas tensões medidas durante a varrimento para cima das taxas de corte,

desaparece quando as taxas de corte são arrastadas para baixo. Em vez disso, as curvas de fluxo correspondentes mostram um patamar de viscosidade em taxas de corte mais baixas (ver inserção na Figura 4.28). Para estas duas suspensões, não restou tempo suficiente para as suspensões construírem uma estrutura com elasticidade mensurável (isto é, com uma tensão de cedência suficientemente alta) durante a varrimento para baixo das taxas de corte. Essas estruturas, cuja elasticidade é caracterizada pelos dados mostrados na Figura 4.27, resistiram a uma faixa de taxas de corte antes de ceder para maiores taxas de corte durante a varrimento para cima. Portanto, dentro da janela de tempo associada as experiências ilustradas na Figura 4.28, as suspensões de bentonita em KIMNat e K + I apresentam maior tixotropia quando comparadas às suspensões em água e em KIMNalk, que apresentam tensões de cedência em todas as curvas de fluxo. Equações constitutivas estão disponíveis para relacionar a estrutura da suspensão com tensões, taxas de corte e o tempo, em materiais mostrando tixotropia e tensão de cedência (Mewis J. & Wagner N.J., 2012). O modelo mais simples para descrever fluidos tixotrópicos com tensão de cedência consiste em duas equações acopladas, uma descrevendo a evolução temporal da estrutura do material sob corte e a outra para relacionar a estrutura com a viscosidade (Møller, Mewis, & Bonn, 2006). No entanto, esta abordagem leva à determinação de 5 parâmetros e a tensão de cedência é uma consequência natural do modelo em vez de um parâmetro a ser ajustado aos dados experimentais. Para propósitos de engenharia que requerem a determinação de um pequeno número de parâmetros quantificáveis sem qualquer suposição sobre a estrutura de material subjacente e tixotropia, vários modelos reológicos foram propostos (ver por exemplo (Barnes, 2000) e referências lá), os quais omitem o tempo característico para recuperar uma estrutura. Contudo, o ajuste destes modelos a dados experimentais é prontamente acessível e produz parâmetros que são convenientes para uma comparação entre suspensões. Um estudo recente de aditivos à base de celulose para fluidos de perfuração de bentonita revisou os vários modelos reológicos que são empregados com mais frequência para fluidos de perfuração Li et al., 2016). Entre esses modelos introduzidos no capítulo 2, deve-se excluir aqueles que não incluem intrinsecamente um platô de tensão a taxas de corte mais baixas, já que o objetivo do presente exercício de ajuste é extrair um valor de tensão de cedência. Assim, os modelos Sisko e lei de potência são aqui excluídos. A equação de Herschel-Bulkley descreve os materiais com tensão de cedência que fluem com um comportamento não-Newtoniano a taxas de corte acima da tensão

de cedência. Assim, este modelo de 3 parâmetros (ver Equação 2.6) parece o mais apropriado para reproduzir os dados exibidos na Figura 4.28. Outro modelo de 3 parâmetros que poderia ser adequado para os dados experimentais é o modelo de Heinz-Casson (ver Equação 2.8). Um terceiro modelo também foi testado, a saber, o modelo de Robertson-Stiff (ver Equação 2.10).

As Equações 2.6, 2.8 e 2.10 foram testadas para se ajustarem a um conjunto de dados, tendo em vista a seleção do melhor modelo para extração dos valores de tensão de cedência dos ajustes para as curvas de escoamento. A Figura 4.29 apresenta os ajustamentos correspondentes a uma curva de fluxo de suspensão de bentonita em água e a uma curva de fluxo de suspensão de bentonita em solução de K + I. Essas duas curvas de fluxo foram selecionadas devido à maior faixa de taxas de corte disponíveis e ao maior nível de elasticidade. Os valores dos parâmetros dos modelos calculados a partir dos ajustes aos dados experimentais estão listados na Tabela 4.8. O coeficiente de correlação ao quadrado R^2 e o qui-quadrado reduzido χ^2 também são relatados na tabela para uma estimativa quantitativa da qualidade dos ajustes.

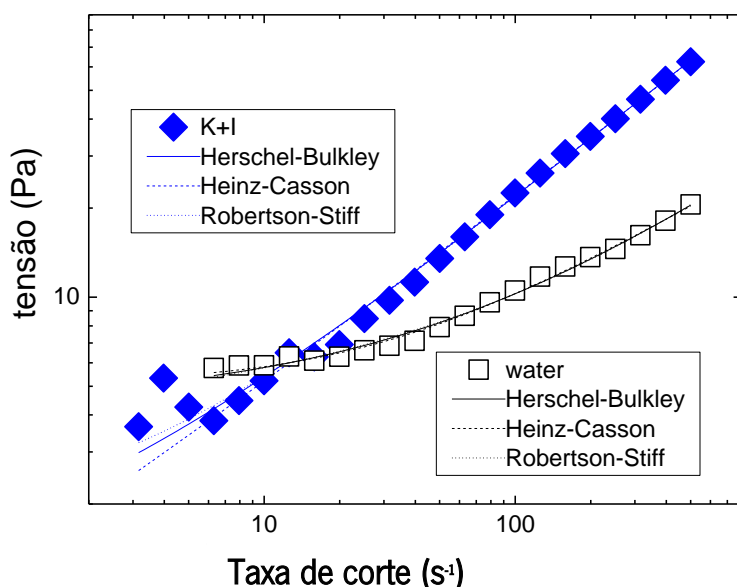


Figura 4.29 Curvas de fluxo, medida durante a redução das taxas de corte para suspensões de bentonita em água (quadrados) e a aceleração das taxas de corte para a suspensão de bentonita em solução de K + I (diamantes). As linhas são ajustadas aos dados experimentais usando as Equações 2.6 (linhas sólidas), 2.8 (linhas tracejadas) e 2.10 (linhas pontilhadas).

Tabela 4.8: parâmetros das Equações 2.6, 2.8 e 2.10 calculados a partir dos ajustes dos modelos correspondentes aos dados para suspensões de bentonita em água e em soluções de K + I, plotados na Figura 4.27.

Modelo	Bentonita em água	Bentonita em K+I
Herschel-Bulkley (Equação 2.6)	$\tau_0 = 4.389 \pm 0.299$ Pa	$\tau_0 = 0.938 \pm 0.476$ Pa
	$K = 0.331 \pm 0.072$ Pa.s	$K = 0.941 \pm 0.105$ Pa.s
	$n = 0.625 \pm 0.033$	$n = 0.674 \pm 0.018$
	$R^2 = 0.9952$	$R^2 = 0.9982$
	$\chi^2 = 0.113$	$\chi^2 = 0.614$
Heinz-Casson (Equação 2.8)	$\dot{\gamma}_0 = 3.74 \pm 0.46$ Pa	$\dot{\gamma}_0 = (0.1 \pm 2.1) \times 10^6$ Pa
	$K = 0.133 \pm 0.017$ Pa.s	$K = 0.592 \pm 0.052$ Pa.s
	$n = 0.425 \pm 0.054$	$n = 0.053 \pm 0.061$
	$R^2 = 0.9944$	$R^2 = 0.998$
	$\chi^2 = 0.1279$	$\chi^2 = 0.707$
Robertson-Stiff ^a (Equação 2.10)	$\dot{\gamma}_0 = 6.935 \pm 3.174$ s ⁻¹	$\dot{\gamma}_0 = 2.603 \pm 1.212$ s ⁻¹
	$K = 0.449 \pm 0.061$ Pa.s	$K = 1.004 \pm 0.074$ Pa.s
	$n = 0.601 \pm 0.022$	$n = 0.666 \pm 0.012$
	$R^2 = 0.996$	$R^2 = 0.998$
	$\chi^2 = 0.128$	$\chi^2 = 0.546$

^a: para este modelo, a tensão de cedência σ é dada por $\sigma = K\dot{\gamma}_0^n$. Para calcular o erro associado a σ , podemos começar calculando $\ln \sigma = \ln K + n \ln \dot{\gamma}_0$. Então a derivada de $\ln \sigma$ em relação a todos os parâmetros que mostram erros é dada por $\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dK}{K} + n \ln \dot{\gamma}_0 \frac{dn}{n} + \frac{n}{\dot{\gamma}_0} d\dot{\gamma}_0$. O rearranjo desta expressão dá o seguinte erro $d\sigma$ para a tensão de cedência: $d\sigma = \dot{\gamma}_0^n dK + \frac{\sigma \ln \dot{\gamma}_0}{n} dn + nK\dot{\gamma}_0^{n-1} d\dot{\gamma}_0$ onde dK , dn e $d\dot{\gamma}_0$ são os respectivos erros nos parâmetros K , n e $\dot{\gamma}_0$.

Os dados da Tabela 4.8 indicam que todos os três modelos permitem computar ajustes satisfatórios aos dados à medida que todos os cálculos convergiram, com exceção da equação de Heinz-Casson que não se ajustou corretamente à curva de fluxo da suspensão de bentonita em K + I. Neste caso específico, os parâmetros n e $\dot{\gamma}_0$ foram computados com erros muito grandes. De facto, a Equação 2.8 retornou o menor R^2 entre os 3 ajustes. O modelo de Robertson-Stiff foi o mais eficiente em ajustar as duas curvas experimentais, já que este modelo retornou os menores valores para χ^2 ou o maior R^2 . No entanto, no que diz respeito à determinação da tensão de cedência, a Equação 2.10 retorna uma estimativa indireta, uma vez que a tensão de cedência é dada pelo produto $K\dot{\gamma}_0^n$. Como resultado, a tensão de cedência

computada suporta todos os erros dos três parâmetros correspondentes (ver nota *a* na Tabela 4.8). Por exemplo, o modelo Robertson-Stiff fornece um valor de tensão de cedência com erro de 45% para bentonita em água. A este respeito, o modelo de Herschel-Bulkley apresenta melhor desempenho, pois a tensão de escoamento é dada diretamente pelo parâmetro do modelo τ_o , que é computado com 7% de erro para a bentonita na água (ver Tabela 4.7). Por esse motivo, a Equação 2.6 foi selecionada para ajustar todas as curvas de fluxo mostrando uma tensão de escoamento. Os valores correspondentes τ_o são relatados na Tabela 4.7 para os experimentos realizados aumentando e diminuindo as taxas de corte. Como os experimentos foram realizados em triplicatas para todas as amostras, τ_o na Tabela 4.7 são relatados com erro estatístico maior do que o erro originado da qualidade dos ajustes aos dados. Os dados relatados na Tabela 4.7 mostram que os fluidos de perfuração formulados com K + I ou KIMNat possuem as menores tensões de cedência. Este resultado deve ser comparado com sua menor elasticidade, como mostrado na Figura 4.27. A adição de KIMNalk à suspensão de bentonita não modifica significativamente a tensão de cedência da solução de bentonita em água, pois o erro originado da reprodutibilidade experimental impede uma clara distinção entre os dois fluidos de perfuração. Por outro lado, a diferença entre os valores de τ_o medidos durante a varrimento para cima e para baixo das taxas de corte fornece uma estimativa quantitativa da extensão da tixotropia nessas duas suspensões. Esta análise sugere que o uso de KIMNalk na formulação de perfuração é benéfico na redução da extensão da tixotropia: dentro do erro experimental, não há variação do parâmetro τ_o obtido a partir dos dois varrimentos (ver Tabela 4.7).

Tensão de cedência, caracterizada pelos parâmetros G''_{max} e $\tan\delta$

A Figura 4.30 exibe rampas representativas LAOSS realizadas em suspensões de bentonita formuladas com os quatro tipos de fluidos testados neste estudo.

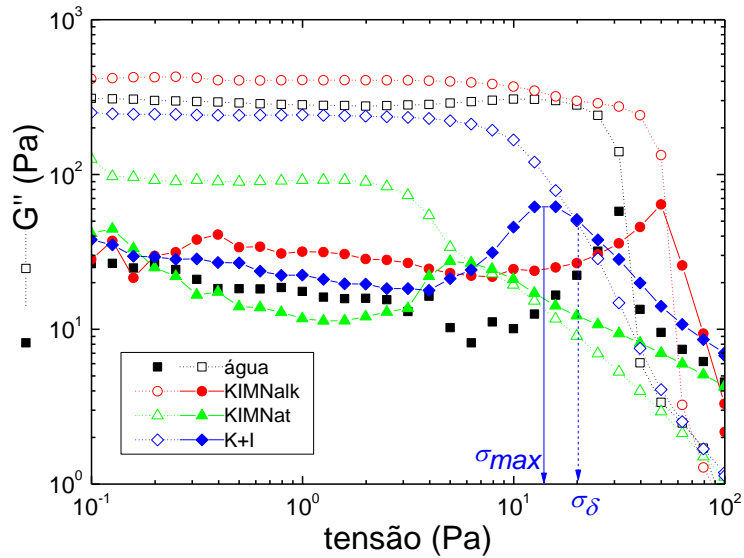


Figura 4.30 Dependência do módulo de armazenamento (G' , símbolos vazios) e de perda (G'' , símbolos sólidos) em função da tensão oscilatória para suspensões de bentonita em água (quadrados), em KIMNalk (círculos), em KIMNat (triângulos) e em K + I (diamantes).

Como mencionado anteriormente, todos os dados na Figura 4.30 mostram o efeito Payne, em que o regime não linear é caracterizado por um máximo local em G'' que é concomitante com a queda repentina em G' . Várias análises de dados similares àquele plotados na Figura 4.30 foram sugeridas para extrair o valor da tensão de cedência a partir de experimentos LAOSS (Mewis J. & Wagner N.J., 2012). Uma análise de dados mais versátil é considerar o cruzamento entre G' e G'' como o critério para a cedência/rutura do sólido (Shih, Shih, & Aksay, 1999). A tensão σ_δ onde $G' = G''$ é identificada por um valor específico do ângulo de fase, ou seja, $\tan\delta = 1$, como $\tan\delta = G'' / G'$. Ao longo da transição sólido-líquido, σ_δ sinaliza o ponto específico onde a suspensão é tão líquida quanto sólida na frequência testada. Assim, indica a rutura da estrutura elástica da suspensão que é então fluidizada pela tensão imposta. O máximo local em G'' também foi associado ao derretimento irreversível da gaiola formada em torno de uma partícula por partículas vizinhas em teorias de acoplamento de modo para materiais vítreos (Sollich, 1998). Como tal, a tensão σ_{max} , onde o máximo em G'' está localizado, foi sugerida como o limite da

cedência. Os valores para σ_δ e σ_{max} extraídos de todas as rampas LAOSS realizadas com cada suspensão de bentonita estão reunidos na Tabela 4.7. Os erros nas tensões de cedência relatados na tabela são calculados a partir da estatística de experimentos triplicados. Os resultados da Tabela 4.7 indicam que as suspensões preparadas em água e KIMNalk são mais resistentes às tensões de corte impostas do que as outras suspensões. Esses resultados estão em harmonia com as estimativas de tensão de cedência obtidas com as alças tixotrópicas. O início do fluxo sinalizado pela tensão de cedência foi visto como sendo transferido para tensões maiores para melhores dispersões de nano sílica em dispersões modelo (Galindo-Rosales et al., 2011). A maior sensibilidade a tensão de suspensões mais floculadas também é amplamente relatada (Mewis J. & Wagner N.J., 2012). Portanto, levando em conta a grande literatura sobre as suspensões coloidais idealizadas, pode-se racionalizar os maiores valores da tensão de cedência nas suspensões de água e KIMNalk por uma estrutura menos agregada das partículas de bentonita. Esta conclusão está em harmonia com o quadro estrutural que emergiu dos espectros mecânicos e a comparação da elasticidade G_0 das suspensões. Uma última nota aqui é sobre o desbaste de tensão (diminuir em G' com tensão) ilustrado na Figura 4.28, que é também uma característica de suspensões coloidais fracamente floculadas (de Rooij, van den Ende, Duits, & Mellema, 1994). Tal pseudoplasticidade não é relatado para géis coloidais fractais com fortes ligações entre os agregados. Em vez disso, esses sistemas fornecem um comportamento de endurecimento de tensão (aumento de G' com tensão) (Gisler, Ball, & Weitz, 1999). Este endurecimento é visível nas curvas em amostras com água e em KIMNat: o G' passa por um máximo antes da queda. Esta diferença reológica não linear entre água e KIMNat por um lado, e KIMNalk e K+I por outro lado, indica 2 regimes de elasticidade dos flocos de bentonita nestas suspensões. Em água e KIMNat, os flocos de bentonita são elasticamente mais fracos que as ligações entre flocos. Isto corresponde ao regime desenhado por “strong links” ou “weak flocc” nas teorias de suspensões coloidais de estrutura fractal (Mewis J. & Wagner N.J., 2012) (Gisler et al., 1999). Ao contrário, em K+I e KIMNalk, os flocos de bentonita são elasticamente mais fortes que as ligações entre flocos. Isto corresponde ao regime desenhado por “weak links” ou “strong flocc”.

4.3.4. Estrutura das suspensões de bentonita.

Imagens de microscopia ótica de géis de bentonita em água e soluções de carragenina são relatadas na Figura 4.31, onde diferentes ampliações foram usadas.

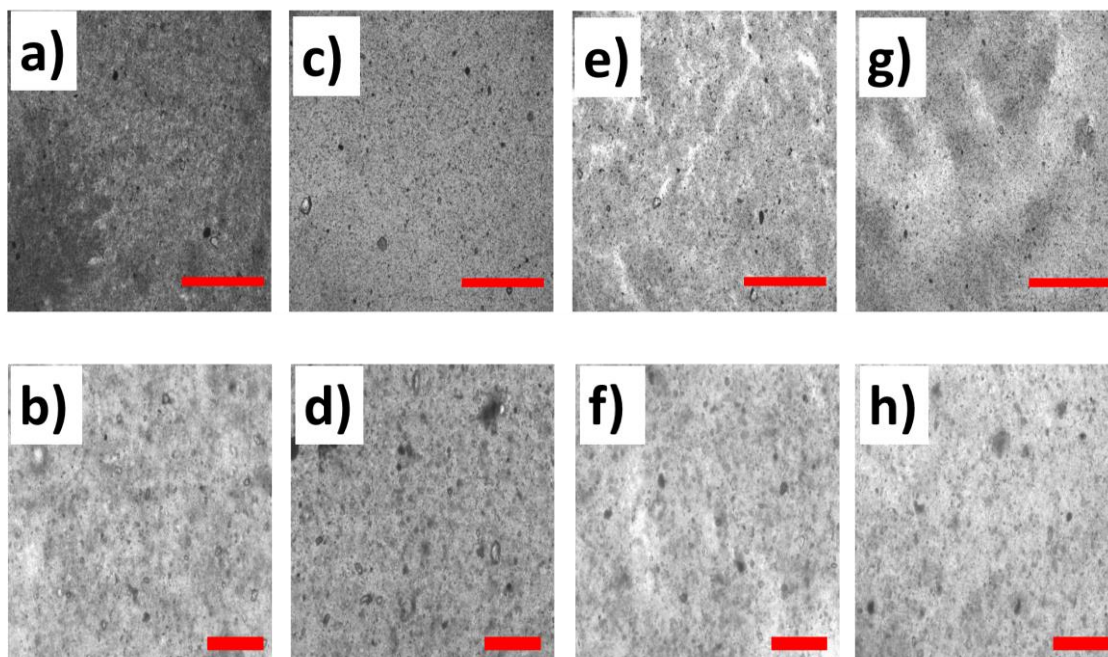


Figura 4.31 Imagens de microscopia ótica de suspensões de bentonita gelificadas em KIMNalk (a, b), em água (c, d), em K + I (e, f) e em KIMNat (g, h). As amostras fotografadas são aquelas estudadas com reometria. Barras de escalas correspondem a 1 mm (linha superior) e 100 micrones (linha inferior).

As imagens da Figura 4.31 revelam que os géis de bentonita na água exibem uma textura que é espacialmente mais homogênea à microescala. Em contraste, a textura dos géis formulados em K + I e KIMNat mostram regiões mais escuras e mais claras. A quebra de gel que ocorre durante a compressão destas amostras mecanicamente mais fracas (preparação de amostra para placa microscópica) explica os domínios brancos representados nas imagens 4.31e e 4.31g: a passagem de luz através dos vazios criados nas amostras contrasta com partes inteiras mais escuras. As subáreas de géis baseados em K+I e KIMNat, onde a quebra induzida por compressão não ocorreu, são visualizadas nas imagens 4.31f e

4.31h onde é usada uma ampliação maior. Texturas não homogêneas ainda são vistas, as quais mostram algumas semelhanças com a textura da imagem com os géis KIMNalk (veja a imagem 4.31b). Flocos maiores de partículas agregadas de bentonita são vistos nas imagens 4.31b, 4.31f e 4.31h quando comparados com os flocos menores visualizados na imagem 4.31d, que assim tornam uma textura mais homogênea. No geral, as texturas apresentadas na imagem 4.31 indicam uma estrutura mais floculada para as partículas de bentonita gelatinizadas em KIMNat e K + I, o que está de acordo com a conclusão alcançada com o teste reológico. No entanto, a textura mais homogênea do gel de bentonita à base de água é difícil de conciliar com sua elasticidade mais fraca quando comparada aos géis de KIMNalk. Assim, pode-se questionar a conectividade entre os flocos de agregados de bentonita. Uma análise de imagens foi realizada usando o software livre ImageJ (Schneider, Rasband, & Eliceiri, 2012) para melhorar o contraste. As imagens reportadas nas Figuras 4.31b, 4.31d, 4.31f e 4.31h foram convertidas para preto e branco usando um limiar de nível de cinza calculado a partir da análise do histograma dos níveis de cinza. A Figura 4.32 mostra as imagens binárias computadas correspondentes. A Figura 4.32b confirma que o gel de bentonita em água é feito de flocos menores de agregados. Mas, a imagem binária sugere que os flocos são menos conectados do que os flocos ilustrados na Figura 4.32a. De facto, um caminho de conexão entre os flocos na solução de KIMNalk pode ser desenhado nesta Figura, o que não é o caso das fotos tiradas com todos os géis remanescentes.

