



USO DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) RETICULADO PARA MITIGAÇÃO DA PERDA DE CIRCULAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Eyleen Vanessa Fernández Cristancho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Marcio Nele de Souza

Rio de Janeiro

Maio de 2017

USO DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) RETICULADO PARA MITIGAÇÃO DA
PERDA DE CIRCULAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Eyleen Vanessa Fernández Cristancho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2017

Fernández Cristancho, Eyleen Vanessa

Uso do Poli(álcool vinílico) reticulado para mitigação da perda de circulação em poços de petróleo/Eyleen Vanessa Fernández Cristancho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXII, 142 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 126 – 134.

1. PVA. 2. Reticulação. 3. Perda de circulação. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais Paula e Omar e a
minha irmã Lorena. Obrigada
por tudo!*

Agradecimentos

A meus pais Paula Carmenza e Omar Antonio, por todo o amor, incentivo, por cada conselho, torcida e por fazerem parte da minha vida de forma tão presente. Vocês fizeram de mim a pessoa que hoje sou e eu só tenho motivos para agradecer. Vocês são a minha vida!

A minha irmã Lorena, pelo carinho e apoio, por estar sempre comigo nos momentos difíceis e por compartilhar a vida comigo, dividindo gargalhadas e histórias que tanto me fazem bem. Obrigada minha irmã, minha amiga, por ser tão maravilhosa e preencher minha vida com tanta alegria.

A meu namorado Narcés, que esteve e está sempre ao meu lado me proporcionando felicidade, compreendendo meus muitos momentos de estresse e retribuindo sempre com apoio, atenção e carinho. Obrigada por existir na minha vida.

A meus amigos Reinaldo e Nayher porque desde o início do mestrado, tornaram meus dias de estudo muito mais fáceis e felizes. Igualmente, ao Leonardo e à Johanna que estiveram presentes na maior parte dos momentos especiais. Obrigada pelo carinho e por essa amizade sincera que vai ficar para sempre.

A meus orientadores José Carlos Pinto e Marcio Nele, pela oportunidade, orientação, confiança e carinho. Obrigada por terem compartilhado uma parte de seus conhecimentos, esclarecendo dúvidas durante o desenvolvimento deste projeto.

A meus amigos do PEQ: Ariane, Morgana, Roymel e com especial carinho ao Marcelin, por me brindarem sua amizade e por todos os momentos compartilhados durante toda a nossa convivência.

A todos aqueles que fazem parte do grupo LMSCP/Engepol e LADEQ, especialmente ao Alex de Andrade, por sempre me ajudar de forma tão solícita e porque, com a sua experiência na área do petróleo, me transmitiu informação muito relevante e que contribuiu com desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

USO DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) RETICULADO PARA MITIGAÇÃO DA PERDA DE CIRCULAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Eyleen Vanessa Fernández Cristancho

Maio/2017

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Marcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Na indústria do petróleo um dos problemas mais comuns e críticos no processo de perfuração de poços é a perda de circulação. Este problema está associado à presença de fraturas ou zonas de alta permeabilidade e tem consequências econômicas, operacionais e de segurança que o tornam um tema central na etapa de planejamento e construção de poços. Para combater o problema utilizam-se diferentes materiais para tamponar as fraturas. O processo exige do material alta resistência mecânica, estabilidade térmica e características físicas adequadas para ser usado eficientemente em amplas faixas de temperatura e porosidade encontradas nos poços. O presente trabalho focou no desenvolvimento de materiais com alta resistência mecânica para o controle da perda de circulação, baseados na reticulação do poli(álcool vinílico), PVA. O estudo explorou com auxílio de técnicas de planejamento experimental como as condições reacionais afetam as propriedades mecânicas dos hidrogéis formados. Para avaliar a eficiência dos hidrogéis no tamponamento de fissuras foi desenvolvida uma unidade de laboratório que simula condições de porosidade e permite submeter os materiais a pressões de até 1000 psi. Observou-se que os hidrogéis que apresentaram melhores propriedades mecânicas para a aplicação como fluido tamponante de fissuras foram aqueles que possuíam a maior capacidade de absorber energia em deformação elástica antes da ruptura. Nos resultados de tamponamento, observou-se que os hidrogéis obtidos são altamente eficientes, pois foram capazes de suportar pressões de até 380 psi sem que fosse observado no período qualquer tipo de vazamento de fluido.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

USE OF CROSSLINKED POLY(VINYL ALCOHOL) FOR MITIGATION OF
CIRCULATION LOSS IN OIL WELLS.

Eyleen Vanessa Fernández Cristancho

May/2017

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

In the oil and gas industry, one of the most critical and common problems during the well drilling process is the circulation loss. This problem is associated with the occurrence of fractured rocks or highly permeability fields and leads to economic, operational and safety hazards, making them a central issue for well planning and construction. Different materials have been used to treat the problem and seal the cracks. The process demands materials with high mechanical resistance, thermal stability and physical characteristics for efficient use in the wide ranges of temperatures and porosity found in a well. The present work focused on the development of high mechanical strength materials based on crosslinked PVA for control of circulation loss. The research was carried out with aid of statistical design of experiments in order to determine how the reaction conditions affect the mechanical properties of the formed hydrogels. To evaluate the efficiency of crack sealing using hydrogels, a laboratory equipment that simulates the conditions of the porosity of oil wells and allows materials to be subjected to pressures up to 1000 psi was developed. It was observed that the hydrogels with better mechanical properties for application as crack-sealing fluids were those that presented greater elastic deformation capacity before the fracture. Regarding the results of the plugging tests, it was observed that the obtained hydrogels are highly efficient, supporting pressures up to 380 psi without any leakage of fluid.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xix
Lista de Abreviaturas	xxi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo geral	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 A Perda de circulação em poços de petróleo	6
2.2 Técnicas de prevenção e remediação da perda de circulação	10
2.3 O poli(álcool vinílico) (PVA)	17
2.3.1 Aplicações do poli(álcool vinílico) - PVA	21
2.4 Hidrogéis de PVA reticulado	23
2.4.1 Persulfato de potássio	29
2.4.2 Poli(ácido acrílico)-(PAA)	33

2.5	Propriedades mecânicas dos polímeros	39
2.6	Comentários finais	42
3	Materiais e Métodos	44
3.1	Insumos químicos	45
3.2	Estudos Exploratórios	46
3.2.1	Testes qualitativos	46
3.2.1.1	Materiais	46
3.2.1.2	Metodologia	47
3.2.2	Testes de tamponamento	49
3.2.2.1	Materiais	50
3.2.2.2	Metodologia	52
3.2.3	Testes reológicos	52
3.2.3.1	Materiais	53
3.2.3.2	Metodologia	53
3.3	Caracterização Mecânica dos Materiais	54
3.3.1	Obtenção de corpos de prova	54
3.3.1.1	Materiais	55
3.3.1.2	Metodologia	55
3.3.2	Ensaio mecânicos de tração e compressão	57
3.3.2.1	Materiais	57
3.3.2.2	Metodologia	58
3.3.3	Análise estatística	58
3.4	Avaliação dos Materiais	60
3.4.1	Unidade de pressurização até 100 psi	60
3.4.2	Unidade de pressurização acima de 100 psi	60
3.4.2.1	Materiais	61
3.4.2.2	Metodologia	63

4	Resultados e Discussões	65
4.1	Estudos Exploratórios	66
4.1.1	Testes qualitativos	66
4.1.2	Testes de tamponamento	73
4.1.3	Testes reológicos	76
4.2	Caracterização Mecânica dos Materiais	83
4.2.1	Obtenção de corpos de prova	83
4.2.2	Ensaio mecânicos	87
4.3	Avaliação dos Materiais	112
4.3.1	Unidade pressurizada até 100 psi	112
4.3.1.1	Caracterização mecânica	115
4.3.2	Unidade pressurizada acima de 100 psi	117
5	Conclusões e sugestões	122
5.1	Conclusões	122
5.2	Sugestões	125
	Referências Bibliográficas	126
A	Resultados - Ensaio de tração e compressão	135
A.1	PVA com persulfato de potássio	135
A.2	PVA com poli(ácido acrílico)	135

Lista de Figuras

1.1	Estrutura geológica do Pré-sal	3
2.1	Regimes típicos de gradiente de pressão em um poço	8
2.2	Formações naturais candidatas para eventos de perda de circulação.	9
2.3	Estratégias para o controle de perda de circulação.	11
2.4	Representação esquemática do processo de tamponamento de fraturas	18
2.5	Representação esquemática da sequência reacional usada na produção industrial de PVA.	19
2.6	Inchamento do hidrogel sensível ao pH: (a) aniônico e (b) catiônico.	25
2.7	Estrutura molecular do persulfato de potássio.	29
2.8	Proposta de mecanismo da reação do PVA com o persulfato de potássio	32
2.9	Estrutura molecular do ácido acrílico.	33
2.10	Reação de reticulação do PVA com AA por polimerização <i>in situ</i>	36
2.11	Perfil típico de esforço (σ) - deformação (ε) e parâmetros de vários polímeros no teste de tração; materiais frágeis (a), materiais dúcteis com tensão de escoamento (b e c), materiais dúcteis e/ou elastoméricos sem tensão de escoamento (d) e materiais elastoméricos (e)	40
3.1	Unidade experimental utilizada na etapa de estudos exploratórios.	47
3.2	Unidade experimental utilizada nos testes de tamponamento até 100 psi.	50

3.3	Peças da unidade experimental usada nos testes de tamponamento: (a) Grelha em policarbonato com furos (sistema de fixação na unidade de tamponamento: tampa de rosca) e (b) esferas de vidro.	51
3.4	Geometria de cilindros concêntricos ranhurado usada nos testes reológicos.	53
3.5	Placa molde usada para a confecção dos corpos de prova para os testes de (a) tração e (b) compressão.	56
3.6	Prensa utilizada para realizar a moldagem dos corpos de prova. . . .	57
3.7	Máquina de ensaio EMIC usada no teste de (a) tração e (b) compressão.	57
3.8	Unidade experimental utilizada nos testes de tamponamento acima de 100 psi.	61
3.9	Peça da unidade experimental usada nos testes de tamponamento: (a) Grelha em aço com furos e (b) Grelha posicionada dentro do tubo da unidade de pressurização (vista inferior).	62
3.10	Desenho ilustrativo da unidade de pressurização e seus componentes.	63
4.1	Fluxograma das atividades realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.	65
4.2	Hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio.	69
4.3	Hidrogel de PVA reticulado com poli(ácido acrílico) - 1) 5,5% PVA + 12,5% AA 2) 4% PVA + 25% AA e 3) 7% PVA + 25% AA.	69
4.4	Hidrogel de 4,5% de PVA reticulado com 15% de ácido acrílico, variando a percentagem mássica de $K_2S_2O_8$ em (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,5, (d) 2,2, (e) 3,5, (f) 4 e (g) 5%	70
4.5	Hidrogel de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% de PVA reticulado com $K_2S_2O_8$.	72
4.6	Unidade experimental com PVA reticulado com persulfato de potássio.	74
4.7	Influência da forma de aplicação de pressão sobre a eficiência de tamponamento do hidrogel produzido pela reticulação de 8,5% de PVA com 3% de persulfato de potássio, a 60 °C.	75
4.8	Curva de viscosidade x tempo da solução de 8,5% de PVA e 3% de $K_2S_2O_8$, a 60 °C, 80 °C e 90 °C.	77

4.9	Geometria do ensaio reológico após o deslizamento do hidrogel para a parte superior da haste por conta da viscosidade elevada.	77
4.10	Curvas de viscosidade x tempo da solução de 8,5% de PVA com diferentes concentrações de persulfato de potássio, a 80 °C.	78
4.11	Curvas de viscosidade x tempo da solução de 8,5% de PVA com diferentes concentrações de persulfato de potássio e temperaturas.	79
4.12	Curvas de viscosidade x tempo de reação em função da concentração de ácido acrílico e de PVA, a 60 °C.	80
4.13	Curvas de viscosidade x tempo de diferentes misturas reacionais (sistema 2), nas temperaturas de 60 °C e 90 °C.	80
4.14	Curvas de viscosidade x tempo de soluções preparadas na temperatura de 90 °C (sistema 2).	81
4.15	Curva de viscosidade x tempo de hidrogéis de PVA reticulado com poli(ácido acrílico), a 60 °C e 70 °C.	82
4.16	Perfis esforço-deformação dos corpos de prova confeccionados usando as metodologias A, B e C. Corpos de prova respectivos - Inferior direito. 85	
4.17	Relação entre a resposta experimental e a predita pelo modelo - Ensaio de tração, (a) tensão máxima, (b) deformação de tensão máxima. 91	
4.18	Perfis esforço <i>versus</i> deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis de PVA reticulado com persulfato de potássio, variando temperatura e tempo de reação.	93
4.19	Perfis esforço <i>versus</i> deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis de PVA reticulado com diferente concentração de persulfato de potássio.	94
4.20	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação, ciclo 1 e 3 do ensaio de compressão - Hidrogel de composição de mistura: (a) 9,5% PVA + 2,5% K ₂ S ₂ O ₈ e (b) 8,5% PVA + 3,5% K ₂ S ₂ O ₈ , obtidos na temperatura de 90 °C e após 30 min de reação.	96
4.21	Relação entre a resposta experimental e a predita pelo modelo - Ensaio de tração, (a) tensão máxima, (b) deformação de tensão máxima. 99	
4.22	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis preparados com 5% de PVA e 22% de AA, em diferentes temperaturas de reação.	100

4.23	Perfis esforço <i>versus</i> deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis preparados com 7% de PVA e 18% de AA, em diferentes temperaturas de reação.	101
4.24	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação - Hidrogéis de PVA reticulado com PAA, na temperatura de 76 °C.	103
4.25	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação - Hidrogéis de PVA reticulado com PAA, na temperatura de 90 °C.	103
4.26	Relação entre a resposta experimental e a predita pelo modelo - Ensaios de tração, (a) tensão máxima, (b) deformação de tensão máxima.	106
4.27	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação - Hidrogéis de 7% PVA com diferentes concentrações de ácido acrílico e persulfato de potássio, preparados na temperatura de 83 °C e 30 minutos de reação.	107
4.28	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação - Hidrogéis de 7% PVA e 1,2% persulfato de potássio, com diferente concentração de ácido acrílico e preparados com diferentes tempos de reação, na temperatura de 83 °C.	107
4.29	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação - Hidrogéis de 7% PVA e 2,8% persulfato de potássio, com diferente concentração de ácido acrílico e preparados com diferentes tempos de reação, na temperatura de 83 °C.	108
4.30	Perfis de tensão <i>versus</i> deformação do ensaio de compressão - Hidrogel de composição de mistura 5% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ . (a) Ciclo 1, hidrogéis preparados na temperatura de 76 °C, 83 °C e 90 °C e (b) Comparação entre ciclos 1 e 3, hidrogel preparado à temperatura de 83 °C.	111
4.31	Análise de sensibilidade da resposta no teste de tamponamento variando a concentração de reagentes, na temperatura de 80 °C e com 30 min de reação de reticulação. Quadrado vermelho: tamponamento ineficiente; círculo verde: tamponamento eficiente.	114
4.32	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação de misturas analisadas em ensaios de tamponamento. Tamponamento eficiente e não eficiente respectivamente, na pressão de 100 psi - Ensaio de tração.	115
4.33	Perfis de esforço <i>versus</i> deformação de misturas analisadas em ensaio de tamponamento. Tamponamento eficiente e não eficiente respectivamente, na pressão de 100 psi - Ensaio de compressão.	116

4.34	Comparação de perfis de esforço <i>versus</i> deformação, obtidos no ciclo 1 e 3 de compressão - Hidrogéis de (a) 8,5% PVA + 3% K ₂ S ₂ O ₈ e (b) 8,5% PVA + 5% K ₂ S ₂ O ₈	117
4.35	Teste de tamponamento usando hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio. (a) Pressão máxima resistida pelo material no ensaio. (b) Material reticulado dentro do tubo depois de terminado o ensaio. (c) Hidrogel no final do teste.	119
4.36	Teste de tamponamento usando hidrogel de PVA reticulado com PAA, (a) Pressão máxima resistida pelo material no ensaio. (b) Água remanente sobre o hidrogel reticulado depois de terminado o ensaio. (c) Hidrogel no final do teste.	120

Lista de Tabelas

2.1	Classificação dos tipos de perda de circulação.	10
2.2	Solubilidade do PVA como função do grau de hidrólise	20
2.3	Propriedades físico-químicas principais do persulfato de potássio.	29
2.4	Propriedades físico-químicas principais do ácido acrílico	34
3.1	Estudos exploratórios - Primeiro teste qualitativo.	48
3.2	Estudos exploratórios - Segundo teste qualitativo.	48
3.3	Estudos exploratórios - Terceiro teste qualitativo.	49
4.1	Dimensões dos corpos de prova obtidos em cada uma das metodologias usadas.	84
4.2	Valores de tensão máxima e deformação de tensão máxima obtidos com cada metodologia. Composição de mistura: 6% PVA + 30% ácido acrílico + 0,8% persulfato de potássio.	86
4.3	Intervalos de variação das variáveis - Reticulação PVA/K ₂ S ₂ O ₈	88
4.4	Correlações entre as variáveis de entrada do processo de reticulação do PVA com K ₂ S ₂ O ₈ e as variáveis de saída, tensão de força máxima e deformação de força máxima - Ensaio de tração e compressão.	89
4.5	Modelo empírico que descreve a variação da tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com K ₂ S ₂ O ₈ , variando todas as variáveis do processo.	91
4.6	Modelo empírico que descreve a variação da deformação de tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com K ₂ S ₂ O ₈ , variando todas as variáveis do processo.	91

4.7	Resultados de tensão para 75% de deformação de hidrogéis reticulados com persulfato de potássio - Ciclo 1 e ciclo 3. Ensaio de compressão.	96
4.8	Intervalos de variação das variáveis - Planejamento experimental N° 1, Reticulação PVA/PAA.	97
4.9	Correlações entre as variáveis de entrada do processo de reticulação do PVA com PAA e as variáveis de saída - Ensaio de tração e compressão, planejamento experimental N° 1.	98
4.10	Modelo empírico que descreve a variação da tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA.	98
4.11	Modelo empírico que descreve a variação da deformação de tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA.	99
4.12	Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas - Ensaio de tração.	101
4.13	Intervalos das variáveis - Planejamento experimental N°2, Reticulação PVA/PAA.	104
4.14	Correlações entre as variáveis de entrada do processo de reticulação do PVA com PAA e as variáveis de saída, tensão máxima e deformação de tensão máxima - Ensaio de tração, planejamento N°2.	105
4.15	Modelo empírico que descreve a variação da tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA - Planejamento N°2.	106
4.16	Modelo empírico que descreve a variação da deformação de tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA.	106
4.17	Resultados obtidos de tensão para 75% de deformação de hidrogéis de PVA reticulados com PAA - Ciclo 1 e ciclo 3, ensaios de compressão.	110
A.1	Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com $K_2S_2O_8$ realizadas - Ensaio de tração.	136
A.2	Valores médios de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade com seus respectivo desvio padrão, resultantes das reações de reticulação do PVA com $K_2S_2O_8$ realizadas.	137

A.3	Mediana de três valores individuais de tensão para 75% de deformação. Ciclo 1 e ciclo 3 - Ensaio de compressão, hidrogéis de PVA reticulado com persulfato de potássio.	138
A.4	Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas - Ensaio de tração.	139
A.5	Valores médios de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade com seus respectivo desvio padrão, resultantes das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas - Planejamento N° 1	140
A.6	Mediana de três valores individuais de tensão para 75% de deformação. Ciclo 1 e ciclo 3 - Ensaio de compressão, hidrogéis de PVA reticulado com poli(ácido acrílico).	141
A.7	Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas, Planejamento N°2 - Ensaio de tração. . . .	142

Lista de Símbolos

I	Iniciador, p. 35
Kd	Constante de velocidade para a dissociação do catalisador., p. 35
Ki	Constante de velocidade para a iniciação, p. 35
Kp	Constante de velocidade para a propagação., p. 35
Ktc	Constante de velocidade para a terminação por combinação., p. 35
Ktd	Constante de velocidade para a terminação por desproporcionamento., p. 35
M	Monômero, p. 35
M_i	Cadeia polimérica morta com i unidades de monômero, p. 35
P_i	Cadeia polimérica viva com i unidades de monômero, p. 35
$R\cdot$	Radical, p. 35
η	Viscosidade [Pa.s], p. 53
ϕ	Porosidade [%], p. 52
σ_B	Tensão de ruptura [Pa], p. 40
σ_N	Tensão nominal [Pa], p. 86
ε	Deformação nominal [%], p. 86
a_i	Efeitos principais do modelo empírico, p. 59
b_{ij}	Efeitos de interação entre as variáveis independentes do modelo empírico, p. 59

i	Número de unidades de monômero na cadeia polimérica., p. 35
l	comprimento final do corpo de prova [mm], p. 41
l_0	comprimento inicial do corpo de prova [mm], p. 41
x_i	Fator independente do modelo empírico, p. 59
y	Variável de resposta do modelo empírico, p. 59
σ_M	Tensão máxima [Pa], p. 40
σ_y	Tensão no limite de escoamento [Pa], p. 40
ε_B	Deformação de ruptura [%], p. 40
ε_M	Deformação de tensão máxima [%], p. 40
ε_y	Deformação no limite de escoamento [%], p. 40
A	Área real da seção transversal do corpo de prova [mm^2], p. 41
Ao	Área inicial da seção transversal do corpo de prova [mm^2], p. 41
E	Módulo de elasticidade [Pa], p. 40
Mw	Massa molar média, p. 45
P	Pressão [psi], p. 76
F	Força [N], p. 42
t	Tempo [min], p. 80

Lista de Abreviaturas

AA	Ácido acrílico, p. 44
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , p. 54
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, p. 5
DMF	Dimetilformamida, p. 17
DMSO	Dimetil-sulfóxido, p. 17
DOE	Planejamento de Experimentos (<i>Design of Experiments</i>), p. 45
ECD	Densidade equivalente de circulação (<i>Equivalent Circulating Density</i>), p. 7
EngeCol	Laboratório de Engenharia de Colóides, p. 5
EngePol	Laboratório de Engenharia de Polimerização, p. 5
GIMP	<i>General Image Manipulation Program</i> , p. 68
LCM	Material de perda de circulação (<i>Lost Circulation Material</i>), p. 3
NE	Número de experimentos, p. 89
NL	Número de níveis, p. 89
NPT	Tempo Não Produtivo (<i>Non-Productive Time</i>), p. 2
NR	Número de réplicas, p. 89
NV	Número de variáveis, p. 89
OBM	Fluido à base de petróleo (<i>Oil-Based Mud</i>), p. 9
PAA	Poli(ácido acrílico), p. 17

PVA	Poli(álcool vinílico), p. 3
PVAc	Poli(acetato de vinila), p. 18
RMN	Ressonância Magnética Nuclear, p. 39
SBM	Fluido de base sintética (<i>Synthetic-Based Mud</i>), p. 9
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 53
WBM	Fluido à base de água (<i>Water-Based Mud</i>), p. 9

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O petróleo desde o ano 1960 tornou-se o principal elemento da matriz energética mundial (na atualidade, quase 33%), seguido pelo carvão, gás natural, energia hidráulica e nuclear. Especificamente no Brasil, a participação do petróleo na matriz energética é de 39,3%. Além disso, a grande variedade de derivados químicos como a nafta (matéria prima da indústria petroquímica), asfalto, coque, lubrificantes e parafinas, fazem com que o petróleo seja hoje um elemento fundamental e imprescindível para a sociedade mundial (D'ALMEIDA, 2015).

A crescente demanda por petróleo e o esgotamento das reservas convencionais fizeram com que surgisse a necessidade de encontrar novos reservatórios, resultando na exploração de regiões geologicamente mais complexas. Isso provocou a obrigação de desenvolver novas e seguras tecnologias de exploração e perfuração (PETROBRAS, 2016). Por exemplo, existem processos de perfuração executados em terra (*onshore*) e em mar (*offshore*). Estes últimos são de complexidade superior devido às questões de logística e às adversidades climáticas, apresentando desafios em termos de segurança, tecnologia e custos, especialmente quando as regiões exploradas estão localizadas em águas ultraprofundas (>1500 m).

Um dos problemas mais comuns e críticos no processo de perfuração, cimentação e terminação do poço é a perda de circulação. A perda de circulação é a perda parcial ou total de fluido de perfuração para a formação rochosa durante a operação de perfuração. Normalmente a perda é associada à indução de uma ou mais fraturas por excesso de pressão ou à existência natural formações rochosas fraturadas, áreas cavernosas ou áreas altamente permeáveis (BUGBEE, 1953).

O fluido de perfuração exerce um papel muito importante no processo de perfuração. Uma das funções mais importantes é transportar à superfície os cascalhos das rochas já perfuradas, permitindo o avanço normal do processo. Outra função importante é controlar a pressão hidrostática no poço, impedindo o desmoronamento das formações atravessadas e a migração dos fluidos no interior das rochas para o poço (THOMAS, 2004).

Nesse sentido, a perda do fluido de perfuração tem diversas consequências econômicas, operacionais e de segurança. Econômicas, devido à perda milhões de dólares repondo o fluido além das perdas pelo tempo não produtivo, *Non-Productive Time – NPT*. Operacional e de segurança, uma vez que dita perda conduz a que como consequência se gere uma situação de *kick*, na qual o fluido da formação migra para o poço prejudicando o reservatório (BUGBEE, 1953), (COOK *et al.*, 2011). Em casos mais severos, quando o *kick* não é controlado rapidamente, pode-se evoluir para um *blowout*, fluxo descontrolado e em alta pressão de hidrocarbonetos ou gás para a superfície, causando grandes desastres como o acidente acontecido no Golfo de México com a sonda Deepwater Horizon em 2010. Como consequência deste trágico acontecimento, perderam a vida onze pessoas e foram gerados graves danos ao ecossistema marinho por causa do vazamento de óleo no mar (FERREIRA, 2015).

A perfuração em águas profundas e/ou ultraprofundas deixa o controle da perda de circulação em um nível ainda mais crítico, pois envolve estreitas margens entre a pressão de poros e a pressão de fratura, resultando em perdas severas e altos tempos não produtivos (SWEATMAN *et al.*, 1999). No Brasil, por exemplo, com as descobertas na camada do Pré-sal no ano 2006 (ver Figura 1.1, a maior parte dos poços exploratórios marítimos perfurados pela PETROBRAS apresenta profundidades médias em torno de 5.500 m a 7.000 m. Este cenário abarca zonas geológicas com falhas, fraturas naturais e zonas de alta permeabilidade, responsáveis pelo aumento dos eventos da perda de circulação. Normalmente 1/3 dos poços perfurados pela PETROBRAS apresentam perda de circulação (WALDMANN *et al.*, 2014).

As descobertas na Camada do Pré-sal, que estão entre as mais importantes do mundo na última década, fizeram com que a produção diária de petróleo no Brasil passasse da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016 (PETROBRAS, 2016). Prognosticou-se ainda um crescimento na produção de petróleo e gás natural de 2,7 milhões para 5,1 milhões de barris diários e de 89,5 a 171,7 milhões de metros cúbicos diários respectivamente, do ano de 2016 até o ano de 2024 (MME/EPE, 2015). Porém, para alcançar essas cifras, há a necessidade de incorporar novos conhecimentos e tecnologias para solucionar os grandes problemas e encarar os desafios que apresenta

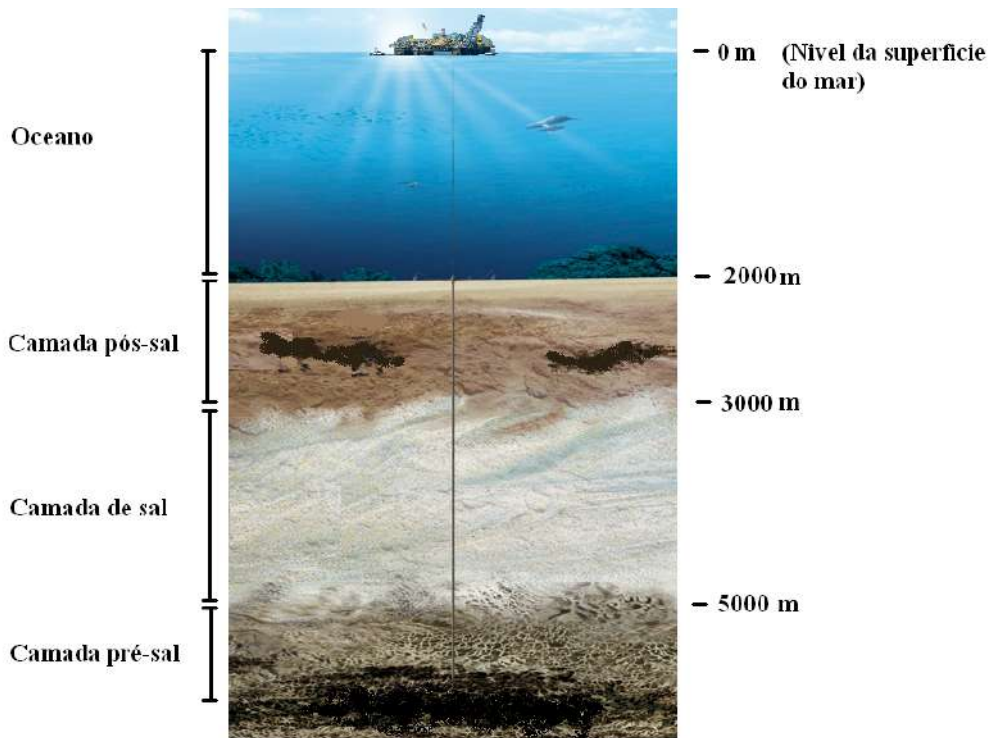


Figura 1.1: Estrutura geológica do Pré-sal (*Adaptado de PETROBRAS (2016)*).

esta zona, como os graves problemas de perda de circulação.

Para combater o problema da perda de circulação, vêm sendo utilizados diferentes materiais, chamados comumente de materiais para perda de circulação (*Loss Circulation Materials – LCM's*), para tamponar as fraturas. Existe uma ampla variedade de LCM's, classificados em diferentes categorias com base na aparência e aplicação como fibrosos, granulares, solúvel em ácido/água, combinações incháveis/hidratáveis e nanopartículas (ALSABA *et al.*, 2014). Embora, esses materiais apresentam bons resultados em situações específicas, o processo exige do material alta resistência mecânica, estabilidade térmica e características físicas satisfatórias para uso eficiente nas amplas faixas de temperatura e porosidade encontradas nos poços. Nesse contexto, alguns polímeros vêm se mostrando promissores, especialmente o poli(álcool vinílico) - PVA, visto que, além de ter baixo custo em relação a outros polímeros, é possível reticulá-lo com compostos multifuncionais, gerando materiais altamente resistentes (KRUMOVA *et al.*, 2000).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho é caracterizar o poli(álcool vinílico) (PVA) reticulado produzido em diferentes condições experimentais e avaliar o uso do PVA para o combate na perda de circulação em poços de petróleo.

1.2.2 Objetivos específicos

Constituem objetivos específicos do presente trabalho:

- estudar a influência da concentração de reagentes, temperatura e tempo de reação, sobre as propriedades mecânicas do PVA produzido, com auxílio de técnicas de planejamento experimental;
- construir modelos empíricos capazes de descrever a resposta mecânica do PVA produzido (tensão máxima e deformação de tensão máxima), como função das variáveis envolvidas no sistema de reticulação;
- avaliar a eficiência no tamponamento de fissuras com auxílio de uma unidade de laboratório que simula condições de porosidade, com o aumento progressivo da pressão;
- correlacionar a eficiência de tamponamento do material com as respostas obtidas nos ensaios de tração e compressão.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos, além das referências bibliográficas e dos apêndices. O primeiro capítulo discute de forma resumida a importância do petróleo no Brasil e no mundo e apresenta um dos problemas mais comuns e críticos do processo de perfuração: a perda de circulação. Neste capítulo também são apresentados os principais objetivos perseguidos neste estudo.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os principais estudos relacionados aos tópicos abordados no trabalho. Assim, destaca-se o problema de

perda de circulação em poços de petróleo e as principais técnicas de prevenção e remediação do problema. Em seguida, apresentam-se os dados referentes ao poli(álcool vinílico), que é o polímero base utilizado neste trabalho para o desenvolvimento de materiais de combate à perda de circulação. São descritas as características físico-químicas, aplicações, técnicas de reticulação e estudos prévios de reticulação já realizados. Enfatizam-se os dois agentes reticulantes em que se baseou o estudo experimental proposto: persulfato de potássio e poli(ácido acrílico) (PAA). No fim do capítulo, é feita uma apresentação sobre as propriedades mecânicas dos polímeros.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia empregada para o desenvolvimento da dissertação, descrevendo cada uma das etapas propostas: os estudos experimentais, a caracterização mecânica e a validação do material produzido. Ademais, para cada etapa é descrita a metodologia experimental e as técnicas de caracterização usadas, juntamente com a análise estatística.

No Capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos, avaliando-se comparativamente os desempenhos das reações de reticulação estudadas. Faz-se também neste capítulo a apresentação de modelos empíricos utilizados para interpretação quantitativa dos dados.

O Capítulo 5 conclui o estudo, reunindo as principais conclusões encontradas, com base nos resultados obtidos, apresentados e discutidos.

No Apêndice A são apresentados os resultados experimentais obtidos nos ensaios de tração e compressão realizados. Assim, apresentam-se tabelas com os valores de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade para cada caso analisado.

O presente trabalho foi desenvolvido integralmente no Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) e no Laboratório de Engenharia de Colóides (Enggecol) do Programa de Engenharia Química da COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 A Perda de circulação em poços de petróleo

Desde o ano 1859, com o registro da perfuração do primeiro poço, a indústria do petróleo e gás tem avançado com passos gigantescos em termos de tecnologia, como resposta à crescente demanda mundial (D'ALMEIDA, 2015). Não obstante, como novas fontes de hidrocarbonetos são encontradas em reservatórios remotos e com geologia complexa, a indústria continua enfrentando sérios problemas nos processos de perfuração e controle de poço, exigindo o aperfeiçoamento das técnicas usadas.

Na perfuração de poços comumente é usada a técnica de perfuração rotativa. Esta técnica consiste no movimento rotacional, com força descendente, de uma coluna de perfuração que tem uma broca na extremidade. O objetivo básico da técnica é fraturar a rocha, formando um poço por meio do qual ascendem os produtos contidos nos reservatórios de petróleo e/ou gás. Durante o processo de perfuração, é injetado um fluido, conhecido como fluido de perfuração, que atravessa a broca e retorna à superfície pelo espaço anular entre a coluna de perfuração e as paredes do poço, carregando os cascalhos provenientes da fragmentação das rochas e lubrificando o sistema mecânico de perfuração (GATLIN, 1965).

A composição dos fluidos de perfuração varia conforme a demanda do poço, capacidades da plataforma e preocupações ambientais. Tipicamente consistem em uma fase contínua líquida, uma fase dispersa (que contém sólidos coloidais e/ou líquidos emulsionados, que fornecem a viscosidade e tixotropia desejadas) e uma variedade de compostos químicos que controlam as propriedades físico-químicas do fluido (WILLIAMSON, 2013).

O fluido de perfuração exerce um papel muito importante no processo, pois,

além de carregar os cascalhos até a superfície, cumpre outras funções importantes, como: 1) manter resfriada e lubrificada a coluna e a broca, evitando o torque excessivo e a redução da vida útil do rolamento da broca; 2) suspender os cascalhos durante os períodos nos quais a circulação é interrompida, prevenindo o depósito sobre a broca e a interrupção da movimentação posterior; 3) fortalecer a parede do poço com uma torta de filtro impermeável, reduzindo a perda por filtração e; 4) controlar a pressão hidrostática no poço, impedindo o desmoronamento das formações atravessadas e a migração dos fluidos contidos no interior das rochas para o poço (GATLIN, 1965).

Apesar de todas as funções serem importantes, manter a adequada pressão hidrostática no poço é fundamental. A pressão hidrostática é a pressão exercida por uma coluna de água desde o nível do mar até uma dada profundidade (SERVICES, 2016). Esta depende principalmente do peso e da densidade do fluido podendo ser expressa em termos de densidade equivalente de circulação (*Equivalent Circulating Density – ECD*). Nesse sentido, a ECD constitui um parâmetro importante nas situações em que é necessário aumentar ou diminuir a pressão hidrostática no poço, particularmente em poços que apresentam uma “janela” operacional estreita. A janela operacional está limitada pelo gradiente de fratura, definido em termos de pressão em que são formadas fraturas na formação circundante, as quais geram perdas potenciais de fluido, da pressão de poro da formação e pela pressão de colapso do poço (COOK *et al.*, 2011).

A janela operacional é influenciada pela orientação e magnitude da tensão imposta à rocha, da pressão de poro, da resistência da rocha e da orientação do poço. Estes parâmetros variam com a profundidade do poço e afetam de maneira significativa o tamanho da janela de operação. O limite inferior é determinado pela pressão de poro da formação ou a mínima pressão obtida da análise de estabilidade de poço, chamada de pressão de colapso. Se a pressão no poço cai abaixo da pressão de poro, podem acontecer influxos não planejados de fluidos da formação para o poço, levando ao *kick*. Se o *kick* não é controlado, pode evoluir para um *blowout*, que geram riscos para a integridade dos equipamentos usados na cabeça de poço e dano potencial à tripulação e ao ecossistema. Se a pressão do poço cai abaixo do valor mínimo obtido da análise de estabilidade de poço, a formação pode colapsar (LAVROV, 2016).

De maneira contrária, um fluido de perfuração com densidade acima do limite superior da janela operacional, tipicamente representada pelo limite de fratura, pode gerar uma pressão hidrostática tão alta que pode prejudicar a integridade mecânica da formação, gerando fraturas e permitindo que o fluido de perfuração se perca dentro da formação rochosa. Este fenômeno é denominado comumente como perca de

circulação e pode ocasionar a queda da pressão hidrostática para valores abaixo da pressão de poro ou de pressão de colapso, provocando problemas como os mencionados anteriormente.

A Figura 2.1 apresenta os regimes típicos de gradiente de pressão em um poço, em relação à profundidade e o tipo de formação rochosa. No intervalo **A** da Figura 2.1, pode-se evidenciar que a janela da densidade equivalente de circulação ou peso do fluido, está limitada pela pressão do poro, representada pela linha azul clara, e o gradiente de fratura, representado pela linha vermelha. Em uma região depletada (**B**), a produção conduz a uma redução na pressão de poros, ao estreitamento da janela de densidade equivalente de circulação e ao deslocamento da pressão de poro e gradiente de fratura para pressões mais baixas. Em uma formação mecanicamente fraca (**C**), o limite inferior da janela operacional está definido pela pressão de colapso de poço e não pela pressão de poro. Quando a pressão de poro é alta e o gradiente de fratura é baixo, como no intervalo (**D**), a janela ECD é tão estreita que o controle de densidade equivalente de circulação constitui um grande desafio.

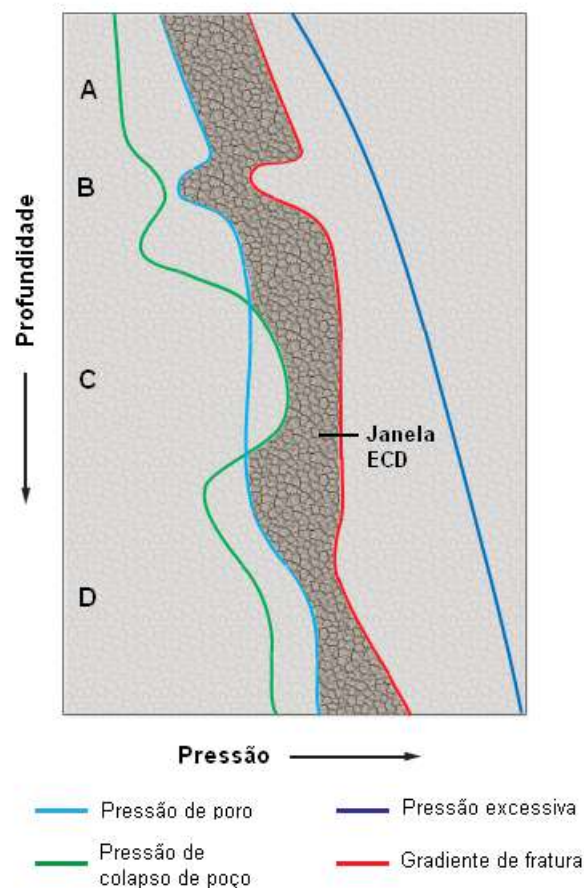


Figura 2.1: Regimes típicos de gradiente de pressão em um poço (*Adaptado de COOK et al. (2011)*).

A perda de circulação constitui um problema sério, que a indústria de petróleo e gás enfrenta cotidianamente. O problema acontece não só quando são geradas fraturas nas formações rochosas, mas também pode acontecer em fraturas já existentes, em zonas altamente permeáveis e em formações cavernosas, como mostrado na Figura 2.2 (LAVROV, 2016). As consequências variam conforme a severidade da perda, podendo estar associada ao aumento dos custos para construção do poço, ao comprometimento da estabilidade do poço, ao *blowout* causado pela queda do nível de fluido dentro do espaço anular, ao tempo ocioso não produtivo, entre outros (GATLIN, 1965). O impacto econômico inclui, em adição, o custo do fluido perdido e o tratamento necessário para sanar o problema. Conforme estimado, o custo do fluido equivale a cerca de 25 e 40% do custo total de perfuração (LECOLIER *et al.*, 2005). Os tipos de perda de circulação podem ser classificados segundo a severidade e o volume da perda, como mostrado na Tabela 2.1 (COMPANY, 2014) (LAVROV, 2016).

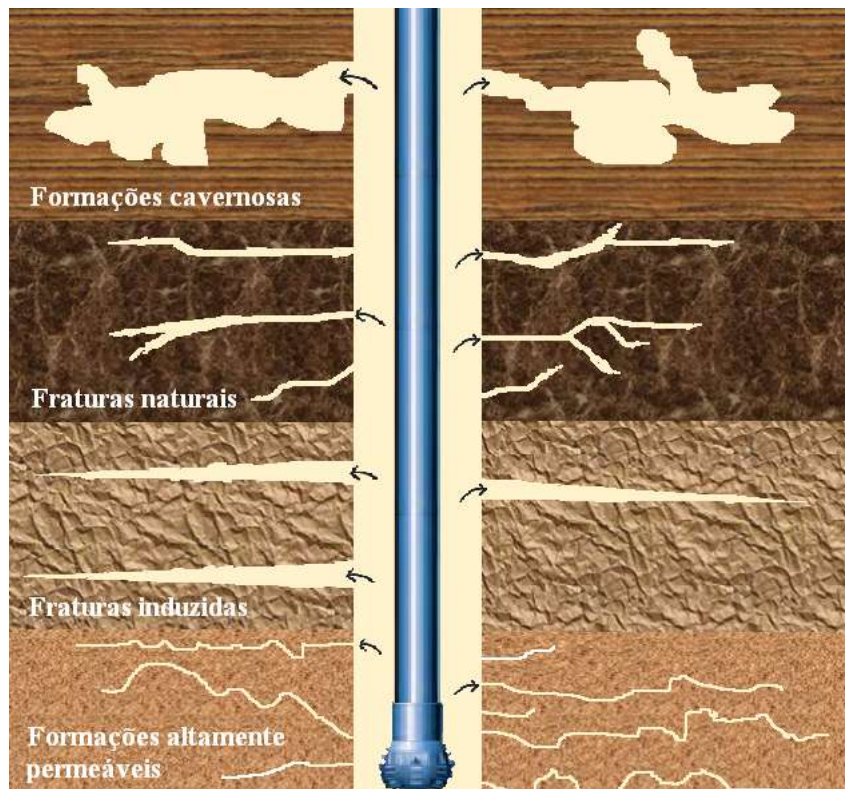


Figura 2.2: Formações naturais candidatas para eventos de perda de circulação.

Tabela 2.1: Classificação dos tipos de perda de circulação.

Tipo de perda	Fluido*	Severidade de perda	Cenários
Filtração	WBM	Menos que 4 m ³ /h [25 bbl/h]	Rochas de alta porosidade e alta permeabilidade, tais como arenito.
	OBM, SBM	Menos que 1,6 m ³ /h [10 bbl/h]	
Parcial	WBM	4 a 16 m ³ /h [25 a 100 bbl/h]	Areia, cascalhos não consolidadas ou fraturas estreitas (naturais ou induzidas).
	OBM, SBM	1,6 a 4,8 m ³ /h [10 a 30 bbl/h]	
Severa	WBM	Mais do que 16 m ³ /h [100 bbl/h]	Areia, cascalhos não consolidadas ou fraturas amplas (naturais ou induzidas).
	OBM, SBM	Mais do que 4,8 m ³ /h [30 bbl/h]	
Total	WBM	O fluido não retorna à superfície	Formações cavernosas, rochas fortemente fraturadas.
	OBM, SBM		

*WBM - Water-Based Mud (fluido à base de água),

OBM - Oil-Based Mud (fluido à base de petróleo), SBM - Synthetic-Based Mud (fluido de base sintética).

2.2 Técnicas de prevenção e remediação da perda de circulação

A otimização da construção do poço abrange múltiplas decisões durante as etapas de planejamento e implementação, especialmente aquelas que correspondem à prevenção do problema de perda de circulação. Este é um desafio multidisciplinar que a indústria de petróleo e gás enfrenta no dia-a-dia. Para evitá-lo ou combatê-lo, é necessário o apoio de diversas áreas do conhecimento e do desenvolvimento de novas tecnologias. As estratégias para o controle da perda de circulação dependem de se o tratamento vai ser aplicado antes ou depois da perda acontecer (BAGGINI *et al.*, 2014).

WHITFILL e WANG (2005) afirmam que controlar a perda de circulação é mais do que somente escolher apropriadamente um material para sana a perda de circulação (LCM), requerendo-se uma avaliação completa para contenção da pressão do poço. Por exemplo, esses autores mencionam algumas atividades importantes que devem ser executadas durante as fases de planejamento e execução. Na primeira fase, devem ser incorporadas: a análise de estabilidade de poço, a modelagem da densidade equivalente de circulação (ECD), a modelagem da geometria das trajetórias de vazamento de fluido e a seleção de LCM que não produzam efeitos na ECD. Na segunda fase, devem ser realizadas a modelagem hidráulica em tempo real, a coleta

dos dados de pressão enquanto se perfura, o monitoramento das conexões de fluxo, a determinação do tempo de aplicação dos LCM e a escolha do tratamento para minimizar ou eliminar a perda em áreas de alto risco.

Segundo BAGGINI *et al.* (2014), a perda de circulação pode ser controlada por meio de uma abordagem escalonada, em que três camadas inferiores são focadas na prevenção e a camada superior representa as medidas de remediação, como mostrado na Figura 2.3. A experiência da indústria tem provado que usualmente é mais fácil e eficaz prevenir a perda do que controlá-la ou detê-la, uma vez que já tenha começado (COOK *et al.*, 2011).

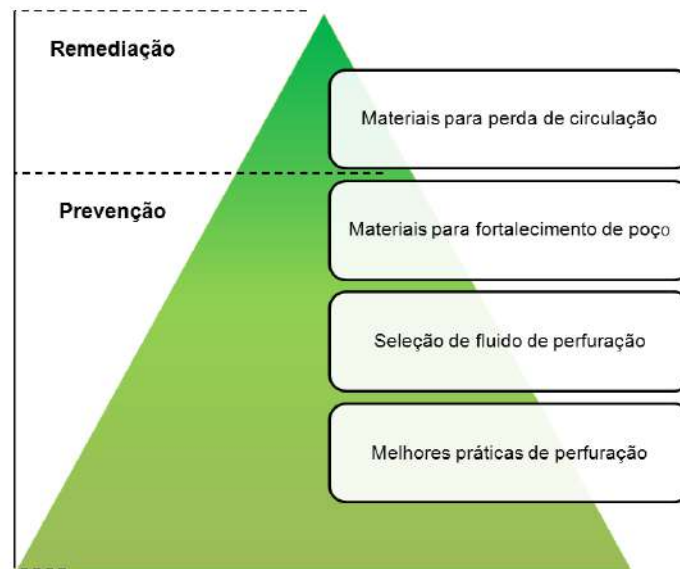


Figura 2.3: Estratégias para o controle de perda de circulação.

Melhores práticas de perfuração incluem simulações e cálculos pré-perfuração, em que os engenheiros devem usar modelos geomecânicos para determinar o risco de perda de circulação ou colapso de poço. Igualmente inclui a execução da perfuração usando tubos expansíveis para o revestimento de poço e o controle da pressão de perfuração enquanto se perfura. A seleção do fluido de perfuração engloba ainda a otimização da reologia e da composição do fluido de perfuração. A modificação das propriedades do fluido, principalmente dos parâmetros reológicos, ajudam a sanar os problemas de perda de circulação (COOK *et al.*, 2011). MAJIDI *et al.* (2010), com o uso de um modelo matemático que considerava o fluxo radial do fluido dentro de uma fratura não deformável de abertura constante e comprimento infinito, descobriram que a tensão de escoamento pode controlar o volume final da perda e que o efeito pseudo-plástico pode diminuir drasticamente a taxa de perda por escoamento do fluido.

Materiais úteis para o fortalecimento de poço normalmente consistem de sis-

temas particulados com tamanho, forma e composição específicas, que penetram a fratura e impedem a propagação da trinca, isolando-a do poço (COOK *et al.*, 2011). Com o fortalecimento do poço, procura-se incrementar a pressão que o poço pode sustentar e, conseqüentemente, ampliar a margem de operação. Atualmente, a indústria do petróleo usa principalmente dois métodos para fortalecimento do poço: o método de aumento da tensão do aro (*hoop-stress enhancement method*) e o método de aumento da resistência da fratura (*fracture-resistance enhancement method*) (FENG *et al.*, 2016).

O método de aumento da tensão do aro está baseado na indução e obstrução de fraturas superficiais na região próxima do poço, com o objetivo de aumentar a tensão local do aro e aumentar a resistência à reabertura da fratura. Todavia, esta abordagem não é simples, visto que inclui o uso de análise logarítmica para identificar a localização potencial da fratura e a sua geometria, especialmente a largura, e depois identificar a mistura adequada de material particulado para selá-la (SONG e ROJAS, 2006). O método de aumento da resistência à fratura está fundamentado na inserção de materiais para interrupção da perda de circulação dentro de uma fratura incipiente ou existente, para selar e isolar a ponta da fratura e desta forma incrementar a resistência à propagação da trinca (VAN OORT *et al.*, 2011).

Na atualidade, ainda existe de fato a necessidade de desenvolver melhores procedimentos para controlar o problema, incluindo estratégias para o posicionamento do material escolhido na zona de perda. Segundo JOHNSON *et al.* (2004), a localização precisa da fratura é uma das chaves para confirmar que o material vai ser colocado na zona de perda, aumentando a probabilidade de sucesso.

Tradicionalmente a indústria do petróleo e gás tem usado para o combate do problema de perda de circulação materiais fibrosos (milho, madeira, serragem, cana de açúcar), em flocos (celofane, cascas de semente de algodão, mica), granulados (nozes) ou uma mistura dos três. Estes materiais têm sido considerados úteis em eventos específicos de perda (GREEN, 1984), especialmente em zonas cavernosas ou com amplas fraturas. Exemplos do uso destes materiais são descritos em vários trabalhos (VAN DYKE, 1952), (FOLEY *et al.*, 1981), (GREEN, 1984) e (MESSENGER, 1986). VAN DYKE (1952) fez uso de uma pasta de fibras produzida com a mistura de pequenas partículas de palha de linho (tamanho menor a 1 polegada) e de plantas lenhosas, que formavam uma rede de reforço no interior da fratura. FOLEY *et al.* (1981) usaram partes leves da espiga de milho para prevenir a perda de circulação relatando que o material obtido não aumenta a resistência ao escoamento do fluido de perfuração, como fazem outros materiais. GREEN (1984) por sua vez, mencionou o uso de cascas de grãos de cacau com distribuição de tamanho

de partículas variando da malha 2 até a malha de 100 mesh. MESSENGER (1986) apresentou o uso de um material particulado, resultante da reciclagem de carcaças de baterias de carro. O material era formado por dois tipos de polímero: um termoplástico flexível em forma de lâminas (polipropileno e polietileno) e um polímero termofixo na forma granular (resina fenol-formaldeído, comercialmente baquelite), na relação 1:3 ou 2:3 em massa.

Embora estes materiais possam ter sucesso no controle da perda de circulação, nos casos em que são conhecidos os tamanhos das aberturas da fratura, todos os materiais requerem um tratamento preliminar para obter a adequada e específica distribuição de tamanho de partículas e as características finais para uso. Este fato faz com que a produção destes materiais seja demorada, atrasando o processo de perfuração e, portanto, gerando custos adicionais. A importância de produzir o material com as características desejadas se deve ao fato de que os materiais que não apresentam a distribuição de partículas adequada sujam e/ou obstruem as válvulas e outras partes das bombas de circulação, além de não se dispersarem apropriadamente no fluido (VAN DYKE, 1952) (GREEN, 1984).

Em muitas ocasiões, quando a perda de circulação é severa, o uso de altas concentrações destes materiais não consegue restaurar a circulação do fluido de perfuração, sendo necessário adicionar algum tipo de selante. Nesse sentido, o cimento tem sido usado como possível solução. Porém, em muitas ocasiões a aplicação de cimentos e selantes não é bem sucedida requerendo inúmeros tratamentos de compressão até que a perda seja controlada (COLLINS *et al.*, 2010). Outros problemas com o uso do cimento estão relacionados com a composição. Quando o cimento entra em contato com formações permeáveis, existe um diferencial de pressão para a formação o que força a água da mistura do cimento para dentro da formação. Esta perda de água do cimento pode causar uma variedade de problemas, sendo que um dos piores é o fato de que o cimento quase seco não pode ser deslocado para fora do poço nem da região da broca, devido à alta viscosidade da massa, levando à interrupção da operação (MORAN e MURRAY, 1991).

Diante desses problemas, faz-se uso de aditivos na composição do cimento para melhorar as propriedades reológicas da massa e controlar a perda de água contida na pasta para a formação. Os aditivos conhecidos incluem materiais celulósicos (carboximetilcelulose), polissacarídeos, poliacrilamidas, poliacrilonitrila, polimetacrilatos, poliaminas e polivinilpirrolidona e suas misturas (CARPENTER, 1986). No entanto, esses polímeros retardam a secagem do cimento e aumentam a viscosidade, tornando mais difícil a mistura da pasta cimentícia. A demora na secagem pode ser excessiva em baixas temperaturas, aumentando assim o tempo ocioso não produtivo no processo (MORAN e MURRAY, 1991). Um aditivo alternativo que tem mostrado

alta eficiência é o poli(álcool vinílico) – PVA (a descrição mais detalhada do PVA se encontra na seção seguinte). CARPENTER (1986) e BECKMAN (2010) fizeram uso do PVA com grau de hidrólise superior a 95%, misturado com cimento hidráulico (Portland, aluminoso e pozolânico) e água. Os autores relataram que o uso deste polímero na pasta de cimento melhorou e estabilizou as propriedades reológicas da pasta em uma ampla gama de temperaturas, bem como as propriedades do material para uso no controle da perda de circulação.

Segundo MORAN e MURRAY (1991), contudo, as pastas de cimento produzidas com PVA de baixa massa molar são pouco eficazes em temperaturas acima de 50 °C. O autor relatou que a temperatura em que o cimento continua sendo útil pode ser aumentada por meio da inclusão de agentes de reticulação do polímero. Isto ocorre porque o PVA atinge massa molar mais elevada e faz aumentar a viscosidade da pasta. Especificamente nesse trabalho, foi usado como agente de reticulação o ácido bórico, que é termicamente estável até a temperatura de 95 °C, e o PVA com grau de hidrólise de 88%. Com esse material foi minimizada a perda de água da pasta de cimento para a formação, resultando em um melhor trabalho do cimento.

Um problema associado ao uso de polímeros reticuláveis e, portanto, de agentes de reticulação dentro da pasta do cimento ou do fluido de perfuração reside no fato de que a reação pode acontecer antes de atingir a zona alvo de tratamento, provocando falhas na operação. Por conta disso, têm sido procuradas alternativas como o encapsulamento do agente reticulante, o uso de estratégias de colocação do material tamponante diretamente no lugar da perda ou o uso de aditivos que retardem ou acelerem a reação. Por exemplo, JOHNSON *et al.* (2004) produziram um fluido tamponante sensível ao cisalhamento. O fluido consistia em uma emulsão composta por uma fase oleosa, um emulsionante, 2,4 a 4 kg de cimento por litro de óleo e uma fase aquosa que continha 13 a 16 g de polissacarídeo por litro de água. A razão de volume de óleo para água variou de 20:80 a 25:75. A técnica consistia na aplicação de forças cisalhantes sobre a emulsão para que ocorresse a ruptura das gotículas de óleo e, com isso, fosse liberado o cimento para a fase aquosa. Isto permitia gerar íons metálicos divalentes Ca^{+2} na fase aquosa, que reticulam com os grupos hidroxila da cadeia polimérica do polissacarídeo, formando um gel. Uma desvantagem desta técnica está relacionada ao fato do gel não ser estável no tempo, uma vez que começa a perder óleo que migra para o cimento e o hidrata, gerando uma diminuição da resistência à compressão.