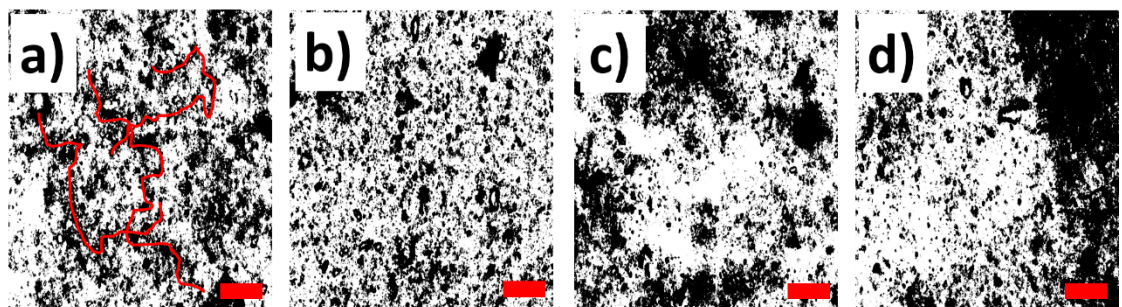


Figura 4.32 imagens binárias calculadas a partir de imagens exibidas na Figura 4.31b (para géis KIMNalk), 4.31d (para géis à base de água em b)), 4.31f (para géis K+I em c)) e 4.31h (para géis com KIMNat em d)). Barras de escala indicam 100 microns. Linhas vermelhas na Figura a) indicam caminhos de flocos de bentonita conectados.

Assumindo que a tensão é transmitida por esses caminhos de conexão e que as ligações entre os flocos controlam a elasticidade do gel (que é o melhor cenário aqui baseado no comportamento de queda de G' com a tensão ilustrados na Figura 4.30 (de Rooij et al., 1994; Gisler et al., 1999)), a imagem na Figura 4.32a sugere que o gel correspondente apresenta melhor elasticidade do que os géis representados nas Figuras 4.32b, 4.32c e 4.32d, onde virtualmente nenhum caminho pode ser visto. Para KIMNat e K + I, a falta de conectividade entre os flocos é devida à floculação mais forte, resultando em flocos mais densos e, portanto, a menos partículas de bentonita disponíveis para unir os diferentes flocos. Para os géis de bentonita à base de água, a falta de conectividade é dificilmente explicada pelas imagens nas Figuras 4.31 e 4.32, já que as estruturas subjacentes parecem estar com tamanhos abaixo da faixa do micrômetro.

As propriedades estruturais dos géis em nano escala são elucidadas na Figura 4.33, que apresenta os espectros de difração de raios X (WAXD) das quatro suspensões. Todos os espectros são qualitativamente semelhantes, exibindo um pico amplo localizado próximo a $2\theta = 3^\circ$. Note que todos os espectros são sem picos em ângulos maiores de $2\theta = 5^\circ$ a $2\theta = 35^\circ$. Os picos na Figura 4.31 sinalizam a difração pelas pilhas de lamelas de argila. A posição angular do pico relaciona-se com o espaçamento d entre as lamelas dentro das pilhas, que pode ser calculado usando a lei de Bragg, $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$, onde $\lambda = 0.154$ nm é o comprimento de onda da fonte de raios-X. O espaçamento d calculado a partir da lei de Bragg é da ordem de 2.9 nm, o que está de acordo com os valores relatados na literatura para bentonitas comerciais usados na aplicação de fluidos de perfuração (Hermoso et al., 2014). A fim de obter uma melhor compreensão das diferenças quantitativas entre os espectros exibidos na Figura 4.33, cada pico com intensidade $I(\theta)$ foi ajustado com uma equação de Lorentz:

$$I(\theta) = I_0 + \frac{2A}{\pi} \left(\frac{W}{4(2\theta - 2\theta_p)^2 + W^2} \right) \quad (4.4),$$

onde I_0 é a intensidade de fundo, A é a amplitude do pico, W é a largura do pico e $2\theta_p$ é a localização angular do pico máximo.

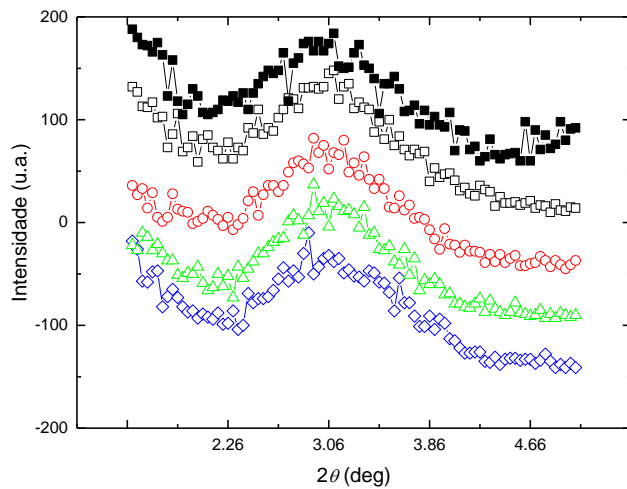


Figura 4.33 Espectros WAXD de bentonita em pó (quadrados sólidos) e suspensões de bentonita em água (quadrados vazios), em solução de KIMNalk (círculos), em solução de KIMNat (triângulos) e em solução de K + I (losangos). Os espectros são deslocados verticalmente para melhorar a clareza do gráfico.

Um exemplo de ajuste da Equação 4.4 a um espectro WAXD é dado na Figura 4.34.

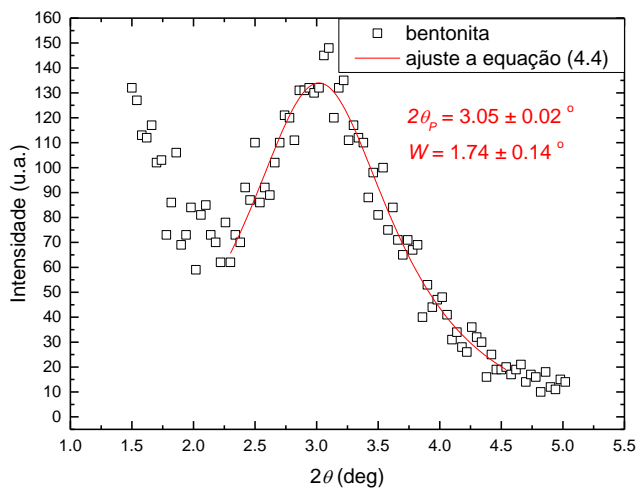


Figura 4.34 Espectro WAXD de uma suspensão de bentonita (símbolos) e o ajuste de Lorentz (linha) aos dados experimentais.

Os parâmetros $2\theta_p$ e W retornados pelos ajustes de Lorentz aos dados mostrados na Figura 4.33 são de particular interesse, pois se referem ao espaçamento d e ao número de lamelas em uma pilha de bentonita, respetivamente. Especificamente, um pico mais amplo com W maior indica um número maior de lamelas em uma pilha de bentonita (ver por exemplo (Teixeira, Sutera, Scaffaro, Covas, & Hilliou, 2019) e referências citadas ali). O espaçamento das lâminas d calculado a partir de $2\theta_p$ e a largura do pico W estão listados na Tabela 4.9 para todas as suspensões de bentonita, bem como para o pó de bentonita.

Tabela 4.9 Espaçamento das lâminas d e largura do pico WAXD W , juntamente com o módulo de armazenamento de géis G_v e tensão de cedência σ_δ .

Amostra	d (nm)	W (deg)	G_v (Pa)	σ_δ (Pa)
Bentonita em KIMNalk	2.89 ± 0.01	1.062 ± 0.1	406 ± 78	39 ± 14
Bentonita em água	2.92 ± 0.01	1.5 ± 0.1	277 ± 9	40 ± 4
Bentonita em K+I	2.89 ± 0.01	1.74 ± 0.14	238 ± 31	22 ± 2
Bentonita em KIMNat	2.89 ± 0.01	1.31 ± 0.09	95 ± 1.5	9.8 ± 4.2
Bentonita em pó	2.92 ± 0.02	1.70 ± 0.22	–	–

Os dados compilados na Tabela 4.9 indicam que a estrutura em nanoescala das suspensões de bentonita é apenas fracamente afetada pelo tipo de carragenina híbrida usada para suspender a bentonita. Apesar dos erros computados na Tabela 4.9 e originados da qualidade dos ajustes Lorentzianos aos dados, pode-se ver que o espaçamento d entre as lamelas permanece o mesmo para todas as suspensões em carragenina. No entanto, o uso deste polissacárido reduz ligeiramente o espaçamento d de bentonita em água, de 2.92 nm para 2.89 nm. Assim, pilhas mais densas de lamelas de bentonita são obtidas com carragenina, enquanto pilhas mais abertas são dispersas em água. Em contraste com d , W é sensível ao tipo de carragenina, uma vez que o número de lamelas em uma pilha de bentonita é significativamente aumentado quando KIMNalk ou K + I são usados. Menos lamelas são encontradas em dispersões de bentonita em água ou KIMNat.

4.3.5. Conclusões do estudo de suspensões de bentonita.

Concluimos agora a seção sobre o efeito do tipo carragenina nas propriedades das suspensões de bentonita, apresentando na Figura 4.35 o quadro geral esquemático que emerge das caracterizações estruturais e reológicas. As carrageninas afetam a estrutura do gel de bentonita tanto na microescala quanto na nano escala.

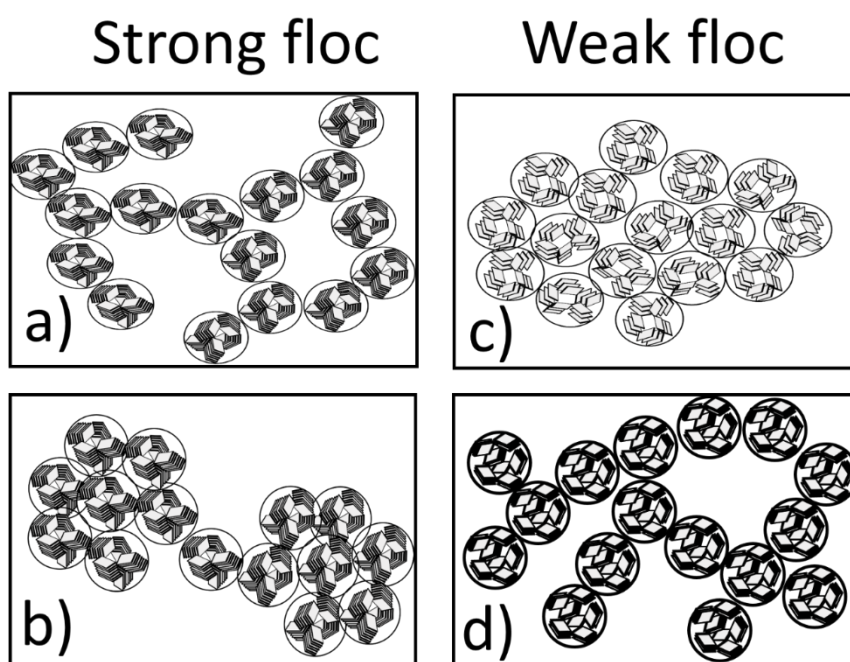


Figura 4.35 Representação esquemática dos flocs nas suspensões gelificadas de bentonita em presença de KIMNalk (a), (b) K + I, (c) água e KIMNat (d). Uma esfera representa um agregado de "stacks" de lamela e de bentonita

Uma comparação entre os esquemas apresentados nas Figuras 4.35a) e 4.35d) permite discutir o efeito de grupos sulfato e massa molecular das cadeias híbridas de carragenina na estrutura e nas propriedades reológicas das correspondentes suspensões de bentonita. Uma comparação com os sistemas K + I seria enganosa, já que a quantidade significativa de cátions presente nesta amostra comercial (Gabriela Azevedo et al., 2014) traz complexidade à discussão. Com o KIMNat mais sulfatado, pilhas menores (com menos lamelas) são obtidas, os flocos são menos elásticos com menor resistência

à deformação. As interações eletrostáticas entre os grupos SO_3 da KIMNat e as cargas positivas dos lados das lamelas de bentonita (Luckham & Rossi, 1999) levam à esta estrutura hierarquizada, da escala nanoscópica (pilhas e lamelas) até a escala microscópica (flocos). Com menos grupos sulfatados, e consequentemente mais OH capaz de estabelecer pontes com a bentonita, géis formulados com KIMNalk são mais fortes. Flocos de partículas de bentonita contendo mais lamelas são elasticamente mais fortes, levando a uma maior elasticidade. Este resultado está de acordo com as conclusões relatadas em um estudo anterior, onde dois materiais à base de celulose foram testados como modificadores reológicos para suspensões de bentonita (Li et al., 2016). Os autores relataram que os grupos sulfato foram mais eficientes que os grupos carboxílicos para alcançar maiores tensões de cedência nas suspensões. De notar que os níveis de floculação da bentonita em presença de KIMNat ou KIMNalk são menores do que em presença de água ou K+I. Este resultado é extraído das cinéticas reológicas mais longas obtidas com KIMNat e KIMNalk, e é esquematizado na Figura 4.35. Assim, uma estrutura mais floculada em K+I não permite as partículas de bentonita ocupar um volume maior com mais conexões que levam a maior elasticidade. Assim, mesmo com pilhas e lamelas semelhantes as encontradas com KIMNalk, a floculação maior leve a uma elasticidade menor em K+I do que em KIMNalk. Uma maior floculação ocorre também em água, relativamente a KIMNat e KIMNalk. Mas neste caso, o espaçamento entre as lamelas é maior, o que fragiliza a elasticidade do floco relativamente ao floco de KIMNalk, explicando a formação de um gel mais fraco.

As cadeias de carragenina não estão representadas na Figura 4.35, uma vez que os resultados aqui relatados não permitem um acesso direto à organização estrutural da carragenina nas suspensões de bentonita. Além disso, o mecanismo exato de adsorção e ligação em ponte de carragenina híbrida na bentonita modificada com Na^+ está além do escopo do presente estudo, em que o principal objetivo é testar carragenina híbrida para uma aplicação específica. Futuros estudos em que parâmetros macromoleculares tais como massa molecular, quantidade de grupos sulfato, conteúdo relativo em monômeros kappa e iota no híbrido, etc., são variados seriam necessários, já que todas essas características do polímero são conhecidas por afetar a estabilização dos flocos de argila (Luckham & Rossi, 1999).

4.4. FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEC

4.4.1 Seleção das carrageninas híbridas e do plano experimental

A revisão da literatura sobre a formação de PECs de quitosano e carragenina mostrou os seguintes factos:

1) Todos os estudos foram efetuados em presença de pelo menos 1 catião introduzido pela carragenina utilizada, sendo ela comercial (Hugerth et al., 1997; Shumilina & Shchipunov, 2002) ou extraída de algas da família Gigartinaceae (Volod'ko et al., 2012, 2014, 2016). Assim, a formação não é só dependente do solvente utilizado (com pH, força iónica e natureza do catião utilizado para monitorar a mesma), mas também é afetada pelo tipo de catião levado pela carragenina.

2) Carragenina em conformação de pelota, ou de hélice ou de agregados de hélices (e logo com possibilidade de gelificar) foram utilizadas para discutir o efeito da estrutura química da carragenina sobre os PECs. Assim, o efeito da estrutura química da carragenina híbrida (em particular o grau de sulfatação e a distribuição dos grupos de sulfato na cadeia polimérica) com a mesma conformação e sem agregação, nunca foi sujeito de estudo.

3) Carragenina híbrida de tipo KIMN nunca foi testada.

4) Os efeitos do peso macromolecular e do grau de acetilação do quitosano sobre a formação dos PECs não foram separados, uma vez que quitosanos com variação simultânea nestes dois parâmetros foram utilizada em estudos publicados (Hugerth et al., 1997; Volod'ko et al., 2012).

Seguindo ainda a literatura sobre PEC de quitosano com *kappa*-, *iota*-, ou *lambda*-carragenina, sabemos que muitos parâmetros podem influenciar a formação, estrutura e solubilidade do PEC (Volod'ko et al., 2014, 2016). Para manter um plano de estudo exequível no tempo dedicado a tese e focando sobre o efeito da estrutura química da carragenina híbrida KIMN sobre a formação dos PECs com quitosano, proponhamos testar dois quitosanos de peso molecular diferente, mas com o mesmo grau de acetilação, assim como 2 KIMN com quantidade em Kappa-carragenina (parâmetro *K* em % moles) e conteúdo relativo em sulfatos (parâmetro *S*) diferentes, ver Tabela 4.10. Mas, ambos

apresentam uma conformação de pelota nesse estudo, devido as concentrações em KIMN e força iônica utilizadas para a formação do PEC (tampão acetato, $6.44 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Para podermos excluir efeitos de cátions levados pela KIMN (counter-ion) sobre o pH e a força iônica das soluções, escolhemos carrageninas híbridas obtidas por extração de algas não tratadas com um alcalino. Assim, não sendo possível mudar K e S com tratamentos alcalinos das algas, a estratégia apresentada aqui é utilizar algas diferentes que produzem carrageninas híbridas com composição química diferentes. Optou-se por 2 extratos de 2 algas obtidos em trabalhos anteriores (Azevedo et al., 2013; Azevedo, Torres, Sousa-Pinto, & Hilliou, 2015): um KIMN da *M. stellatus* (KIMNmasto) e outro da *A. Devoniensis* (KIMNahn). As características físico-químicas das duas KIMN são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Características das carrageninas híbridas extraídas sem tratamento alcalino da *M. stellatus* (KIMNmasto) e da *A. Devoniensis* (KIMNahn). As frações molares (%mole) em kappa-carragenina (K), nu-carragenina (nu) e em iota- e mu-carragenina ($iota+mu$) são calculadas a partir dos espectros de $^1\text{H-RMN}$. O parâmetro S é obtido a partir da razão $A_{930/1240}$ das intensidades das bandas de absorção a 930 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} dos espectros de FTIR. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é medida em 0.1 M de NaCl aos 25°C .

Carragenina	K	nu	$iota+mu$	S	$[\eta]$ (dL/g)	M_w (g/mol)
KIMNahn	46.6 ± 2.5^b	11.3 ± 1.4^b	42.1 ± 1.1^b	0.88 ± 0.02	5.5 ± 0.4^b	3.54×10^5
KIMNmasto	65.6 ± 1.4^a	8.8 ± 1.1^a	25.6 ± 1.5^a	1.35 ± 0.5^a	7.0 ± 1.1^a	4.68×10^5

^a: dados publicados em (Azevedo et al., 2013)

^b: dados publicados em (Azevedo et al., 2015).

Os pesos macromoleculares M_w correspondentes foram calculados com a equação de Mark-Houwink-Sakurada $[\eta] = KM_w^a$, utilizando os parâmetros K e a calculados a partir do ajuste da equação aos dados publicados em (Rochas, Rinaudo, & Landry, 1990) para uma série de carrageninas kappa em 0.1 mol/L NaCl e 25°C . Os dados bem como os resultados do ajuste são ilustrados na Figura 4.36. De notar que os valores de K e a reportados na Figura 4.36 são diferentes dos valores reportados na publicação, o que justifica o novo ajusto apresentado.

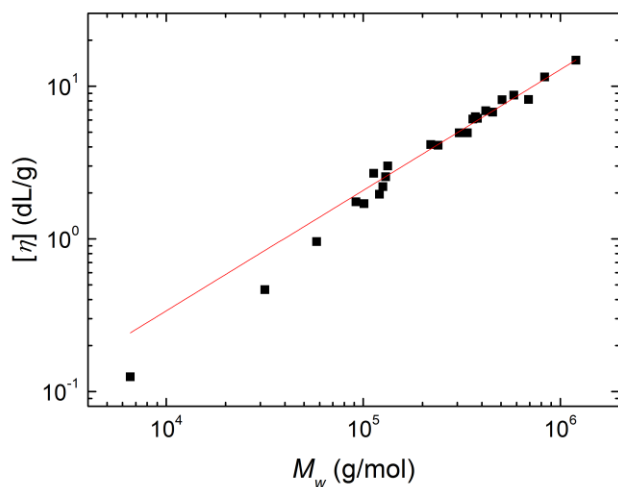


Figura 4.36 Viscosidade intrínseca $[\eta]$ em função dos pesos moleculares M_w de uma série de carrageninas kappa obtidas por ultrassonicação e cromatografia preparativa de uma carragenina comercial (Rochas, Rinaudo, Landry 1990). A linha é o ajuste da equação de Mark-Houwink-Sakurada ao dados com $K = (2.32 \pm 0.8) \times 10^4$ e $a = 0.79 \pm 0.02$.

Num estudo preliminar, foram preparadas soluções de KIMNmasto e KIMNahn a 0.1% em peso. Estas soluções foram adicionadas as soluções de 0.4% em peso de quitosano de baixo e médio peso molecular, respetivamente notados QBPM e QMPM. As misturas nessas concentrações provocam a formação de precipitado visível a olho nu logo após realizar a mistura (ver figura 4.37). Então, novas concentrações foram preparadas com a metade das iniciais, sendo 0.05% em peso para as KIMN e 0.2% em peso para os quitosanos, não percebendo visualmente a formação do precipitado. Essas novas misturas foram levadas para a espectrofotometria a fim de estudar a formação dos PECs.