DAJANI *et al.* (2009) afirmam que a técnica que usa cimento puro ou misturado com aditivos para o controle da perda de circulação é efetiva somente nos casos em que é necessária a formação de uma torta de filtrado de baixa permeabilidade na parede da formação ou quando a perda acontece em amplas fraturas, onde as

grandes partículas de cimento conseguem penetrar. Ademais, relataram que o uso do cimento requer a parada da operação por pelo menos 4 horas, enquanto o cimento cura. Nesse sentido, começou-se a pesquisar materiais, livres de cimento, que tivessem tanto a habilidade de penetrar em fraturas ou formações porosas quanto a de formar rapidamente o tampão.

Hidrogéis de polímeros reticulados constituem uma boa alternativa para uso no combate da perda de circulação. Estes materiais têm sido usados satisfatoriamente pela indústria do petróleo e gás para reduzir a produção de água nos processos de perfuração, por meio do bloqueio das regiões permeáveis (SANDIFORD e ZILLMER, 1989). DOBSON e TRESCO (2006) mostraram que a reticulação correta do polímero resulta em um material altamente viscoso que consegue tamponar qualquer tipo de formação geológica. Dentre os polímeros usados, encontra-se o PVA, polissacarídeos e a poliacrilamida. No entanto, segundo SANDIFORD e ZILLMER (1989), o gel formado com poliacrilamida só é satisfatório em formações mantidas a temperaturas abaixo de 65 °C.

SANDIFORD e ZILLMER (1989) descreveram o desenvolvimento de um hidrogel produzido pela reticulação de PVA com glutaraldeído. Foram documentados tempos de reação entre 10 a 30 horas em condições alcalinas, dependendo da quantidade de glutaraldeído na mistura. Os autores relataram que esta reação pode ser acelerada com o uso de um catalisador ácido. Porém, como não se deseja que a reação aconteça fora da zona de perda, eles propuseram duas alternativas para controlar o tempo de gelificação. Uma alternativa é adicionar o ácido justamente na zona alvo enquanto a outra alternativa é usar catalisadores ácidos de ação retardada. Estes catalisadores são substâncias que não são naturalmente ácidas, mas que na interação com água na temperatura de interesse geram catalisadores ácidos. Alguns dos exemplos indicados de catalisadores de ação retardada são: formato de etila (que forma ácido fórmico), persulfato de sódio (que forma ácido sulfúrico) e metanossulfonato de metila (que forma ácido metanossulfônico).

Outra alternativa para controlar o tempo de formação do gel de PVA foi sugerida por DAJANI *et al.* (2009). Os autores explicaram que o fluido de perfuração poderia conter esferas de vidro de borosilicato que, com a aplicação de calor, podem liberar boro. O boro liberado então funciona como agente de reticulação. Segundo os autores, a aglomeração do PVA forma um material altamente viscoso na área alvo da formação subterrânea, exibindo boas propriedades elásticas e adesivas.

Apesar de existirem diversos agentes reticulantes do PVA, nem todos podem ser utilizados para aplicação no combate da perda de circulação devido às necessidades específicas da aplicação. Em estudos recentes, TRAMPUS (2016) avaliou a

resposta da reticulação do PVA com diferentes agentes reticulantes. A autora avaliou seus resultados de acordo com algumas características que deveriam ser exigidas do material. Estas características foram: (i) reticulação na faixa de temperaturas de 60 até 120 °C; (ii) reticulação em um tempo aproximado de 30 minutos; e (iii) formação de um gel de elevada resistência mecânica. Os agentes reticulantes testados mediante ensaios reológicos foram glutaraldeído, poli(ácido acrílico) - PAA, persulfato de potássio, ácido bórico, ácido adípico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido L(+) tartárico, ácido itacônico e ácido cítrico. Com os sete últimos, após uma hora de reação na temperatura de 70 °C, não se observou aumento considerável na viscosidade do meio, mesmo com o uso em alguns casos de um catalisador ácido (HCl). Com o ácido bórico foram obtidos géis em menos de 30 minutos na temperatura de 80 °C; porém, eles resultaram muito frágeis em todas as concentrações analisadas. Portanto, esses agentes reticulantes foram considerados inadequados para a aplicação.

Com os agentes reticulantes glutaraldeído, poli(ácido acrílico) e persulfato de potássio, TRAMPUS (2016) realizou um estudo mais aprofundado. Neste trabalho, a autora procurou entender como o tipo de agente reticulante, a concentração dos reagentes e a temperatura afetam a velocidade de reticulação (avaliada com auxílio de ensaios reológicos) e as propriedades do gel final (com auxílio de ensaios de tração e avaliação da eficiência de tamponamento). A reticulação com glutaraldeído foi feita usando como catalisador o ácido metanossulfônico. Como indicado por SANDIFORD e ZILLMER (1989), o uso do ácido metanossulfônico possibilita o controle no tempo de gelificação, visto que ele resulta da interação do catalisador ácido de ação retardada, metanossulfonato de metila, com água. Contudo, os resultados de TRAMPUS (2016) mostraram que os géis produzidos com este agente reticulante são tão frágeis que não resistem aos ensaios de tração. Além disso, a autora relatou que, conforme passa o tempo, o material continua reagindo, mesmo em temperatura ambiente, gerando liberação de grandes quantidades de água e, por conseguinte, resultando na redução do volume do hidrogel. Este fato tem uma importância relevante, porque à aplicação é satisfatória para o controle de perda de circulação somente se o material preenche completamente e durante um tempo prolongado os espaços vazios das formações rochosas.

Resultados promissores foram encontrados por TRAMPUS (2016) usando poli(ácido acrílico)-PAA e persulfato de potássio. Nos ensaios de tração realizados, percebeu-se a capacidade de deformação do material e a resistência a altas tensões antes da fratura. Além disso, nos ensaios de avaliação da eficiência de tamponamento, não ocorreu vazamento após pressurização por 1 hora a 100 psi em uma unidade cilíndrica que simulava as fissuras da formação rochosa. É importante ma-

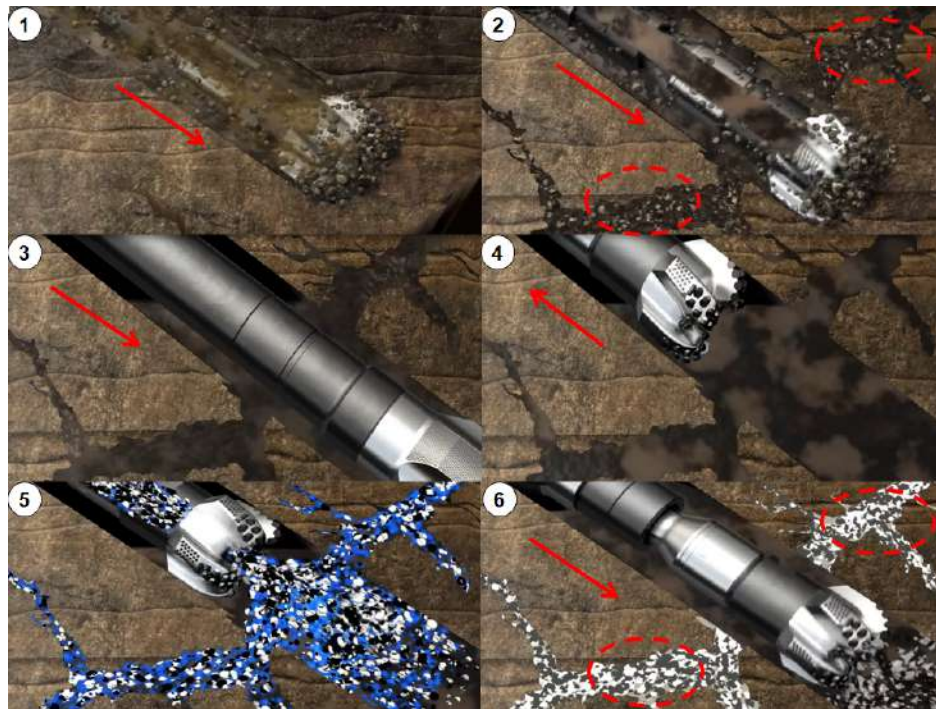
nifestar que tanto os ensaios de tração quanto os de tamponamento foram avaliados usando só uma das composições de misturas em cada caso. Portanto, não foi construída uma relação entre o comportamento mecânico do material e a eficiência de tamponamento. Isto deixou aberto um espaço para uma nova pesquisa na área, visto que é importante conhecer a relação entre as condições de obtenção dos hidrogéis e a resposta destes às solicitações mecânicas e a eficiência de tamponamento em alta pressão.

Paralelamente, companhias de serviço (como Schlumberger e Halliburton) também têm desenvolvido materiais, “*pílulas inteligentes*”, que têm sido usados com sucesso em diversos ambientes para o controle da perda de circulação, incluindo formações que têm fraturas naturais ou com alta permeabilidade. As pílulas são uma resina de polímero reticulado e material fibroso. Os agentes reticulantes são ativados por tempo, temperatura ou por cisalhamento na broca. Quando sela, a pílula produz uma substância descrita como borrachosa e dúctil, que tem a capacidade de se ajustar à forma da fratura ou formação porosa onde está sendo usada, como mostrado na Figura 2.4. O tempo de selagem é controlado com o uso de retardadores ou aceleradores e são baseados na temperatura em que acontece a perda (BAGGINI *et al.*, 2014). Porém, a composição destes materiais é confidencial.

Diante de tudo o que foi mencionado nesta seção, pode-se dizer que os polímeros, especialmente o PVA, podem gerar materiais altamente resistentes e com características adequadas para combater o problema de perda de circulação. Tendo como base o estudo realizado por TRAMPUS (2016), decidiu-se pesquisar os aspectos relacionados com as propriedades mecânicas e a eficiência de tamponamento em alta pressão, usando materiais obtidos pela reticulação do PVA com persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e com poli(ácido acrílico)-PAA.

2.3 O poli(álcool vinílico) (PVA)

O PVA é um polímero sintético, solúvel em água, dimetil-sulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF), ligeiramente solúvel em etanol e acetona, mas insolúvel em outros solventes orgânicos. Caracteriza-se por ser inodoro e insípido, biodegradável e biocompatível (BALARAM *et al.*, 2012) (ARANHA e LUCAS, 2001). Na literatura é comumente nomeado usando as siglas PVAL, PVOH ou PVA. O PVA, diferentemente de outros membros do grupo de polímeros vinílicos, não é produzido por polimerização direta do monômero correspondente, uma vez que o álcool vinílico tende a se converter espontaneamente à forma enol de acetaldeído. Em vez disso, obtém-se PVA a partir do homopolímero poli(acetato de



- (1) Processo de perfuração de poço. (2) Perda de fluido para as fraturas.
 (3) Perda total de retorno de fluido. (4) Locação da broca sobre o lugar de perda.
 (5) Introdução do material para tamponamento. (6) Tamponamento satisfatório.

Figura 2.4: Representação esquemática do processo de tamponamento de fraturas (*Adaptado de HALLIBURTON (2017)*).

vinila) (PVAc) (CHIELLINI *et al.*, 2003). Os primeiros a preparar PVA foram Hermann e Haehnel em 1924 por meio da saponificação de poli(ésteres vinílicos) com quantidades estequiométricas de solução de hidróxido de sódio (NaOH). Em 1937, os mesmos autores reportaram que o PVA também podia ser preparado a partir de poli(ésteres vinílicos) pela transesterificação com álcoois absolutos na presença de pequenas quantidades de metais alcalinos. A reação de transesterificação é ainda usada por todos os produtores de PVA (MISHRA e YAGCI, 2009).

O poli(acetato de vinila) – PVAc é o polímero mais usado da família dos poli(ésteres vinílicos). O PVA é obtido pela polimerização do acetato de vinila ($C_4H_6O_2$) usando iniciadores orgânicos em álcool, éster ou solventes aromáticos. Industrialmente, o acetato de vinila é polimerizado em emulsão, suspensão e solução. A polimerização em solução é preferida pela indústria para a fabricação de PVAc como produto intermediário na produção por hidrólise do PVA. A hidrólise é realizada usando metanol (CH_3OH) como solvente e um catalisador básico ou ácido (MISHRA e YAGCI, 2009).

As reações de polimerização podem ser realizadas em batelada ou em processos contínuos, sendo estes últimos os mais utilizados para produção em larga escala.

A massa molar do PVAc é frequentemente controlada estabelecendo o tempo de residência no reator, a taxa de alimentação de acetato de vinila, a quantidade de solvente, a concentração do iniciador radicalar e a temperatura de polimerização. Estudos demonstram que o grau de polimerização do PVA obtido é o mesmo do PVAc original (GOODSHIP e JACOBS, 2009). Da mesma forma, o grau de hidrólise do PVAc também é controlado pelo tempo de residência, pela concentração do catalisador e pela temperatura. Tanto o grau de hidrólise quanto o grau de polimerização (massa molar) influenciam fortemente as propriedades químicas do PVA, tais como solubilidade em água, em solventes orgânicos e a cristalinidade do produto obtido. A Figura 2.5 mostra um esquema da produção de PVA em larga escala (CHIELLINI *et al.*, 2003). Pode ser observado que o acetato de vinila é produzido no processo mediante a reação de eteno (C_2H_4) e ácido etanóico ($C_2H_4O_2$) na presença de um catalisador.

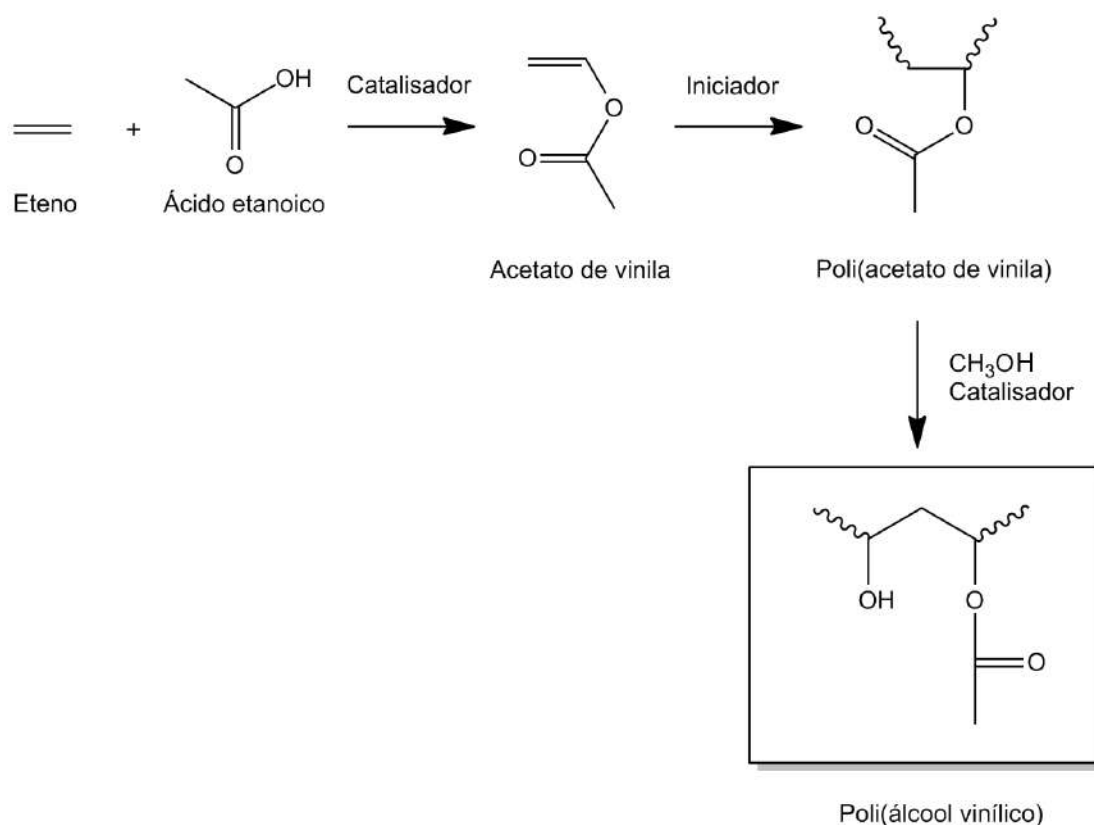


Figura 2.5: Representação esquemática da sequência reacional usada na produção industrial de PVA.

A hidrólise do PVAc é baseada na substituição parcial do grupo éster da cadeia polimérica do PVAc pelo grupo hidroxila, gerando assim PVA com diferentes graus de hidrólise. A estrutura da cadeia polimérica do PVA fica então constituída por unidades 1,3-diol e 1,2-diol. Dependendo da reação de polimerização do acetato de vinila, podem ser encontrados ainda grupos terminais carboxila ($-COOH$) e car-

bonila (-CO). As unidades 1,2-diol representam só o 1 ou 2% da macromolécula; no entanto, seu teor influencia bastante o grau de inchamento do PVA na água (MISHRA e YAGCI, 2009). Para que se considere o PVA como totalmente hidrolisado, o grau de hidrólise deve estar acima de 98% (GOODSHIP e JACOBS, 2009).

Em cadeias com alto conteúdo de grupos hidroxila (altamente hidrolisadas), as ligações inter e intra-moleculares dos átomos de hidrogênios entre os grupos hidroxila do PVA são muito fortes. Esta característica faz com que o PVA se torne insolúvel em água na temperatura ambiente. Para conseguir a solubilização, é necessário então aumentar a temperatura. O aumento da temperatura enfraquece as forças intra e intermoleculares e quebra as ligações de hidrogênio (HASSAN e PEPPAS, 2000). Segundo GOODSHIP e JACOBS (2009), é necessário atingir temperaturas pouco menores do que 100 °C para solubilizar o PVA. No entanto, a temperatura também pode eventualmente quebrar as ligações de hidrogênio com a água, diminuindo a solubilidade do PVA (ARANHA e LUCAS, 2001). Nesse sentido, a temperatura desempenha um papel importante no complexo comportamento do PVA em solução.

Em contraste, o PVA parcialmente hidrolisado contém grupos acetato de natureza hidrofóbica que enfraquecem as forças intra e intermoleculares das ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila adjacentes. Isto provoca o aumento da solubilidade do PVA na água (GOODSHIP e JACOBS, 2009). Na Tabela 2.2 são apresentados dados de solubilidade do PVA em relação ao grau de hidrólise.

Tabela 2.2: Solubilidade do PVA como função do grau de hidrólise (*Adaptado de* (ROFF e SCOTT, 2013)).

Hidrólises [%]	PVAc residual [%]	Insolúvel em:	Solúvel em:
< 50	> 65	Água	Solventes orgânicos
≈70	≈45	Água quente	Água fria, solventes aq.*
75 - 80	33 - 39	Água quente, solventes aq.*	Água fria
85 - 90	18 - 25	-	Água quente e água fria
98 - 100	0 - 4	Água fria (incha)	Água quente

*Solução aquosa de etanol ou acetona.

O grau de polimerização, como mencionado previamente, também exerce influência sobre a solubilidade do PVA na água. Segundo ARANHA e LUCAS (2001), para o PVA com grau de hidrólise maior que 98%, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização. Para o PVA parcialmente hidrolisado, a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização.

O PVA, mesmo sendo um polímero linear atático, exibe uma natureza cristalina, pois os grupos hidroxila são suficientemente pequenos para se encaixarem na

estrutura cristalina, sem interrompê-la (GOODSHIP e JACOBS, 2009). Porém, a cristalinidade depende do grau de hidrólise do PVA, posto que os grupos acetato, que têm natureza mais volumosa, perturbam a estrutura cristalina (MISHRA e YAGCI, 2009). A literatura apresenta valores de cristalinidade e ponto de fusão segundo o grau de hidrólise. O PVA totalmente hidrolisado tem uma percentagem cristalina de 40 a 50% e ponto de fusão de 23 °C. O PVA parcialmente hidrolisado apresenta de 30 a 40% de cristalinidade de ponto de fusão de 180 a 190 °C (GOODSHIP e JACOBS, 2009)(BALARAM *et al.*, 2012).

Com relação à viscosidade, uma solução de PVA parcialmente hidrolisado ($\approx 88\%$) tem uma viscosidade estável no tempo. Pelo contrário, a viscosidade da solução de um material altamente hidrolisado tende a aumentar com o tempo; e quando é deixado em repouso, pode inclusive formar um gel. Os produtos comerciais são classificados segundo a massa molar média do polímero como baixa ($<0,01$ Pa.s), média (0.01 - 0.03 Pa.s) e alta viscosidade (>0.03 Pa.s) da solução de 4% em água a 20 ° (GOODSHIP e JACOBS, 2009).

Além da solubilidade, cristalinidade e viscosidade, o grau de hidrólise e o grau de polimerização também exercem influência sobre outras propriedades do PVA. Com o incremento do grau de hidrólise e da massa molar, incrementa-se a resistência à tração, mas diminui-se a flexibilidade. As propriedades do PVA dependem da umidade, particularmente no PVA parcialmente hidrolisado. Em baixas umidades, o filme, por exemplo, é duro e quebradiço, enquanto que em condições de umidade elevada o filme de PVA é macio e flexível devido ao efeito plastificante do vapor de água (GOODSHIP e JACOBS, 2009).

Outra característica importante do PVA é que, apesar de ser constituído por uma cadeia polimérica formada por ligações carbono-carbono, ele é biodegradável. Em 1936 foi descoberto que em águas residuais o PVA é biodegradado por organismos fitopatogênicos de origem fúngica, como *Fusarium lini*, obtendo-se como subproduto a água e o dióxido de carbono. Estudos recentes mostraram que o PVA também pode ser biodegradado por cepas bacterianas, como as *pseudomonas*, e por outras espécies fúngicas, como a *Phanerochaete chrysosporium* (CHIELLINI *et al.*, 2003).

2.3.1 Aplicações do poli(álcool vinílico) - PVA

Existe uma vasta gama de aplicações do PVA. A primeira produção comercial foi feita pela empresa Wacker da Alemanha no ano 1930, que produziu um material para realizar suturas médicas. No ano 1950, comercializou-se uma fibra com propriedades

semelhantes à do algodão, resistente à abrasão, a intempéries, a produtos químicos e ao apodrecimento. Esta descoberta foi possível graças à pesquisa dos japoneses Sakurada, Yazawa e Tomanari (GOODSHIP e JACOBS, 2009). Atualmente, o PVA é usado na indústria de cosméticos, alimentícia, têxtil, papelreira, farmacêutica e de petróleo e gás.

As propriedades do PVA como formador de filme, colóide protetor e agente emulsionante não iônico tornam o PVA útil para a fabricação de cremes, loções e maquiagens líquidas. Segundo WARD e SPERANDIO (1964), o amplo uso do PVA na produção de cosméticos deve-se ao fato de que o PVA atua nas formulações para atingir efeitos específicos. O PVA estabiliza emulsões e suspensões, forma filmes protetores, melhora as propriedades de durabilidade e desgaste e resiste à erosão por transpiração. Porém, como documentam os autores, o grau de hidrólise e o grau de polimerização influenciam a aplicação, sendo mais eficazes os materiais parcialmente hidrolisados e com maior grau de polimerização. Os autores reportaram que a alta viscosidade dos cremes produzidos com PVA altamente hidrolisados dificultava tanto a produção quanto o espalhamento na pele.

Na indústria alimentícia, o PVA foi reconhecido pela Food and Drug Administration (FOOD AND ADMINISTRATION, 2003) como um ingrediente seguro para ser ingerido por seres humanos, desde que em doses adequadas. A alta viscosidade do PVA permite a aplicação como agente de ligação e revestimento de comprimidos e cápsulas. O PVA é usado especialmente para proteger o agente ativo contra a umidade, o oxigênio e outros componentes ambientais e, simultaneamente, mascarar o sabor e odor. O PVA também pode ser utilizado em alimentos com elevada umidade, a fim de manter o sabor, textura e qualidade global do alimento (SAXENA, 2004).

Na indústria têxtil, o PVA é geralmente empregado para alterar as características de absorção e desgaste das fibras durante a produção. O PVA atua como protetor, aumentando a resistência à abrasão e reduzindo a probabilidade de quebra do fio. Isto é necessário porque geralmente nos processos de tecelagem os fios estão sujeitos a vários tipos de ações, como tensão cíclica, flexão e alongamento, que provocam a quebra dos fios e ocasionam a interrupção do processo (MISHRA e YAGCI, 2009).

Na indústria do petróleo e gás, o PVA é usado durante a produção para controlar o perfil de permeabilidade do reservatório, em casos de razão água/óleo elevada, e no combate ao problema de perda de circulação, como mencionado na Seção 2.2. O PVA é também usado para proteger da corrosão as tubulações no poço. Geralmente, o PVA é bombeado dentro do espaço anular entre a tubulação e o poço e é deixado

por um período de tempo em repouso, para que seja formado um gel. Este gel evita a intrusão de água da formação, que pode ser altamente corrosiva, dentro do espaço anular, evitando assim a corrosão do tubo (BATTLE, 1958). Como os materiais à base de PVA são relativamente macios, podem ser removidos com facilidade pela broca após a aplicação.

Recentemente hidrogéis de PVA têm atraído muita atenção, especialmente em aplicações em medicina, produtos farmacêuticos e biotecnologia, devido à semelhança com matrizes biológicas e ao fato de que não é tóxico nem cancerígeno. Segundo KU (2004), a maioria dos tecidos do corpo vivo inclui uma grande porcentagem de peso de água. Por conseguinte, numa seleção de uma prótese, considera-se que um polímero hidratado, do tipo hidrogel, é superior em termos de biocompatibilidade que polímeros não-hidratados. O autor desenvolveu um hidrogel de PVA com alta resistência mecânica que permite a moldagem em várias formas, para uso como substituto de tecido humano. Outros usos médicos comuns de PVA são como constituinte de lentes de contato macias, colírios, partículas de embolização, barreiras de adesão de tecido, aplicação de liberação controlada de fármacos, cartilagem artificial e recomposição do menisco (BAKER *et al.*, 2012).

O PVA reticulado caracteriza-se por ter boa estabilidade química, térmica e mecânica, o que faz com que o PVA seja um material apropriado também para a produção de membranas. O PVA pode ser reticulado por diferentes métodos, físicos ou químicos, e cada um deles proporciona propriedades diversas ao material. Nesse sentido, as membranas obtidas pela reticulação do PVA cobrem uma ampla gama de porosidades e propriedades de permeação, que as fazem úteis em muitas aplicações de tratamento de água, tais como na microfiltração, na remoção de material particulado e de resíduos de células microbianas; na ultrafiltração, para extração de grandes moléculas orgânicas; na nanofiltração, para remoção de pequenas moléculas orgânicas; e na osmose inversa, para dessalinização (BOLTO *et al.*, 2009).

2.4 Hidrogéis de PVA reticulado

Os hidrogéis são redes poliméricas hidrofílicas, insolúveis, com configurações tridimensionais capazes de absorver e reter quantidades elevadas de água ou fluidos biológicos. A habilidade dos hidrogéis para absorver água resulta dos grupos hidrofílicos ligados à estrutura polimérica, enquanto a resistência à dissolução surge das reticulações presentes dentro da rede, formada por ligações covalentes ou forças eletrostáticas (AHMED, 2015). Segundo CÂMARA e FERREIRA (2012), os hidrogéis têm a capacidade de absorver até 300% de seu peso em água e ainda manter

a estrutura tridimensional, por causa da natureza elástica do material.

GUPTA *et al.* (2002) definiu os hidrogéis como materiais inteligentes, visto que são capazes de perceber e responder a estímulos físicos ou químicos, exibindo mudanças fortes do comportamento de inchamento, da estrutura de rede, da permeabilidade e da resistência mecânica. No entanto, a capacidade de absorção ou de resposta a estímulos são influenciadas por vários fatores, tais como a composição química, a estrutura da macromolécula e o tipo e grau de reticulação (CÂMARA e FERREIRA, 2012). O grau de reticulação pode ser definido como a razão molar entre o agente de reticulação e o número de unidades de repetição do polímero presentes nas cadeias poliméricas. Tal como relatado por AHMED (2015), os hidrogéis podem ser projetados para responder de forma controlada a estímulos ou condições ambientais externas. Os estímulos físicos podem ser a temperatura, o campo magnético ou elétrico, a presença de luz ou a pressão, enquanto os estímulos químicos podem ser o pH, a força iônica, a composição do solvente e às espécies moleculares presentes no meio.