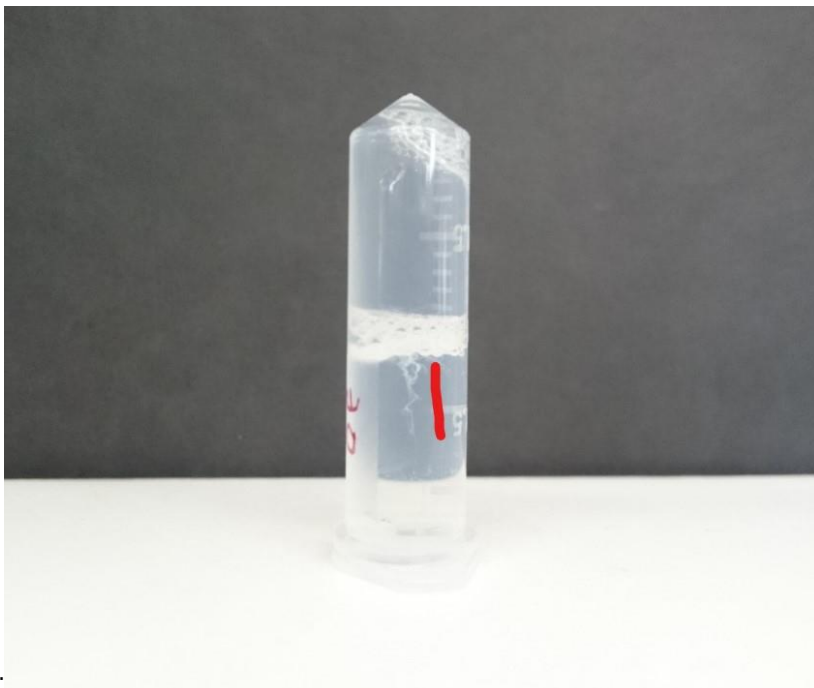


Figura 4.37 Mistura de soluções de KIMNahn com quitosano de baixo peso molecular. Ao lado da linha em vermelho percebe-se o precipitado formado.

Um protocolo de titração detalhado no capítulo experimental foi preferido a um simples estudo de misturas, porque a titração permite uma determinação rápida dos regimes de concentração onde um PEC é formado em solução antes de uma possível precipitação (Bastos et al., 2010). A presença de PEC nas amostras titradas é detetada pela turbidez associada a formação de partículas de KIMN e quitosano.

4.4.2 Determinação da formação de PEC com experiências de titração

A razão ótima de quitosano relativamente ao KIMN para formação de complexos entre os diferentes polieletrólitos foi verificada por turbidimetria (ou dispersão ótica medida a 600 nm). Para tal considerou-se a razão ótima aquela onde os valores da turbidez das amostras atingiram seu ponto máximo. A Figura 4.38 mostra as curvas de turbidez para soluções contendo uma quantidade constante (0.05% em peso) de carragenina híbrida e uma quantidade crescente de quitosano a pH = 5 em tampão acetato, de todos os sistemas estudados. Nesse pH, a adição de quitosano às soluções tamponadas de carrageninas

híbridas induz um rápido aumento na turbidez da solução, que atinge um máximo local. Com a adição de mais quitosano, a turbidez diminui.

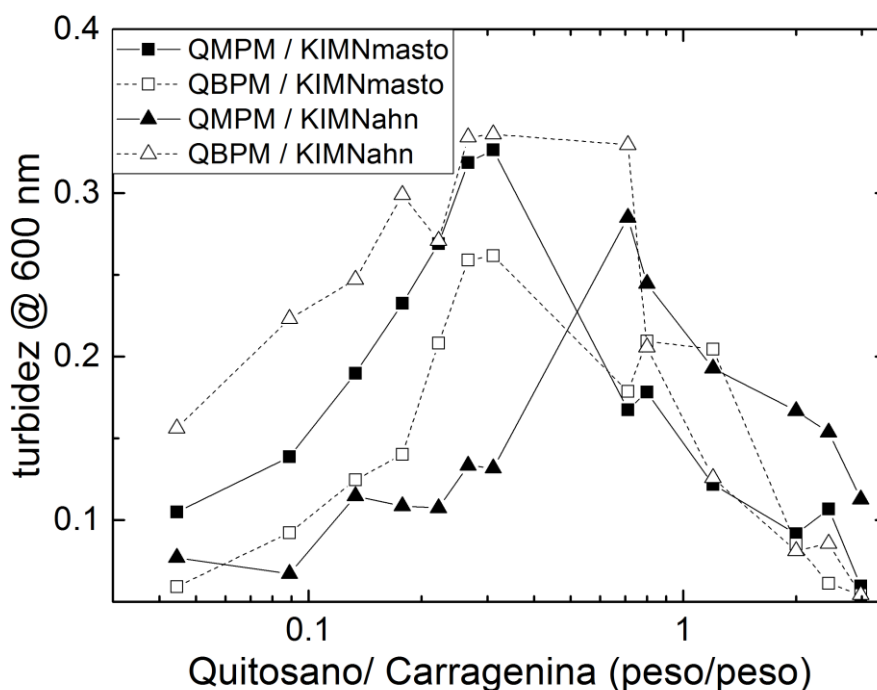


Figura 4.38 Variação da turbidez com a adição de quitosano de peso medio (QMPM) ou baixo (QBPM) a soluções de KIMN de *M. stellatus* (KIMNmasto) ou de *A. devoniensis* (KIMNahn).

No geral, as curvas de turbidez na Figura 4.38 são semelhantes às relatadas por (Volod'ko et al., 2016), embora máximos locais tenham sido obtidos com misturas de carragenina e quitosano em vez de um protocolo de trituração e sem controle de pH ou força iônica com tampão. Observe também que (Bastos et al., 2010) encontraram curvas de turbidez semelhantes para misturas de quitosano com isolados de proteína de soro de leite, com a ocorrência do máximo dependendo do pH e da força iônica das soluções, o que é esperado para esses coacervados (Espinosa-Andrews, Báez-González, Cruz-Sosa, & Vernon-Carter, 2007). Na Figura 4.38, o máximo em turbidez está localizado em diferentes proporções de polissacáridos para as diferentes carrageninas híbridas. A turbidez máxima mostra-se em 0.31% em peso / peso para o KIMNmasto, enquanto é deslocada para proporções maiores em torno de 0.71% em

peso / peso para o KIMNahn. Esse resultado indica que a estrutura química da carragenina híbrida (especificamente o teor de sulfato, devido às frações moleculares dos kappa, iota e mu-carragenina) afeta a formação de PEC. Quando mais grupos sulfato estão presentes na carragenina híbrida, mais quitosano é necessário para atingir a turbidez máxima. Um resultado semelhante foi apresentado na Figura 1 do relatório de (Hugerth et al., 1997), onde foram necessários mais quitosano para consumir a carragenina lambda para a formação de PEC, quando comparada com a kappa ou a iota carragenina. Mas, essa dependência química foi obscurecida pela presença de agregados de conformadores helicoidais de carragenina. O efeito da química da carragenina não foi observado por (Volod'ko et al., 2016), provavelmente porque as diferenças químicas entre as três carrageninas híbridas estudadas foram rastreadas pela presença de uma quantidade significativa de catiões (trazidos pelos polissacáridos) que afetaram a formação de PECs. As razões molares de KIMN sobre quitosano correspondentes à turbidez máxima medida na Figura 4.38 são relatadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Turbidez máxima (T_{max}), razão molar (KIMN/quitosano) para o máximo de turbidez que corresponde a formação de PECs com tamanho D (com índice de polidispersão em tamanhos pdi) e potencial zeta Z .

sistema	T_{max}	Razão molar	D (nm)	pdi	Z (mV)
KIMNmasto/QMPM	0.32	5.31	579 ± 3	0.24 ± 0.06	-21.0 ± 0.9
KIMNmasto/QBPM	0.26	3.42	453 ± 13	0.26 ± 0.06	-22.2 ± 2.5
KIMNahn/QMPM	0.28	1.77	732.6 ± 4.5	0.3 ± 0.1	-56.4 ± 1.9
KIMNahn/QBPM	0.33	2.06-5.5 ^a	642 ± 165	0.44 ± 0.14	18.0 ± 4.5

^a: uma faixa de razões molares é dada devido à ampla turbidez máxima exibida na Figura 4.38

^b: medido a 600 s durante a cinética mostrada nas figuras 4.39 e 4.40.

No geral, essas proporções molares estão em concordância quantitativa com as proporções molares relatadas em (Volod'ko et al., 2016) para diferentes carrageninas. As proporções molares para o

KIMNmasto são significativamente maiores do que para o KIMNahn, o que confirma que são necessários mais KIMN para formar um PEC quando menos grupos de sulfato estão disponíveis na cadeia híbrida de carragenina. Este resultado é atribuído exclusivamente ao conteúdo do grupo sulfato e não à capacidade das cadeias de carragenina de se agregarem a partir de conformes helicoidais (Hugerth et al., 1997), porque todos os KIMN utilizados permanecem no estado de bobina pelo pH e força iônica utilizados nos experimentos conducentes aos resultados apresentados na Figura 4.38. Este último também indica que a massa molecular da quitosano não tem impacto na proporção em que a máxima turbidez aparece para o KIMNmasto menos sulfatado. Em contraste, para o KIMNahn mais sulfatado, o máximo de turbidez é mais amplo quando um quitosano com uma massa molecular menor é adicionado. Isso sugere que uma quantidade menor de QBPM é necessária para formar PECs quando comparada com o QMPM. (Volod'ko et al., 2012) observaram um efeito da massa molecular da quitosano na formação de PEC com kappa carragenina. A ligação completa com kappa carragenina às PECs foi alcançada com a menor massa molecular testada, enquanto o processo de ligação foi menos eficiente para a maior massa molecular. No entanto, como observado acima, um efeito adicional do grau de acetilação não pôde ser descartado, o que impediu uma conclusão clara sobre o efeito da massa molecular da quitosano.

(Volod'ko et al., 2016) afirmaram que pequenos valores de turbidez com menores e maiores teores de quitosano realmente sinalizavam a formação de PECs solúveis, enquanto grandes PECs insolúveis eram formadas no máximo de turbidez. A diminuição da turbidez quando a concentração de quitosano aumenta implica que a neutralização de carga entre os dois tipos de macromoléculas ocorre (Espinosa-Andrews et al., 2007). A diminuição pode ser interpretada como a redissolução dos complexos de polieletrólitos visto que o número de moléculas de quitosano por moléculas de carragenina diminui para concentrações do polissacárido carregado positivamente superiores às necessárias para a saturação das carrageninas. É importante salientar que apesar de alguns sistemas possuírem valores semelhantes de razão em peso de quitosano e KIMN para o máximo de turbidez, os mesmos apresentam curvas de turbidez distintas o que é um indicativo de que diferentes tipos de coacervatos são formados e os mesmos dependem da concentração total de biopolímeros nos sistemas. Nesse sentido, além da estrutura química da KIMN, a massa molecular dos quitosanos parece desempenhar também um papel significativo na sua capacidade de formar coacervatos (Overbeek & Voorn, 1957).

Com o objetivo de avaliar melhor os fenômenos de complexação entre os polissacáridos, e avaliar melhor as características dos PECs na origem do máximo em turbidez, estudou-se a cinética de formação dos coacervatos. A Figura 4.39 apresenta as variações de turbidez produzidas em função de tempo para os complexos formados no seu máximo rendimento (valores máximos de turbidez na Figura 4.38).

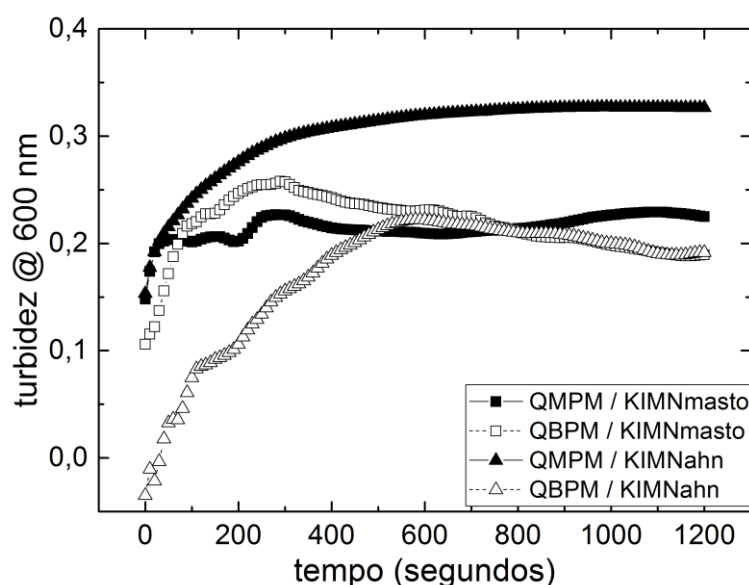


Figura 4.39 Dependência da turbidez em função do tempo após a adição de quitosano à solução de carragenina para as quais o máximo de turbidimetria foi obtido para cada amostra. As proporções utilizadas de quitosano e KIMN são reportadas (em razão molar) na Tabela 4.11.

Similarmente com o observado para a titulação dos quitosanos nas diferentes carrageninas (Figura 4.38), diferentes perfis foram obtidos. A mistura formada pelo QMPM e a KIMNahn apresenta uma cinética de formação do complexo entre estes dois polímeros que está concluída em aproximadamente 500 segundos, não havendo qualquer alteração do perfil da curva de turbidez após este tempo. O aumento parece mais lento com a QBPM adicionada a KIMNahn. São necessários 10 minutos para que a turbidez atinja o máximo antes de uma deterioração fraca por mais tempo. Observe que um decaimento lento semelhante é medido com o mesmo quitosano, mas adicionado ao KIMNmasto. Este resultado sugere que o decaimento está relacionado com a massa molecular da quitosano, pois na Figura 4.39 são relatadas leituras constantes de turbidez para o quitosano com maior massa molecular, ambas com

KIMNmasto ou KIMNahn. Enquanto o decaimento lento parece estar relacionado à massa molecular do quitosano, a cinética mais rápida da formação de PEC parece estar relacionada à estrutura química do KIMN. A formação completa de PEC é alcançada após 300 segundos com o KIMNmasto menos sulfatado, o que parece simplesmente devido ao menor número de aniões disponíveis para os catiões trazidos pelo quitosano. O aumento inicial da turbidez pode estar associado à formação de PECs maiores ou à formação de mais PECs de tamanho semelhante. Da mesma forma, a lenta diminuição da turbidez em períodos mais longos pode ser devida à sedimentação de PECs que atingiram tamanhos muito maiores ou à turbidez aprimorada do meio de suspensão rico em quitosano não-ligante.

Caracterização adicional das soluções de PECs em diferentes momentos foi realizada para separar as contribuições do tamanho (diâmetro) D e número N de PECs para a turbidez. De facto, sabe-se que este último é proporcional ao produto ND sob a aproximação de Rayleigh-Debye-Gans para suspensões de partículas com raio D variando de 100 nm a 10 micrones com índice de refração quase igual ao índice de refração do meio de suspensão e iluminado com luz visível (Heck, Kawai, & Strobl, 2006)(Kerker, 1969) Assim, o tamanho de PEC D foi medido com DLS em diferentes momentos durante a cinética apresentada na Figura 4.39. O diâmetro D e o índice de polidispersão são mostrados na Figura 4.40 para os quatro sistemas estudados, formulados com as razões de peso que deram o máximo na turbidez. Observe que uma suspensão monodispersa de partículas mostra um índice de polidispersão inferior a 0.05 (Drogoz, David, Rochas, Domard, & Delair, 2007). Para todos os sistemas, os PECs atingem seu tamanho final após 300 segundos.

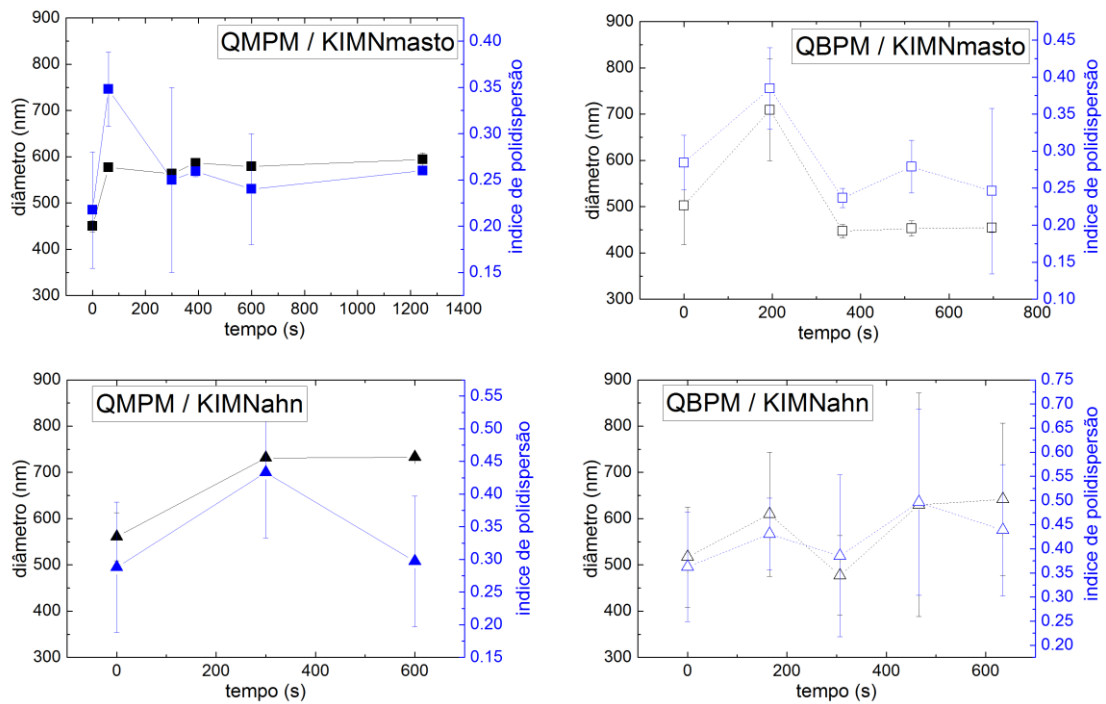


Figura 4.40 Evolução em função do tempo do diâmetro e respetiva polidispersão dos PECs de quitosano e carragenina híbrida após adição da solução de 0.2 % em peso de quitosano a solução de 0.05 % em peso de carragenina, em razões de volumes que correspondem ao máximo de turbidez apresentado na Figura 4.38.

Este resultado explica o nivelamento da turbidez medida para PECs preparadas com o KIMNmasto após esse período. Em contraste, o aumento mais longo da turbidez para os sistemas fabricados com KIMNahn está relacionado a um lento aumento no número de PECs com um diâmetro constante de aproximadamente 700 nm para QMPM e 600 nm para QBPM. Observe que um diâmetro máximo significativo de 700 nm é visto após 200 segundos para o QBPM adicionado ao KIMNmasto, que coincide com o máximo de turbidez, veja a Figura 4.39. Em tempos mais longos, esses PECs são muito menores, com um diâmetro de 450 nm, que não muda após 400 segundos. Assim, a queda correspondente na turbidez iniciada após 300 segundos é explicada pela redução nos tamanhos de PECs. Infelizmente, para os PECs formados com QBPM e KIMNahn, o decaimento lento (após 600 segundos) no sinal de turbidez não pode ser racionalizado pelo tamanho dos PECs, pois as medidas D estão ausentes após 600

segundos. Além disso, não há estudos cinéticos na literatura sobre PECs de quitosano e carragenina que possam ajudar na discussão do resultado mostrado na Figura 4.39. No entanto, os dados na Figura 4.40 mostram que esses PECs têm tamanhos da ordem de 600 nm. Supondo que a viscosidade do meio de suspensão seja da mesma ordem que a viscosidade da água, e que a diferença de densidade entre a solução de suspensão e os PECs QBPM / KIMNahn seja da mesma ordem que para partículas de argila e água (que é uma forte suposição, claramente para testar problemas de sedimentação), podemos estimar o tempo necessário para esses PECs sedimentarem outra distância de 1 mm, usando o mesmo cálculo do estudo para fluidos de perfuração, veja a Equação 4.1. Esses cálculos mostram que serão necessárias mais de 2 horas para que os PECs sedimentem a uma distância de 1 mm. Assim, pode-se excluir qualquer sedimentação de PECs nos resultados exibidos na Figura 4.39.

Os dados do DLS obtidos em 600 segundos permitem atribuir o rendimento máximo na formação de PEC, inferido do máximo em turbidez para uma razão molar específica na Figura 4.38, para o tamanho dos PECs correspondentes. Estes últimos estão reunidos na Tabela 4.11. No geral, os diâmetros D reunidos na Tabela 4.11 são da mesma ordem de magnitude dos tamanhos calculados a partir de imagens de Microscopia de Força Atômica de PECs formadas a partir de quitosano e kappa carragenina (Volod'ko et al., 2014). Essencialmente, PECs maiores com uma distribuição maior em tamanhos são formados com o KIMNahn mais sulfatado, enquanto PECs menores são formados com o quitosano mostrando uma massa molecular menor. Portanto, tanto a estrutura química do KIMN quanto a massa molecular do quitosano afetam o tamanho da PEC. A turbidez relativamente grande exibida pelos PECs feitos de QMPM e KIMNmasto, que quase coincide com a turbidez dos PECs de QMPM e KIMNahn, pode ser explicada por um número maior de partículas com D menor, o que se traduz em um melhor rendimento de PECs para este sistema específico quando comparado aos PECs baseados em KIMNahn. Além disso, como os PECs QMPM / KIMNmasto consomem mais que o dobro da quantidade de carragenina híbrida do que com o KIMNahn (consulte o cálculo das relações molares com turbidez máxima na Tabela 4.11), há menos polieletrólitos livres no meio de suspensão. Assim, a diferença entre índice de refração de PECs e meio é aprimorada, o que contribui para um maior espalhamento da luz, e

logo o aprimoramento da turbidez. O pequeno valor da turbidez máxima para misturas de QBPM e KIMNmasto parece simplesmente relacionado ao menor tamanho das PECs formadas.

A evolução temporal do potencial zeta das PECs apresentada na Figura 4.41 traz informações adicionais sobre o processo de formação desses complexos. Todos os PECs, exceto os produzidos pela ligação do QMPM ao KIMNahn, apresentam um potencial zeta constante com o tempo. Esses resultados estão em harmonia com os diâmetros dos PECs que não foram alterados em 10 minutos (consulte os dados para QMPM / KIMNmasto e QBPM / KIMNahn na Figura 4.40) que mostram um máximo em torno de 300 segundos para QBPM / KIMNmasto que coincide com um valor máximo negativo local do potencial zeta. O aumento no tamanho da PEC de 550 para 700 nm nos cinco primeiros minutos para QMPM / KIMNahn coincide com o aumento progressivo do potencial zeta negativo da PEC correspondente.

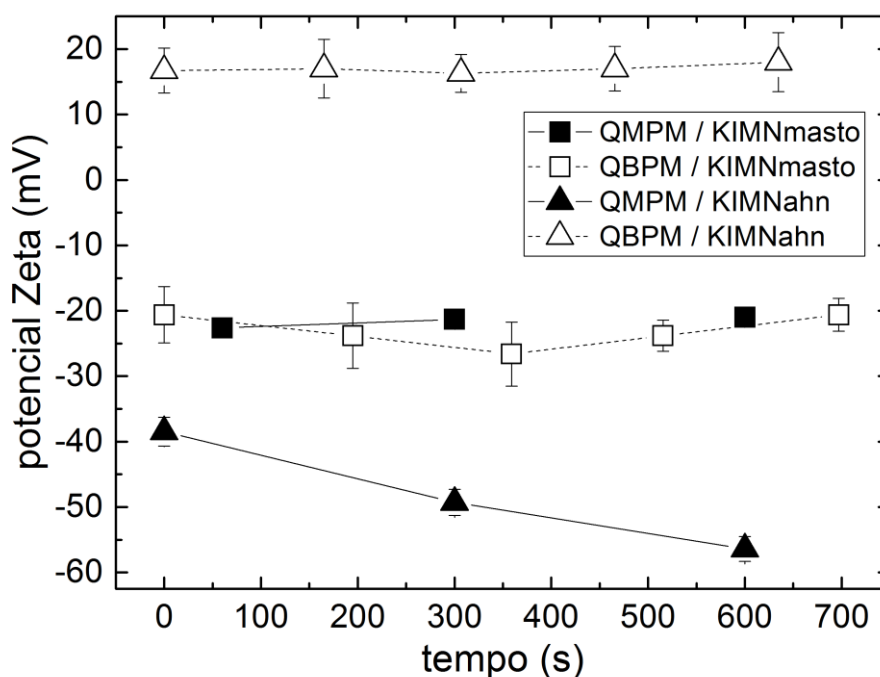


Figura 4.41 Evolução em função do tempo do potencial Zeta dos PECs formados nas mesmas condições que nas Figuras 4.39 e 4.40.

Curiosamente, os PECs formados pelo complexo KIMNahn e QBPM mostram um potencial zeta positivo, em contraste com todos os PECs restantes. Mudanças no sinal da mobilidade eletroforética de PECs feitas de quitosano com dextrano (Drogoz et al., 2007) ou com goma arábica (Espinosa-Andrews et al., 2007) foram relatadas. Porém, em ambos os estudos, os experimentos foram realizados com PECs purificadas isoladas por centrifugação da mistura (Drogoz et al., 2007) ou caracterizando a fase sobrenadante (Espinosa-Andrews et al., 2007). Ao adicionar mais dextrano ao quitosano, os PECs carregados positivamente foram neutralizados (o que resultou em floculação do PEC) antes de serem carregados negativamente (Drogoz et al., 2007). Em contraste com isso, a mudança de sinal na mobilidade eletroforética de sobrenadantes após a adição de goma arábica a soluções de quitosano foi atribuída à mudança de grupos amina predominantes para porções carboxilas ionizadas predominantes na solução (Espinosa-Andrews et al., 2007). Considerando essas interpretações, e considerando que na Figura 4.41 os PECs provavelmente coexistem com o KIMN não ligado, os potenciais zeta negativos indicam que KIMNmasto ou KIMNahn não consumido coexistem com os complexos formados. Como resultado das maiores proporções molares de KIMN para quitosano em PECs feitas com KIMNmasto (consulte a Tabela 4.11), há menos carragenina híbrida livre na suspensão. Assim, o potencial Zeta é menos negativo do que com os PECs de QMPM e KIMNahn, uma vez que este último acomoda apenas 1,77 mole de KIMN no PEC. Para PECs de QBPM e KIMNahn, esperamos um potencial Zeta menos negativo do que com QMPM, uma vez que mais carragenina híbrida se liga ao PEC. No entanto, o potencial Zeta positivo sugere que toda o quitosano não é consumido nos PECs ou que o PEC em si não é neutro, mas carregado positivamente. Finalmente, como o emparelhamento de polieletrólitos resultando em PECs neutros agora está estabelecido para ser impulsionado por contribuições entrópicas decorrentes da liberação de contra-íons (Lytle & Sing, 2017; Muthukumar, 2017), poderíamos suspeitar que os contra- Na^+ do tampão sejam responsável pelo potencial zeta positivo dos complexos QBPM / KIMNahn.

4.4.3 Estabilidade dos PECs com mudança de pH

O efeito do pH no complexo também foi estudado, de modo a avaliar a estabilidade do PEC para possíveis aplicações em formulações. Para este propósito, a turbidez das misturas na razão máxima de

formação de complexos em pH=5 e 25°C foi monitorada a 600 nm no intervalo de pH entre 3 e 5 por adição de alíquotas de solução e ácido acético glacial. A Figura 4.42 mostra a evolução da turbidez nas misturas com o decréscimo do pH. Observa-se que para quase todas as soluções estudadas, a variação de pH (5-3) não afeta a formação dos complexos sendo essa pouco detetável visto que há uma variação desprezível na turbidez exceto para as soluções de QMPM/KIMNahn. Para esta, os complexos obtidos em pH 5, apresentam um rendimento aparentemente maior do que aqueles obtidos a pHs<3.5.

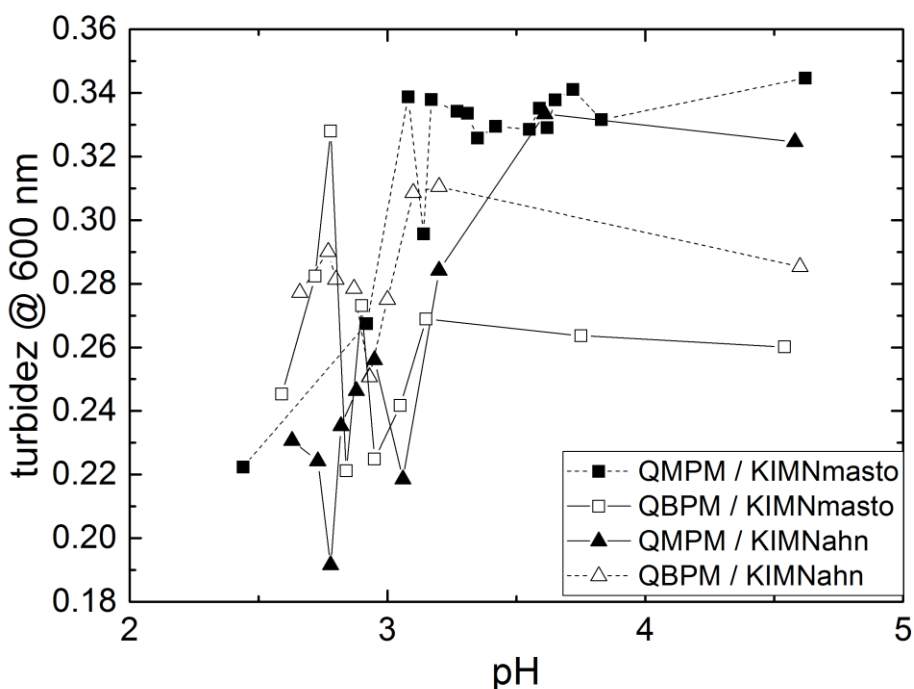


Figura 4.42 Dependência da turbidez em função do pH após a adição de quitosanos às soluções de carrageninas para as quais o máximo de turbidimetria foi obtido para cada amostra. As proporções de quitosano e KIMN utilizadas foram as proporções listadas na Tabela 4.11.

Uma queda na turbidez para pH menor que 3 é observada em todos os sistemas, o que sugere que a formação de PEC é desestabilizada em pH mais baixo. Isso não pode estar relacionado a uma alteração na solubilidade das cadeias de quitosano no tampão, pois a faixa de pH é muito menor que o pH para o ponto isoelétrico do quitosano. Da mesma forma, a conformação macromolecular da carragenina é

insensível ao pH (Piculell, 2006). Assim, o conhecido efeito desestabilizador da PEC do pH através de alterações na conformação macromolecular de polieletrólitos (Espinosa-Andrews et al., 2007) não pode ser chamado aqui para explicar os dados relatados na Figura 4.42. No entanto, a protonação do KIMN em pH mais baixo pode ser chamada aqui para explicar que menos grupos SO_3^- estão disponíveis para o emparelhamento com grupos NH_3^+ . Esse efeito de protonação na desestabilização da PEC foi recentemente modelado com sucesso (Salehi & Larson, 2016). Finalmente, a degradação hidrolítica das cadeias KIMN em pH mais baixo também pode ser chamada aqui para explicar a queda na turbidez para pH menor que 3. Sabe-se que a cisão da cadeia de carragenina ocorre em pH baixo (Piculell, 2006). Dados experimentais e de simulação recentes mostraram que a faixa de fração de polímero para a formação de PEC é significativamente reduzida para cadeias polieletrólíticas mais curtas (Li et al., 2018). Essas experiências computacionais mostraram a ruptura de PECs, diminuindo a massa molecular de polieletrólitos. Assim, a cisão da cadeia KIMN ocorrendo em pH mais baixo pode causar a interrupção dos PECs, explicando assim a menor turbidez com pH reduzido apresentado na Figura 4.42.

4.4.4 Resumo e perspectivas

As principais conclusões deste estudo estão resumidas na Tabela 4.11 e são rapidamente revisadas aqui. Selecionando carrageninas híbridas não agregadas em forma de bobina com quantidades residuais de contra-íons e diferindo apenas por sua estrutura química, e misturando com duas amostras de quitosano de estrutura química semelhante, mas diferindo em sua massa molecular, este estudo estabeleceu pela primeira vez os seguintes resultados:

1. Tanto a estrutura química do KIMN quanto a massa molecular do quitosano têm um impacto na formação de PECs e em suas características;
2. O KIMN que mostra maior quantidade de kappa-carragenina é melhor para formar PECs com quitosano, à medida que mais complexos são formados mais rapidamente do que com um KIMN mais sulfatado;

3. Os PECs formados com a carragenina híbrida mais sulfatada são maiores;
4. PECs maiores são formados ao usar quitosano com maior massa molecular.

No entanto, os estudos adicionais a seguir seriam necessários para esclarecer o mecanismo de formação de PEC em quitosano e carragenina híbrida.

- A caracterização dos sobrenadantes após centrifugação dos PECs, para estabelecer a composição real dos PECs;
- Experimentos com DLS em períodos mais longos para entender a queda na turbidez após 600 segundos e em pH diferente para apoiar a ideia de degradação do KIMN como a causa da interrupção da PEC;
- Aumentar a faixa do grau de acetilação do quitosano, do conteúdo de kappa-carragenina e da massa molecular em carragenina híbrida, a fim de estabelecer se existe um limiar no conteúdo de sulfato ou NH_3^+ ou nas dissimilaridades de massa molecular além das quais não são formadas PECs;
- Estudar KIMN com catiões diferentes para estabelecer seu papel na formação de PEC.

Finalmente, será valioso caracterizar as propriedades químicas-físicas de suspensões concentradas de PECs produzidas por KIMN e quitosano, a fim de rastrear suas possíveis aplicações.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS DESTE TRABALHO

A partir deste ponto há a relação dos objetivos da tese com os resultados obtidos em temas subdivididos para elucidação final.

5.1.1 Caracterização das carrageninas

Dentre os trabalhos realizados desta tese, está a produção de carrageninas a partir das algas secas; o mecanismo de extração seguiu os protocolos de trabalhos anteriores, sequencialmente análises para sua caracterização foram realizadas, sendo:

a) Caracterização da estrutura química das carrageninas:

- i. Espectros de ATR-FTIR para os dois tipos de carrageninas híbridas (KIMNat e KIMNalk) extraídas por processos semelhantes, porém diferentes; além de espectros das misturas das carrageninas do tipo kappa e iota (K + I). A quantidade de grupo sulfato para cada extrato foi calculada a partir dos espectros de FTIR seguindo o método descrito por Rochas et al. (Rochas et al., 1986). Os resultados indicaram que o KIMNat é significativamente mais sulfatado do que o KIMNalk. O KIMNalk é essencialmente tão sulfatado quanto a mistura comercial K + I dentro do erro experimental para determinação detetado por espectroscopia no infravermelho.
- ii. Os espectros de $^1\text{H-RMN}$ que estão reportados na Figura 4.2, no capítulo 4, ofereceram uma avaliação complementar das estruturas químicas dos duas carrageninas híbridas. A análise química resumida foi postada na Tabela 4.1; de forma geral confirmou que o KIMNalk é significativamente menos sulfatado que o KIMNat.

b) Caracterização reológica para as soluções de carragenina a 0.5 mol/L de NaCl

- i. Para carragenina KIMNat quando em concentrações maiores, as cadeias de KIMNat estão na conformação helicoidal, enquanto estão essencialmente na conformação da bobina em concentrações menores, uma vez que não há sal de NaCl suficiente para induzir a transição conformacional neste tipo de carragenina híbrida para temperaturas testadas, que foi entre 80°C e 25°C. Na literatura em (L. Piculell, 2006), há uma temperatura em que ocorre a

transição entre as conformações de bobina e de hélice e é conhecida por depender da concentração em carragenina, porém não ocorreu na faixa de temperatura analisadas. Assim, a maioria das soluções testadas se encontram nas informações dos confórmeros helicoidais de KIMNat 0.5 M de NaCl.

- ii. Para a carragenina KIMNalk a viscosidade de corte dessas soluções é muito menor do que a viscosidade de corte das soluções KIMNat preparadas em concentrações semelhantes. Para concentrações maiores, soluções de hélices foram sondadas por reometria, e mostram as temperaturas na qual há o início da formação de bobina a hélice. Quando em concentrações mais baixas, as bobinas de KIMNalk sobrepostas foram responsáveis pela resposta viscoelástica. Dentro da faixa de concentração testada e da força iônica utilizada, não se espera que agregados de hélices se formem em soluções novas de KIMNalk. Temos que o tratamento alcalino no processo de extração da carragenina não produz um polissacárido com propriedades de gelificação significativas, o que está em concordância com estudos em (Azevedo et al., 2013) que mostrou que as cadeias de KIMNalk são mais curtas que a do KIMNat devido as quebras hidrolíticas.
- iii. Para as carrageninas comerciais os resultados dos estudos reológicos sugerem que estes polissacáridos são significativamente maiores, ou mais semelhantes a bastonetes, do que KIMNat e KIMNalk.

c) Aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

- i. Com base, agora nos conhecimentos sobre as propriedades das carrageninas estudadas, verificamos a sua influência na aplicação na formulação em fluidos de perfuração de poços de petróleo, a carragenina KIMNat mostrou resultados promissores no controle da perda de filtrado para fluidos de perfuração, esta conclusão foi mostrada através das análises de reologia do fluido, os ensaios de filtração e a resistência que eles apresentaram na presença de sais.

- ii. Com os resultados de filtração não foram de encontro aos resultados de viscosimetria, estudos da interação com a bentonita foi analisada nesta tese recorrendo as suspensões modelos de bentonita. Salientando que o critério de menor volume de filtrado foi utilizado para o melhor candidato na formulação do fluido. Para os estudos das suspensões de bentonita temos que as carrageninas afetam a estrutura do gel de bentonita tanto na microescala quanto na nanoescala. A floculação da bentonita em presença de KIMNat ou KIMNalk são menores do que em presença de água ou K+I.

5.1.2 Para a formação dos PECs.

Nos estudos realizados com a formação dos PECs, os resultados das análises deixam claro que a variação da estrutura das carrageninas, bem como a mudança de massa molecular do quitosano leva a mudanças de características dos PECs. O quitosano com maior massa molecular associado a carragenina híbrida mais sulfatada, leva a formação de PEC maiores.

6. REFERÊNCIAS

- A Schneider, C., S Rasband, W., & Eliceiri, K. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. In *Nature Methods* (Vol. 9). <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- Agwu, O. E., Akpabio, J. U., Alabi, S. B., & Dosunmu, A. (2018). Artificial intelligence techniques and their applications in drilling fluid engineering: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *167*, 300–315. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.019>
- Alatorre-Meda, M., Taboada, P., Sabin, J., Krajewska, B., Varela, L. M., & Rodriguez, J. R. (2009). DNA–chitosan complexation: A dynamic light scattering study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *339*(1), 145–152. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.014>
- Alexander Busch, Velaug Myrseth, Paal Skjetne, Milad Khatibi, S. T. J. (2018). Rheological characterization of polyanionic cellulose solutions with application to drilling fluids and cuttings transport modeling. *Applied Rheology*, *28*:2. <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-28-25154>
- Amimi, A., Mouradi, A., Bennasser, L., & Givernaud, T. (2007). Seasonal variations in thalli and carrageenan composition of *Gigartina pistillata* (Gmelin) Stackhouse (Rhodophyta, Gigartinales) harvested along the Atlantic coast of Morocco. *Phycological Research*, *55*(2), 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1835.2007.00457.x>
- Amorim, L. V, Farias, K. V, Viana, J. D., Barbosa, M. I. R., Pereira, E., França, K. B., ... Ferreira, H. C. (2005). Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: efeitos de adituações poliméricas nas propriedades reológicas . *Cerâmica* , Vol. 51, pp. 128–138. scielo . <https://doi.org/10.1590/S0366-69132005000200010>
- An, Y., Jiang, G., Ren, Y., Zhang, L., Qi, Y., & Ge, Q. (2015). An environmental friendly and biodegradable shale inhibitor based on chitosan quaternary ammonium salt. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *135*, 253–260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.005>
- API. (2003). *American Petroleum Institute. Norma API: Recommended Practice 13B-1. Washington: API;*

2003.

- Ariza, L. M. (2004). Planning for Prestige: hope for getting the oil out of a sunken tanker. *Scientific American*, (1), 290.
- Attri, A. K., Fernández, C., & Minton, A. P. (2010). Self-association of Zn-insulin at neutral pH: Investigation by concentration gradient-static and dynamic light scattering. *Biophysical Chemistry*, 148(1), 23–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bpc.2010.02.001>
- Azevedo, G, Torres, M. D., Sousa-Pinto, I., & Hilliou, L. (2015). Effect of pre-extraction alkali treatment on the chemical structure and gelling properties of extracted hybrid carrageenan from *Chondrus crispus* and *Ahnfeltiopsis devoniensis*. *Food Hydrocolloids*, 50, 150–158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.03.029>
- Azevedo, Gabriela, Bernardo, G., & Hilliou, L. (2014). NaCl and KCl phase diagrams of kappa/iota-hybrid carrageenans extracted from *Mastocarpus stellatus*. *Food Hydrocolloids*, 37, 116–123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.029>
- Azevedo, Gabriela, Domingues, B., Abreu, H., Sousa-Pinto, I., Feio, G., & Hilliou, L. (2015). Impact of cultivation of *Mastocarpus stellatus* in IMTA on the seaweeds chemistry and hybrid carrageenan properties. *Carbohydrate Polymers*, 116, 140–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.069>
- Azevedo, Gabriela, Hilliou, L., Bernardo, G., Sousa-Pinto, I., Adams, R. W., Nilsson, M., & Villanueva, R. D. (2013). Tailoring kappa/iota-hybrid carrageenan from *Mastocarpus stellatus* with desired gel quality through pre-extraction alkali treatment. *Food Hydrocolloids*, 31(1), 94–102. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.10.010>
- Baba Hamed, S., & Belhadri, M. (2009). Rheological properties of biopolymers drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 67(3), 84–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.04.001>
- Babick, F., Gropp, S., Kätzel, U., & Vorbau, M. (2012). Dynamic light scattering of dispersed fumed silica

- aggregates. *Powder Technology*, 217, 39–45.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.064>
- Bailey, W., & Weir, I. (1998). Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 21). [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00040-0)
- Barnes, H.A., Hutton, J.J. and Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*. (E. Science, Ed.). Amsterdam: Elsevier Science.
- Barnes, H. A. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. Wales: Ab-erystwyth.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). Preface. In H. A. Barnes, J. F. Hutton, & K. B. T.-R. S. Walters (Eds.), *An Introduction to Rheology* (Vol. 3, pp. v–vi). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-87469-6.50004-4>
- Bartkowiak, A., & Hunkeler, D. (2001). Carrageenan–oligochitosan microcapsules: optimization of the formation process1. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 21(4), 285–298. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7765\(00\)00211-3](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7765(00)00211-3)
- Bastos, D. S., Barreto, B. N., Souza, H. K. S., Bastos, M., Rocha-Leão, M. H. M., Andrade, C. T., & Gonçalves, M. P. (2010). Characterization of a chitosan sample extracted from Brazilian shrimps and its application to obtain insoluble complexes with a commercial whey protein isolate. *Food Hydrocolloids*, 24(8), 709–718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.03.008>
- Berry, D.H., Russle, W. B. (1987). The rheology of dilute suspensions of slender rods in weak flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 180, 475–494.
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Bingham, E. C. (1916). *An investigation of the laws of plastic flow Bur.* (13th ed.). <https://doi.org/10.6028/bulletin.304>

- BIRD, R.B.S., W. E. LIGHTFOOT, E. N. (1960). *Transport phenomena*. New York.
- Bixler, H. J. (1996). Recent developments in manufacturing and marketing carrageenan. *Hydrobiologia*, *326*(1), 35–57. <https://doi.org/10.1007/BF00047785>
- Bixler, H. J., & Porse, H. (2011). A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry. *Journal of Applied Phycology*, *23*(3), 321–335. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9529-3>
- Boyd, M., C. Hampson, F., Jolliffe, I., Dettmar, P., Mitchell, J., & D. Melia, C. (2009). Strand-like phase separation in mixtures of xanthan gum with anionic polyelectrolytes. In *Food Hydrocolloids* (Vol. 23). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.07.008>
- Casson, N. (1959). *A flow equation for pigment oil suspensions of the printing ink type*. In *Rheology of disperse systems*; Mill, C. C., Oxford, U. K.: Pergamon.
- Chanphai, P., & Tajmir-Riahi, H. A. (2017). Encapsulation of testosterone by chitosan nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, *98*, 535–541. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.007>
- Chanvrier, H., Durand, S., Garnier, C., Sworn, G., Bourriot, S., & Doublier, J. L. (2004). Gelation behavior and rheological properties of κ/ι hybrid carrageenans. *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, *12*, 139–145.
- Chopin, T., Kerin, B. F., & Mazerolle, R. (1999). Phycocolloid chemistry as a taxonomic indicator of phylogeny in the Gigartinales, Rhodophyceae: A review and current developments using Fourier transform infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Phycological Research*, *47*(3), 167–188. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1835.1999.00170.x>
- Clasen, C., & Kulicke, W.-M. (2001). Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science*, *26*(9), 1839–1919. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00024-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00024-7)
- Colby, R. H. (2010). Structure and linear viscoelasticity of flexible polymer solutions: comparison of polyelectrolyte and neutral polymer solutions. In *Rheologica Acta* (pp. 49, 425–442).