Um dos estímulos mais usados para estudos de aplicações médicas é o pH, posto que o corpo humano é propenso a variações do pH, o que facilita a liberação controlada de fármacos e a alteração da forma do hidrogel em determinadas regiões do corpo. Os hidrogéis sensíveis ao pH são compostos poliméricos com grupos laterais iônicos na estrutura molecular. Segundo GUPTA *et al.* (2002) os grupos laterais ionizam em soluções, dependendo dos valores de pH, desenvolvendo cargas fixas na rede polimérica e gerando forças eletrostáticas repulsivas que são responsáveis pelo inchamento do hidrogel. Assim, pequenas mudanças no pH podem resultar em mudanças no tamanho da rede polimérica. Os grupos laterais de hidrogéis aniônicos são ionizado em um pH acima do pH de equilíbrio neutro do polímero, conduzindo ao inchamento do hidrogel. Isto acontece devido à força de inchamento osmótico causada pela presença dos íons. O caso contrário acontece com os hidrogéis catiônicos, que incham em um pH inferior. A Figura 2.6 apresenta o comportamento dos hidrogéis aniônicos e catiônicos em relação ao pH da solução.

Os hidrogéis são normalmente preparados a partir de monômeros polares e são classificados em relação ao material de partida, que pode ser natural, sintético ou uma combinação das duas classes. Usualmente, os polímeros contendo grupos hidroxila, amina, amida, éter, carboxilato e sulfonato como grupos funcionais são usados para produzir hidrogéis (GUPTA *et al.*, 2002). Segundo CÂMARA e FERREIRA (2012), as moléculas que contêm grupos carboxila podem absorber mais água e são mais sensíveis ao pH do que aquelas com grupos hidroxila. Os hidrogéis também podem ser classificados de acordo com a composição polimérica em: 1) hidrogéis homopoliméricos, em que a rede polimérica é derivada de uma única espécie

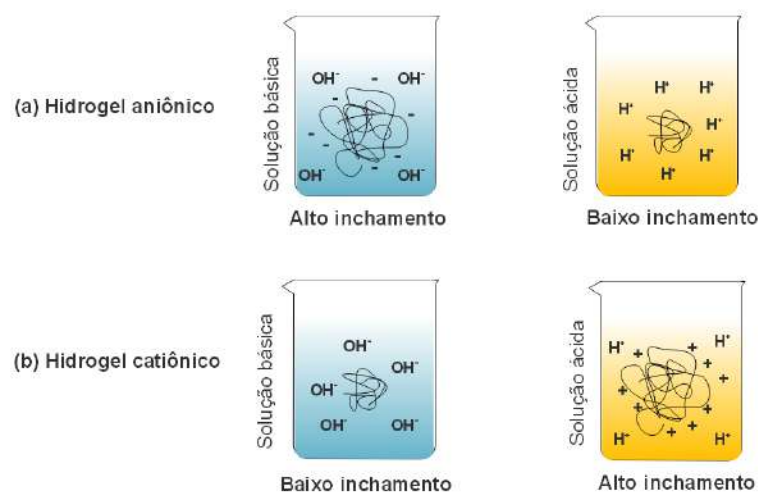


Figura 2.6: Inchamento do hidrogel sensível ao pH: (a) aniônico e (b) catiônico.

de monômero; 2) hidrogéis copoliméricos, compreendidos por duas ou mais espécies de monômero, sendo pelo menos um deles hidrofílico, dispostas numa configuração aleatória, de bloco ou alternada ao longo da cadeia da rede polimérica; 3) hidrogel polimérico impenetrável, obtido quando pelo menos um hidrogel é sintetizado independentemente na presença imediata de outro, com o qual se encontra separado em fases; e 4) hidrogéis poliméricos semi-impenetráveis, que consistem em um polímero reticulável e outro componente não reativo de massa molar elevada e acima do limite de emaranhamento (AHMED, 2015).

A síntese dos hidrogéis pode ser realizada mediante métodos físicos e químicos. Por meio da reticulação química são formadas ligações covalentes entre as diferentes cadeias poliméricas. A reticulação química, pode ser feita por polimerização via radicais livres, a partir de monômeros e agentes reticulantes; por reação química entre grupos funcionais com reatividade complementar, por meio da qual são estabelecidas ligações covalentes entre cadeias; por radiação gama (γ) ou feixe de elétrons, que geram radicais livres da cadeia principal e promovem a reação de reticulação. Segundo AHMED (2015), com este último tipo de reticulação são formados radicais e micro-radicais nas cadeias poliméricas, que resultam na formação de ligações covalentes e na consequente reticulação. Os micro-radicais são gerados por causa do ataque sobre as cadeias poliméricas, pelos radicais hidroxila formados durante a radiólise da água. Alternativamente, os hidrogéis fisicamente reticulados são mantidos ligados por interação iônica, interação hidrofóbica, ligações de hidrogênio ou formação de microcristais. A reticulação física pode ser feita mediante o método de congelamento e descongelamento sequencial (CÂMARA e FERREIRA, 2012). O método de reticulação física é mais usado quando o hidrogel é destinado a aplicações médicas devido ao fato de que no processo não são introduzidos compostos tóxicos.

Vários tipos de polímeros sintéticos vêm sendo usados para produzir hidrogéis, mas um dos mais usados é o PVA, visto que o material reticulado tem boa estabilidade química, térmica e mecânica (BOLTO *et al.*, 2009). A reticulação do PVA vem sendo amplamente explorada para aplicações nas mais diversas áreas. PEPPAS e MERRILL (1976) reticularam soluções de PVA via feixe de elétrons para obter hidrogéis transparentes com diferentes densidades de reticulação. Os autores informaram que a viscosidade intrínseca aumentava com a dose de radiação. Porém, os hidrogéis obtidos apresentavam baixa resistência mecânica e baixa elasticidade, que provocavam fácil ruptura. O fenômeno de reticulação da solução de PVA por feixe de elétrons acontece por dois processos: um efeito direto, que resulta da formação de radicais poliméricos, e um efeito indireto, que afeta o solvente, produzindo íons H^+ e OH^- que contribuem à reticulação das cadeias (PEPPAS e MERRILL, 1977).

Além da reticulação por feixe de elétrons, PEPPAS e MERRILL (1976) desenvolveram uma metodologia de secagem em duas etapas para aumentar a resistência mecânica dos hidrogéis. Na primeira etapa é promovida uma desidratação lenta na temperatura ambiente; na segunda etapa é feito um recozimento, ou *annealing*, em temperaturas elevadas. Por meio deste processo são gerados cristais na cadeia polimérica, que atuam como pontos de reticulação física, redistribuindo as tensões externas e melhorando as propriedades mecânicas. Os autores mostraram que os hidrogéis reforçados apresentaram melhores propriedades mecânicas, quando comparados com os materiais não cristalizados. Em ensaios de inchamento, a quantidade de água que o hidrogel conseguiu reter chegou a ser 50% do peso, enquanto os materiais não cristalizados resultaram em inchamento de 18 a 20%.

Um dos métodos de reticulação física é o método de congelamento e descongelamento, que está baseado na aplicação de ciclos sucessivos de mudanças fortes de temperatura, que podem variar de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Este método introduz regiões cristalinas espalhadas na cadeia polimérica, que atuam como pontos de reticulação (BOLTO *et al.*, 2009). HASSAN e PEPPAS (2000) usaram esta técnica para reticular o PVA, reportando que o aumento do número de cristais e a estabilidade deles dependem do número de ciclos, dos tempos de congelamento e descongelamento e do teor de PVA na solução aquosa. Assim, os maiores teores de PVA e os maiores tempos de congelamento levaram a hidrogéis com maior proporção de regiões cristalinas. Os cristais podem ser descritos como estruturas em camadas. Uma dupla camada de moléculas é mantida unida por ligações de hidrogênio, enquanto forças van der Waals operam entre as duplas camadas. Algumas das características dos hidrogéis obtidos incluíram o alto grau de inchamento em água, a natureza borrachosa e elástica, e a alta resistência mecânica. Além do que foi relatado, uma vantagem da técnica de congelamento e descongelamento em relação à técnica de radiação é a

ausência da formação de bolhas, já que os gases produzidos no processo de radiação não conseguem difundir para fora da rede.

O tratamento térmico a alta temperatura também é usado para reticulação de polímeros. O aumento da resistência pode ser conseguido por uma reticulação física ou química. A elevada temperatura produz insaturações e cisão de cadeias que podem promover a formação de ligações cruzadas. Segundo BOLTO *et al.* (2009), o tratamento térmico do PVA em temperaturas de até 160 °C causa diminuição da higroscopicidade e da permeabilidade do hidrogel.

Em virtude de o PVA ser um polímero hidrofílico com grupos hidroxila livres, esse material pode ser reticulado com compostos multifuncionais e capazes de reagir com o grupo hidroxila do PVA, gerando redes tridimensionais (KRUMOVA *et al.*, 2000). Alguns dos compostos mais comuns na preparação de hidrogéis inclui o glutaraldeído, o acetaldeído, o formaldeído e outros aldeídos. Quando estes compostos são usados na presença de ácido sulfúrico, acético ou metanol, são formadas pontes acetais entre os grupos laterais hidroxila da cadeia de PVA, criando redes moleculares (HASSAN e PEPPAS, 2000). Segundo VARSHOSAZ e KOOPAIE (2002), na reticulação com glutaraldeído a capacidade de inchamento do hidrogel é influenciada tanto pela concentração do glutaraldeído como de PVA. Os autores reportaram menores inchamentos, quando foram usadas maiores concentrações de glutaraldeído e menores concentrações de PVA. Além disso, os autores relataram que o hidrogel obtido por meio deste método era insensível às mudanças de pH do meio circundante.

Em um estudo recente da reticulação de PVA com glutaraldeído, realizado por TRAMPUS (2016), foi mostrado que o processo de reticulação pode acontecer na temperatura ambiente, quando realizado em meio ácido. No caso, foi usado o ácido metanossulfônico. Adicionalmente, a autora mostrou por meio da análise da evolução de viscosidade, que o aumento da concentração de ácido diminuía o tempo de gelificação do hidrogel e que a concentração de PVA afetava a dinâmica do processo de reticulação.

A reticulação do PVA também pode ser feita por meio da formação de complexos com compostos inorgânicos, como o ácido bórico e íons metálicos, como de cobre, titânio e alumínio. Segundo WANG *et al.* (1999), o mecanismo de reação com íons borato ocorre por meio da formação de complexos didiol, nas quais duas unidades diol do PVA são ligados com um íon borato para formar a cadeia reticulada. Os autores relataram que a viscosidade do hidrogel aumenta com o teor de ácido bórico em temperaturas superiores a 70 °C. Isto pode ser explicado pelo aumento no grau de reticulação, que conduz à redução da mobilidade das cadeias e consequentemente faz com que a viscosidade aumente.

Outra alternativa para reticular o PVA é o uso de ácidos di- e tricarbóxicos. De forma geral, a reticulação acontece por meio da reação de esterificação entre os grupos hidroxila do PVA e carboxila do ácido, que formam ligações éster. PEREIRA (1997) realizou um estudo da reticulação química do PVA com ácido cítrico e adípico, usando ácido clorídrico como catalisador da reação. Comparando os hidrogéis reticulados com ácido cítrico e adípico, a autora encontrou maiores afinidades pela água, nos ensaios de inchamento, quando foi usado o ácido cítrico. Isto se explica porque o ácido cítrico possui maior quantidade de grupos carboxila na sua estrutura, de forma que os grupos carboxila que não reagem aumentam a afinidade do produto reticulado pela água.

EL FRAY *et al.* (2007) estudaram a morfologia dos hidrogéis formados pela reticulação do PVA, por meio da técnica de congelamento e descongelamento, usando ácido succínico e ácido glucônico como agentes reticulantes. Os autores verificaram que a porosidade das amostras era mais regular e ordenada usando os ácidos carbóxicos, em comparação com o hidrogel puro de PVA. Além disso, os autores mostraram que a morfologia é dependente não só da composição do hidrogel, mas também do número de ciclos de congelamento-descongelamento, que exerce influência significativa nas propriedades mecânicas dos materiais. Assim, o aumento do número de ciclos resultou em maior arranjo de rede, aumentando como consequência a resistência dos hidrogéis a forças compressivas.

TRAMPUS (2016) realizou um estudo da reticulação química do PVA com alguns ácidos carbóxicos multifuncionais, como o ácido oxálico, cítrico, maleico, succínico, tartárico, itacônico e adípico, com e sem catalisador ácido. A autora não conseguiu resultados satisfatórios na temperatura de reação usada, 70 °C, mesmo depois de 3 horas de reação. Isto pode estar relacionado ao fato da temperatura ser muito baixa e da reação acontecer de forma lenta, quando a temperatura foi comparada com aquelas usadas nos trabalhos que obtiveram resultados satisfatórios. Por exemplo, PEREIRA (1997) fez a reticulação com ácido cítrico e adípico na temperatura de 80 °C, reportando que os hidrogéis obtidos com baixos tempos de reação apresentam baixa resistência mecânica, tornando-os difíceis de manusear. Caso contrário, o trabalho de JIAN e MING (1987), em que a produção satisfatória de filmes de PVA foi realizada usando ácido oxálico, malônico, succínico e cítrico como agentes reticulantes, usou temperaturas entre 90 e 120 °C.

Diante de tudo o que foi apresentado nesta seção, é possível concluir que a reticulação do PVA pode ser realizada por diversos métodos. No entanto, a escolha adequada do método está relacionada ao tipo de aplicação desejada para o hidrogel, visto que a manipulação de uma ou mais variáveis pode resultar em materiais com propriedades muito diferentes.

2.4.1 Persulfato de potássio

O persulfato de potássio é um sólido cristalino branco, inodoro, com baixa higroscopicidade, boa estabilidade de armazenamento em temperatura ambiente e fácil e seguro de manusear. O persulfato de potássio é conhecido por ser um forte agente oxidante em solução aquosa, sendo um dos iniciadores mais comumente usados nas polymerizações por radicais livres e por emulsão (BEYLERIAN *et al.*, 2002). Na Tabela 2.3 são apresentadas as principais propriedades físico-químicas e na Figura 2.7 é mostrada a sua estrutura molecular.

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas principais do persulfato de potássio.

Propriedades físicas e químicas do persulfato de potássio	
Fórmula	$K_2S_2O_8$
Peso molecular	270,32 g/mol
Estado físico	Pó
pH	2,5 - 4,5 a 27 g/l a 25 °C
Ponto de fusão	100 °C
Densidade	2,477 g/cm ³
Hidrossolubilidade	27 g/l a 20 °C - completamente solúvel

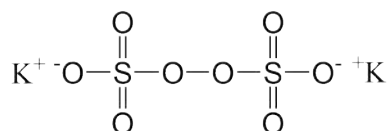
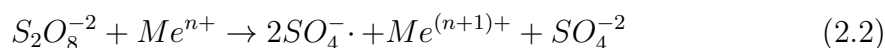
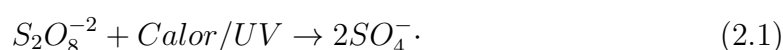


Figura 2.7: Estrutura molecular do persulfato de potássio.

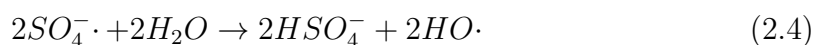
O ânion persulfato ($S_2O_8^{-2}$) é um forte agente oxidante, com um potencial de oxidação de 2,01 V. Este ânion pode ser excitado por meio de calor, íons de metais de transição (Me^{n+}), como Fe^{+2} e Ag^{+1} , ou luz ultravioleta, formando radicais sulfato ($SO_4^- \cdot$), um oxidante ainda mais forte do que o persulfato, com potencial de oxidação de 2,60 V (OH *et al.*, 2009). A forma mais simples de ativação é a temperatura, sendo o tempo de meia vida a 60 °C igual a 10 h. As Equações 2.1 e 2.2 mostram as reações gerais de ativação do persulfato.



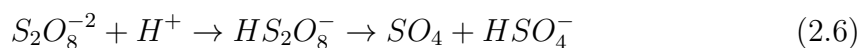
Em sistemas aquosos, o mecanismo de ativação do persulfato depende do pH da solução. KOLTHOFF e MILLER (1951) propuseram mecanismos da decomposição térmica do persulfato, estabelecendo duas suposições: 1) que todas as reações de decomposição, tanto as que acontecem em meio alcalino ou neutro como as que ocorrem em meio ácido, são reações independentes e que ocorrem simultaneamente; e 2) que as reações descritas pelas Equações 2.3 e 2.6 são as etapas determinantes das taxas dessas reações. Os mecanismos foram consistentes com os dados cinéticos apresentados pelo autor.

A seguir são apresentados os mecanismos propostos:

- Reação em meio neutro ou alcalino



- Reação na presença de íons de hidrogênio



- Reação em meio ácido forte



Segundo KOLTHOFF e MILLER (1951), o complexo crítico na decomposição em meio alcalino ou neutro é o íon persulfato ativado termicamente, que se dissocia simetricamente em dois radicais livres sulfato, enquanto que o complexo crítico para a reação em meio ácido é o íon $HS_2O_8^-$ que, devido à influência do íon hidrogênio associado, decompõe-se de forma não simétrica, fragmentando a ligação $O - O$ para formar tetróxido de enxofre e um íon bissulfato.

De acordo com o mecanismo proposto, o tetróxido de enxofre formado pela reação, descrita pela Equação 2.6, perde rapidamente oxigênio em soluções ácidas diluídas, mas se hidrolisa para formar ácido persulfúrico em soluções fortemente

ácidas, como mostrado na Equação 2.8. Os autores também informaram que o oxigênio formado pela decomposição do persulfato em meio ácido é derivado do persulfato, enquanto o oxigênio libertado pela reação em meio alcalino ou neutro provém da água.

Os radicais sulfato ($SO_4^- \cdot$) e hidroxila ($HO \cdot$), que também é um forte agente oxidante com potencial de oxidação de 2,7 V, provenientes da ativação do persulfato, têm sido usados para diversos propósitos, como oxidar compostos orgânicos e promover a insolubilidade do PVA (OH *et al.*, 2009). A oxidação de compostos orgânicos com radicais sulfato ou radicais hidroxila pode acontecer por meio de três mecanismos: 1) abstração de hidrogênios; 2) reações de adição e substituição com alcanos e compostos aromáticos; e 3) transferência de elétrons a partir de grupos carboxilato.

O persulfato de potássio reage com o PVA, promovendo a produção de radicais poliméricos, os quais se acoplam e conduzem à formação de uma estrutura reticulada (BOLTO *et al.*, 2009). Diversos estudos realizados com PVA e persulfato de potássio mostram que o aumento do persulfato conduz ao aumento da viscosidade da solução de PVA, indicando que a estrutura se encontra mais reticulada. Adicionalmente, afirmam que o aumento da temperatura leva à diminuição do tempo de gelificação, pois mais radicais são produzidos a partir da decomposição térmica do persulfato de potássio (IKADA *et al.*, 1974) (RIYAJAN e SASITHORNSONTI, 2013), (TRAMPUS, 2016).

RIYAJAN e SASITHORNSONTI (2013) propuseram um mecanismo de reação entre o PVA e o persulfato de potássio. Após o persulfato de potássio ser ativado com calor, são formados radicais livres que reagem com a molécula de PVA. Na molécula de PVA, ocorre a cisão da cadeia, gerando radicais poliméricos que reagem entre si, conduzindo à formação de uma estrutura reticulada, que é o produto predominante da reação. Além disso, os autores indicaram que, nos casos em que muitos grupos hidroxila foram eliminados, tais reações somente podem conduzir à cisão aleatória, libertando grupos aldeídos e cetonas não saturados. A liberação destes compostos, segundo IKADA *et al.* (1974), depende do álcool inicial ser primário ou secundário. Na Figura 2.8 é apresentado o mecanismo de reação proposto.

Uma forma de investigar a estrutura molecular de um composto químico é utilizar a técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR. TRAMPUS (2016) obteve os espectros para amostras de PVA reticulado com persulfato de potássio. A autora reportou que a comparação entre os espectros de PVA não reticulado e reticulado mostrou a redução da intensidade da banda $O-H$ no espectro do PVA reticulado, indicando que os grupos hidroxila foram

consumidas na reticulação do polímero. Da mesma maneira, a autora visualizou a redução da intensidade das bandas correspondentes aos grupos acetato. Neste caso, como durante a reticulação não surge nenhuma nova banda característica, possivelmente diversas reações paralelas ocorrem durante o processo.

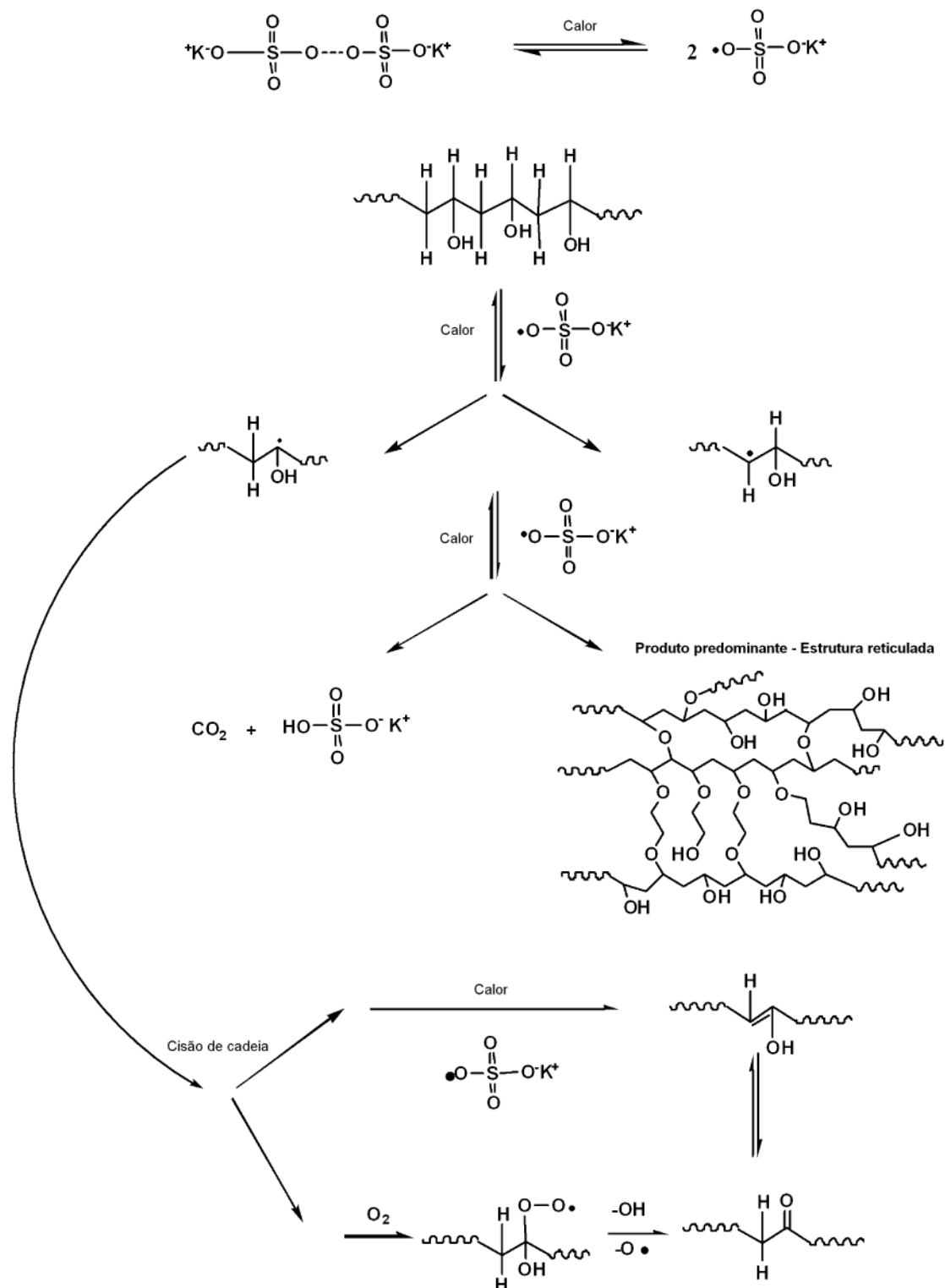


Figura 2.8: Proposta de mecanismo da reação do PVA com o persulfato de potássio (Adaptado de (RIYAJAN e SASITHORNSONTI, 2013)).

IMMELMAN *et al.* (1993) assegurou que as propriedades finais dos materiais obtidos pela reação entre PVA e persulfato de potássio dependem da concentração dos reagentes, da temperatura e do tempo de reação, visto que os autores verificaram que a simples mudança de umas das variáveis mencionadas resultou em materiais com diferentes propriedades. Foi determinado que o aumento do tempo de reação, da concentração de reagentes e da temperatura entre 60 e 90 °C diminui a permeabilidade do material final, sugerindo que a rede polimérica tem menos espaços vazios e, portanto, se encontra reticulada em maior grau. Os autores reportaram que o fato do material ser insolúvel está relacionado à ocorrência da reticulação por meio da formação de ligações covalentes.

2.4.2 Poli(ácido acrílico)-(PAA)

O poli(ácido acrílico) é um polímero sintético, sintetizado pela polimerização do ácido acrílico. O PAA é utilizado em campos tão variados como mineração, fabricação têxtil, cosméticos, fabricação de papel e clarificação da água (STAIKOS e BOKIAS, 1991). Em solução aquosa a pH neutro, o PAA é um polímero aniônico; ou seja, muitas das cadeias laterais do PAA perdem os seus prótons e adquirem uma carga negativa. Isto confere ao PAA a capacidade de absorver e reter água e inchar a muitas vezes em relação ao volume original, atuando como um hidrogel.

Além disso, o poli(ácido acrílico) exibe o comportamento típico de um polieletrólito, sofrendo alterações significativas de volume ou forma se um campo elétrico é aplicado (KOKUFUTA *et al.*, 1995). Segundo JIANQI e LIXIA (2002), os géis de polieletrólitos também têm a conformação afetada pelo grau de dissociação, que é função de quantidades tais como o valor de pH (o pK_a do PAA é igual a 4,28), a polaridade do solvente, a força iônica e a temperatura.

O ácido acrílico ou ácido propenóico é o ácido carboxílico insaturado mais simples, com uma ligação dupla e um grupo carboxila unido ao carbono 3, como mostrado na Figura 2.9. Em seu estado puro, o ácido acrílico é um líquido corrosivo, incolor e com tendência a polimerizar espontaneamente. As principais propriedades físico-químicas do ácido acrílico são apresentadas na Tabela 2.4.

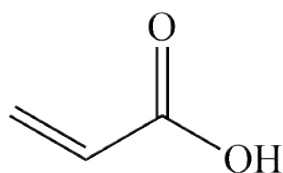


Figura 2.9: Estrutura molecular do ácido acrílico.

Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas principais do ácido acrílico (*Adaptado de* (COMPANY, 2013)).

Propriedades físicas e químicas do ácido acrílico	
Fórmula	C ₃ H ₄ O ₂
Peso molecular	72,06
Estado físico	Líquido acima de 13 °C
Densidade a 20 °C	1,05 g/ml
Solubilidade:	
Em água	Completamente solúvel
Em solventes orgânicos	Solúvel na maioria
Temperatura de auto ignição	412 °C
Ponto de ebulição a 1 atm	141 °C
Ponto de congelamento	13 °C
Pressão crítica	56 atm
Temperatura crítica	342 °C
Viscosidade:	
A 20 °C	1,19 cp
A 50 °C	0,73 cp
Calor de polimerização	77,5 kJ/gmol

A polimerização do ácido acrílico é usualmente realizada via radicais livres. O processo envolve as seguintes etapas: (i) ativação e iniciação, (ii) propagação e (iii) terminação (ODIAN, 2004). A etapa de iniciação envolve duas reações. Na primeira são produzidos os radicais livres, os quais comumente são gerados por um iniciador, como o persulfato de potássio. Os iniciadores descompõem-se em radicais livres quando submetidos a temperaturas elevadas, expostos à luz ultravioleta, a radiações gama ou na presença de algum agente químico ativador. O persulfato de potássio descompõe-se em dois radicais livres em alta temperatura, na forma:



onde I representa o persulfato e $R\cdot$ é o radical primário $SO_4^- \cdot$, produzidos pela decomposição térmica do persulfato. A segunda parte da iniciação envolve a reação deste radical com a ligação dupla da molécula de monômero, para produzir o radical de iniciação da cadeia (cadeia viva):



onde M e P_1 são o monômero e a cadeia viva com uma unidade de monômero, respectivamente. Na segunda etapa, as unidades de monômero se adicionam sucessivamente à cadeia viva, de acordo com a seguinte equação:



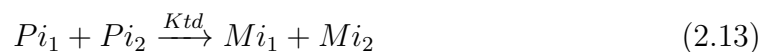
Cada adição cria um novo radical, que tem a mesma natureza química do radical anterior, mas é maior por uma unidade de monômero. Na Equação 2.11, i é o número de unidades de monômero na cadeia.