- Correa-Diaz, F., Aguilar-Rosas, R., & Aguilar-Rosas, L. E. (1990). Infrared analysis of eleven carrageenophytes from Baja California, Mexico. *Hydrobiologia*, *204*(1), 609–614. <https://doi.org/10.1007/BF00040295>
- D. Brunton, G. (1988). Density and Compressibility of Wyoming Bentonite Particles. In *Clays and Clay Minerals - CLAYS CLAY MINER* (Vol. 36). <https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360112>
- Dalgleish, D. G., & Hallett, F. R. (1995). Dynamic light scattering: applications to food systems. *Food Research International*, *28*(3), 181–193. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0963-9969\(94\)00053-B](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0963-9969(94)00053-B)
- Darley, H. C. H., & Gray, G. R. (1988). *CHAPTER 1 - INTRODUCTION TO DRILLING FLUIDS* (H. C. H. Darley & G. R. B. T.-C. and P. of D. and C. F. (Fifth E. Gray, Eds.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050241-0.50005-9>
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E. (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, *36*(8), 981–1014. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>
- de Moraes, W. A., Pereira, M. R., & Fonseca, J. L. C. (2012). Characterization of gelification of chitosan solutions by dynamic light scattering. *Carbohydrate Polymers*, *87*(4), 2376–2380. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.002>
- de Rooij, R., van den Ende, D., Duits, M. H. G., & Mellema, J. (1994). Elasticity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions. *Physical Review E*, *49*(4), 3038–3049. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.49.3038>
- DeGroot, J. V., & Macosko, C. W. (1992). *DYNAMIC PROPERTIES OF MODEL FILLED POLYMER MELTS IN THE LINEAR VISCOELASTIC REGION* (P. Moldenaers & R. B. T.-T. and A. R. Keunings, Eds.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89007-8.50138-6>
- Di Mario, F., Rapanà, P., Tomati, U., & Galli, E. (2008). Chitin and chitosan from Basidiomycetes. *International Journal of Biological Macromolecules*, *43*(1), 8–12.

<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.10.005>

Dima, C., Cotârlet, M., Alexe, P., & Dima, S. (2014). Reprint of “Microencapsulation of essential oil of pimento [Pimenta dioica (L) Merr.] by chitosan/k-carrageenan complex coacervation method.” *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 25, 97–105. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2014.07.008>

Do Nascimento, E. G., De Caland, L. B., De Medeiros, A. S. A., Fernandes-Pedrosa, M. F., Soares-Sobrinho, J. L., Dos Santos, K. S. C. R., & Da Silva-Júnior, A. A. (2017). Tailoring Drug Release Properties by Gradual Changes in the Particle Engineering of Polysaccharide Chitosan Based Powders. *Polymers*, 9(7), 253. <https://doi.org/10.3390/polym9070253>

Doi, M., Edwards, S. F. (1986). The theory of polymer dynamics. In *Clarendon Press. Vol. cap 5*. Oxford.

Drogoz, A., David, L., Rochas, C., Domard, A., & Delair, T. (2007). Polyelectrolyte Complexes from Polysaccharides: Formation and Stoichiometry Monitoring. *Langmuir*, 23(22), 10950–10958. <https://doi.org/10.1021/la7008545>

Espinosa-Andrews, H., Báez-González, J., Cruz-Sosa, F., & Vernon-Carter, E. J. (2007). Gum Arabic–Chitosan Complex Coacervation. *Biomacromolecules*, 8, 1313–1318. <https://doi.org/10.1021/bm0611634>

Ferry, J. D. (1979). *VISCOELASTIC PROPERTIES OF DILUTE POLYMER SOLUTIONS* (A. B. T.-M. C. Nakajima, Ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022039-0.50009-6>

Filella, M., Zhang, J., Newman, M. E., & Buffle, J. (1997). Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1), 27–46. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03677-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03677-1)

Fogg G.E. (1964). Environmental Conditions and the Pattern of Metabolism in Algae. In *Algae and Man* (pp. 77–85). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1719-7_5

Fordham, E. J., Bittleston, S. H., & Tehrani, M. A. (1991). Viscoplastic flow in centered annuli, pipes, and

- slots. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(3), 517–524.
<https://doi.org/10.1021/ie00051a012>
- Freile-Pelegrín, Y., & Robledo, D. (2006). Carrageenan of *Eucheuma isiforme* (Solieriaceae, Rhodophyta) from Yucatán, Mexico. II. Seasonal variations in carrageenan and biochemical characteristics. *Botanica Marina*, 49(1), 72–78. <https://doi.org/10.1515/BOT.2006.009>
- Frohlich, K. A., Mitrentsis, E., Clemens, F., Hoffmann, B., Michaud, V., & Graule, T. (2016). Assessment Of The Dispersion Quality Of Refractive Index-Matched Nanodispersions. *Applied Rheology*, Vol. 26, p. 65050. <https://doi.org/10.3933/AppIRheol-26-65050>
- Fuller, S. W., & Mathieson, A. C. (1972). Ecological studies of economic red algae. IV. Variations of carrageenan concentration and properties in *Chondrus crispus* Stackhouse. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 10(1), 49–58. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0981\(72\)90092-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0981(72)90092-5)
- Galindo-Rosales, F. J., Moldenaers, P., & Vermant, J. (2011). Assessment of the Dispersion Quality in Polymer Nanocomposites by Rheological Methods. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(3-4), 331–340. <https://doi.org/10.1002/mame.201000345>
- Gallani, J. L., Hilliou, L., Martinoty, P., & Keller, P. (1994). Abnormal viscoelastic behavior of side-chain liquid-crystal polymers. *Physical Review Letters*, 72(13), 2109–2112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2109>
- Gisler, T., Ball, R. C., & Weitz, D. A. (1999). Strain Hardening of Fractal Colloidal Gels. *Physical Review Letters*, 82(5), 1064–1067. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1064>
- Govier, G.W, Aziz, K. (1972). *The Flow of Complex Mixtures in Pipes*. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Growcock, F., & Harvey, T. (2005). *Chapter 2 - Drilling Fluids* (B. T.-D. F. P. H. ASME, Ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075067775-2/50003-2>
- Gui Wang, H. Du. (2018). Rheological Properties of Kcl/Polymer Type Drilling Fluids Containing

- Particulate Loss Prevention Material. *Applied Rheology*, 28. <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-28-35727>
- Guibet, M., Boulenguer, P., Mazoyer, J., Kervarec, N., Antonopoulos, A., Lafosse, M., & Helbert, W. (2008). Composition and Distribution of Carrabiose Moieties in Hybrid κ - ι -Carrageenans Using Carrageenases. *Biomacromolecules*, 9(1), 408–415. <https://doi.org/10.1021/bm701109r>
- Gun'ko, V. M., Klyueva, A. V, Levchuk, Y. N., & Leboda, R. (2003). Photon correlation spectroscopy investigations of proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 105(1), 201–328. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00091-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00091-5)
- Guo, Y., Zhao, Y., Wang, S., Jiang, C., & Zhang, J. (2018). Relationship between the zeta potential and the chemical agglomeration efficiency of fine particles in flue gas during coal combustion. *Fuel*, 215, 756–765. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.005>
- Heck, B., Kawai, T., & Strobl, G. (2006). Time dependent light attenuation measurements used in studies of the kinetics of polymer crystallization. *Polymer*, 47(15), 5538–5543. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.098>
- Heinz, W. (1959). *The Casson flow equation: Its validity for suspension of paints* *Material Prüfung* (1st ed.).
- Heller, H., & Keren, R. (2002). Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions. In *Soil Science Society of America Journal* (Vol. 66). <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1900>
- Hermoso, J., Martinez-Boza, F., & Gallegos, C. (2014). Influence of viscosity modifier nature and concentration on the viscous flow behaviour of oil-based drilling fluids at high pressure. *Applied Clay Science*, 87, 14–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.011>
- Herschel, W. H., & Bulkley, R. (1926). Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 39(4), 291–300. <https://doi.org/10.1007/BF01432034>
- Hilliou, L, Larontonda, F. D. S., Sereno, A. M., & Gonçalves, M. P. (2006). Thermal and Viscoelastic

- Properties of κ/ι -Hybrid Carrageenan Gels Obtained from the Portuguese Seaweed *Mastocarpus stellatus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), 7870–7878. <https://doi.org/10.1021/jf0612934>
- Hilliou, L, Larotonda, F. D. S., Abreu, P., Ramos, A. M., Sereno, A. M., & Gonçalves, M. P. (2006). Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of κ/ι -hybrid carrageenans obtained from *Mastocarpus stellatus*. *Biomolecular Engineering*, 23(4), 201–208. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.bioeng.2006.04.003>
- Hilliou, Loic. (2014). Chapter Two - Hybrid Carrageenans: Isolation, Chemical Structure, and Gel Properties. In S.-K. B. T.-A. in F. and N. R. Kim (Ed.), *Marine Carbohydrates: Fundamentals and Applications, Part A* (Vol. 72, pp. 17–43). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800269-8.00002-6>
- Hilliou, Loic, Larotonda, F. D. S., Abreu, P., Abreu, M. H., Sereno, A. M., & Gonçalves, M. P. (2012). The impact of seaweed life phase and postharvest storage duration on the chemical and rheological properties of hybrid carrageenans isolated from Portuguese *Mastocarpus stellatus*. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2655–2663. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.050>
- Hilliou, Loic, Vlassopoulos, D., & Rehahn, M. (2000). Dynamics of Hairy-Rod Polymer Solutions in Simple Shear Flow: Aging Effects. *Macromolecules*, 33(8), 3105–3110. <https://doi.org/10.1021/ma991212n>
- Hugerth, A., Caram-Lelham, N., & Sundelöf, L.-O. (1997). The effect of charge density and conformation on the polyelectrolyte complex formation between carrageenan and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 34(3), 149–156. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00088-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00088-X)
- Ito, K., & Hayakawa, R. (1999). Quasi-elastic light scattering with the sinusoidal electric field: New measurement methods and frequency dispersion of the electrophoretic mobility and diffusion constant of polyions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148(1), 135–148. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00597-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00597-4)
- J.P. Plog, W.-M. Kulicke, C. C. (2005). Influence of the Molar Mass Distribution on the Elongational

- Behaviour of Polymer Solutions in Capillary Breakup. *Applied Rheology*, 15, 28–37.
<https://doi.org/10.3933/ApplRheol-15-28>
- J Bixler, H., Johndro, K., & Falshaw, R. (2001). Kappa-2 carrageenan: Structure and performance of commercial extracts II. Performance in two simulated dairy applications. In *Food Hydrocolloids* (Vol. 15). [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00047-9)
- Jancar, J., Douglas, J. F., Starr, F. W., Kumar, S. K., Cassagnau, P., Lesser, A. J., ... Buehler, M. J. (2010). Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 51(15), 3321–3343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.074>
- Kabanov, V. A. (1994). *Basic Properties of Soluble Interpolyelectrolyte Complexes Applied to Bioengineering and Cell Transformations BT - Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology* (P. Dubin, J. Bock, R. Davis, D. N. Schulz, & C. Thies, Eds.). https://doi.org/10.1007/978-3-642-78469-9_10
- Karen Maria William, J., Ponmani, S., Samuel, R., Nagarajan, R., & Sangwai, J. (2014). Effect of CuO and ZnO Nanofluids in Xanthan Gum on Thermal, Electrical and High Pressure Rheology of Water-Based Drilling Fluids. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 117). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.03.005>
- Kasaai, M. R. (2007). Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydrate Polymers*, 68(3), 477–488. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.006>
- Kerker, M. (1969). CHAPTER 9 - Scattering by Liquids. In M. B. T.-T. S. of L. and O. E. R. KERKER (Ed.), *Physical Chemistry: A Series of Monographs* (Vol. 16, pp. 487–573). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404550-7.50015-4>
- Khalil, M., Jan, B. M., & Raman, A. A. A. (2011). Rheological and statistical evaluation of nontraditional lightweight completion fluid and its dependence on temperature. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77(1), 27–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.02.001>

- Khalil, M., & Mohamed Jan, B. (2012a). Herschel-Bulkley rheological parameters of a novel environmentally friendly lightweight biopolymer drilling fluid from xanthan gum and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, *124*(1), 595–606. <https://doi.org/10.1002/app.35004>
- Khalil, M., & Mohamed Jan, B. (2012b). Viscoplastic Modeling of a Novel Lightweight Biopolymer Drilling Fluid for Underbalanced Drilling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(10), 4056–4068. <https://doi.org/10.1021/ie200811z>
- Khan, R., Kuru, E., Tremblay, B., & Saasen, A. (2004). An Investigation of the Extensional Viscosity of Polymer Based Fluids as a Possible Mechanism of Internal Cake Formation. *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, p. 15. <https://doi.org/10.2118/86499-MS>
- Lahaye, M. (2001). Developments on gelling algal galactans, their structure and physico-chemistry. *Journal of Applied Phycology*, *13*(2), 173–184. <https://doi.org/10.1023/A:1011142124213>
- Larson, R. G. (1992). Instabilities in viscoelastic flows. *Rheologica Acta*, *31*(3), 213–263. <https://doi.org/10.1007/BF00366504>
- Larson, R. G. (2005). The rheology of dilute solutions of flexible polymers: progress and problems. *Journal of Rheology*, *49*, 1–70.
- Li, L., Srivastava, S., Andreev, M., Marciel, A. B., de Pablo, J. J., & Tirrell, M. V. (2018). Phase Behavior and Salt Partitioning in Polyelectrolyte Complex Coacervates. *Macromolecules*, *51*(8), 2988–2995. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00238>
- Li, M.-C., Wu, Q., Song, K., De Hoop, C. F., Lee, S., Qing, Y., & Wu, Y. (2016). Cellulose Nanocrystals and Polyanionic Cellulose as Additives in Bentonite Water-Based Drilling Fluids: Rheological Modeling and Filtration Mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *55*(1), 133–143. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03510>
- Li, W., Kiser, C., & Richard, Q. (2006). *Development of A Filter Cake Permeability Test Methodology* (Vol. 6).

- Liszt Yeltsin C.M. (2016). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA aquosos à base de polímeros carboxilados e sulfatados Liszt Yeltsin Coutinho Madruga*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Liu, Y., Liu, Z., Pan, W., & Wu, Q. (2008). Absorption behaviors and structure changes of chitin in alkali solution. *Carbohydrate Polymers*, *72*(2), 235–239. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.004>
- Luckham, P., & Rossi, S. (1999). The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 82). [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- LUMMUS, J.L.; AZAR, J. J. (1986). *Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach*. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books.
- Luo, Y., & Wang, Q. (2014). Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, *64*, 353–367. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.017>
- Lytle, T. K., & Sing, C. E. (2017). Transfer matrix theory of polymer complex coacervation. *Soft Matter*, *13*(39), 7001–7012. <https://doi.org/10.1039/C7SM01080J>
- M., A. L. (1976). Activation energy for viscous flow and melt structure of linear polymers. In *Journal of Polymer Science* (p. Part B, 14: 1725-1727).
- M. V. Kok. (2009). Statistical Approach of Two-three Parameters Rheological Models for Polymer Type Drilling Fluid Analysis AU - Kok, M. V. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, *32*(4), 336–345. <https://doi.org/10.1080/15567030801907411>
- MACHADO, J. C. V. (2002). *Reologia e escoamento de Fluidos: ênfase na indústria de petróleo*. Rio de Janeiro, 2002. Rio de Janeiro, RJ.
- Macosko, C. W. (1994). *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. New York: Wiley-VCH Inc.

- Madruga, L. Y. C., da Câmara, P. C. F., Marques, N. do N., & Balaban, R. de C. (2018). Effect of ionic strength on solution and drilling fluid properties of ionic polysaccharides: A comparative study between Na-carboxymethylcellulose and Na-kappa-carrageenan responses. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.016>
- Matsuoka, H., Morikawa, H., & Yamaoka, H. (1996). Rotational diffusion of ellipsoidal latex particles in dispersion as studied by depolarized dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 109, 137–145. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03481-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03481-1)
- McCandless, E. L. (1982). Polysaccharides of seaweeds. In & M. J. W. In C. S. Lobban (Ed.), *The biology of seaweeds* (pp. 559–588). Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- McHugh, D. J. (2003). *A guide to the seaweed industry*. x + 105 pp.-x + 105 pp.
- Mendoza, W. G., Ganzon-Fortes, E. T., Villanueva, R. D., Romero, J. B., & Montaña, M. N. E. (2006). Tissue age as a factor affecting carrageenan quantity and quality in farmed *Kappaphycus striatum* (Schmitz) Doty ex Silva. *Botanica Marina*, 49(1), 57–64. <https://doi.org/10.1515/BOT.2006.007>
- Menezes, R. R., Marques, L. N., Campos, L. A., Ferreira, H. S., Santana, L. N. L., & Neves, G. A. (2010). Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 49(1), 13–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.013>
- Merzendorfer, H. (2011). The cellular basis of chitin synthesis in fungi and insects: Common principles and differences. *European Journal of Cell Biology*, 90(9), 759–769. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ejcb.2011.04.014>
- Mewis J., W. N. J. (2012). *Colloidal suspension rheology*. New York: Cambridge University Press.
- Mewis, J., & Wagner, N. J. (Eds.). (2011). Thixotropy. In *Colloidal Suspension Rheology* (pp. 228–251). <https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511977978.010>
- Mizhari, S., & Berk, Z. (1972). FLOW BEHAVIOUR OF CONCENTRATED ORANGE JUICE: MATHEMATICAL

- TREATMENT. *Journal of Texture Studies*, 3(1), 69–79. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1972.tb00610.x>
- Moitzi, C., Vavrin, R., Kumar Bhat, S., Stradner, A., & Schurtenberger, P. (2009). A new instrument for time-resolved static and dynamic light-scattering experiments in turbid media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 565–574. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.043>
- Møller, P. C. F., Mewis, J., & Bonn, D. (2006). Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, 2(4), 274–283. <https://doi.org/10.1039/B517840A>
- Morris, E. R. (1990). *Mixed Polymer Gels BT - Food Gels* (P. Harris, Ed.). https://doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3_8
- Morris, E. R., Rees, D. A., & Robinson, G. (1980). Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of Molecular Biology*, 138(2), 349–362. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2836\(80\)90291-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2836(80)90291-0)
- Moura, C. M. de, Moura, J. M. de, Soares, N. M., & Pinto, L. A. de A. (2011). Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(4), 351–355. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2011.03.003>
- Murphy, R. M. (1997). Static and dynamic light scattering of biological macromolecules: what can we learn? *Current Opinion in Biotechnology*, 8(1), 25–30. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(97\)80153-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0958-1669(97)80153-X)
- Muthukumar, M. (2017). 50th Anniversary Perspective: A Perspective on Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules*, 50(24), 9528–9560. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01929>
- Muzzarelli, R. A. A., Aiba, S., Fujiwara, Y., Hideshima, T., Hwang, C., Kakizaki, M., ... Tsutsumi, T. (1986). *Filmogenic Properties of Chitin / Chitosan BT - Chitin in Nature and Technology* (R. Muzzarelli, C. Jeuniaux, & G. W. Gooday, Eds.). https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2167-5_48
- Overbeek, J. T. G., & Voorn, M. J. (1957). Phase separation in polyelectrolyte solutions. Theory of complex