Na terceira etapa ocorre a terminação, com a aniquilação dos centros radicais e formação do polímero morto, por reação bimolecular entre os radicais. Dois radicais reagem entre si por combinação (acoplamento) ou, mais raramente, por desproporcionamento, em que um radical hidrogênio é transferido para outro radical. Isto resulta na formação de duas moléculas de polímero, uma saturada e uma insaturada. Os dois modos diferentes de terminação podem ser representados da seguinte forma:

Terminação por combinação:



Terminação por desproporcionamento:



onde M_i é uma cadeia morta com i unidades de monômero.

Em virtude do poli(ácido acrílico) possuir um grupo funcional carboxila em cada unidade monomérica, pode também ser usado como agente reticulante do PVA. Segundo KUMETA e NAGASHIMA (2003), no processo de reticulação são formadas ligações éster entre o grupo carboxila do PAA e o grupo hidroxila do PVA, como mostrado na Figura 2.10. Segundo JABBARI e NOZARI (2000), no processo de reticulação em solução aquosa são gerados radicais livres a partir do polímero e da água. A dissociação da molécula de água provoca a formação de um radical hidroxila ($HO\cdot$) e um radical de hidrogênio, ($H\cdot$). Dois radicais hidrogênio podem recombinar, causando a evolução de gás de hidrogênio.

Hidrogéis de PVA reticulado com PAA podem ser preparados por diversos métodos, entre os quais podem ser citadas: 1) técnica de congelamento e descongelamento, na qual são formadas ligações físicas; 2) polimerização do ácido acrílico na presença do PVA, seguido da reticulação do PAA com o PVA (neste caso, é formada uma rede impenetrável sensível ao pH e à temperatura, dependendo da estrutura molecular) e; 3) aquecimento térmico e resfriamento rápido, em que o processo de reticulação ocorre via desidratação entre os íons carboxila ($COOH^-$), esterificação e ligações de hidrogênio (JIANQI e LIXIA, 2002).

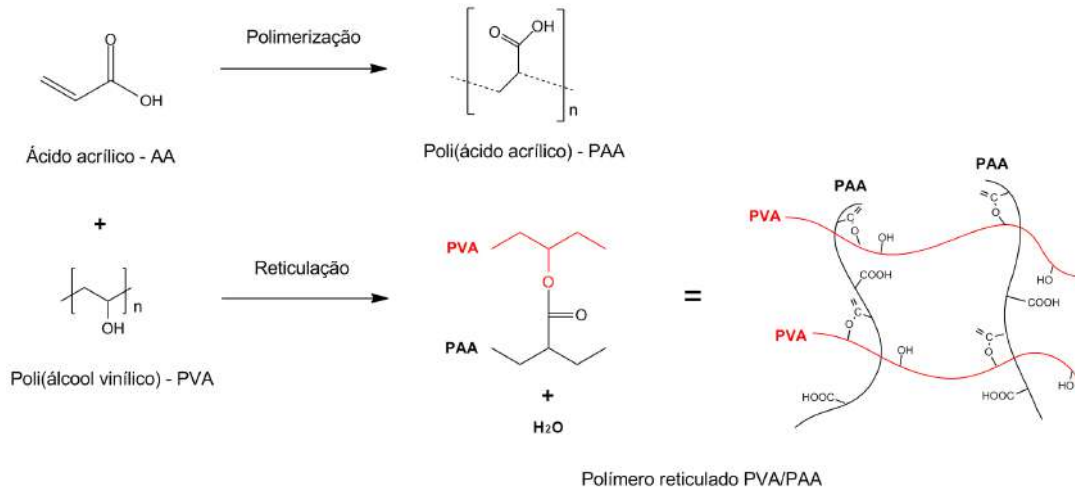


Figura 2.10: Reação de reticulação do PVA com AA por polimerização *in situ* (Adaptado de ALQUDAH *et al.* (2014)).

HICKEY e PEPPAS (1997) prepararam membranas de PVA reticulado com PAA pelo método de congelamento (-20 °C - 8 horas) e descongelamento (25 °C - 5 horas), realizando de 2 a 4 ciclos. Durante o tratamento, o PVA cristaliza e o componente iônico do PAA se emaranha e forma ligações de hidrogênio com a cadeia do PVA. Os autores reportam que, conforme é aumentada a concentração de PAA, é incrementada a capacidade de inchamento do hidrogel por causa da ionização dos grupos carboxila do PAA. De maneira contrária, o grau de inchamento diminui com o aumento do número de ciclos. Com relação à cristalinidade, foi encontrado que pequenas mudanças de cristalinidade geram mudanças significativa no tamanho de malha da membrana: à medida que a cristalinidade aumenta, o tamanho de malha diminui. Segundo STAIKOS e BOKIAS (1991), as ligações hidrogênio formadas entre o PVA e o PAA em soluções aquosas aumenta conforme o grau de hidrólise do PVA diminui. Os autores afirmaram que isso pode ser explicado pela influência das forças hidrofóbicas geradas pelos grupos acetato do PVA.

JIANQI e LIXIA (2002) prepararam fibras de hidrogel com PVA reticulado com PAA polimerizado *in situ*. O processo de polimerização foi realizado na tem-

peratura de 50 °C durante 5 h e a reticulação foi conduzida com o aumento da temperatura até 100 °C. Os autores relataram que o valor do pH do ambiente gera mudanças significativas no hidrogel. Por exemplo, se o pH é inferior ao pH de equilíbrio, a força iônica dos íons H^+ é muito elevada. Isto suprime a ionização dos grupos carboxílicos e, portanto, o hidrogel é neutro e a flexibilidade da cadeia é baixa. Porém, à medida que o pH aumenta, os grupos carboxílicos dentro da rede ionizam e atraem cátions no hidrogel, para substituir os íons H^+ , aumentando a concentração de íons livres no interior do hidrogel e, conseqüentemente, o inchamento por causa do aumento da pressão interna. Adicionalmente, os autores indicaram que o incremento do tempo de reação diminui o grau de inchamento, pois as reações químicas nomeadas a seguir, são mais fortes. Isso reduz a propriedade hidrofílica das fibras e a rede polimérica fica reticulada. As reações são: (i) esterificação entre OH e COOH, (ii) formação de anidridos isobutíricos intermoleculares entre os grupos -COOH das cadeias poliméricas de PAA e (iii) formação de anidridos glutáricos intramoleculares de grupos COOH adjacentes ao longo das cadeias poliméricas de PAA.

Segundo ALQUDAH *et al.* (2014), os hidrogéis de PVA/PAA exibem um comportamento de inchamento sensível ao pH devido à associação/dissociação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do PVA e os grupos carboxila do PAA. Os autores observaram que a razão de inchamento aumenta com o aumento do pH do meio. A valores de pH inferiores de 4, ocorre complexação entre as cadeias poliméricas e a taxa de dilatação é baixa. A formação de complexos resulta na formação de reticulações físicas temporárias, atribuídas às ligações de hidrogênio formadas entre segmentos de PVA e grupos carboxila de segmentos do PAA. Este complexo faz com que a rede polimérica seja menos hidrofílica, uma vez que os grupos carboxila nas cadeias PAA participam da formação do complexo. À medida que o pH aumenta acima do valor de pH do equilíbrio, os grupos carboxílicos do PAA são ionizados e geram íons carboxilato ao longo das cadeias macromoleculares. Neste caso, a repulsão mútua facilita o relaxamento da cadeia e causa maior inchamento.

HERNÁNDEZ *et al.* (2005a) afirmaram que o PVA e o PAA podem formar redes poliméricas semi-impenetráveis ou impenetráveis, nas quais os géis poliméricos são mantidos juntos por emaranhados permanentes. Os autores relataram que os dois polímeros têm alta compatibilidade a baixas concentrações de PVA (< 10% mássica). Eles monitoraram a transição sol-gel da solução de PVA e ácido acrílico polimerizado e reticulado com N, N'- metilenobisacrilamida (N-BAAm) *in situ*, por meio de ensaios dinâmicos-mecânicos na temperatura de 50 °C. Os autores encontraram que o tempo de gelificação do sistema aumenta com a concentração do PVA; porém, a estrutura molecular do gel, composta de aglomerados inchados, é bastante

independente da presença do PVA. Além disso, os autores, relataram que, quando os hidrogéis obtidos na temperatura de 50 °C, são submetidos a tratamento de congelamento (-32 °C - 15 h) e descongelamento (25 °C - 5 horas), perderam parte da capacidade para inchar. Isto foi explicado pela gelação física do PVA dentro da rede do PAA, aumentando a densidade de reticulação da rede.

Segundo JABBARI e NOZARI (2000), quando são usados iniciadores e agentes de reticulação, afeta-se a estrutura macromolecular e o comportamento de fase dos polímeros hidrofílicos em solução. Isto contribui para a não-homogeneidade da estrutura de rede, que conduz a uma diminuição das propriedades mecânicas do hidrogel. Os autores indicaram que um método de obter hidrogéis com boas propriedades mecânicas é usar radiação gama. A reticulação por radiação gama, acontece devido ao efeito indireto da radiação; ou seja, pela reação das espécies ativas produzidas por radiólise de água e das moléculas de polímero, que resultam em radicais. Segundo ALQUDAH *et al.* (2014), os radicais podem sofrer recombinação, desproporcionamento, transferência de cadeia e degradação oxidativa, quando a reação acontece na presença de oxigênio. Porém, só a recombinação dos radicais poliméricos resulta na formação do hidrogel.

Uma forma de aumentar o grau de reticulação entre o PVA e o PAA é neutralizar o PAA. KUMETA e NAGASHIMA (2003) prepararam filmes insolúveis de PVA/PAA, estudando o efeito do grau de neutralização do PAA e das condições de tratamento térmico no grau de reação de reticulação. A neutralização foi realizada por adição de NaOH, convertendo o grupo carboxílico em carboxilato de sódio. Os autores encontraram que a reação de reticulação apresenta mudanças significativas, dependendo do grau de neutralização, sendo o valor ótimo igual a 10%. No caso do PAA não neutralizado, os autores reportaram um grau de reação de reticulação máximo de 15% molar, em relação aos grupos carboxílicos do PAA, por tratamento térmico durante 20 minutos a 200 °C. Já para as reações conduzidas com o PAA neutralizado, o grau foi aumentado até 40% nas mesmas condições de tratamento térmico. Estas diferenças foram observadas porque o grupo hidroxila do PVA pode ser consumido por reação de oxidação, ao invés de reação de esterificação. Isto foi verificado com auxílio de análises de espectrometria de infravermelho. Com relação à temperatura, o aumento conduziu a um maior grau de reticulação até a temperatura de 200 °C, pois maiores temperaturas produziram a decomposição dos polímeros.

TRAMPUS (2016), usando a técnica FTIR, comparou os espectros do PVA reticulado com PAA com o do PVA não reticulado, percebendo que a banda associada ao estiramento da carbonila apresenta uma intensidade muito maior para o PVA reticulado com o PAA, quando comparado com o espectro do PVA não reticulado. Na reticulação com PAA, os grupos carboxílicos provenientes do PAA ficam retidos

na rede reticulada, tanto os que participam da reação de esterificação, formando uma rede tridimensional, quanto os grupos que não reagem e permanecem na forma de ácido carboxílico. O outro indício da reticulação é a redução de intensidade da banda da hidroxila $O - H$. A redução desta banda, segundo a autora, indica que estes foram consumidos na reticulação do polímero, com a formação de pontes acetais. Com o crescimento da concentração do PAA, observa-se tanto o aumento das bandas referentes à carbonila, confirmando que uma maior quantidade de grupos carboxílicos foi incorporado ao gel reticulado, quanto o aumento da banda de hidroxila, que poderia estar indicando que algumas hidroxilas do ácido carboxílico da cadeia do PAA ficam sem reagir, visto que também aumenta a intensidade da banda associada ao estiramento $C - O - C$, que evidencia a formação de esteres formados entre o grupo hidroxila do PVA e o ácido carboxílico do PAA. Os mesmos resultados foram encontrados por LEE *et al.* (2015), embora os métodos de produção dos hidrogéis em ambos os trabalhos tenham sido diferentes entre si.

Com auxílio da técnica de ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido (RMN), HERNÁNDEZ *et al.* (2005b) e LEE *et al.* (2015) perceberam as diferenças entre o PVA puro e o PVA reticulado. Os espectros de PVA puro mostraram 3 picos diferentes correspondentes a: (a) um carbono ligado a dois átomos de hidrogênio; (b) um carbono ligado somente a um átomo de hidrogênio e (c) um carbono que não tinha ligação com átomos de hidrogênio. Os primeiros dois picos indicam possivelmente a presença de ligações hidrogênio inter e intramolecular dos grupos OH de duas unidades de cadeia do PVA. Para os hidrogéis reticulados, não se observou a presença do pico (a), indicando que a formação de duas ligações hidrogênio sobre o mesmo grupo hidroxila é restrita por causa da formação de um complexo PVA-PAA por meio de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila das cadeias do PVA e o grupo carbonila das cadeias do PAA. Segundo os autores, o obstáculo estérico introduzido pelo PAA inibe a formação de mais do que uma ligação hidrogênio por unidade de monômero.

2.5 Propriedades mecânicas dos polímeros

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo que estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e condições de processamento do polímero. A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso, como os líquidos, superposto a um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. Este fenômeno é denominado viscoelasticidade e ocorre

para os plásticos e para as fibras. Já os elastômeros apresentam um outro fenômeno único, comumente conhecido como elasticidade, nos quais os materiais resistem a grandes deformações (CANEVAROLO, 2010).

Para caracterizar as propriedades mecânicas dos polímeros, existem vários tipos de ensaios. Os ensaios podem ser estáticos, dinâmicos, destrutivos, não-destrutivos, de curta duração ou de longa duração. Alguns dos ensaios para solicitar um polímero de forma estática são os ensaios de tração, compressão, flexão e cisalhamento. Porém, os ensaios de tração e de compressão são mais comumente realizados. As respostas são registradas por meio de curvas de tensão *versus* deformação e os parâmetros calculados são o módulo de Young ou de elasticidade (E), a tensão no limite de escoamento (σ_y), a tensão máxima (σ_M) e a tensão de ruptura σ_B . Associados a estes são também detectadas a deformação no limite de escoamento (ε_y), a deformação de tensão máxima (ε_M) e a deformação de ruptura (ε_B), que em conjunto quantificam a resistência mecânica do material (SWALLOWE, 2013). A Figura 2.11 ilustra os parâmetros mencionados em uma curva tensão *versus* deformação para diferentes tipos de materiais.

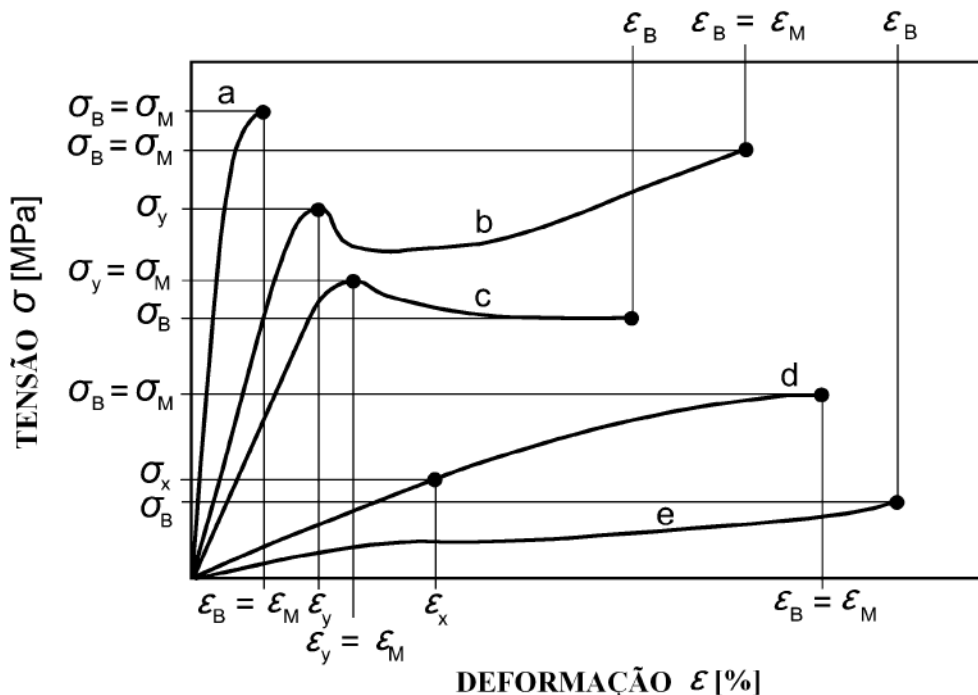


Figura 2.11: Perfil típico de esforço (σ) - deformação (ε) e parâmetros de vários polímeros no teste de tração; materiais frágeis (a), materiais dúcteis com tensão de escoamento (b e c), materiais dúcteis e/ou elastoméricos sem tensão de escoamento (d) e materiais elastoméricos (e) (*Adaptado de GRELLMANN e SEIDLER (2014)*).

Como pode ser observado na Figura 2.11, existem basicamente dois tipos de fratura: a frágil e a dúctil. O primeiro tipo de fratura é caracterizado pela ruptura

do material antes de atingir a deformação plástica. O segundo tipo de fratura apresenta uma deformação plástica, com ou sem escoamento (*yielding*), antes de ocorrer a ruptura. O escoamento do material ocorre após serem atingidos níveis de deformações irreversíveis. A tensão neste estágio registra a resistência do material a deformações permanentes. Após iniciar o escoamento, as moléculas do polímero são orientadas na direção da solitação e, ao atingirem um grau elevado de orientação, começa o processo de ruptura. Em um ensaio de tração, a deformação irreversível é caracterizada pelo “empescoamento” do corpo de prova (CANEVAROLO, 2010).

As tensões em qualquer região da curva são calculadas utilizando a razão entre a carga ou força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal, quando a área utilizada para o cálculo da tensão é a área inicial (A_0), ou como real, se a área utilizada no cálculo é a área obtida no instante de registro da carga (A). A deformação é calculada a partir da relação $\frac{\Delta l}{l_0}$, em que $\Delta l = l - l_0$, l é o comprimento da região útil do corpo de prova no instante a ser medida a deformação e l_0 é o comprimento inicial da região útil. O módulo de Young ou de elasticidade (E) está diretamente relacionado com a rigidez do polímero: quanto maior for o valor do módulo, maior será a rigidez do polímero. Este é obtido pela inclinação da curva de esforço-deformação na porção linear, $E = \sigma/\varepsilon$. Frequentemente, com alguns materiais não há um comportamento linear para a curva e, portanto, para definir o módulo de elasticidade, usa-se o módulo secante, em que a inclinação é definida no intervalo de deformação $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, os quais têm valores de 0,05% e 0,25% respectivamente. A tenacidade pode ser obtida integrando a área sob a curva força-deformação até a ruptura (Equação 2.14) e representa a quantidade de energia que um material pode absorver antes de fraturar (SWALLOWE, 2013) (CANEVAROLO, 2010).

$$Energia = \int_0^{\Delta_c} F d\Delta \quad (2.14)$$

onde F é a força, Δ é a deformação do material e Δ_c é a deformação na fratura.

Especificamente, as propriedades mecânicas dos hidrogéis dependem de vários fatores como o monômero ou polímero usado, as condições de polimerização e de reticulação, a densidade de reticulação, o grau de inchamento e o meio em que o material foi inchado. A previsão e o controle das propriedades mecânicas de hidrogéis é de grande importância para a avaliação da aplicabilidade de um hidrogel. Segundo ANSETH *et al.* (1996), o comportamento mecânico dos hidrogéis é melhor compreendido usando as teorias de elasticidade de borracha e viscoelasticidade. Estas teorias se baseiam na recuperação, independente e dependente do tempo, da

orientação e estrutura da cadeia. Usando as teorias para descrever o comportamento mecânico, é possível analisar a estrutura polimérica e determinar a massa molar efetiva entre as ligações cruzadas, bem como elucidar a informação sobre o número de cadeias elasticamente ativas e do percentual de ciclização em relação às tendências de reticulação.

Ao contrário da maioria dos outros polímeros testados, os hidrogéis são materiais fracos que podem apresentar uma baixa resistência mecânica, dependendo do método de produção. Caracterizar mecanicamente os hidrogéis pode constituir uma atividade difícil, por causa de suas características inerentes. No entanto, para hidrogéis suficientemente robustos, podem ser realizados ensaios de tração e/ou de compressão, quando eles apresentam um comportamento elástico de borracha, em condições estáticas ou dinâmicas, em geometrias restritas ou não. Análises dinâmico-mecânicas são possíveis quando os hidrogéis apresentam um comportamento viscoelástico (ANSETH *et al.*, 1996).

Os materiais que possuem comportamento típico de borracha respondem a tensões com uma deformação quase instantânea e totalmente reversível, chegando a ter alongamentos de até 1000% antes da ruptura. As borrachas comuns são ligeiramente reticuladas, com um volume livre bastante grande. Esta característica permite que esses materiais respondam a tensões externas, rearranjando rapidamente os segmentos do polímero. Quando um hidrogel está na região de comportamento semelhante ao de uma borracha, o comportamento mecânico do gel depende principalmente da arquitetura da rede polimérica. Em temperaturas suficientemente baixas, os hidrogéis exibem comportamento viscoelástico (ANSETH *et al.*, 1996). Segundo WANG *et al.* (1999), os hidrogéis produzidos pela reticulação do PVA exibem propriedades elásticas similares às da borracha.

2.6 Comentários finais

Uma das técnicas usadas para combater o problema de perda de circulação em poços de petróleo consiste na aplicação de materiais no interior das fraturas que atuam como um tampão, impedindo a perda do fluido de perfuração através destas. Entre os materiais utilizados para remediar o problema identificam-se os seguintes tipos: granulados, laminares e fibrosos; pastas de cimento com baixas densidades e propriedades reológicas melhoradas e polímeros reticulados. Embora eles apresentem bons resultados em situações específicas, ainda se tem a necessidade de encontrar materiais com boas propriedades mecânicas e características físicas adequadas para o problema visando sua utilização eficiente em condições típicas de temperatura e

porosidade encontradas nos poços.

Durante a revisão bibliográfica realizada, foi interessante perceber que o PVA tem sido utilizado amplamente para inibir a corrosão nas tubulações no poço e adicionalmente para melhorar as propriedades reológicas do fluido de perfuração. Além disso, misturas de PVA com cimento e/ou com agentes reticulantes tem sido usadas para combater o problema de perda de circulação. No entanto, esses materiais tem limitação na aplicação por causa de sua baixa capacidade de penetrar as fraturas ou zonas porosas (para o caso do cimento) ou por não gerar materiais resistentes na temperatura da região de aplicação no poço (para o caso do PVA reticulado). Recentemente TRAMPUS (2016), estudou a reticulação do PVA com diversos agentes reticulantes por meio de medidas de viscosidade e ensaios de tração. No trabalho foi reportado que os hidrogéis produzidos pela reticulação do PVA com PAA e com persulfato de potássio resultaram ser promissores para ser usados como tamponantes de fraturas encontradas nos poços de perfuração pois resultaram em materiais com alta resistência mecânica. É importante mencionar que na literatura não existem caracterizações mecânicas desses hidrogéis, preparados em diferentes condições de reação, nem se tem avaliado a sua potencialidade no combate da perda de circulação.

Diante de tudo o mencionado, na presente dissertação é realizado um estudo das propriedades mecânicas dos hidrogéis de PVA reticulado com PAA e persulfato de potássio em diferentes condições de reação e é avaliado o uso dos materiais obtidos para o combate da perda de circulação por meio de ensaios de tamponamento. Para caracterizar o material foram realizados ensaios mecânicos de tração e ensaios de compressão. Estabeleceu-se uma metodologia para obter os corpos de prova apropriados para realizar os ensaios mecânicos visto que não existe norma padrão para hidrogéis. Para avaliar o uso do PVA reticulado para o combate da perda de circulação foi desenvolvida uma unidade de laboratório que suporta pressões de até 1000 psi e simula condições de porosidade de poço.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Como mencionado na revisão bibliográfica, a presente pesquisa tem como base os resultados de TRAMPUS (2016), que desenvolveu um estudo da reticulação de PVA usando diversos agentes reticulantes. Segundo a autora, com o persulfato de potássio, $K_2S_2O_8$, e o poli(ácido acrílico) foram obtidos materiais promissores para o tamponamento das fraturas encontradas nos poços de petróleo. Por isso, estes materiais foram usados como agentes reticulantes do PVA no desenvolvimento do presente trabalho. A composição das misturas (percentagem mássica) usadas por TRAMPUS (2016) nos ensaio de tração e de tamponamento na pressão de 100 psi (9% de PVA, 3,5% de $K_2S_2O_8$ em água e 6% de PVA, 30% de ácido acrílico (AA), 0,8% de $K_2S_2O_8$ em água) foram usadas como referência para a presente pesquisa.

As temperaturas para realizar as reações de reticulação do PVA foram escolhidas tendo em consideração que nos poços de petróleo, na região do Pré-sal, comumente são encontradas temperaturas de 60 até 120 °C. O tempo de reação foi estabelecido, tendo em consideração que o processo de perda de circulação precisa ser solucionado no menor tempo possível. Nesse sentido, 30 a 60 minutos foram considerados razoáveis para obter o material reticulado.

A presente pesquisa envolveu três atividades principais: estudos exploratórios, caracterização mecânica do material e avaliação do material. De forma geral, os estudos exploratórios foram realizados com a finalidade de avaliar qualitativamente as características do material que resulta da reação de reticulação do PVA e estabelecer as faixas de trabalho, tanto de temperatura quanto de concentração de reagentes na mistura, que resultem em materiais com características desejáveis; ou seja, apropriados para serem submetidos a ensaios mecânicos.

Posteriormente, a caracterização mecânica do material foi realizada por meio de ensaios mecânicos de tração e compressão. Considerando a quantidade de

variáveis envolvidas no processo, o esquema de experimentação nesta atividade foi projetado mediante o formato de planejamento de experimentos, “*Design of Experiments - DOE*” (PINTO e SCHWAAB, 2011). Isto permitiu, além de caracterizar mecanicamente o material, conhecer a influência das variáveis do processo de reticulação do PVA sobre a resposta do material nos ensaios mecânicos mencionados. A terceira atividade considera o desenvolvimento de ensaios de tamponamento por meio dos quais foi avaliada a capacidade dos materiais obstruírem a passagem de água em alta pressão, através de um leito poroso. Os materiais analisados nestes ensaios foram aqueles que apresentaram características mecânicas promissoras para este tipo de teste.

O presente capítulo está dividido em quatro seções: na Seção 3.1 são descritos os reagentes utilizados, enquanto as três seções seguintes correspondem á descrição dos testes relacionados ás três atividades previamente mencionadas.

3.1 Insumos químicos

Segue abaixo a lista dos insumos químicos utilizados durante a presente pesquisa:

1. ácido acrílico P.A., fornecido pela Sigma-Aldrich (Brasil), com pureza mínima de 99%;
2. persulfato de potássio, fornecido pela Proquímios (Brasil), com pureza mínima de 99%;
3. poli(álcool vinílico), fornecido pela Sigma-Aldrich (Brasil), com grau de hidrólise de 87% - 89%, viscosidade de 40 mPas a 50 mPas da solução de 4% em água a 20 °C ($M_w=146,000-186,000$);
4. água destilada, utilizada no preparo das diferentes soluções.

Soluções de 10% m/m de PVA foram preparadas durante o transcurso da pesquisa, para serem usadas como base em todos os processos de reticulação analisados. Para o preparo desta solução, utilizou-se um agitador mecânico modelo RW 20 Digital da IKA[®] do Laboratório de Engenharia de Polimerização da UFRJ (EngePol), deixando-se a mistura sob agitação de 500 rpm durante 30 h na temperatura ambiente, para garantir a completa solubilização do polímero.