- coacervation. *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, 49(S1), 7–26.
<https://doi.org/10.1002/jcp.1030490404>
- Parizad, A., Shahbazi, K., & Tanha, A. A. (2018). SiO₂ nanoparticle and KCl salt effects on filtration and thixotropic behavior of polymeric water based drilling fluid: With zeta potential and size analysis. *Results in Physics*, 9, 1656–1665. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.037>
- Parker, A., Brigand, G., Miniou, C., Trespoe, A., & Vallée, P. (1993). Rheology and fracture of mixed ι- and κ-carrageenan gels: Two-step gelation. *Carbohydrate Polymers*, 20(4), 253–262.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-8617\(93\)90097-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-8617(93)90097-N)
- Payne, A. R. (1962). The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of Applied Polymer Science*, 6(19), 57–63.
<https://doi.org/10.1002/app.1962.070061906>
- Pereira, L., & Mesquita, J. F. (2003). Carrageenophytes of occidental Portuguese coast: 1-spectroscopic analysis in eight carrageenophytes from Buarcos bay. *Biomolecular Engineering*, 20(4), 217–222.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1389-0344\(03\)00056-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1389-0344(03)00056-X)
- Pereira, L., & Mesquita, J. F. (2004). Population studies and carrageenan properties of *Chondracanthus teedei* var. *lusitanicus* (Gigartinaceae, Rhodophyta). *Journal of Applied Phycology*, 16(5), 369–383.
<https://doi.org/10.1023/B:JAPH.0000047948.11892.67>
- Petrobras. (1998). *Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*. (p. Especificação, N-2604). p. Especificação, N-2604.
- Petrobrás. (1998). *Argila aditivada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Método, N -2605*.
- Picarazzi, S., Lecchi, M., Pastori, V., D'Arienzo, M., Scotti, R., & Tavazzi, S. (2017). Photon correlation spectroscopy applied to tear analysis. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 157, 26–30.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.057>
- Picullell, L. (2006). *Food Polysaccharides and Their Applications Second Edition 2006*. Edited by Alistair

- M. Stephen, Glyn O. Phillips and Peter A. Williams. Published by CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. ISBN 0-8247-5922-2. Price \$189.95. In *Gelling carrageenans*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.04.003>
- Piculell, Lennart, & Lindman, B. (1992). Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences. *Advances in Colloid and Interface Science*, 41, 149–178. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80011-L](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80011-L)
- Piculell, R. L., & Stephen, A. M. (1995). Food polysaccharides and their applications. *Marcel Dekker*, 205–244.
- Pinder, D. N., Nash, W., Hemar, Y., & Singh, H. (2003). Dynamic light scattering investigation of guar/dextran mixtures in aqueous solutions. *Food Hydrocolloids*, 17(4), 463–468. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00025-0)
- Ravi Kumar, M. N. V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46(1), 1–27. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9)
- Raymond, L., Morin, F. G., & Marchessault, R. H. (1993). Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. *Carbohydrate Research*, 246(1), 331–336. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6215\(93\)84044-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(93)84044-7)
- Rees, D. A. (1972). Shapely polysaccharides. The eighth Colworth Medal Lecture. *Biochemical Journal*, 126(2), 257 LP – 273. <https://doi.org/10.1042/bj1260257>
- Retamal Marin, R. R., Babick, F., & Hillemann, L. (2017). Zeta potential measurements for non-spherical colloidal particles – Practical issues of characterisation of interfacial properties of nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 532, 516–521. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.010](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.010)
- Robertson, R. E., & Stiff Jr., H. A. (1976). An Improved Mathematical Model for Relating Shear Stress to Shear Rate in Drilling Fluids and Cement Slurries. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 16(01),

31–36. <https://doi.org/10.2118/5333-PA>

- Rochas, C., Lahaye, M., & Yaphe, W. (1986). Sulfate Content of Carrageenan and Agar Determined by Infrared Spectroscopy. *Botanica Marina*, 29(4), 335. <https://doi.org/10.1515/botm.1986.29.4.335>
- Rochas, C., Rinaudo, M., & Landry, S. (1989). Relation between the molecular structure and mechanical properties of carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, 10(2), 115–127. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-8617\(89\)90061-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-8617(89)90061-1)
- Rochas, C., Rinaudo, M., & Landry, S. (1990). Role of the molecular weight on the mechanical properties of kappa carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, 12(3), 255–266. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-8617\(90\)90067-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-8617(90)90067-3)
- Romero, J. B., Villanueva, R. D., & Montaña, M. N. E. (2008). Stability of agar in the seaweed *Gracilaria eucheumatoides* (Gracilariales, Rhodophyta) during postharvest storage. *Bioresource Technology*, 99(17), 8151–8155. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.017>
- RR, F., DEV, A., AT, F., & COR, N. (2017). Influence of pre-shearing on rheometric measurements of an oil-based drilling fluid. *Rheologica Acta*, 56(9), 743–752. <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1027-y>
- Rusu, D., Genoe, D., van Puyvelde, P., Peuvrel-Disdier, E., Navard, P., & Fuller, G. G. (1999). Dynamic light scattering during shear: measurements of diffusion coefficients. *Polymer*, 40(6), 1353–1357. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00366-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00366-8)
- Salehi, A., & Larson, R. G. (2016). A Molecular Thermodynamic Model of Complexation in Mixtures of Oppositely Charged Polyelectrolytes with Explicit Account of Charge Association/Dissociation. *Macromolecules*, 49(24), 9706–9719. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01464>
- Saluja, A., Badkar, A. V, Zeng, D. L., Nema, S., & Kalonia, D. S. (2007). Ultrasonic Storage Modulus as a Novel Parameter for Analyzing Protein-Protein Interactions in High Protein Concentration Solutions: Correlation with Static and Dynamic Light Scattering Measurements. *Biophysical Journal*,

92(1), 234–244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1529/biophysj.106.095174>

Sânia Maria Belisio de Andrade, Rasiah Ladchumananandasivam, R. M. N. (2010). EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE QUITINA E QUITOSANA E A SUA UTILIZAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE NANOFIBRAS. *VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA*.

SCHARTL, W. (2007). *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* (Springer, Ed.).

Scheerhagen, M. A., Kuil, M. E., van Grondelle, R., & Blok, J. (1985). Hydrodynamic studies of a DNA-protein complex: Dimensions of the complex of single-stranded 145 base DNA with gene 32 protein of phage T4 deduced from quasi-elastic light scattering. *FEBS Letters*, 184(2), 221–225. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0014-5793\(85\)80610-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0014-5793(85)80610-4)

Schipper, N. G. M., Vårum, K. M., & Artursson, P. (1996). Chitosans as absorption enhancers for poorly absorbable drugs. 1: Influence of molecular weight and degree of acetylation on drug transport across human intestinal epithelial (Caco-2) cells. *Pharmaceutical Research*, 13(11), 1686–1692. <https://doi.org/10.1023/A:10164444808000>

Shibayama, M., Karino, T., & Okabe, S. (2006). Distribution analyses of multi-modal dynamic light scattering data. *Polymer*, 47(18), 6446–6456. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.060>

Shih, W. Y., Shih, W.-H., & Aksay, I. A. (1999). Elastic and Yield Behavior of Strongly Flocculated Colloids. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 616–624. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01809.x>

Shumilina, E. V., & Shchipunov, Y. A. (2002). Chitosan–Carrageenan Gels. *Colloid Journal*, 64(3), 372–378. <https://doi.org/10.1023/A:1015985229667>

Sinha, V. R., Singla, A. K., Wadhawan, S., Kaushik, R., Kumria, R., Bansal, K., & Dhawan, S. (2004). Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 274(1–2), 1–33. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.12.026>

- Sisko, A. W. (1958). The Flow of Lubricating Greases. *Industrial & Engineering Chemistry*, 50(12), 1789–1792. <https://doi.org/10.1021/ie50588a042>
- Sollich, P. (1998). Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. *Physical Review E*, 58(1), 738–759. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.738>
- Souza, H. K. S., Hilliou, L., Bastos, M., & Goncalves, M. P. (2011). Effect of molecular weight and chemical structure on thermal and rheological properties of gelling κ/ι -hybrid carrageenan solutions. *Carbohydrate Polymers*, 85(2), 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.006>
- Stancioff, D. J. (1981). Reflections on the interrelationships between red seaweed source chemistry and uses. *Proceedings of the International Seaweed Symposium*, 10, 113–121.
- T. L. Hughes, T. G. J. J. (1993). SPE Drilling & Completion. In *Drilling & Completion* (pp. 157–163).
- Teixeira, P., Sutura, F., Scaffaro, R., Covas, J., & Hilliou, L. (2019). Multi-parameter in-process monitoring of clay dispersion during melt compounding with PLA. In *Express Polymer Letters* (Vol. 13). <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.23>
- Torres, M. D., Azevedo, G., & Hilliou, L. (2016). Phase diagrams of hybrid carrageenans extracted from *Ahnfeltiopsis devoniensis* and *Chondrus crispus*. *Carbohydrate Polymers*, 136, 449–458. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.015>
- Tsuchida, E., & Abe, K. (1982). *Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes BT - Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes* (E Tsuchida & K. Abe, Eds.). <https://doi.org/10.1007/BFb0017549>
- van de Velde, F. (2008). Structure and function of hybrid carrageenans. *Food Hydrocolloids*, 22(5), 727–734. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.05.013>
- van de Velde, F., Antipova, A. S., Rollema, H. S., Burova, T. V, Grinberg, N. V, Pereira, L., ... Grinberg, V. Y. (2005). The structure of κ/ι -hybrid carrageenans II. Coil–helix transition as a function of chain composition. *Carbohydrate Research*, 340(6), 1113–1129.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.02.015>
- van de Velde, F., Peppelman, H. A., Rollema, H. S., & Tromp, R. H. (2001). On the structure of κ/ι -hybrid carrageenans. *Carbohydrate Research*, *331*(3), 271–283. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00054-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00054-4)
- van de Velde, F., Pereira, L., & Rollema, H. S. (2004). The revised NMR chemical shift data of carrageenans. *Carbohydrate Research*, *339*(13), 2309–2313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.07.015>
- Viebke, C., Piculell, L., & Nilsson, S. (1994). On the Mechanism of Gelation of Helix-Forming Biopolymers. *Macromolecules*, *27*(15), 4160–4166. <https://doi.org/10.1021/ma00093a017>
- Villanueva, R. D., Mendoza, W. G., Rodriguez, M. R. C., Romero, J. B., & Montaña, M. N. E. (2004). Structure and functional performance of gigartinacean kappa–iota hybrid carrageenan and solieriacean kappa–iota carrageenan blends. *Food Hydrocolloids*, *18*(2), 283–292. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00084-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00084-5)
- Villanueva, R. D., Sousa, A. M. M., Gonçalves, M. P., Nilsson, M., & Hilliou, L. (2010). Production and properties of agar from the invasive marine alga, *Gracilaria vermiculophylla* (Gracilariales, Rhodophyta). *Journal of Applied Phycology*, *22*(2), 211–220. <https://doi.org/10.1007/s10811-009-9444-7>
- Volod'ko, A., Davydova, V., O. Barabanova, A., Solov'eva, T., & Yermak, I. (2012). Formation of soluble chitosan-carrageenan polyelectrolyte complexes. In *Chemistry of Natural Compounds* (Vol. 48). <https://doi.org/10.1007/s10600-012-0250-0>
- Volod'ko, A. V., Davydova, V. N., Chusovitin, E., Sorokina, I. V., Dolgikh, M. P., Tolstikova, T. G., ... Yermak, I. M. (2014). Soluble chitosan–carrageenan polyelectrolyte complexes and their gastroprotective activity. *Carbohydrate Polymers*, *101*, 1087–1093. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.049>
- Volod'ko, A. V., Davydova, V. N., Glazunov, V. P., Likhatskaya, G. N., & Yermak, I. M. (2016). Influence of

- structural features of carrageenan on the formation of polyelectrolyte complexes with chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, *84*, 434–441. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.12.031>
- Wakibia, J. G., Bolton, J. J., Keats, D. W., & Raitt, L. M. (2006). Seasonal changes in carrageenan yield and gel properties in three commercial eucheumoids grown in southern Kenya. *Botanica Marina*, *49*(3), 208–215. <https://doi.org/10.1515/BOT.2006.026>
- Willemse, A. W., Merkus, H. G., & Scarlett, B. (1998). Development of a Heterodyne Photon Correlation Spectroscopy Measuring Probe for Highly Concentrated Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *204*(2), 247–255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5579>
- Wilson, W. W., Wade, M. M., Holman, S. C., & Champlin, F. R. (2001). Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. *Journal of Microbiological Methods*, *43*(3), 153–164. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(00\)00224-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-7012(00)00224-4)
- Yamamoto, T., Yoshida, T., Suzuki, T., Mukai, S. R., & Tamon, H. (2002). Dynamic and Static Light Scattering Study on the Sol-Gel Transition of Resorcinol-Formaldehyde Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, *245*(2), 391–396. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8006>
- Zhang, Y., Zhang, X., Ding, R., Zhang, J., & Liu, J. (2011). Determination of the degree of deacetylation of chitosan by potentiometric titration preceded by enzymatic pretreatment. *Carbohydrate Polymers*, *83*(2), 813–817. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.058>
- Ziaee, H., Arabloo, M., Ghazanfari, M. H., & Rashtchian, D. (2015). Herschel–Bulkley rheological parameters of lightweight colloidal gas aphron (CGA) based fluids. *Chemical Engineering Research and Design*, *93*, 21–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.023>

7. ANEXOS

7.1 ANEXO I

Géis de KI e KIMN

7.1.1 Efeito do Tipo de Sal

K é específico de catião, enquanto I não é (R. L. Piculell & Stephen, 1995). Em KCl, K forma géis rígidos e frágeis, enquanto I forma géis muito mais fracos. Assim, a contribuição dos blocos I para a estrutura e elasticidade do gel em KI e KIMN é realmente mascarada pelas contribuições originadas pelos blocos K. De facto, a dependência da temperatura dos módulos de elasticidade G' e de perda G'' durante o arrefecimento de KIMN e K em KCl mostra um aumento de um único passo com arrefecimento e um ponto de cruzamento indicando a temperatura de transição de gel (ver por exemplo Figura 2.1 em (Hilliou, Larontonda, et al., 2006)). Um espectro mecânico típico de um gel KIMN é exibido na Figura 7.8A. G' mostra um platô plano, enquanto G'' é uma década ou tão menor e mostra um mínimo. Géis de K e I de elasticidade correspondente também são exibidos. Eles foram obtidos usando diferentes concentrações de K e I apenas para corresponder ao nível de elasticidade do gel. O espectro do gel K coincide muito bem com o do KIMN, sugerindo uma estrutura de gel semelhante, possivelmente devido à maior quantidade em K do que em I nas amostras KIMN isoladas de *M. stellatus* (ver legenda na Figura 7.1), enquanto o mínimo em G'' é deslocado para uma frequência muito menor para I. Os dados na Figura 7.1A sugerem, assim, que os géis KIMN em KCl adotam uma estrutura próxima a géis K. Em NaCl, a situação é alterada, já que uma gelificação em duas etapas foi relatada (Chanvrier et al., 2004; Souza et al., 2011). Dados de MicroDSC revelaram que o degrau a temperatura mais alta se refere a uma transição de bobina a hélice atribuída aos blocos I, enquanto o aumento de degrau em G'' a temperatura mais baixa se relaciona com a transição bobina-hélice dos blocos K (Souza et al., 2011).

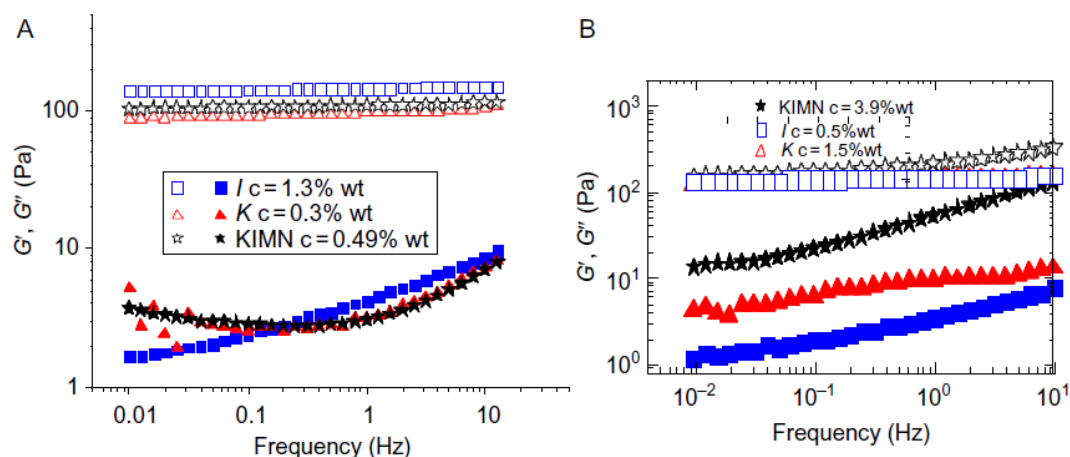


Figura 7.1 (A) Espectro mecânico dos géis KIMN, K e I formados em KCl 0.05 mol/L usando a concentração indicada na caixa. (B) Espectros mecânicos dos mesmos géis de carragenina, mas formados em NaCl 0.1 mol/L usando a concentração utilizada na caixa. Símbolos vazios mostram G' e símbolos sólidos mostram G'' . KIMN contendo 51% mol% K, 32% mol% I e 17 mol% M e N, foram extraídos de *M. stellatus* tratado com Na_2CO_3 , (Hilliou, Larotonda, et al., 2006). K e I são amostras comerciais da Sigma-Aldrich (Alemanha) (Hilliou, 2014).

No decorrer da segunda etapa, a solução KIMN gelifica como indicado pelo cruzamento entre G' e G'' . O espectro mecânico de um gel KIMN em NaCl é mostrado na Figura 7.1B para uma comparação qualitativa direta com o caso KCl. G' mostra um platô na frequência mais baixa, indicando um comportamento sólido, mas em maior frequência, G' cresce sugerindo um comportamento viscoelástico ou contribuições viscosas para a resposta mecânica. O caráter viscoso também é espelhado no módulo de perda, que é uma função crescente da frequência com um comportamento de lei de potência de 0.3 correspondente ao módulo de armazenamento. Esta é a assinatura de um gel fraco em maior frequência e não de estruturação orientacional, porque no segundo caso é esperado um expoente próximo de 0.5 (Larson, 1999). Géis de elasticidade correspondente também foram formados com K e I sob condições de sal idênticas, e os espectros mecânicos também são relatados na Figura 7.1B. É claro que a estrutura macroscópica do gel KIMN coincide com a de K ou I (ver platô similar em G' em baixa frequência). No entanto, o regime de altas frequências do KIMN mostra diferenças em relação às contrapartes K e I. Note também que a concentração de KIMN necessária para formar um gel com uma elasticidade da ordem de 100 Pa é muito maior do que as concentrações usadas para K e I. A estrutura química do KIMN deve, portanto, ser chamada para elucidar isso. Em KCl, K forma um gel com apenas 60% da concentração

necessária para formar um gel KIMN. Isto deve ser comparado com os 51% moles de K contidos no KIMN. Em NaCl, forma um gel de elasticidade semelhante com 28% da concentração necessária para o KIMN gelificar. Isso se compara bem com o conteúdo de 32 mol% no KIMN (Hilliou, 2014).

Quando não é usado sal, o KIMN pode mostrar um comportamento de gel, mas são necessárias grande concentração e baixa temperatura. Isso é ilustrado na Figura 7.2 para o mesmo KIMN da Figura 7.1, que agora é gelificado com água destilada. O resfriamento da solução quente mostra duas etapas quanto ao NaCl; no entanto, nenhum micro-DSC foi executado sob a mesma transição de resfriamento para avaliar transições de bobina a hélice de blocos I e K. No entanto, com base nos dados relatados para NaCl, e observando que a amostra KIMN possui cerca de 3% em peso de Na⁺ devido ao processo de extração com Na₂CO₃ (Souza et al., 2011), pode-se conjecturar que a etapa na temperatura mais alta corresponde à formação de hélices I dos blocos I, enquanto o aumento de passo de módulos a temperatura mais baixa relaciona-se à formação de hélice de blocos de K. A Figura 7.2 também mostra que o gel se ajusta apenas após o segundo aumento de módulo e, portanto, se relaciona com a agregação de hélices K. Isso decorre do fato de que o ângulo de fase passa por 45°C e desce para 0°C, indicando um comportamento sólido. A inserção na Fig. 7.2 mostra o espectro mecânico do gel formado em água a 5°C. Um gel mole é obtido com um módulo da ordem de 2 Pa e um regime de alta frequência mostrando um comportamento da lei de potência da ordem de 0.75. Isto é indicativo de um gel próximo do ponto de percolação (Gallani, Hilliou, Martinoty, & Keller, 1994).

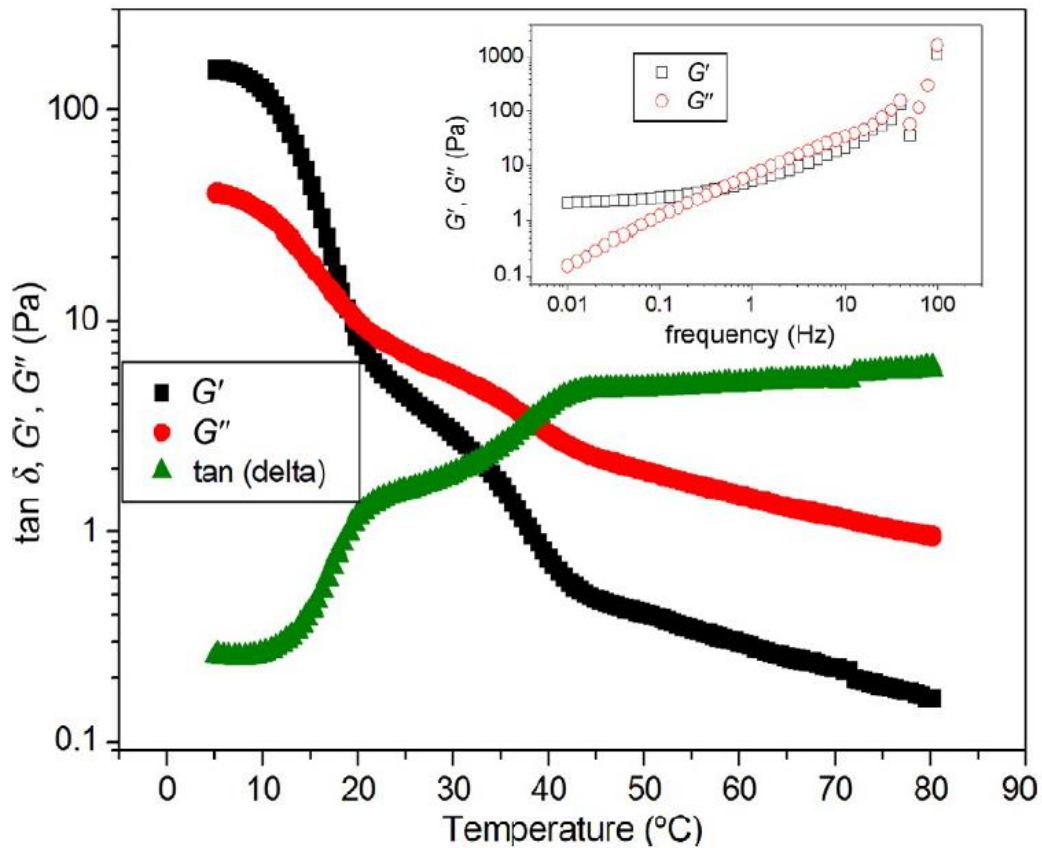


Figura 7.2 Varrimento de temperatura (arrefecimento) realizado a 1 Hz e uma estirpe de 5% (regime linear) numa solução de água destilada quente de 4% em peso de álcali KIMN extraído de *M. stellatus* utilizando Na_2CO_3 . Inserção: espectro mecânico registado em equilíbrio (após 24 h) a 5°C.

A elasticidade do gel de KI depende da força iônica. Diagramas de fase em NaCl e KCl foram construídos recentemente (Azevedo et al., 2014). Os diagramas são diferentes da mistura de K e I com composição química correspondente, isto é, 70% em peso K e 30% em peso I, para coincidir com a composição química de um álcali KI extraído de *M. stellatus* usando NaOH ou KOH, em para não misturar o tipo de sal durante a formação do gel em NaCl ou KCl (Azevedo et al., 2013). O módulo de Young de KI gel mostra um máximo com a força iônica controlada por NaCl ou KCl. O máximo se correlaciona com uma transição estrutural, uma vez que mais géis turvos foram obtidos em maiores forças iônicas. No geral, o estudo mostrou que os géis KI podem acomodar mais KCl ou NaCl do que a mistura correspondente de K e I, uma vez que não foi observada separação de fases nem sinérese da água, o

que pode ser atraente para aplicações específicas que requerem grande quantidade de sal (Hilliou, 2014).

7.1.2 Efeito da Concentração carragenina

O módulo de elasticidade do gel aumenta com a concentração de KI ou KIMN. Uma lei de potência descreve essa dependência de concentração como indicado pelos gráficos log-log mostrados na Fig. 7.3 para um KIMN extraído de *M. stellatus* e gelificado em KCl. A elasticidade do gel de carragenina híbrida é comparada com K e I. As medições foram realizadas com um reômetro de tensão dinâmica (ARG2, TA Instruments Inc., EUA) equipado com placas paralelas. A taxa de arrefecimento usada para gelificar as soluções quentes foi de 5°C / min, e os géis foram equilibrados com o tempo a 20°C. Para os géis K, utilizou-se uma placa serrilhada para diminuir o deslizamento proveniente da sinérese da água. No entanto, para concentrações maiores, o módulo elástico de gel G_0 medido a 1 Hz se afasta do comportamento da lei de potência e, eventualmente, mostra um platô, que pode estar relacionado a problemas de escorregamento ou transição estrutural. No geral, KIMN mostra valores G_0 entre valores K e I G_0 , o que é consistente com a denominação industrial de “kappa fraco” ou “kappa-2”. Os expoentes da lei de potência são indicados na Fig. 7.3A e também estão reunidos na Tabela 7.1 oferecer uma comparação direta com os expoentes calculados a partir da dependência de concentração de G_0 medida com o mesmo conjunto de carrageninas, mas usando uma taxa de resfriamento muito mais lenta, ou seja, 1°C / min. Os dados correspondentes são plotados na Fig. 7.3B. A taxa de arrefecimento não afeta

o expoente calculado para KIMN em contraste tanto com I quanto com K e conforme relatado na literatura (R. L. Piculell & Stephen, 1995).

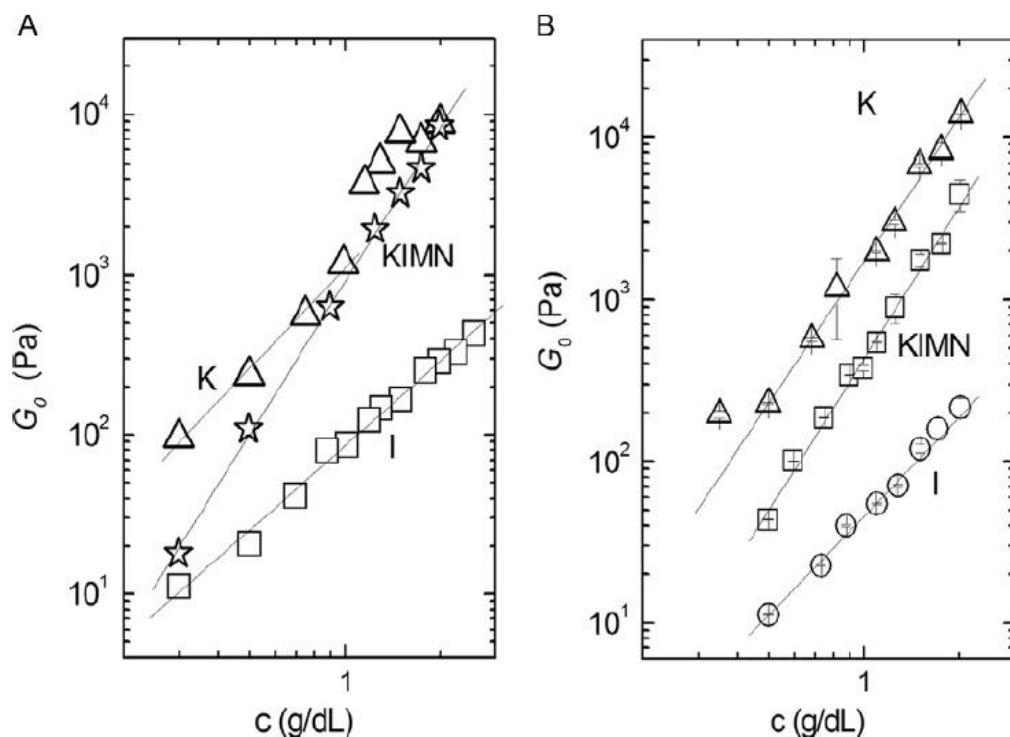


Figura 7.3 Escala de concentração dos módulos elásticos G' dos géis KIMN (estrelas) de *M. stellatus*, géis de K (triângulos) e géis de I (quadrados) formados em KCl 0.05 mol/L. As linhas são a lei de potência que se ajusta aos dados e os expoentes computados são informados na Tabela 7.1 (Hilliou, 2014).

No entanto, KIMN e K gel mais elásticos são obtidos com resfriamento mais lento, o que está de acordo com relatos anteriores de K (ver, por exemplo, Piculell, 1995). Observe que, para grandes concentrações, os géis de K resfriados na taxa mais lenta mostram um comportamento da lei de potência. Os experimentos foram conduzidos com o uso de uma placa hachurada para evitar o deslizamento dos polímeros fundidos, em contraste com a placa serrilhada usada para os dados da Fig. 7.3A. Essa configuração experimental diferente pode explicar a ausência de platô. Alternativamente, a taxa de resfriamento e o efeito da história térmica poderiam explicar a diferença proveniente de diferentes estruturas de gel. A Tabela 7.1 também fornece valores de expoentes obtidos a partir de testes de penetração realizados em géis formados de KCl com KI extraídos de *M. stellatus* usando um tratamento alcalino mais duro (Azevedo et al., 2014). Os expoentes são comparados com aqueles calculados a partir

de dados obtidos com misturas de K e I usando as mesmas proporções K e I que correspondem à estrutura química do KI. Diferentes expoentes são encontrados para KI e misturas de K e I novamente apontando para o fato de que a estrutura química de KI é a de um copolímero em bloco (Hilliou, 2014).

Tabela 7.1 Expoentes da lei de potência para o escalonamento de G_0 , medido com diferentes taxas de resfriamento e para o escalonamento do módulo de Young aparente E_{app} com a concentração de carragenina em KCl 0.05 mol/L.

Taxa de refrigeração	E_{app}		G_0		
	KI	K+I	KIMN	I	K
5°C/min	1.37+0.08	3.0 ± 0.2	3.18 ± 0.05	1.76 ± 0.05	2.08 ± 0.13
1°C/min	-	-	3.11 ± 0.1	2.03 ± 0.09	2.92 ± 0.06

K + I vem de uma mistura de K comercial e I.

7.2 ANEXO II

Conceitos Básicos de Reologia

O termo reologia tem origem do grego *rheo*, que significa deformação e *logia*, ciência (MACHADO, 2002). Logo, reologia corresponde ao estudo da deformação e do fluxo da matéria (Barnes, H.A., Hutton, J.J. and Walters, 1989), quando submetida a forças externas (MACHADO, 2002). O termo reologia foi aceito no período da criação da Sociedade Americana de Reologia em 1929 (Barnes, H.A., Hutton, J.J. and Walters, 1989).

Newton

Este capítulo se restringe a reologia de escoamento fazendo uma breve descrição, uma vez que se usa reometria rotacional nas nossas análises.

Lei da viscosidade de Newton (viscosidade Newtoniana)

Newton propôs em seu livro *Principia* uma definição de viscosidade. Para ele a força que se aplica a um fluido para superar a sua resistência e fluir com uma taxa de deformação constante, é proporcional à velocidade do fluxo. A viscosidade Newtoniana η , é dada pela Equação 7.1:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (7.1)$$

Para o escoamento laminar temos a Equação 7.2:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{V}{d} \quad (7.2)$$

Sendo F a força aplicada, S área, na qual, a força é aplicada. η é o coeficiente de proporcionalidade, viscosidade, V velocidade (em metros por segundo, ms^{-1}) da área que deforma uma espessura d de fluido.

No escoamento laminar o fluido pode ser descrito como composto de camadas adjacentes de espessura infinitesimal, não havendo transporte de material de uma camada para outra por convecção. A condição oposta a esta é a que descreve o escoamento turbulento (BIRD, R.B.S., W. E. LIGHTFOOT, 1960).

Os fluidos que obedecem a lei da viscosidade de Newton são classificados como fluidos newtonianos. Esta lei estabelece que a tensão de cisalhamento aplicada a um fluido é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade local, sendo a constante de proporcionalidade o coeficiente de viscosidade, ou viscosidade dinâmica. A viscosidade dinâmica, η , é normalmente expressa em Poise, P, ou nas seguintes unidades (BIRD, R.B.S., W. E. LIGHTFOOT, 1960):

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 1 \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1} = 1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1} = 10 \text{ Pa.s}$$

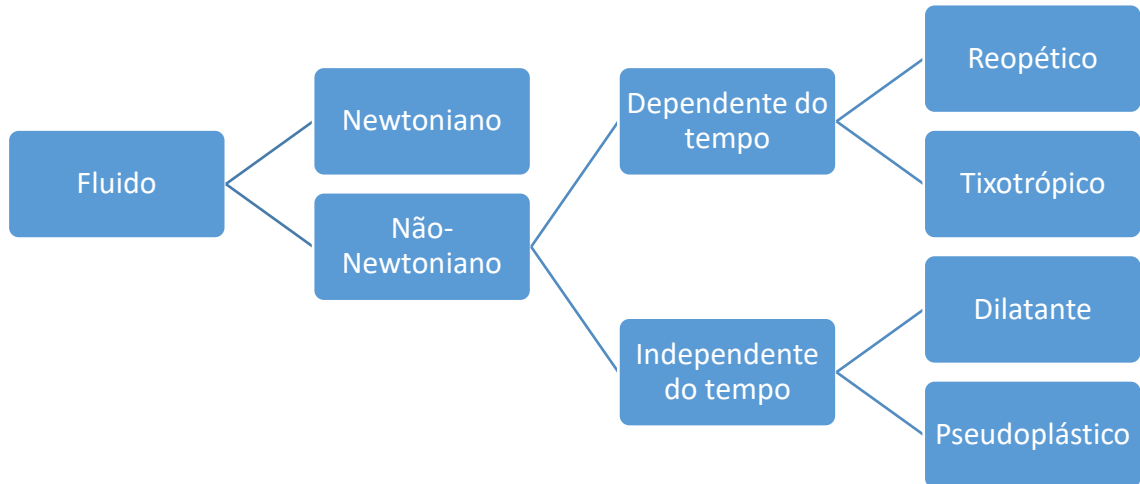


Figura 7.4 Classificação reológica dos fluidos. Fonte: própria.

Elasticidade

Robert Hooke, propõe, em seu livro *Potencia Restitutiva*, a definição de elasticidade, onde a força de uma mola é proporcional à sua deformação γ , a constante de proporcionalidade a elasticidade da mola. Descrita pela Equação 7.3:

$$\sigma = G\gamma \quad (7.3)$$

onde G é o **módulo de elasticidade** do material, em Pascal (Pa) (Nm^2).

Viscoelasticidade é a propriedade de um material de apresentar propriedades viscosas e elásticas no mesmo instante, ou seja, descreve uma viscosidade e Newtoniana η e elasticidade Hookeana G (Barnes, Hutton, & Walters, 1989; BIRD, R.B.S., W. E. LIGHTFOOT, 1960).

O tempo necessário para um sólido viscoelástico recuperar a sua forma inicial quando cessamos a carga aplicada sobre ele é dada pela razão $\frac{\eta}{G}$.

Alguns materiais apresentam uma resposta viscosa ou elástica dependente da solitação mecânica, sendo ela uma tensão ou uma taxa de deformação. Para materiais que não se caracterizam por uma relação linear entre deformação e tensão, ou entre tensão e taxa de deformação (lei de Hooker e lei de Newton, respetivamente). Esses comportamentos podem ser descritos pela Equação 7.4 (DeGroot & Macosko, 1992):

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \tag{7.4}$$

Comportamentos viscoelásticos não lineares são mostrados na Figura 7.5. O fluido Newtoniano apresenta viscosidade constante para qualquer valor da taxa de deformação, enquanto o pseudoplástico tem sua viscosidade diminuída com o aumento da taxa de deformação, ao contrário do pseudoplástico um fluido dilatante tem aumento da viscosidade com o aumento da taxa de deformação (Barnes et al., 1989) .

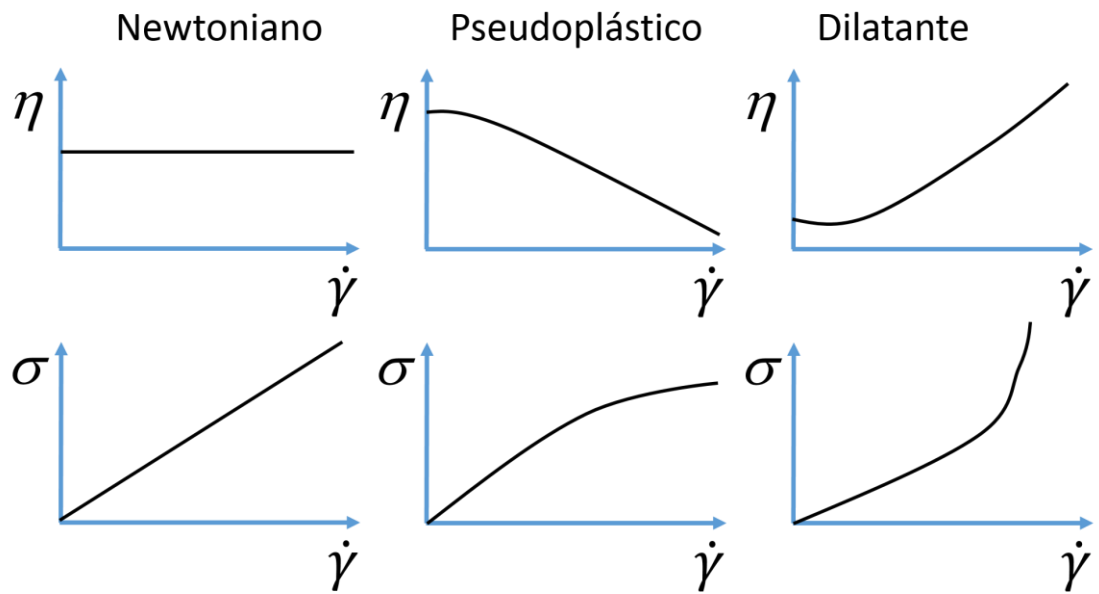


Figura 7.5 Tipos de fluidos e seus comportamentos. Fonte Loïc Hilliou

Efeito da temperatura, pressão e tempo

A viscosidade de um fluido pode se modificar mesmo com a tensão e a taxa de deformação constante quando imposta a outros fatores.

Fluido tixotrópico: tem sua viscosidade diminuída com o tempo.

Fluido reo péctico: tem sua viscosidade aumentada com o tempo (Ferry, 1979).

Os comportamentos desses fluidos são apresentados na Figura 7.6, abaixo:

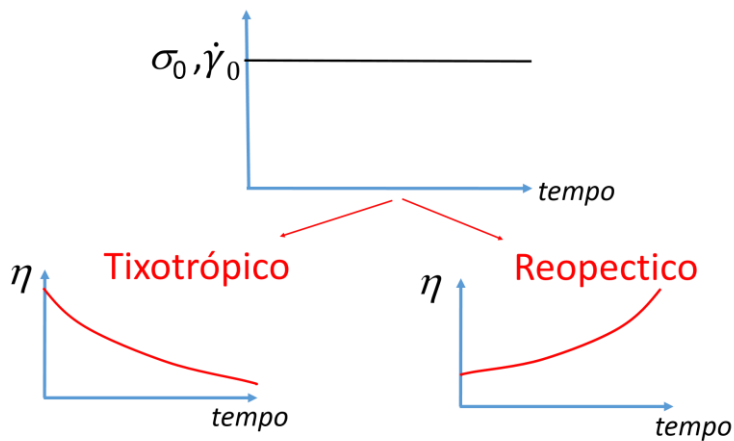


Figura 7.6 Resposta de um fluido tixotrópico (esquerda) e de um fluido reo péctico (direita) a uma tensão constante σ_0 ou a uma taxa de deformação constante $\dot{\gamma}_0$ (acima). Fonte: Loïc Hilliou

Sólido de Bingham: A viscosidade depende linearmente da tensão.

Define-se como sólido de Bingham um módulo de elasticidade G e uma viscosidade Newtoniana η . Este sólido pode ser representado pelas equações derivada das equações de Hooke e de Newton como:

$$\sigma_0 < \sigma_y \rightarrow \sigma_0 = G\gamma \quad (7.5)$$

$$\sigma_0 > \sigma_y \rightarrow \sigma_0 = \eta\dot{\gamma} \quad (7.6)$$

Onde este sólido flui com uma viscosidade Newtoniana η , quando a tensão de cedência σ_y é ultrapassada. A tensão de cedência é a tensão aplicada para que o sólido (pasta) comece a fluir.

A viscosidade Newtoniana e a elasticidade são funções da temperatura em muitos materiais. O aumento da temperatura provoca uma alteração na densidade de um sólido e conseqüentemente na sua elasticidade. Para um polímero fundido a viscosidade Newtoniana segue a lei de Arrhenius, sendo a temperatura superior a T_g (transição vítrea) (Ferry, 1979) acrescido de 100°C . Para este exemplo, pode ser descrito pela Equação 7.7:

$$\eta_{Tf} = \eta_{Ti} \exp\left(\frac{E}{R}\left[\frac{1}{513} - \frac{1}{503}\right]\right) = 0.89\eta_{503} \quad (7.7)$$

onde η_{Tf} e η_{Ti} são as viscosidades Newtonianas na temperatura final e inicial, respectivamente, E é a energia de ativação (cerca de 25 kJ/mol para um polietileno (M., 1976)) e R a constante dos gases perfeitos (8.314 J/K.mol, por isso as temperaturas são reportadas na escala Kelvin na equação).

Vários fluidos têm suas viscosidades aumentadas pelo efeito da pressão, onde a sua viscosidade tem um aumento exponencial com a pressão e que pode ser descrita pela Equação 7.8:

$$\eta = \eta_0 \exp(\beta \Delta P) \quad (7.8)$$

onde η_0 é a viscosidade a 0 bar, β o coeficiente piezoviscoso e ΔP é a variação de pressão (Ariza, 2004).