3.2 Estudos Exploratórios

Como mencionado anteriormente, os estudos exploratórios foram realizados com a finalidade de avaliar qualitativamente as características do material que resulta da reação de reticulação do PVA e estabelecer as faixas de trabalho, tanto de temperatura quanto de concentração de reagentes na mistura, que resultassem em materiais qualitativamente apropriados para serem submetidos a ensaios mecânicos. Para isto, foram realizados testes qualitativos, de tamponamento e reológicos. Nos testes qualitativos, variaram-se o tipo de agente reticulante e o teor de reagentes, o que permitiu observar alterações nas características físicas dos produtos obtidos. Os testes de tamponamento foram realizados com o propósito de caracterizar o material quanto à eficiência de tamponamento. Os ensaios reológicos permitiram caracterizar a evolução das reações de reticulação com a variação da temperatura e das concentrações de reagentes por meio de medida de viscosidade.

A análise conjunta dos testes realizados nesta etapa permitiu definir os limites das variáveis nos planos experimentais que seriam usados para estudar a influência das variáveis manipuladas do processo de reticulação de PVA sobre as propriedades mecânicas do material obtido. Vale ressaltar que, para estabelecer os limites e as condições para otimização do uso de reagentes, as condições escolhidas deveriam resultar em materiais com características que permitissem a moldagem de corpos de prova apropriados para que fossem submetidos a ensaios de tração e de compressão

3.2.1 Testes qualitativos

3.2.1.1 Materiais

Os testes qualitativos foram desenvolvidos na unidade experimental apresentada na Figura 3.1, constituída por:

1. placa de agitação modelo C-MAG HS 7 da IKA[®] conectada a um controlador de temperatura modelo ETS-D5 da IKA[®] do Laboratório de Engenharia de Polimerização da UFRJ (EngePol), para controlar a temperatura do banho e as condições de mistura ao longo do processo;
2. agitador magnético;
3. cuba de vidro com silicone, usada como banho térmico para manter a temperatura desejada de reação;

4. béquer de vidro ou tubo de ensaio, que continha a solução de PVA e de agente reticulante de estudo.



Figura 3.1: Unidade experimental utilizada na etapa de estudos exploratórios.

3.2.1.2 Metodologia

Com o objetivo de analisar diferentes cenários, variaram-se as concentrações dos reagentes na mistura para os dois sistemas estudados na presente pesquisa:

Sistema 1: PVA + $K_2S_2O_8$ + H_2O e;

Sistema 2: PVA + AA + $K_2S_2O_8$ + H_2O + H_2O .

Quando o PAA foi utilizado como agente reticulante, este foi obtido *in situ* por meio da polimerização em solução do ácido acrílico, via radicais livres. O iniciador da reação foi o persulfato de potássio $K_2S_2O_8$, que cumpre o papel de agente reticulante no **sistema 1**.

A obtenção dos hidrogéis foi realizada seguindo o procedimento descrito adiante. Pesou-se em uma balança analítica a quantidade estabelecida de cada um dos reagentes. Fez-se inicialmente a solubilização do persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) em água. Logo depois de solubilizado o persulfato de potássio, adicionou-se o PVA e homogeneizou-se a mistura. Para o sistema 2, depois do PVA adicionava-se o ácido acrílico. Já com as misturas homogeneizadas, colocou-se a amostra dentro de um béquer ou tubo de ensaio, que foram então imersos no banho na temperatura desejada.

Para os primeiros testes qualitativos, foi desenvolvido um esquema com base em um plano experimental, que apresenta como variáveis de entrada as percentagens mássicas de reagentes e como variáveis de saída alguns dados qualitativos. O propósito principal deste plano não foi quantificar propriedades nem avaliar estatisticamente os efeitos, mas sim caracterizar o efeito da concentração de reagentes sobre algumas propriedades genéricas do material de estudo. Como o sistema 2 continha todos os reagentes do sistema 1, foi proposto um único plano para estudar os dois sistemas simultaneamente, como mostrado na Tabela 3.1. As reações de reticulação foram realizadas na temperatura de 80 °C, por um tempo de 30 min.

Tabela 3.1: Estudos exploratórios - Primeiro teste qualitativo.

% ácido acrílico	% ácido acrílico adimensional	% PVA	% PVA adimensional	% K ₂ S ₂ O ₈	% K ₂ S ₂ O ₈ adimensional
25	1	4	-1	2	-1
25	1	4	-1	3	1
0	-1	4	-1	3	1
0	-1	7	1	3	1
0	-1	4	-1	2	-1
25	1	7	1	2	-1
25	1	7	1	3	1
12,5	0	5,5	0	2,5	0
0	-1	7	1	2	-1

% em massa.

Os testes qualitativos seguintes foram feitos com base nos resultados dos primeiros. Nesse caso, a intenção foi determinar o efeito causado pelo aumento de persulfato de potássio na mistura do sistema 2, visto que o persulfato de potássio no sistema 2 pode atuar tanto como iniciador da polimerização quanto como agente reticulante, contribuindo para a melhoria ou piora das propriedades mecânicas. As percentagens mássicas usadas são mostradas na Tabela 3.2. As reações de reticulação foram realizadas na temperatura de 80 °C, por um tempo de 30 min.

Tabela 3.2: Estudos exploratórios - Segundo teste qualitativo.

%mássica PVA	%mássica Ácido acrílico	%mássica K ₂ S ₂ O ₈
4	15	0,5; 0,8; 1,5; 2,2; 3,5; 4,0 e 5,0

TRAMPUS (2016) apresentou informações importantes sobre a influência das variáveis do processo de reticulação do PVA sobre a viscosidade do material no transcurso da reação. Segundo a autora, na reação em que o agente reticulante foi o persulfato de potássio (sistema 1), o PVA afetou principalmente a viscosidade inicial da solução, enquanto a temperatura e a concentração do persulfato de potássio afetam a dinâmica de reticulação.

Comparando-se valores obtidos nas condições em que só foi variada a concentração de PVA, evidenciou-se que o aumento da concentração do reagente faz com que a viscosidade aumente de modo considerável ocasionando também o aumento do tempo requerido para a gelificação. No entanto, segundo a autora, o efeito no tempo de gelificação torna-se insignificante, quando são usadas maiores quantidades de persulfato de potássio. De outra parte, comparando-se os resultados em que se variava a concentração de persulfato de potássio, a autora mostrou que o aumento da concentração de persulfato levava ao incremento da viscosidade, sendo o efeito mais marcante em temperaturas mais altas.

Embora as informações sobre a viscosidade descritas sejam importantes nessa fase da pesquisa, precisava-se relacionar os valores de viscosidade com as características físicas do material. Por isso, decidiu-se realizar testes usando algumas das condições usadas por TRAMPUS (2016) e outras usando maiores concentrações de persulfato de potássio. Os objetivos foram avaliar qualitativamente os materiais produzidos e ao mesmo tempo relacionar os valores de viscosidade obtidos por TRAMPUS (2016) com as características físicas do material. As reações de reticulação foram realizadas segundo as condições definidas na Tabela 3.3, na temperatura de 60 °C, por um tempo de 30 min.

Tabela 3.3: Estudos exploratórios - Terceiro teste qualitativo.

%mássica PVA	%mássica $K_2S_2O_8$
3	
6	3,5; 4,0 e 5,0
9	

3.2.2 Testes de tamponamento

TRAMPUS (2016) obteve resultados satisfatórios nos testes de tamponamento na pressão de 100 psi usando as seguintes composições de mistura, em percentagem mássica:

1. 9% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ e;
2. 6% PVA + 30% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$.

Porém, naquele trabalho não foram realizadas análises com composições diferentes de mistura; portanto não foi possível determinar a influência da mudança de alguma das variáveis de reação de reticulação sobre a resposta de tamponamento. Igualmente, não foi realizado um processo de otimização do uso de reagentes. Portanto, também não foi possível determinar qual é a concentração mínima de reagentes que resulta em um material eficiente no processo de tamponamento a 100 psi nem a pressão máxima de tamponamento dessas misturas.

Por causa disso, decidiu-se realizar testes de tamponamento com diferentes composições de mistura, com o propósito de entender o mecanismo de tamponamento e usar os resultados como apoio para definição das faixas de trabalho de estudo das propriedades mecânicas. As composições de mistura foram estabelecidas segundo a análise de resultados das análises qualitativas conduzidas na presente pesquisa.

3.2.2.1 Materiais

A unidade experimental usada para realizar os testes de tamponamento é apresentada na Figura 3.2.

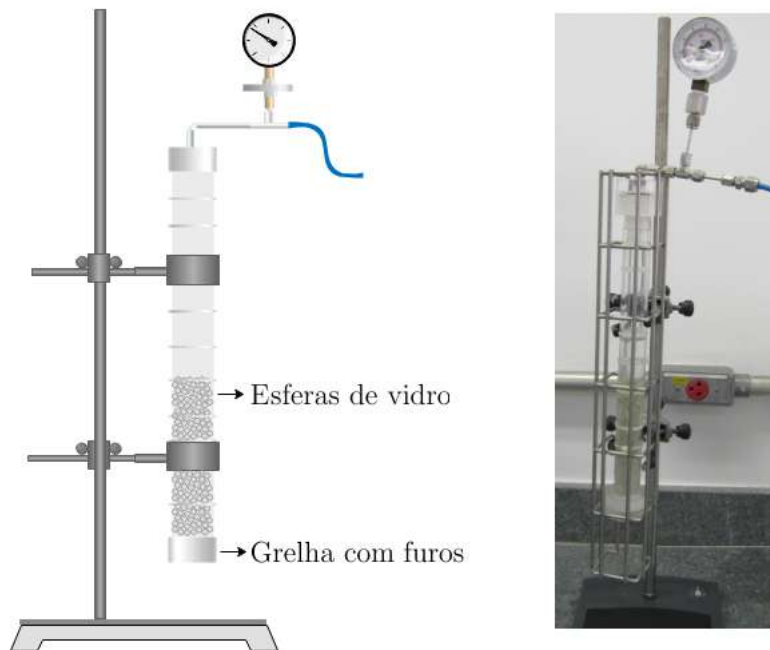


Figura 3.2: Unidade experimental utilizada nos testes de tamponamento até 100 psi.

A seguir estão descritos os materiais que constituem a unidade experimental e os materiais adicionais usados para executar os testes de tamponamento:

1. tubo de policarbonato com tampas rosqueadas nas extremidades, com diâmetro interno de 2,35 cm e comprimento de 36 cm;
2. tampas de policarbonato para o tubo, sendo uma vazada com furos de 3 mm de diâmetro (ver Figura 3.3) e outra sem furos;
3. manômetro com faixa operacional de 0-230 psi;
4. mangueiras de borracha para transporte de ar comprimido;
5. compressor modelo PA SCS 3/270 da FARGON do Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ (EngeCol);
6. suporte em ferro, estilo grade;
7. suporte universal;
8. garras de fixação;
9. esferas de vidro com diâmetro de 3,5 a 4 mm (ver Figura 3.3), doadas pela empresa Duralon Comercial e Industrial (Rio de Janeiro, Brasil);
10. banho térmico modelo FT-2024 da FLUXO TECNOLOGIA do Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ (EngeCol);
11. béquero.

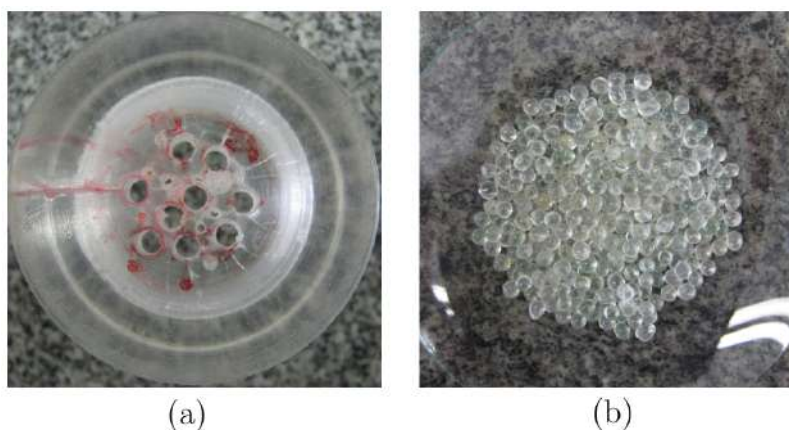


Figura 3.3: Peças da unidade experimental usada nos testes de tamponamento: (a) Grelha em policarbonato com furos (sistema de fixação na unidade de tamponamento: tampa de rosca) e (b) esferas de vidro.

3.2.2.2 Metodologia

Inicialmente, pesavam-se em balança analítica as quantidades de reagentes estabelecidas. Em seguida, homogenizavam-se as misturas sob agitação constante e massa total fixada em 30 g. Preenchia-se o tubo com 85 g de esferas de vidro que proporcionavam uma porosidade (ϕ) do leito de aproximadamente 50%. Injetava-se a mistura dentro do leito poroso, aplicando uma pressão que aumentava gradativamente, até que os espaços vazios do leito fossem preenchidos totalmente. Este procedimento foi realizado usando na extremidade inferior do tubo a tampa fechada e na extremidade superior a tampa acoplada à linha de ar comprimido, que foi usado para pressurizar o tubo.

A seguir, liberava-se a pressão do tubo, deixando-o sem a tampa superior para, em seguida, inseri-lo dentro de um banho na temperatura desejada e começar a reação de reticulação. O tempo de reação, como já mencionado, foi fixado em 30 minutos para todas as reações. Vale ressaltar que, devido à condutividade térmica do policarbonato ($0.19 - 0.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), o tempo no banho foi de 45 minutos, pois a mistura dentro do tubo atingia a temperatura do banho somente após cerca de 15 minutos, segundo medida do termopar.

Quando terminava o tempo de reação, o tubo era retirado do banho e substituíam-se a tampa fechada pela tampa com orifícios. Adicionavam-se imediatamente 50 mL de água na parte vazia do tubo, fechando a parte superior com a tampa acoplada à linha de ar comprimido. O tubo era encaixado no suporte de ferro, segurando-o com garras a um suporte universal. Com o propósito de medir o vazamento de água, caso existisse, colocou-se um béquer na saída inferior do tubo. Em seguida, o tubo foi pressurizado rapidamente até uma pressão de 100 psi, abrindo-se a válvula da linha de ar comprimido. O tempo de pressurização do tubo foi de até 1 hora, limitado pela eficiência do material.

Esta etapa do trabalho foi realizada usando o sistema 1: PVA + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Os resultados serviram como referência para o estabelecimento dos limites dos planos experimentais para ambos os sistemas (1 e 2), com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas.

3.2.3 Testes reológicos

Tendo como base os resultados dos ensaios de tamponamento, realizados com o sistema 1, decidiu-se caracterizar os materiais satisfatórios em termos da variação da viscosidade (η) durante o tempo de reação. Isto permitiu obter um valor de vis-

cosidade de referência que conseguia obstruir a passagem de água pelo leito poroso a uma pressão de 100 psi. Adicionalmente, caracterizaram-se materiais do sistema 2, tendo como propósito comparar os resultados de viscosidade obtidos para o sistema 2 com aqueles obtidos usando o sistema 1 e estabelecer as faixas de trabalho para estudar as propriedades mecânicas do material. Vale ressaltar que, para estabelecer as faixas das variáveis, precisava-se gerar materiais aptos para confeccionar corpos de prova, para que fosse possível conduzir ensaios de tração e compressão. As composições de mistura neste caso foram escolhidas com base na análise dos resultados dos testes qualitativos do presente trabalho e dos resultados de TRAMPUS (2016).

3.2.3.1 Materiais

O equipamento utilizado para a realização dos testes foi o reômetro modelo Discovery HR-3 Hybrid da TA Instruments do Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ (EngeCol). A geometria utilizada foi a de cilindros concêntricos (*Couette*) ranhurado, como mostrado na Figura 3.4.

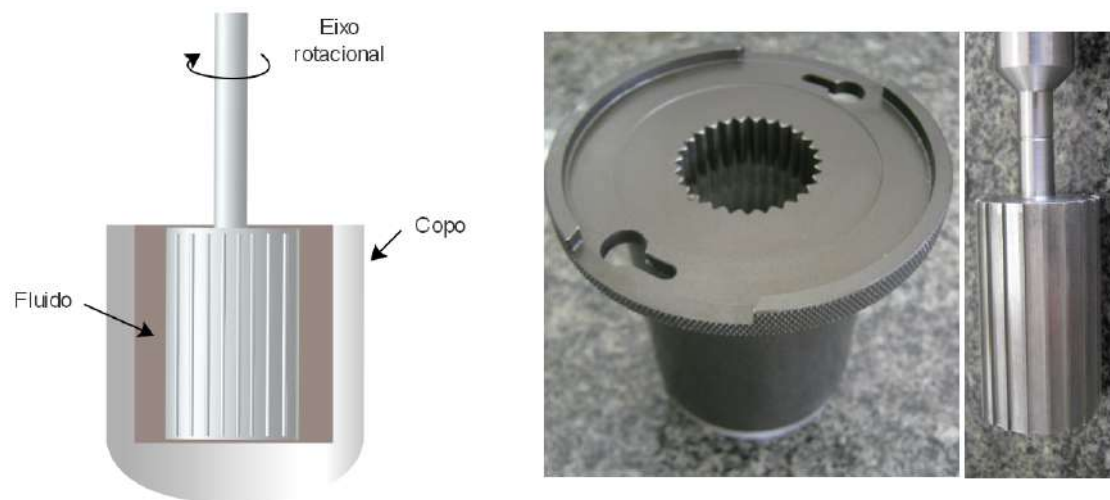


Figura 3.4: Geometria de cilindros concêntricos ranhurado usada nos testes reológicos.

3.2.3.2 Metodologia

Inicialmente, pesavam-se as quantidades necessárias de reagentes com auxílio de uma balança analítica e realizava-se a homogeneização da mistura. Em seguida, transferiam-se 20 mL de mistura para o copo da geometria, com ajuda de uma seringa. Previamente, a geometria era calibrada e colocada na temperatura de

reação. Assim, ao final da transferência da mistura para o copo, iniciava-se a reação a uma taxa de cisalhamento constante de 1/s, por um tempo de 30 min.

3.3 Caracterização Mecânica dos Materiais

Primeiramente foi realizada uma etapa de estudos exploratórios, como descrito na Seção 3.2. Com base nesses estudos, estabeleceram-se os limites dos planos experimentais que foram usados para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais e estudar a influência das variáveis do processo de reticulação do PVA (concentração de reagentes na mistura, temperatura e tempo de reação) sobre a resposta em ensaios de tração e compressão. Adicionalmente, foi realizada uma análise estatística e feito o desenvolvimento de modelos empíricos com auxílio do *Software Statistica* versão 10.0 desenvolvido pela StatSoft Inc (STATSOFT, 2011b).

O plano experimental foi determinado de forma a possibilitar a obtenção de uma resposta satisfatória a partir de um número reduzido de experimentos e gerar informações relevantes para mapeamento dos fatores que afetam o sistema dentro dos domínios estabelecidos. Vale ressaltar que o planejamento experimental foi executado de forma aleatória, com o propósito de impedir que fatores externos contaminassem os efeitos observados.

Considerando que não existe um padrão estabelecido para caracterizar mecanicamente hidrogéis, foram escolhidas como base as normas ASTM D 412 e ASTM D 575 para os ensaios de tração e compressão, respectivamente. Estas normas foram escolhidas porque os materiais que resultam da reticulação do PVA têm características elásticas semelhantes às das borrachas e porque as normas mencionadas são usadas para caracterizar esses tipos de materiais. As normas não foram seguidas na sua totalidade, pois no processo são liberados gases, fazendo com que os corpos de prova apresentem algumas bolhas no interior (característica não permitida pelas normas). Além disso, não foi possível obter o corpo de prova no formato estabelecido, como será mostrado adiante.

3.3.1 Obtenção de corpos de prova

Para a realização dos ensaios de tração e compressão, fez-se necessária a elaboração de uma metodologia para confecção de corpos de prova. Para isto, levou-se em consideração que a reação de reticulação do PVA depende principalmente da temperatura de reação, quando os reagentes se encontram nas concentrações corretas. Portanto, para obter os corpos de prova do PVA reticulado, precisava-se

desenvolver uma metodologia que permitisse obter um hidrogel com o formato desejado do corpo de prova. Nesse sentido, foi utilizada uma metodologia de moldagem por compressão, durante a qual a reação acontecia dentro do molde.

3.3.1.1 Materiais

A seguir estão descritos os materiais utilizados para preparação dos corpos de prova.

1. prensa hidráulica modelo MA 098/A da MARCONI do Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da UFRJ, usada na moldagem dos corpos de prova de tração;
2. prensa hidráulica modelo 3915 da CARVER do Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da UFRJ, usada para resfriar os corpos de prova para ensaios de tração;
3. prensa hidráulica modelo MSM 710 AR da M.S. MISTURA do Laboratório de Engenharia de Polimerização da UFRJ (EngePol), usada na moldagem dos corpos de prova de compressão;
4. placa de metal vazada com formatos retangulares de 9,3 mm de largura, 63,3 mm de comprimento e 2,0 mm de espessura, que foi usada como molde para obter os corpos de prova para tração;
5. placa de metal vazada com formato circular de 28,3 mm de diâmetro e 12,3 mm de espessura, que foi usada como molde para obter os corpos de prova para compressão;
6. filme de alumínio com espessura de 0,3 mm, N° 0,005.

3.3.1.2 Metodologia

Inicialmente, pesavam-se as quantidades necessárias de reagentes com auxílio de uma balança analítica e realizava-se a homogeneização da mistura. Paralelamente, era realizado o pré-aquecimento da placa molde na temperatura de reação na prensa que seria usada para realizar o processo de moldagem por compressão.

O molde pré-aquecido era colocado sobre uma placa forrada com papel alumínio, que servia como base, e a mistura homogeneizada era inserida nos orifícios do molde, tal como mostrado na Figura 3.5. Com os orifícios preenchidos completamente, colocava-se por cima uma placa forrada com papel alumínio e, finalmente,

o sistema era colocado na prensa hidráulica, como mostrado na Figura 3.6. A placa utilizada como tampa foi forrada com o intuito de evitar que o material reticulado aderisse na placa ou sujasse a prensa. Na prensa hidráulica, que se encontrava na temperatura de reação, acontecia o processo de moldagem que resultava no hidrogel de PVA reticulado com o formato do molde. A temperatura era mantida constante durante o tempo de reação.



Figura 3.5: Placa molde usada para a confecção dos corpos de prova para os testes de (a) tração e (b) compressão.

Com o objetivo de estabelecer uma metodologia padrão para a confecção de corpos de prova, no processo de moldagem foram variados: (i) o intervalo de tempo de degaseificação, em 3 ou 5 min, (ii) a carga aplicada sobre o material durante o período de reticulação, em 2, 3, 4 e 5 ton, e (iii) a carga aplicada sobre o material no resfriamento do corpo de prova, em 1 e 2 ton. A degaseificação foi realizada com intuito de evitar o aprisionamento do gás gerado na reação e a formação de vazios nos corpos de prova. Este processo consistiu em realizar 5 ciclos consecutivos de liberação e aplicação da carga durante o processo de moldagem.

Depois de terminado o tempo de reação de reticulação e a etapa de moldagem, os corpos de prova foram levados a uma segunda prensa hidráulica. Nesta segunda prensa, os corpos de prova foram prensados à temperatura ambiente por 10 minutos. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de tração. Com base nos resultados obtidos, foi estabelecida como padrão, a que resultava em melhores corpos de prova. Vale ressaltar que os corpos de prova foram submetidos aos ensaios logo após terem sido confeccionados.



Figura 3.6: Prensa utilizada para realizar a moldagem dos corpos de prova.

3.3.2 Ensaios mecânicos de tração e compressão

3.3.2.1 Materiais

Os ensaios de tração e compressão foram realizados na máquina de ensaio modelo DL-2000 da EMIC – Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda. do Laboratório de Engenharia de Polimerização da UFRJ (EngePol), usando células de carga de 500 N e 5 kN, respectivamente. Na Figuras 3.7 pode-se observar o equipamento montado para cada um dos ensaios.



Figura 3.7: Máquina de ensaio EMIC usada no teste de (a) tração e (b) compressão.

3.3.2.2 Metodologia

Uma vez prontos os corpos de prova, estes foram submetidos ao ensaio correspondente (tração ou compressão).

Inicialmente, com ajuda do *software TESC* (EQUIPAMENTOS E SISTEMAS DE ENSAIOS LTDA.), foram configurados os métodos de ensaio tanto para tração quanto para compressão. No software eram inseridas informações a respeito das características da amostra a ser ensaiada, dos resultados pretendidos, a forma de apresentação dos dados e a forma de execução do ensaio. Os ensaios de tração foram executados com uma velocidade de alongamento de 10 mm/min até o ponto de ruptura do material. Já os ensaios de compressão foram desenvolvidos aplicando uma força compressiva em três ciclos sucessivos (visando avaliar a propriedade elástica do material), na velocidade de 12 mm/min, até alcançar uma deformação de 75% do comprimento inicial do corpo de prova.

Para os ensaios de tração, devido ao fato do formato usado ter sido retangular, e não em forma de gravata, decidiu-se estabelecer um *pescoço* com comprimento de 20 mm. Este valor foi medido com ajuda de um paquímetro, marcando os limites em cada um dos corpos de prova. Em seguida, as extremidades foram presas nas garras do equipamento, tentando sempre que o corpo de prova ficasse centrado e alinhado com o eixo longitudinal, para evitar erros na medida. Os corpos de prova para compressão simplesmente eram colocados no meio das placas circulares do equipamento.

3.3.3 Análise estatística

Todas as atividades de análise estatística e de desenvolvimento de modelos empíricos foram realizadas com auxílio do *Software Statistica* versão 10.0, desenvolvido pela Stat Soft Inc (STATSOFT, 2011a).

Em virtude de terem sido realizadas réplicas nos ensaios mecânicos, conseguiu-se realizar uma análise estatística baseada no modelo de distribuição normal, calculando-se a média amostral, o desvio padrão e erro de medida. As equações usadas para caracterizar os dados são apresentadas a seguir:

- Média amostral

$$\bar{X} = \sum_i^N p_i x_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} x_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (3.1)$$

- Variância amostral

$$S_{x^2} = \sum_{i=1}^N p_i (x_i - \bar{X})^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{N}\right) (x_i - \bar{X})^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (3.2)$$

- Desvio padrão

$$S_x = \sqrt{S_{x^2}} \quad (3.3)$$

- Erro experimental

$$E = \frac{2 \cdot S_x}{\sqrt{N}} \quad (3.4)$$

Onde x_i é o i -ésimo valor medido e N é o número de réplicas adotadas.

Os dados obtidos dos experimentos foram usados para encontrar modelos empíricos capazes de descrever satisfatoriamente o sistema, com o menor número de parâmetros possível. Esta etapa foi desenvolvida de forma iterativa, começando-se com a proposta de um modelo. Caso o coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o modelo fosse insatisfatório (abaixo de 0,7), o modelo era descartado. Assim, novos modelos eram propostos até que fossem encontrados coeficientes de correlação mais próximos de 1. A partir do modelo selecionado, os parâmetros não significativos, com menos de 95% de nível de confiança, eram retirados gradativamente, até a obtenção do modelo reduzido e com todos os parâmetros significativos.

O modelo inicial incluiu termos lineares (chamados de efeitos principais) e termos não lineares (formados pelo produto das N variáveis independentes), como mostrado na Equação 3.5.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^{NX} a_i x_i + \sum_{i=1}^{NX-1} \sum_{j=i+1}^{NX} b_{ij} x_i x_j + \dots \quad (3.5)$$

Onde y representa a variável de saída, x_i e x_j são os fatores independentes (valores normalizados) e a_0 , a_i , b_{ij} são parâmetros do modelo.

3.4 Avaliação dos Materiais

A etapa de avaliação de materiais consistiu em submeter os materiais com boas propriedades mecânicas a ensaios de tamponamento. O objetivo foi determinar se os materiais produzidos pela reticulação do PVA podem ser promissores para uso como tamponantes de fraturas encontradas nos poços de perfuração. Nos ensaios de tamponamento foi avaliada a capacidade de obstruir a passagem de água a alta pressão através de um leito poroso. Com o sistema 1, logo após ter encontrada uma mistura eficiente para o tamponamento em uma pressão de 100 psi, decidiu-se fazer uma análise de sensibilidade para determinar o efeito da mudança das concentrações de reagentes sobre a eficiência de tamponamento. Adicionalmente, a mistura que se mostrou mais eficiente no processo, foi submetida a pressões maiores do que 100 psi, para averiguar a máxima pressão resistida pelo material. Para o sistema 2, as misturas submetidas a pressões maiores a 100 psi foram escolhidas com base na análise dos resultados dos ensaios previamente realizados, principalmente relacionados à caracterização mecânica do material.