7.3 ANEXO III

Caracterização química-física do quitosano

A caracterização físico-química dos quitosanos usados tinha sido realizada em um outro trabalho, ver (Do Nascimento et al., 2017), e um breve resumo da mesma segue aqui.

Foram preparadas seis soluções de quitosano com diferentes concentrações (0.17; 0.18; 0.19; 0.21 e 0.23% p / v) para determinar a massa molecular viscosimétrica (Mv). Em seguida foram diluídas em tampão ácido acético 0.5 mol/L / acetato de sódio 0.2 mol/L. As dispersões passaram pelo viscosímetro capilar CFRC-100 modelo (Cannon-Fenske Routine, EUA), com tamanho 100 a 25 ± 0.1 ° C (n = 6). A

viscosidades relativa (η_r), específica (η_{sp}), reduzida (η_{red}) e inerente (η_{inh}) foram determinadas, conforme mostrado abaixo nas Equações 7.8 – 7.11.

$$\eta_r = t / t_0 \quad (7.8)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{r-1} \quad (7.9)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \quad (7.10)$$

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_r) / C \quad (7.11)$$

onde t e t_0 representam o tempo de fluxo das soluções de quitosano e soluções tampão, respectivamente, C representa a concentração logarítmica natural do quitosano.

Os valores de η_{red} e η_{inh} foram plotados versus a concentração de quitosano e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi determinada pela extrapolação da curva para a ausência de quitosano. Portanto, a correlação da massa molecular M_v com o valor de $[\eta]$ foi determinada pela equação empírica da equação de Mark-Houwink-Sakurada (7.12), onde, k e a são constantes para uma solução específica de polímero com o solvente a uma temperatura específica, ou seja, $k = 3.5 \times 10^{-4}$ e $a = 0.76$ (Kasaai, 2007).

$$[\eta] = k M_v^a \quad (7.12)$$

O grau de desacetilação (GD) foi determinado pelo método de titulação condutométrica (Raymond, Morin, & Marchessault, 1993). Os grupos amina protonadas foram determinadas em solução de quitosano a 0.5% p / v dissolvida com ácido clorídrico aquoso de 0.06 mol/L, adicionando a seguinte solução de NaOH (0.15 mol/L) para permitir a desprotonação do quitosano. O GD foi medido de acordo com a seguinte Equação 7.13:

$$GD = 100 MA (\Delta V. C_{NaOH} / \Delta V. C_{QUITO} \cdot \Delta M + W_{QUITO} \cdot Ms) \quad (7.13)$$

onde GD é o grau de desacetilação, MA é a massa molecular do copolímero acetilado, ΔV é a variação do volume de NaOH, ΔM é a diferença entre a massa molecular entre os copolímeros acetilados e desacetilados, W_{QUITO} é a fração de massa sólida de quitosano e Ms é a massa da amostra.

7.4 ANEXO IV

Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta (ζ) tem sido amplamente utilizado para quantificar a magnitude da distribuição de carga elétrica que envolve as partículas e caracteriza a estabilidade das dispersões coloidais (Bhattacharjee, 2016; Guo et al., 2018).

O ζ , também denominado como potencial eletrocinético, é o potencial no plano de deslizamento / cisalhamento (Wilson, Wade, Holman, & Champlin, 2001) de uma partícula coloidal que se move sob campo elétrico (Bhattacharjee, 2016). O plano de cisalhamento, ou o plano de deslizamento, é a distância da superfície até a distância em solução, onde as moléculas do solvente não estão ligadas à superfície e não estão se movendo como uma unidade com a partícula. Nesse limite, o potencial zeta pode ser determinado e uma densidade de carga pode ser inferida (Wilson et al., 2001). Potencial eletrocinético de uma superfície é a quantidade de trabalho que precisa ser feito para trazer uma carga positiva unitária do infinito para a superfície sem qualquer aceleração. O ζ reflete a diferença de potencial entre o CDE (camada dupla elétrica) de partículas móveis eletroforéticamente e a camada de dispersante ao redor deles no plano de escorregamento (Bhattacharjee, 2016).

O potencial zeta é um parâmetro essencial da CDE. O potencial zeta pode ser medido por meio de eletroforese, que é a migração de partículas carregadas ao longo das linhas de um campo elétrico. A velocidade v deste movimento dividido pela força de campo E é chamada de mobilidade eletroforética

μ_{ep} . O μ_{ep} é proporcional ao potencial zeta e também depende de mais propriedades da CDE, como indicado na Equação 7.14 (Bhattacharjee, 2016; Retamal Marín, Babick, & Hillemann, 2017):

$$\mu_{ep} = \frac{v}{E} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \cdot f(ka, \zeta) \quad (7.14),$$

onde ε_m denota a constante dielétrica relativa do solvente, ε_0 a constante dielétrica do vácuo, η a viscosidade do solvente e k o parâmetro Debye-Hückel, que pode ser calculado a partir da força iônica I da solução, Equação 7.15 (Retamal Marín et al., 2017):

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_m \varepsilon_0 RT}} = \sqrt{\frac{\sum z_i^2 c_{n,i}}{\varepsilon_m \varepsilon_0 RT}} \quad (7.15)$$

com R sendo a constante universal de gás, T a temperatura, F a constante de Faraday, e z_i e $c_{n,i}$ a concentração de valência e molar das espécies iônicas. O parâmetro adimensional ka na Equação 7.14 é usado para descrever a espessura relativa da dupla camada.

Quando uma partícula carregada é dispersa, uma camada dupla adsorvida - frequentemente referida como camada dupla elétrica (CDE) - se desenvolve em sua superfície, Figura 7.7. A camada interna consiste predominantemente de íons / moléculas com carga oposta à da partícula (*Stern layer*). Além da camada Stern os efeitos eletrostáticos devido à carga superficial nas partículas diminuem conforme as leis de *Debye* - que indica que, com a distância de cada comprimento de Debye do campo diminui por um fator de $1/r$ (Bhattacharjee, 2016).

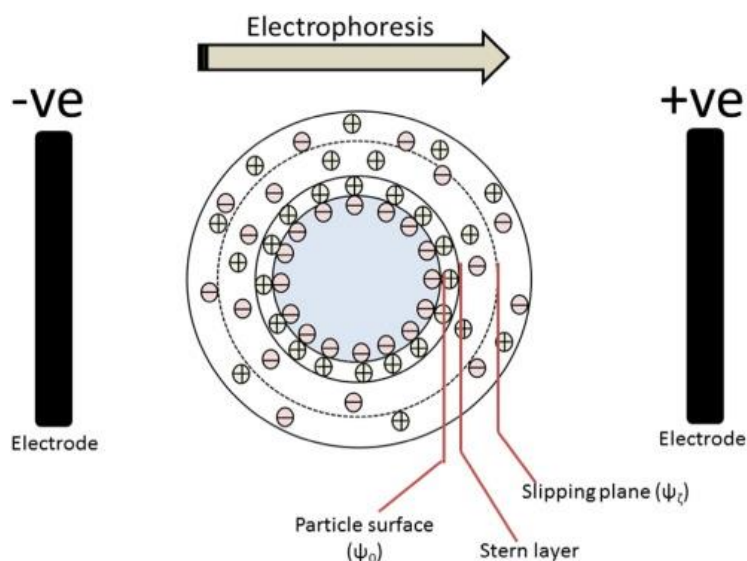


Figura 7.7 Desenhos animados mostrando o CDE em uma partícula carregada negativamente. Imediatamente no topo da superfície da partícula há uma camada fortemente aderida (*Stern layer*) compreendendo íons de carga oposta, ou seja, íons positivos neste caso. Além da *Stern layer* uma camada difusa se desenvolve, consistindo de cargas negativas e positivas. Durante a eletroforese, a partícula com CDE adsorvida move-se em direção aos eletrodos (eletrodo positivo, neste caso), com o plano de escorregamento se tornando a interface entre as partículas móveis e o dispersante. O PZ é o potencial eletrocinético neste plano de deslizamento (Bhattacharjee, 2016).

Embora matematicamente este efeito eletrostático se estenda até o infinito, experimentalmente só está presente até poucos nm da superfície da partícula. Devido ao campo eletrostático das nanopartículas carregadas, uma camada difusa consistindo de íões / moléculas carregadas iguais e opostas cresce além da camada de popa que, junto com a *Stern layer*, forma o CDE. A composição desta camada difusa é dinâmica e varia dependendo de uma variedade de fatores, por exemplo, pH, força iônica, concentração, etc. Quando um campo elétrico é aplicado a tal dispersão, as partículas carregadas se movem em direção ao eletrodo oposto (eletroforese). Dentro dessa camada difusa, existe um plano hipotético que atua como a interface entre as partículas em movimento e a camada de dispersante em torno dele durante a eletroforese. Este plano é o plano característico de *deslizamento* / *cisalhamento* e PZ é o potencial nesta interface fluido-partícula. A letra grega ζ (zeta) foi usada originalmente em equações matemáticas, descrevendo-a e, portanto, o nome de potencial zeta. O potencial na própria superfície da partícula é conhecido como o *potencial Nernst* (ψ_0) e não pode ser medido. O campo eletrostático diminui em dispersão com a distância da superfície da partícula conforme Equação 7.16 (Bhattacharjee, 2016)

$$\psi = \psi_d e^{-kx} \quad (7.16)$$

onde ψ corresponde ao potencial de superfície na distância x da *Stern layer*, o potencial de superfície na *Stern layer* = ψ_d , k é o parâmetro de Debye-Hückel e x é a distância.

Quando o plano de deslizamento está próximo da *Stern layer* - o $\psi_d \approx \zeta$ e, portanto, a Equação 7.16 pode ser modificado como Equação 7.17:

$$\psi = \zeta e^{-kx} \quad (7.17)$$

O k (parâmetro de Debye-Hückel) depende da força iônica. Assim, com o aumento da presença iônica (por exemplo, adição de eletrólitos), a camada dupla é comprimida e o PZ diminui (Bhattacharjee, 2016).

7.5 ANEXO V

DLS

Espectroscopia de Correlação de Fótons (*Photon Correlation Spectroscopy -PCS*) e Espalhamento da Luz Quase Elástico (QELS), - que se refere ao fato da frequência da luz espalhada variar de acordo com o movimento das partículas (Rusu et al., 1999; Willemse, Merkus, & Scarlett, 1998) também são termos encontrados referentes a esta técnica (Filella, Zhang, Newman, & Buffle, 1997; Ito & Hayakawa, 1999). Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) vem sendo extensamente utilizado em físico-química, química coloidal, ciências dos polímeros, bioquímica, biofísica e ciências médicas (Shibayama, Karino, & Okabe, 2006). Esta técnica consiste em uma ferramenta eficiente para provar o processo de relaxação estimulado pelo movimento aleatório ocorrendo em matéria condensada não cristalina (de Moraes,

Pereira, & Fonseca, 2012). O termo moderno, Espalhamento Dinâmico da Luz, tem sido o mais descritivo, já que este depende da movimentação e da dinâmica dos centros espalhadores (Dalglish & Hallett, 1995).

A técnica convencional é limitada, por outro lado, quando requer concentrações baixas que normalmente exigem uma alta diluição da amostra. Isto impede as interações das partículas que são responsáveis pelo espalhamento múltiplo na amostra antes de chegar ao detetor, ou seja, a amostra não pode ter uma concentração tão baixa (Willemse et al., 1998).

Existem vários instrumentos de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS), que diferem em configurações óticas, processamento de sinais e avaliação dos dados. De particular importância a caracterização dos agregados varia de acordo com o ângulo de espalhamento θ e comprimento de onda, devido aos dois tipos de movimento, translacional e rotacional, que contribuem diferentemente para os sinais de espalhamentos. Com isso, a medida do tamanho hidrodinâmico é função do ângulo de espalhamento (Babick, Gropp, Kätzel, & Vorbau, 2012).

7.5.1 Funções utilizadas no espalhamento da luz

A intensidade detetada se comporta como uma flutuação em função do tempo, de acordo com a Figura 7.8.

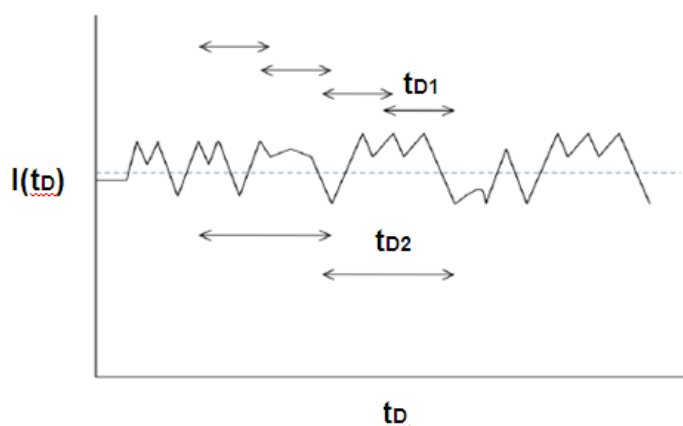


Figura 7.8 A flutuação da Intensidade detetada, $I(t_D)$ em função do tempo (SCHARTL, 2007).

Estas flutuações na intensidade $I(t_D)$ em função do tempo são diretamente relacionadas com o movimento browniano das partículas espalhadoras, causada pelas flutuações térmicas das moléculas do solvente (SCHARTL, 2007; Yamamoto, Yoshida, Suzuki, Mukai, & Tamon, 2002).

A Figura 7.8 mostra que o espalhamento de luz é um processo aleatório. Entretanto, informações essenciais podem ser extraídas da espectroscopia de correlação de fótons utilizando métodos estatísticos. A característica mais simples de uma variável é o seu valor médio. Mas, o valor médio de uma amplitude complexa de um campo eletromagnético de espalhamento é igual a zero e não contém nenhuma informação. O mais complexo e conhecido método estatístico para um processo aleatório, e que não é igual a zero, é a função de correlação, que é o produto da média de uma variável f em dois tempos diferentes, t_1 e t_2 , de modo que $C(t_1, t_2) = \langle f(t_1) \cdot f(t_2) \rangle$. A função $C(t_1, t_2)$ é uma das principais características de processos aleatórios (Gun'ko, Klyueva, Levchuk, & Leboda, 2003).

Utilizando os tempos t_{D1} e t_{D2} ao invés de t_1 e t_2 na função de correlação $C(t_1, t_2)$, e sendo f igual a I , intensidade do campo, os tempos t_{D1} e t_{D2} são bem curtos, da ordem de μs , os quais podem ser encontrados na Figura 7.1. Na Figura 7.9 é mostrada a utilização da função de correlação em função do tempo de correlação,

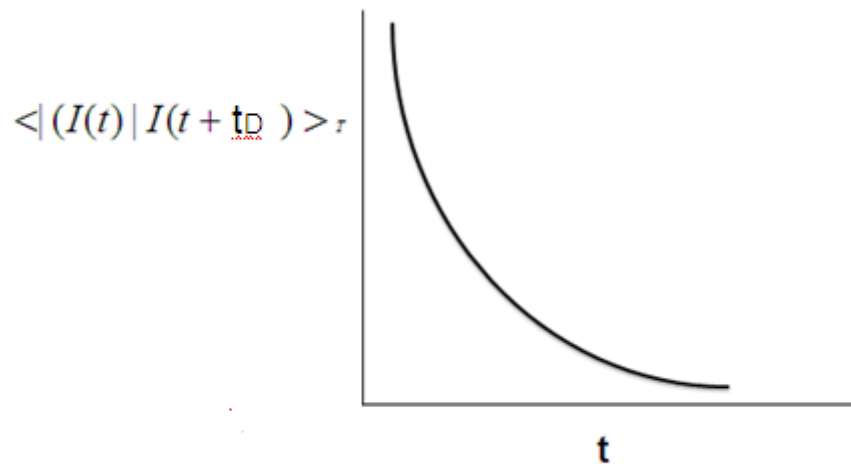


Figura 7.9 Intensidades correlacionadas médias do tempo de correlação (SCHARTL, 2007).

Na Figura 7.9, o símbolo $\langle \rangle_t$, no eixo y, representa o valor médio em função do tempo (SCHARTL, 2007).

A Figura 7.9, mostra a função de correlação de intensidade $g^{(2)}(t_D)$, ou função de correlação de segunda ordem, que é obtida pela multiplicação das intensidades em tempos curtos distintos (SCHARTL, 2007).

A função de correlação de intensidade, $g^{(2)}(t_D)$, é descrito pela Equação 7.18

$$g^{(2)}(t_D) = \frac{I(t)I(t+t_D)}{I(t)^2} \quad (7.18)$$

Onde t_D o tempo de correlação e t é o tempo de análise (Moitzi, Vavrin, Kumar Bhat, Stradner, & Schurtenberger, 2009).

A função $g^{(2)}(t_D)$ é descrito em função da correlação de campo elétrico, $g^{(1)}(t_D)$, pela equação de Siegert, Equação 7.19 (Moitzi et al., 2009):

$$g^{(1)}(t_D) = \sqrt{g^{(2)}(t_D) - 1} \quad (7.19)$$

Para sistemas esféricos a função, $g^{(1)}(t_D)$, decai de acordo com a Equação 7.20.

$$g^{(1)}(t_D) = e^{-Dq^2 t_D} \quad (7.20)$$

onde q , é o vetor de espalhamento, dado pela com a equação 7.4, e D é definido como coeficiente de difusão translacional (Murphy, 1997; Scheerhagen, Kuil, van Grondelle, & Blok, 1985)

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7.21)$$

onde n é a viscosidade do solvente e θ é o ângulo de espalhamento (Attri, Fernández, & Minton, 2010; Pinder, Nash, Hemar, & Singh, 2003).

A partir do decaimento da função de correlação de primeira ordem, $g^{(1)}(t_D)$, obtemos o coeficiente de difusão translacional, através da Equação 7.22

$$\Gamma = Dq^2 \quad (7.22)$$

onde Γ é definido como taxa de relaxação e D , o coeficiente de difusão translacional (Matsuoka, Morikawa, & Yamaoka, 1996).

O coeficiente de difusão translacional pode ser obtido pela Equação 7.23, denominada de equação Stokes-Einstein,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (7.23)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, e R_h , o raio hidrodinâmico relacionado com as partículas em movimento (Alatorre-Meda et al., 2009; Bhattacharjee, 2016; Picarazzi et al., 2017; Saluja, Badkar, Zeng, Nema, & Kalonia, 2007).

7.5.2 Aparelhagem experimental

A Figura 7.10 mostra a representação de um esquema da aparelhagem experimental em uma análise de espalhamento de luz.

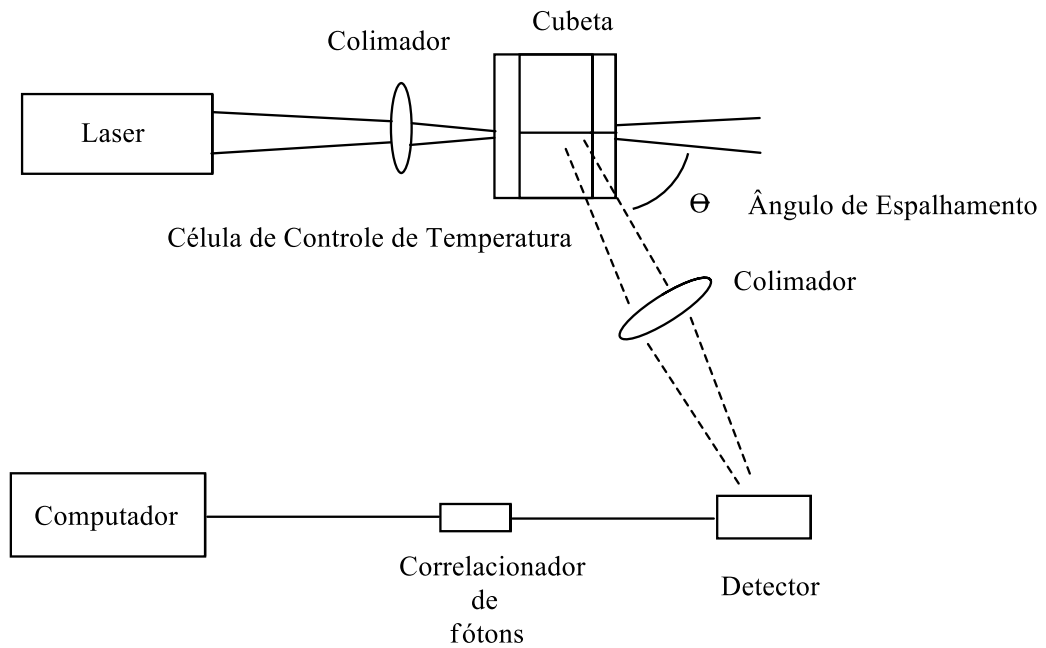


Figura 7.10 Esquema representando a aparelhagem em um experimento de Espalhamento Dinâmico da Luz (SCHARTL, 2007).

A luz atravessa o colimador e pela célula da amostra onde acontece o espalhamento da luz. O detector está situado a um determinado ângulo, θ . O correlacionador de fótons armazena os dados e os transformam em números que são captados no computador (SCHARTL, 2007).

Detetores de luz não podem mensurar campos elétricos, porém eles podem detectar intensidade de luz / relativo ao campo elétrico E

$$I = \sum E * X \sum E \quad (7.24)$$

Onde \sum indica a soma de todos os espalhamentos, E é o campo elétrico, e $*$ denota o complexo conjugado. O processo de multiplicar o número pelo seu complexo conjugado resulta em um escalar, e não em um vetor (Gun'ko et al., 2003; Yamamoto et al., 2002).