3.4.1 Unidade de pressurização até 100 psi

Como mencionado, usando o sistema 1 foi realizada uma análise de sensibilidade. Esta análise permitiu determinar o efeito de uma pequena mudança das concentrações de reagentes sobre a eficiência de tamponamento. A mistura base para o ensaio foi aquela que resultou eficiente nos estudos exploratórios. Os materiais e metodologia usados em cada ensaio foram aqueles apresentados nas Seções 3.2.2.1 e 3.2.2.2, respectivamente. Adicionalmente, caracterizaram-se mecanicamente, mediante ensaios de tração e compressão, alguns dos materiais testados. O propósito foi o de correlacionar os resultados de tamponamento com as propriedades mecânicas do material.

3.4.2 Unidade de pressurização acima de 100 psi

Para realizar os ensaios de validação dos materiais, primeiramente foi selecionada a condição de reação que apresentou melhor desempenho nos ensaios de tamponamento realizados à pressão de 100 psi (apenas sistema 1). Para o sistema 2, os materiais foram selecionados em função das caracterizações mecânicas dos materiais. Nesse sentido, foram escolhidas algumas condições que poderiam resultar em um tamponamento eficiente acima de 100 psi, segundo a experiência acumulada com os resultados obtidos para o sistema 1.

3.4.2.1 Materiais

Diante da necessidade de realizar ensaios em pressões superiores a 100 psi e com alta temperatura, desenvolveu-se uma unidade experimental em aço inox que é capaz de suportar pressões de até 1000 psi, uma vez que a unidade de polycarbonato apresenta limitação na pressão máxima de trabalho de 120 psi e pode ser deteriorado por ácidos orgânicos. O sistema experimental usado para realizar os testes de tamponamento está conformado por uma unidade de pressurização que está conectada a uma bomba seringa, como mostrado na Figura 3.8. A Figura 3.10 ilustra a unidade de pressurização e seus componentes.

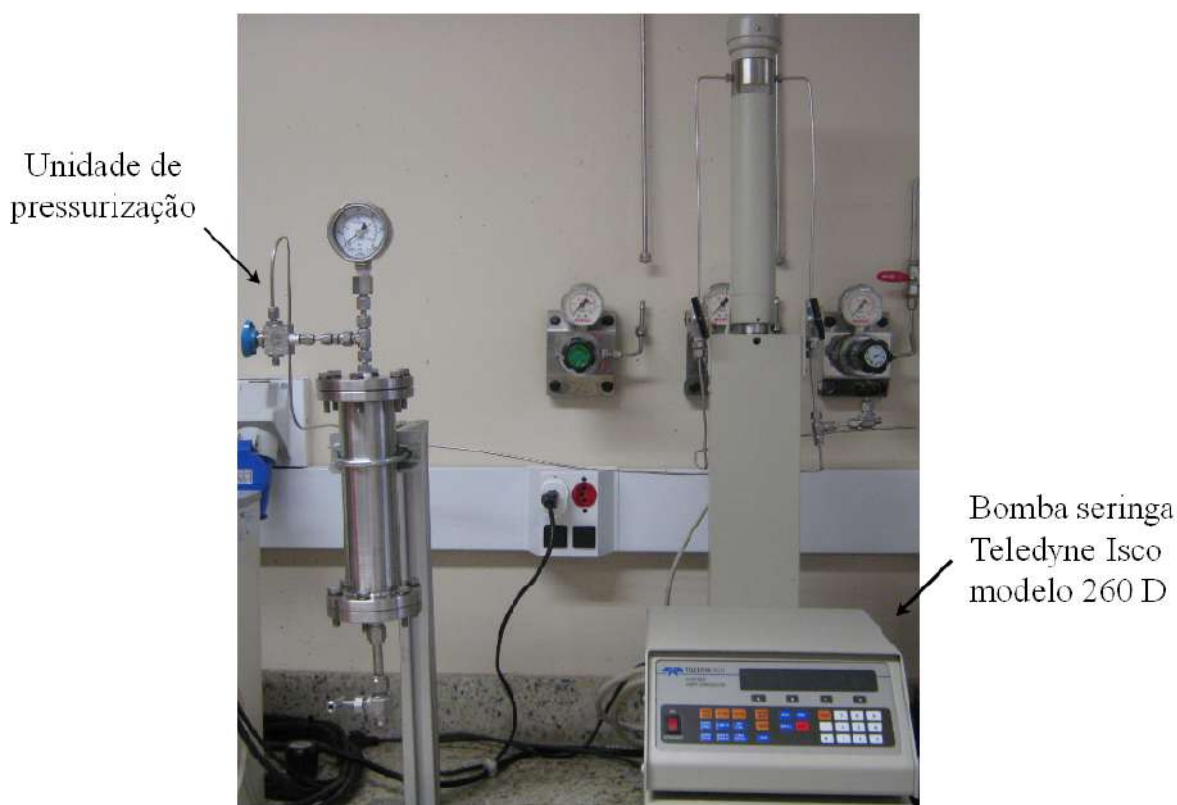


Figura 3.8: Unidade experimental utilizada nos testes de tamponamento acima de 100 psi.

A seguir estão descritos os materiais que constituem a unidade experimental e os materiais adicionais usados para executar os testes de tamponamento:

1. tubo de aço inox. flangeado, de diâmetro interno de 5,36 cm, diâmetro externo de 6,0 cm e comprimento de 23 cm;
2. flanges com 6 parafusos para fixação no tubo de aço;
3. o-rings de borracha para vedação da unidade pressurizada;

4. manômetro com faixa de operação de 0-50 bar;
5. válvula de esfera de três vias posicionada na linha de entrada do gás, conectada ao flange superior, e válvula de agulha de 1/4 de polegada posicionada na linha de saída do líquido, conectada ao flange inferior;
6. placa redonda em aço inox, de diâmetro de 5,36 cm e 6 mm de espessura, com vários furos de 5 mm distribuídos uniformemente em toda a área, e o-ring de borracha na sua extremidade (ver Figura 3.9)
7. placa redonda em teflon de diâmetro de 5,364 cm e espessura de 5 cm;
8. anel em aço de diâmetro externo de 5,1 cm, interno de 4,6 cm, e 6 mm de comprimento;
9. peneira circular plana com orifícios de 3 mm de diâmetro;
10. bomba seringa modelo 260 da TELEDYNE ISCO do Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ (EngeCol);
11. suporte metálico;
12. esferas de vidro com diâmetro de 3,5 a 4 mm, doadas pela empresa Duralon Comercial e Industrial (Rio de Janeiro, Brasil);
13. banho térmico modelo FT-2024 da FLUXO TECNOLOGIA do Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ (EngeCol).



(a)



(b)

Figura 3.9: Peça da unidade experimental usada nos testes de tamponamento: (a) Grelha em aço com furos e (b) Grelha posicionada dentro do tubo da unidade de pressurização (vista inferior).

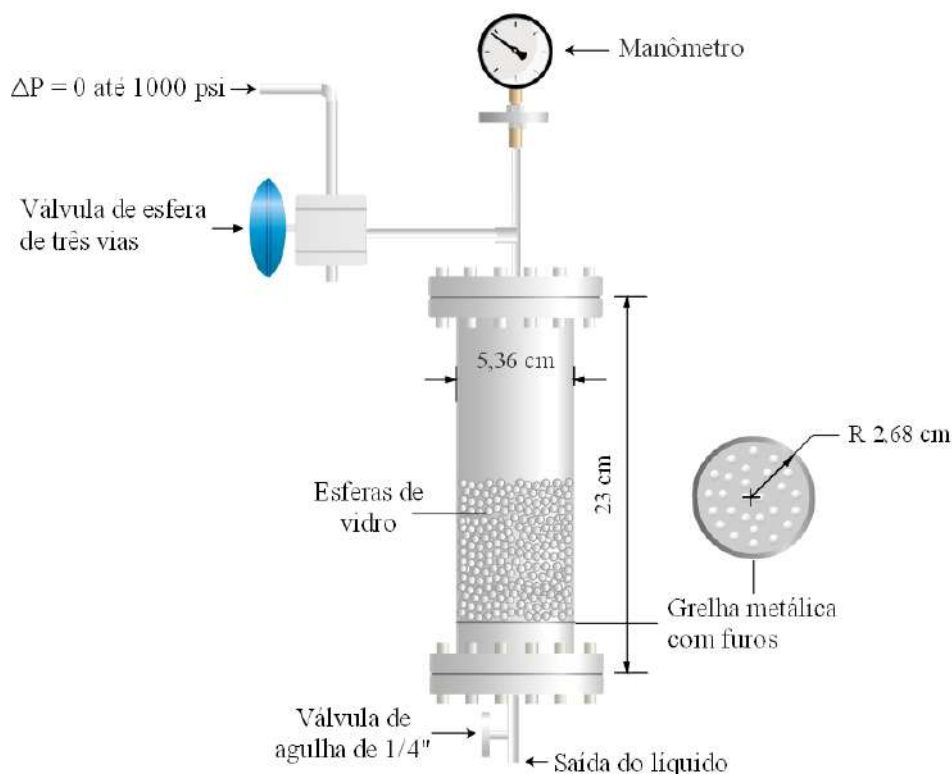


Figura 3.10: Desenho ilustrativo da unidade de pressurização e seus componentes.

3.4.2.2 Metodologia

Inicialmente, pesavam-se em balança analítica as quantidades de reagentes estabelecidas. Em seguida homogenizavam-se as misturas sob agitação constante. A massa total foi fixada em 80 g.

Preenchia-se o tubo com 220 g de esferas de vidro que proporcionavam uma porosidade (ϕ) do leito de aproximadamente 50% (simulando zonas de alta porosidade) e, em seguida, adicionava-se a mistura reacional. Este procedimento foi realizado usando na extremidade inferior do tubo a placa de teflon. Em seguida, o tubo era inserido dentro do banho, que se encontrava na temperatura desejada, enquanto acontecia a reação de reticulação. Neste caso, em relação aos experimentos conduzidos com o tubo de policarbonato, o aparato foi deixado 3 min a mais do que o tempo estabelecido para a reação. Isto está relacionado à alta condutividade térmica do aço inoxidável ($15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), muito superior à do policarbonato.

Logo após o término do tempo da reação de reticulação, o tubo era retirado do banho. Substituíam-se então a placa de teflon pela placa de aço perfurada, equipado com a peneira de metal para evitar que as esferas de vidro saíssem. Colocava-se então um anel de aço, que garantia que a tampa furada não escorregaria até o final

do tubo, impossibilitando a saída de água pela parte inferior do tubo. Em seguida, era colocada a tampa de aço na parte inferior do tubo. Esta tampa era conectada à válvula de agulha, que se encontrava aberta para permitir a saída da água, caso existisse vazamento.

Posteriormente, adicionavam-se 130 mL de água na parte vazia do tubo, fechando a extremidade superior com a tampa que estava conectada à bomba seringa, responsável pela pressurização do sistema. Em seguida, o tubo era colocado em um suporte de ferro, fixo com um suporte em forma de U e parafusos. Para medir o vazamento de água, colocava-se um béquer na extremidade inferior do tubo.

A pressurização do tubo inicialmente foi realizada sem usar a bomba seringa, posto que a linha de nitrogênio possuía uma pressão até de 150 psi. O tubo foi pressurizado até uma pressão de 100 psi, abrindo-se rapidamente a válvula da linha de nitrogênio. Deixava-se assim o sistema em repouso por 15 minutos. Posteriormente, a pressão era incrementada 50 psi a cada 15 minutos. Neste processo, foi usada a bomba seringa. Este procedimento era executado até que a água começava a sair pelo extremo inferior do tubo ou até que se atingia o limite de pressão da bomba, igual a 400 psi.

É muito importante salientar que a unidade desenvolvida constitui uma contribuição muito relevante do presente trabalho, dado que não existe procedimento padrão estabelecido de forma genérica para a condução dos testes de tamponamento propostos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

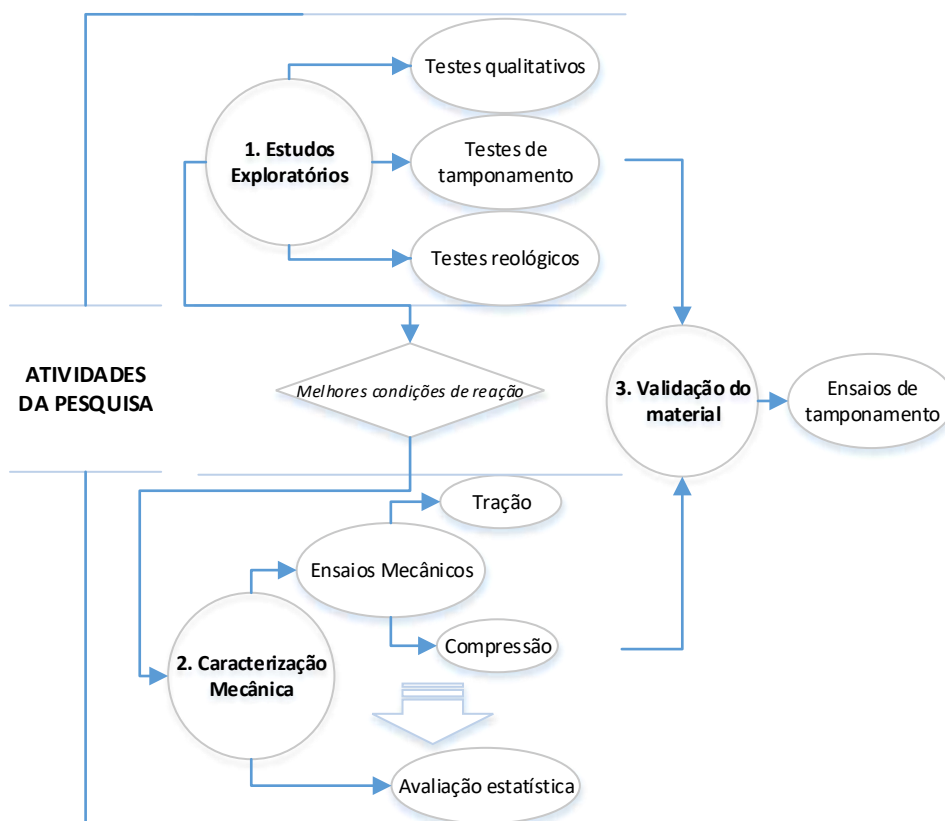


Figura 4.1: Fluxograma das atividades realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo de cada uma das atividades mencionadas no Capítulo 3. O fluxograma apresentado na Figura 4.1 resume as etapas de desenvolvimento do trabalho. Segundo a ordem da metodologia proposta, o presente capítulo está dividido em 3 seções. Na primeira seção, que corresponde aos estudos exploratórios, é apresentado o método de esta-

belecimento das faixas de trabalho que resultaram em materiais apropriados para realizar os ensaios mecânicos e de tamponamento. Na segunda seção, apresentam-se os resultados da caracterização mecânica e a análise da influência das variáveis do processo de reticulação do PVA sobre as respostas dos ensaios mecânicos. Na terceira e última seção, são apresentados os resultados dos ensaios de tamponamento, usados para validar a eficiência dos materiais usados como tamponantes de fraturas encontradas nos poços de perfuração.

4.1 Estudos Exploratórios

Como mencionado na Seção 3.2, para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizada como referência o trabalho de TRAMPUS (2016). Na etapa de estudos exploratórios, foi realizado o mapeamento da região experimental, visando avaliar qualitativamente as características do material que resulta da reação de reticulação do PVA e, estabelecer as faixas de trabalho para os estudos posteriores. Como critério para estabelecer as faixas, assim como mencionado na Seção 3.2, tentou-se otimizar o uso de reagentes. Posto que um dos objetivos da indústria é diminuir os custos da operação de controle da perda de circulação, a otimização do uso de reagentes para obtenção do material tamponante de fraturas cumpriu uma parte desse objetivo.

Os dois sistemas estudados na presente pesquisa são:

Sistema 1: PVA + $K_2S_2O_8$ + H_2O e;

Sistema 2: PVA + AA + $K_2S_2O_8$ + H_2O .

4.1.1 Testes qualitativos

Os primeiros testes qualitativos foram desenvolvidos para entender de forma geral o efeito da concentração de reagentes sobre a qualidade do material de estudo. Para estabelecer as percentagens mássicas de reagentes na mistura, utilizou-se como base aquelas misturas usadas por TRAMPUS (2016), que foram eficientes no processo de tamponamento na pressão de 100 psi. Estas misturas são:

1. 9% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ e;
2. 6% PVA + 30% ácido acrílico (AA) + 0,8% $K_2S_2O_8$.

Foram realizadas inicialmente 9 reações, reduzindo frações mássicas de reagentes usadas por TRAMPUS (2016). O objetivo era determinar valores mínimos de concentração de reagentes que ainda resultassem em hidrogéis resistentes. Assim, usando o sistema 1, soluções de 4,0 e 7% de PVA foram reticuladas com 2 e 3% de $K_2S_2O_8$. Usando o sistema 2, as mesmas soluções de PVA e persulfato de potássio foram reticuladas com 25% de ácido acrílico e uma solução adicional contendo 5,5% de PVA e 2,5% de $K_2S_2O_8$ foi reticulada com 13% de ácido acrílico. Usando o sistema 2, o ácido acrílico foi polimerizado *in situ*, usando o persulfato de potássio como iniciador.

A reticulação com persulfato de potássio ocorre quando é aquecida a mistura homogênea, posto que o persulfato de potássio é ativado, formando radicais livres que levam à reticulação do PVA. Os hidrogéis preparados com a concentração mínima de persulfato de potássio, 2%, mostraram-se pouco resistentes nas duas concentrações de PVA testadas, depois de 30 min de reação. Isto pode estar associado à baixa densidade de reticulação. Segundo TRAMPUS (2016) e RIYAJAN e SASITHORNSONTI (2013), com o incremento do teor de persulfato de potássio gera-se maior número de radicais livres, aumentando a densidade de reticulação, que se reflete no aumento da viscosidade. Quando são comparados os hidrogéis com a menor percentagem de PVA, 4%, no final do tempo de reação de reticulação (30 min), foram observadas duas fases, água e hidrogel, sendo mais marcada esta característica quando foi usada maior quantidade de persulfato de potássio. Esta característica pode estar associada à capacidade de absorção de água do hidrogel na rede polimérica. Segundo RIYAJAN e SASITHORNSONTI (2013), o aumento do grau de reticulação aumenta a resistência do hidrogel, impedindo a penetração da água na estrutura. Sendo assim, parece óbvio que o teor de PVA na mistura deve ser superior a 4%.

Em termos de cor, com auxílio do programa de edição de imagens GIMP (General Image Manipulation Program) (GIMP, 2017), foram atribuídas cores aos materiais obtidos por meio de uma análise colorimétrica em que foi usado o modelo normalizado de cores RGB (abreviatura do sistema de cores aditivas formado por vermelho (Red), Verde (Green) e azul (blue)). No modelo RGB cada cor é definida pela quantidade de vermelho, verde e azul em uma escala de 0 a 255 para cada cor, em que 0 indica ausência e o número 255 indica intensidade máxima. Nesse contexto, o RGB é identificado por uma tripla ordenada (R, G, B) de números inteiros. Segundo o mencionado, observou-se que a coloração do hidrogel mudava de amarelo leve (219, 212, 30) até amarelo forte (195, 165, 0), conforme era incrementada a percentagem mássica de persulfato de potássio. Esta característica qualitativa pode ser um indicativo do grau de reticulação, sendo que a coloração mais forte

determina que o grau de reticulação é maior. Segundo IKADA *et al.* (1974), a coloração sugere a presença de maior número de grupos carbonila na molécula de PVA. Segundo os autores, os íons de persulfato oxidam os grupos álcoois a cetonas ou aldeídos. Porém, tendo em conta que as reações realizadas pelos autores aconteceram a temperaturas superiores (100 °C) às utilizadas na presente pesquisa (80 °C) e que as análises de FTIR realizadas por TRAMPUS (2016) não mostraram nenhuma nova banda no espectro em relação ao PVA puro, não é possível comprovar essa afirmação. Portanto, decidiu-se considerar a mudança na coloração como indicativo do grau de reticulação, a despeito de inexistência de garantia formal dessa hipótese. De outra parte, quando usada a percentagem mássica de PVA de 4%, a solução ficou turva, com formação de pequenas quantidades de hidrogel distribuídas na mistura. Segundo IKADA *et al.* (1974), quando eram utilizados teores de PVA baixos, formavam-se quantidades de microgéis na solução que aumentavam, à medida que o teor de persulfato de potássio era incrementado. De fato, os autores explicam que, quando são usadas soluções muito diluídas, as cadeias poliméricas não conseguem formar uma rede uniforme. Diante disso, pode-se admitir que 4% do PVA é uma concentração muito baixa para conseguir produzir géis homogêneos; por conseguinte, esse teor não é apropriado para uso no processo de tamponamento de fraturas, pois não se conseguiria obstruir eficientemente os espaços vazios da formação rochosa.

Quando os hidrogéis foram preparados com 3% de persulfato de potássio e 7% de PVA obteve-se um material mais resistente e uniforme. Na Figura 4.2 são apresentados os hidrogéis obtidos da reticulação de 4 e 7% de PVA com 3% de persulfato de potássio após 30 min de reação a 80 °C. Percebe-se que o hidrogel produzido com a maior concentração de PVA é mais homogêneo do que aquele que possui menor concentração. No hidrogel preparado com a menor concentração de PVA (4%) visualizam-se grumos de hidrogel misturados com água.

Os materiais resultantes da reticulação do PVA com PAA foram mais resistentes do que os obtidos apenas com $K_2S_2O_8$. Comparando os materiais preparados com 25% de AA com aqueles preparados com 12,5%, encontrou-se que o aumento do ácido acrílico aumenta a resistência do material. Isso se explica em função do aumento da concentração de PAA e, portanto, de polímero, diminuindo-se ao mesmo tempo a percentagem de água no hidrogel. Evidencia-se também que a coloração se torna amarela forte ou laranja, à medida que se aumenta a percentagem mássica de persulfato. Isto pode estar relacionado mais com a percentagem mássica do persulfato na mistura do que com a reação em si, pois, como também visto nos resultados do sistema 1, o aumento da concentração do persulfato de potássio faz com que a coloração do meio se torne mais forte. Na Figura 4.3 observam-se os hidrogéis formados da reticulação do PVA com PAA após 30 min de reação a 80 °C.

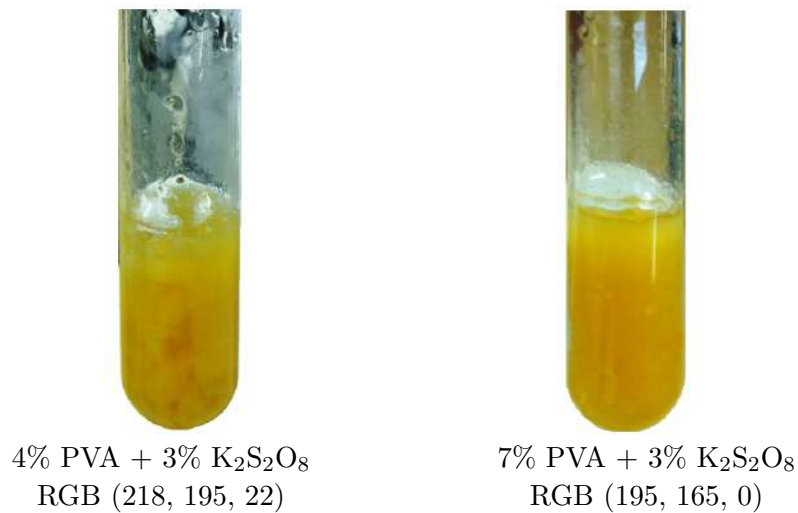


Figura 4.2: Hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio.

Em virtude do hidrogel produzido na reticulação do PVA com 12,5% de ácido acrílico apresentar resistência média (resultante de avaliação realizada mediante aplicação de esforços compressivos com espátula), em relação aos hidrogéis produzidos com maiores percentagens de ácido, resolveu-se incrementar até 15% a percentagem de ácido como forma de melhorar a resistência do hidrogel. Simultaneamente, minimizou-se até 4,5% a percentagem mássica de PVA. O aumento e diminuição das percentagens do AA e PVA, respetivamente, foram realizadas pensando na otimização do uso de reagentes, já que segundo TRAMPUS (2016), o ácido acrílico é o reagente que exerce a maior influência sobre a resistência mecânica final do material.

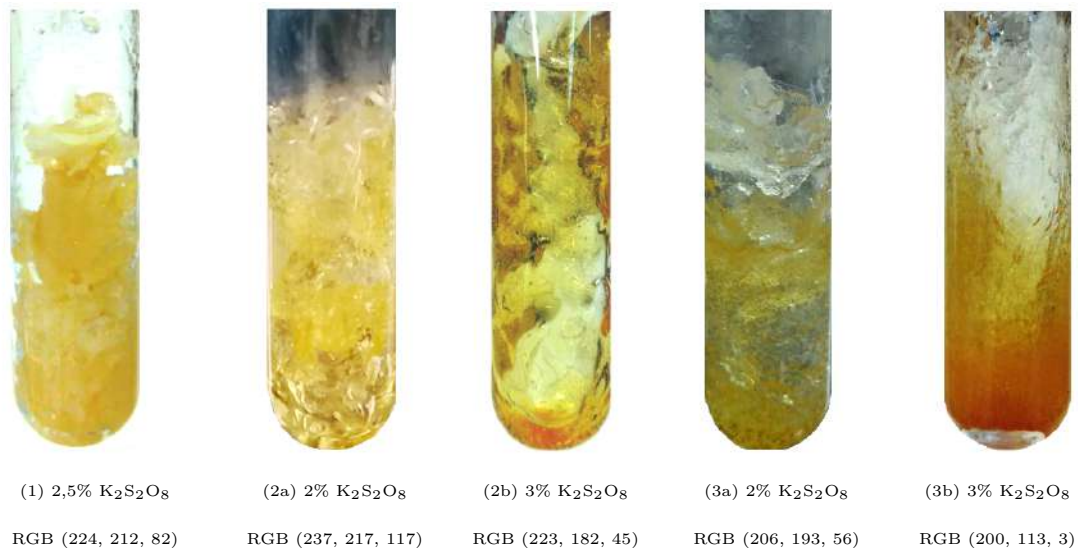


Figura 4.3: Hidrogel de PVA reticulado com poli(ácido acrílico) - 1) 5,5% PVA + 12,5% AA 2) 4% PVA + 25% AA e 3) 7% PVA + 25% AA.

Nesse sentido, nos estudos qualitativos seguintes realizaram-se reações de reticulação usando 4,5% PVA e 15% AA, variando a porcentagem mássica de persulfato de potássio desde 0,5% até 5%. A intenção com a mudança deste reagente foi avaliar a influência do teor de iniciador sobre as propriedades qualitativas finais do hidrogel. Como mostrado anteriormente, os radicais provenientes do persulfato de potássio podem contribuir tanto com o processo de reticulação, quanto com a polimerização do ácido acrílico. Analisando a Figura 4.4 de forma comparativa, observa-se que a porcentagem mássica de persulfato afeta a cor final do hidrogel. Quanto maior é a concentração de persulfato, mais amarela é a coloração. Acredita-se que a coloração amarelada, como no processo de reticulação do PVA conduzido somente com persulfato, seja devida ao fato do persulfato de potássio não só iniciar a polimerização do ácido acrílico, mas também iniciar a reticulação do PVA.

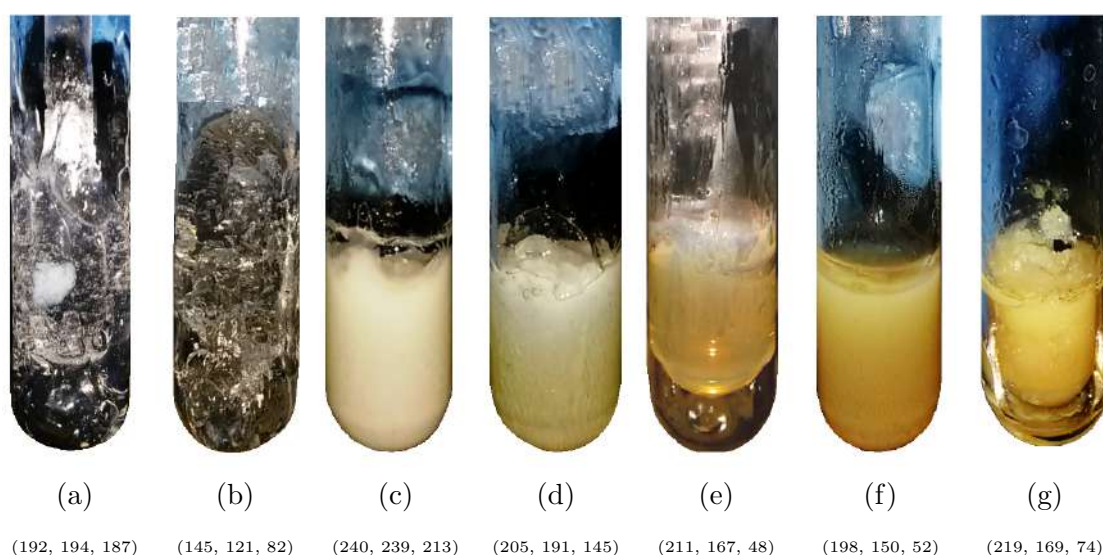


Figura 4.4: Hidrogel de 4,5% de PVA reticulado com 15% de ácido acrílico, variando a porcentagem mássica de $K_2S_2O_8$ em (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,5, (d) 2,2, (e) 3,5, (f) 4 e (g) 5%. Os valores de RGB são apresentados na parte inferior de cada imagem.

Com relação às propriedades dos hidrogéis, desde os primeiros 10 min de reação, visualizam-se os materiais como géis pegajosos e elásticos, com boa resistência mecânica. No entanto, conforme se incrementa a concentração de persulfato de potássio, o material começa a se fragilizar. Como mencionado por RIYAJAN e SASITHORNSONTI (2013), o efeito pode ser devido à alta taxa de formação de radicais livres, que conduzem à fragmentação da cadeia polimérica, competindo com o mecanismo de reticulação. Contudo, concluir que a alta concentração de persulfato de potássio na mistura gera resultados desfavoráveis é muito prematuro, pois só foram realizadas reações na temperatura de 80 °C e com as mesmas concentrações

de PVA e ácido acrílico. Portanto, decidiu-se realizar um estudo da influência das variáveis do processo de reticulação sobre as propriedades mecânicas do hidrogel, usando altas concentrações de persulfato. Os resultados serão apresentados na seção seguinte.

De acordo com o observado nos primeiros testes qualitativos de formação de gel do PVA com persulfato de potássio, decidiu-se realizar testes variando tanto a concentração de PVA quanto a de persulfato de potássio, em razão de talvez existir uma concentração adequada de persulfato para cada concentração determinada de PVA. As reações foram realizadas na temperatura de 60 °C. Além disso, outro propósito foi relacionar as características físicas do material com os valores de viscosidade obtidos por TRAMPUS (2016), já que nesta etapa foram usadas algumas das condições testadas pela autora.

Na Figura 4.5 visualizam-se os hidrogéis preparados depois de 30 min de reação. Com relação à concentração de PVA, nota-se que o aumento da concentração de PVA levou à formação de materiais mais consistentes e à liberação de água em menor grau. Comparando os hidrogéis preparados com o teor de PVA constante, consegue-se perceber que o aumento da concentração de persulfato de potássio incrementou a resistência mecânica. Todavia, também aumentou a água liberada pelo hidrogel. A presença de água no produto não é conveniente para a aplicação como material tamponante de fraturas nos poços de perfuração, já que, para que o tamponamento seja eficiente, precisa-se que o material sele completamente as fraturas, sem deixar espaços vazios. Acredita-se, portanto, que existe uma quantidade ótima de persulfato de potássio para reticular o PVA que proporciona uma única fase e um material com boas propriedades mecânicas. Parece claro, portanto, que há uma janela de concentrações úteis de $K_2S_2O_8$, definida por um par de valores mínimo e máximo para a aplicação. Do ponto de vista meramente econômico, o limite inferior parece ser o preferível.

Em relação aos dados de viscosidade do material, concluiu-se que as misturas preparadas com percentagens mássicas de PVA inferiores a 6% ou com altas concentrações de persulfato de potássio para determinada concentração de PVA não eram adequadas, uma vez que o produto final era constituído por uma mistura bifásica de água e hidrogel e que, portanto, mesmo obtendo-se valores altos de viscosidade, não seria possível considerar o material apto como tamponante. Há, portanto, uma janela operacional limitada por um limite mínimo de PVA, em torno de 6%, abaixo do qual não é possível operar de forma eficiente o processo de tamponamento.

Diante da análise dos resultados qualitativos, decidiu-se escolher uma condição de reação com o sistema 1 para realizar teste de tamponamento. O propósito foi

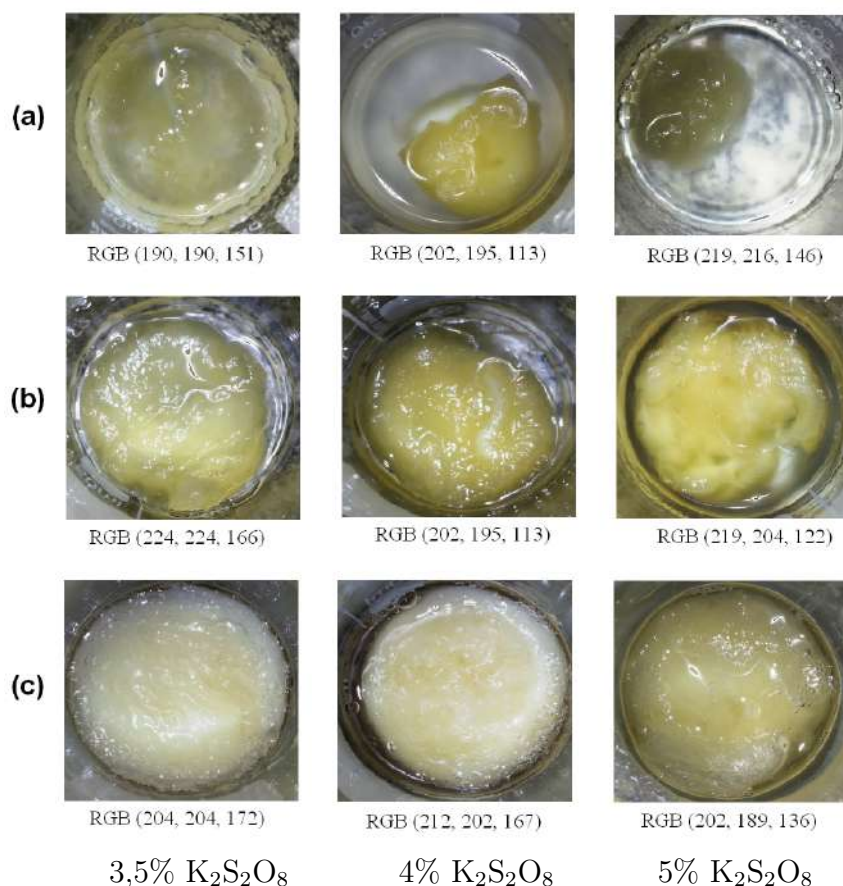


Figura 4.5: Hidrogel de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% de PVA reticulado com $K_2S_2O_8$

o de entender o comportamento do material quando submetido a alta pressão. A condição foi escolhida tendo em consideração a otimização do uso de reagentes. Nesse sentido, em razão da condição de mistura usando 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio resultar em um material com boas propriedades qualitativas (Figura 4.5) decidiu-se diminuir a concentração de PVA. Adicionalmente, do sistema 2 a condição escolhida como base para as próximas análises foi aquela que resultou em um material com boas propriedades mecânicas. Assim, a mistura constituída por 4,5% de PVA e 15% de AA foi misturada com 0,8% de persulfato de potássio visto que de acordo com os testes qualitativos, para essa condição de PVA e AA, altas concentrações de persulfato de potássio leva à fragilização do material (4.4). A seguir são apresentadas as condição de mistura escolhidas como referências:

- 8% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ + H_2O .
- 4,5% PVA + 15% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$ + H_2O .

4.1.2 Testes de tamponamento

Como mencionado, os testes de tamponamento realizados nesta etapa foram realizados com o propósito de entender o mecanismo de tamponamento e adicionalmente usá-los como base para definir apropriadamente as faixas de trabalho das variáveis de síntese para estudo das propriedades mecânicas. A escolha da concentração foi realizada com o intuito de avaliar um caso com probabilidade de apresentar sucesso no tamponamento. Começou-se com a seguinte condição reacional: 8% PVA + 3,5% persulfato de potássio na temperatura de 80 °C. O ensaio foi realizado duas vezes.

Como descrito no Capítulo 3, após do 30 min de reticulação substituiu-se a tampa fechada pela tampa vazada, pressurizando o sistema gradativamente até alcançar 100 psi. Nos dois ensaios realizados, o hidrogel não foi capaz de obstruir a passagem da água, apresentando vazamento instantâneo, conforme incrementava-se a pressão. Acredita-se que o insucesso do teste estava relacionado à concentração de PVA, que não foi suficiente para gerar um hidrogel resistente. Como verificado nos testes qualitativos, quando são usadas concentrações baixas de PVA, o produto final é uma mistura bifásica de hidrogel e água, sendo maior o efeito conforme é aumentada a concentração de persulfato de potássio. Possivelmente, este resultado faz com que o leito poroso não fique completamente preenchido com o hidrogel reticulado e, por conseguinte, não se consiga obstruir a passagem de água.

Diante dos resultados, decidiu-se aumentar a percentagem mássica de PVA até 8,5% e minimizar a de persulfato de potássio até 3%. Os testes foram realizados na temperatura de 80 °C, em duplicata. A unidade permaneceu pressurizada por 45 min a 100 psi, obtendo-se sucesso, pois o hidrogel foi capaz de obstruir totalmente a passagem de água através do leito. Na Figura 4.6 consegue-se observar o tubo com o hidrogel reticulado durante o teste. O resultado mostra a alta sensibilidade do desempenho à condição inicial e parece indicar que a janela operacional depende também de pressão de operação, dado que o vazamento no caso anterior só foi observado após a aplicação de pressão.

Segundo RIYAJAN e SASITHORNSONTI (2013), a temperatura de reação pode afetar muito a viscosidade do hidrogel. Os autores explicam que o aumento da temperatura incrementa a taxa de produção de radicais livres, fazendo com que o hidrogel seja reticulado em maior grau e em menor tempo. Assim sendo, resolveu-se realizar a reação em uma temperatura inferior a 80 °C. Pode-se admitir que se o material é eficiente quando produzido em temperaturas inferiores, possivelmente também será eficiente se produzido em temperaturas superiores, pois o material vai se encontrar mais reticulado. Nesse sentido realizaram-se testes de reação na tempe-

ratura de 60 °C com a mesma composição da mistura que resultou em desempenho eficiente.

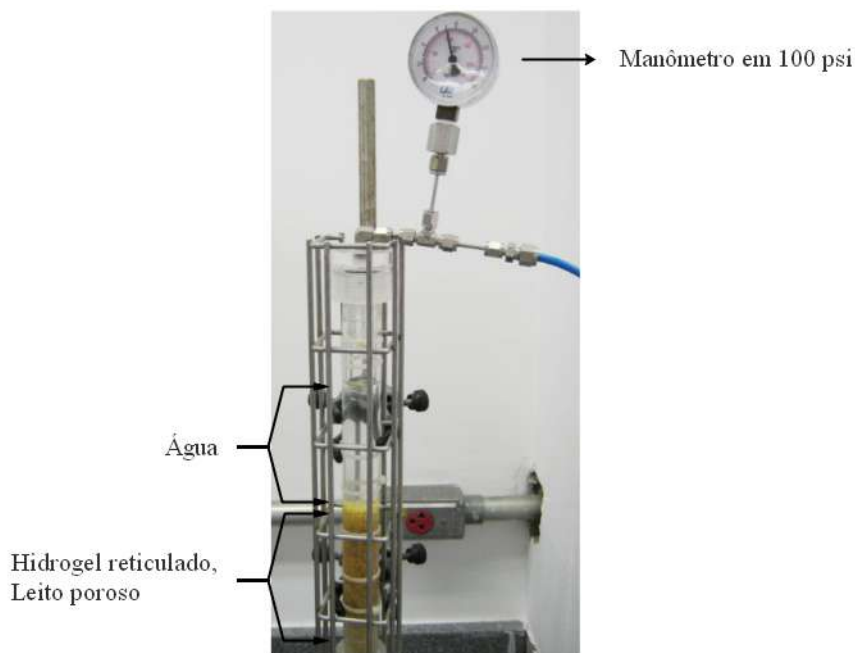


Figura 4.6: Unidade experimental com PVA reticulado com persulfato de potássio.

Adicionalmente, foram executados ensaios em que se mudou a forma de aplicação de pressão (aumento progressivo ou aplicação constante). O teste foi realizado porque se acreditava que a configuração da aplicação de pressão poderia influenciar o acomodamento das esferas ou do material, afetando o vazamento de água. A aplicação de pressão foi iniciada em 25, 50 psi ou 100 psi. Nos dois primeiros casos, incrementavam-se 25 psi a cada 10 min até chegar à pressão máxima de 100 psi. Quando era atingida essa pressão, deixava-se o sistema pressurizado por 45 min ou até que ocorresse o vazamento. Quando era aplicada pressão de 100 psi desde o início do processo, pressurizava-se o sistema durante 1 hora. O vazamento de água foi determinado com auxílio de um béquer e um cronômetro.

Além do que foi previamente mencionado, com a intenção de determinar o tempo mínimo de reação a 60 °C que resultaria em um material apropriado para tamponar na pressão de 100 psi, executaram-se reações de 20 e 35 min.

A influência da forma de aplicação de pressão na eficiência de tamponamento é apresentada na Figura 4.7. São apresentados dois grupos de barras, correspondentes a cada tempo de reticulação testado. Na parte interna das barras se encontra o vazamento ocorrido em determinada pressão. Pode-se observar que a probabilidade de vazamento aumenta conforme é incrementada a pressão inicial aplicada. Quando foi testado o hidrogel obtido em um tempo de 20 minutos, nota-se que o único caso

em que não ocorreu vazamento foi quando incrementou-se a pressão gradativamente desde 25 psi. Este atributo pode estar relacionado à natureza elástica dos hidrogéis, que proporciona capacidade de reverter as alterações na estrutura de rede, geradas por estímulos externos como a pressão (AHMED, 2015). Nesse sentido, conforme se aumenta a pressão de forma gradual, os hidrogéis têm mais tempo para se adaptar e responder melhor ao estímulo. Esse aspecto de aplicação não parece ter sido discutido em trabalhos anteriores.

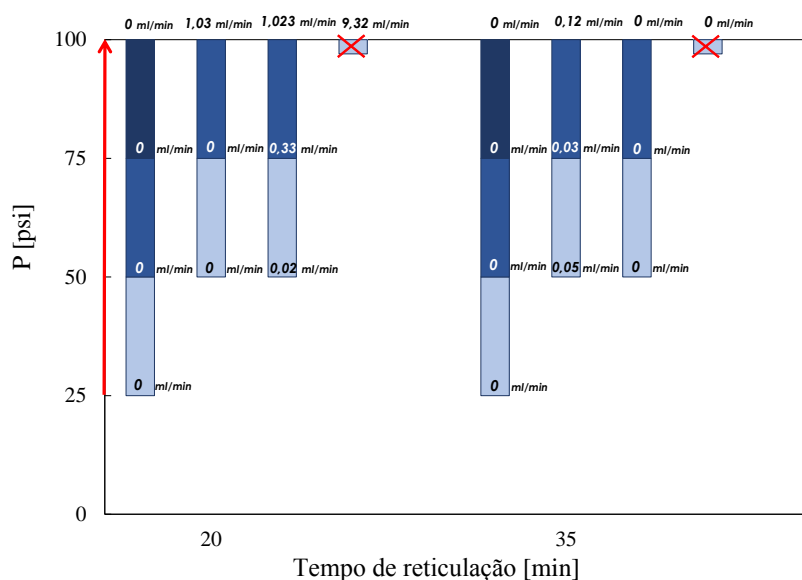


Figura 4.7: Influência da forma de aplicação de pressão sobre a eficiência de tamponamento do hidrogel produzido pela reticulação de 8,5% de PVA com 3% de persulfato de potássio, a 60 °C.

Analisando os resultados, também é possível comparar a influência do tempo de reticulação sobre a eficiência de tamponamento. Assim como esperado, quanto maior foi o tempo de reticulação, menor foi a probabilidade de ocorrer vazamento, já que um maior tempo leva a um maior grau de reticulação e, portanto, a um hidrogel mais resistente. Isso mostra que o tempo de aplicação constitui um importante parâmetro operacional do processo.

Tendo em conta que dentro do poço de perfuração o material vai estar submetido a um aumento rápido de pressão, como consequência tanto da profundidade do poço quanto do aumento da temperatura, considerou-se conveniente realizar o ensaio desde o início com a pressão mais alta; desse modo, o hidrogel apresenta menor possibilidade de se acomodar à pressão aplicada e, por conseguinte, os resultados obtidos são mais representativos. Nesse sentido, os testes de tamponamento posteriores foram realizados sempre mantendo-se a pressão desde o início do ensaio em 100 psi.

Diante do sucesso do desempenho obtido com a mistura de 8,5% PVA + 3% de persulfato de potássio no teste de tamponamento a 100 psi, resolveu-se realizar ensaios reológicos medindo a evolução da viscosidade para esse sistema. A finalidade desse ensaio foi estabelecer um valor de viscosidade de referência que garanta a obtenção de resultados satisfatórios nos testes de tamponamento a 100 psi, dado que a viscosidade também está intimamente relacionada à estrutura molecular do polímero.

4.1.3 Testes reológicos

Como mencionado anteriormente, foram escolhidas algumas concentrações da mistura reacional com base nos resultados obtidos nos testes qualitativos e de tamponamento. Inicialmente, caracterizaram-se por meio de medidas de viscosidade os materiais do sistema 1 que foram eficientes nos ensaios de tamponamento. Esses resultados foram usados como referência para o estabelecimento das faixas de trabalho para o sistema 2. Assim, foram realizadas análises com a mistura de 8,5% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ na temperatura de 60 °C, 80 °C e 90 °C. Além das reações mencionadas, foi realizada adicionalmente uma reação aumentando a percentagem mássica de persulfato de potássio até 5% a 80 °C.

Realizaram-se também reações usando o sistema 2. Além de comparar esses resultados com aqueles obtidos com o sistema 1, a intenção foi avaliar qualitativamente as características do material para estabelecer faixas de trabalho, tanto de temperatura quanto de concentração de reagentes, que resultam em materiais adequados para a condução dos ensaios mecânicos. Neste caso, o ponto de partida para o estudo foi a mistura reacional escolhida nos testes qualitativos: 4,5% PVA + 15% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$, na temperatura de 60 °C.

Na Figura 4.8 observa-se a influência da temperatura na reação de reticulação de PVA e persulfato de potássio. Pode-se perceber primeiramente que a viscosidade inicial da mistura a 90 °C é superior às outras, sendo usada a mesma concentração de reagentes. Isto ocorre porque a reação de reticulação nessa temperatura é mais rápida. Observa-se que a temperatura influencia o processo de gelificação do hidrogel: quanto maior temperatura, menor o tempo requerido para gelificar. Segundo TSITONAKI *et al.* (2010), a relação da temperatura com a taxa de reação obedece a Equação de Arrhenius. Assim, temperaturas mais altas resultam em taxas de reação mais rápidas, pois o persulfato se descompõe com maior velocidade. Chama-se ponto de gel ou de gelificação o instante em que a massa molar média do componente reticulado é igual a um valor suficientemente grande. Este ponto se caracteriza pelo aumento súbito da viscosidade do meio reacional (HERNÁNDEZ *et al.*, 2005b).

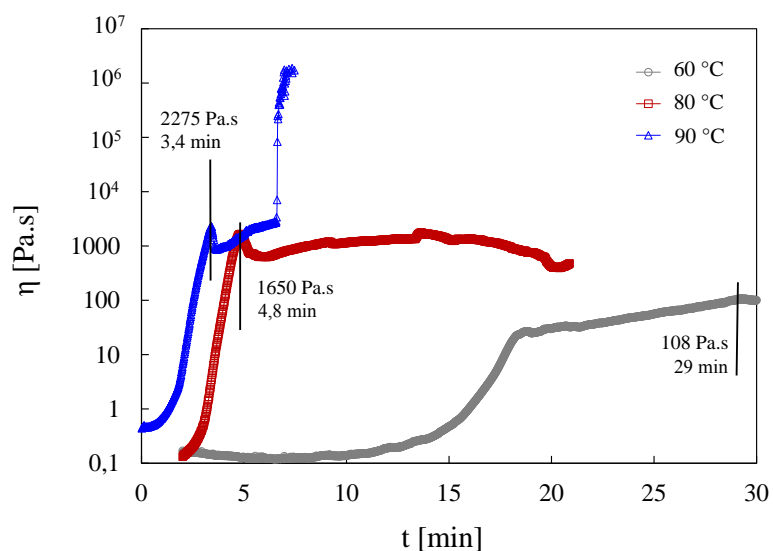


Figura 4.8: Curva de viscosidade x tempo da solução de 8,5% de PVA e 3% de $K_2S_2O_8$, a 60 °C, 80 °C e 90 °C.

Em alguns casos testados no presente trabalho, a viscosidade do hidrogel foi tão alta que o reômetro não conseguiu analisar mais a evolução da viscosidade até o fim da reação, devido à limitação do equipamento. Em outros casos visualizou-se uma queda aparente da viscosidade ou a formação de um plateau. Dita queda de viscosidade pode estar relacionada ao ponto de gel, quando o material desliza até a parte superior da geometria (região fora do perímetro de medida do equipamento), como pode ser observado na Figura 4.9.



Figura 4.9: Geometria do ensaio reológico após o deslizamento do hidrogel para a parte superior da haste por conta da viscosidade elevada.

A Figura 4.10, apresenta os resultados obtidos nas reações de reticulação de 8,5% PVA na temperatura de 80 °C, variando a percentagem mássica de persulfato

de potássio. Pode-se observar que a dinâmica do processo é similar até certo ponto de reação, em que a mistura reacional com a maior concentração de persulfato experimenta um aumento acelerado da viscosidade, enquanto aquela preparada com a menor concentração de persulfato permanece quase constante durante o tempo de reação. Analisando as curvas, pode-se inferir que provavelmente a reação de reticulação conduzida com a menor concentração de persulfato de potássio termina nesse ponto de reação, provavelmente por causa da exaustão dos radicais livres gerados. Já na mistura reacional conduzida com a maior concentração de persulfato de potássio, o fato de existirem mais radicais livres diminui a probabilidade de que os radicais fiquem desativados, aumentando o grau de reticulação e incrementando a viscosidade da mistura reacional.

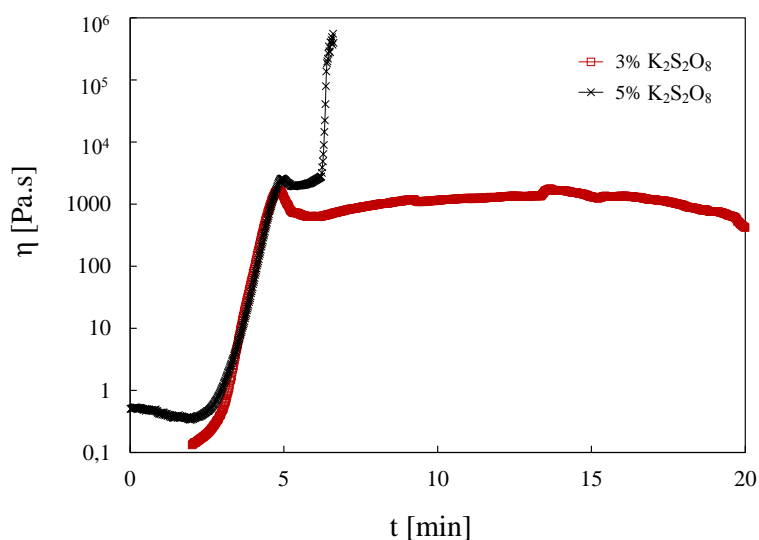


Figura 4.10: Curvas de viscosidade x tempo da solução de 8,5% de PVA com diferentes concentrações de persulfato de potássio, a 80 °C.

Nota-se que a dinâmica do processo com maior percentagem mássica de persulfato de potássio é similar a obtido quando foi usada menor percentagem de persulfato, mesmo quando a reação acontece em uma temperatura mais alta, como mostrado na Figura 4.11. Isto pode estar relacionado ao fato que as taxas de produção de espécies ativas pelo persulfato durante a reação são similares nos dois casos. Segundo LIN (2001), a taxa de geração de radicais livres aumenta com a temperatura e é proporcional à raiz quadrada da concentração inicial de persulfato de potássio. Nesse sentido, acredita-se que existe a possibilidade de obter resultados desejados ajustando a temperatura ou a concentração de persulfato de potássio em determinadas condições de reação, o que pode constituir importante fator para o projeto de operação.

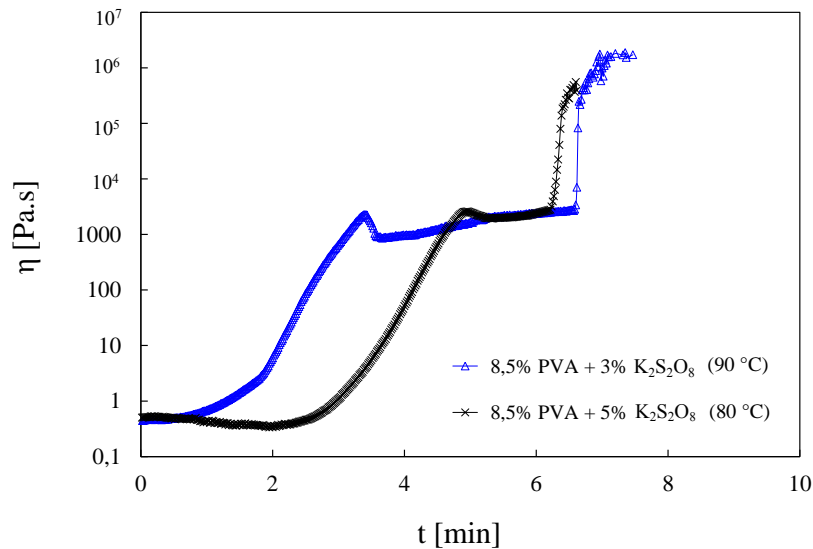


Figura 4.11: Curvas de viscosidade x tempo da solução de 8,5% de PVA com diferentes concentrações de persulfato de potássio e temperaturas.

Com relação às curvas de viscosidade *versus* tempo obtidas durante os ensaios de reticulação do PVA com o ácido acrílico, começou-se com a mistura reacional que resultou em um material com boa resistência mecânica nos testes qualitativos. Testaram-se adicionalmente outras misturas, as quais foram estabelecidas conforme eram analisados os resultados. O propósito era estabelecer as faixas de trabalho das variáveis de síntese para realizar ensaios mecânicos, sendo necessário obter um material adequado para se conseguir confeccionar os corpos de prova.

A Figura 4.12 apresenta a curva de viscosidade, sendo a temperatura e a concentração de persulfato de potássio fixas, variando-se apenas a concentração de ácido acrílico ou de PVA. Pode-se observar que o ácido acrílico e o PVA, assim como mencionado por TRAMPUS (2016), influencia o patamar de viscosidade alcançado pelo hidrogel. O aumento da concentração destes reagentes promove o incremento da viscosidade final, indicando que existe um maior grau de reticulação entre as cadeias poliméricas.

Com o propósito de explorar uma ampla região de experimentação e observar a influência da temperatura e da concentração de persulfato de potássio na evolução da viscosidade, realizaram-se reações com novas condições aumentando e diminuindo a concentração de reagentes da condição que foi escolhida como base nos testes qualitativos: 4,5% de PVA, 15% de AA e 0,8% de $K_2S_2O_8$. As reações foram realizadas tanto na temperatura de 60 °C como na de 90 °C. Analisando a Figura 4.13, observa-se que, quanto maior é a temperatura e a concentração de persulfato de potássio, menor é o tempo requerido para iniciar o processo de gelificação. Isso indica, como

mencionado anteriormente, que o incremento da temperatura leva a uma taxa de formação de radicais livres mais alta, que conduz à rápida polimerização do ácido acrílico e à consequente reticulação com o PVA. Além disso, pode-se visualizar que o aumento da concentração do PVA aumenta a viscosidade inicial da solução.

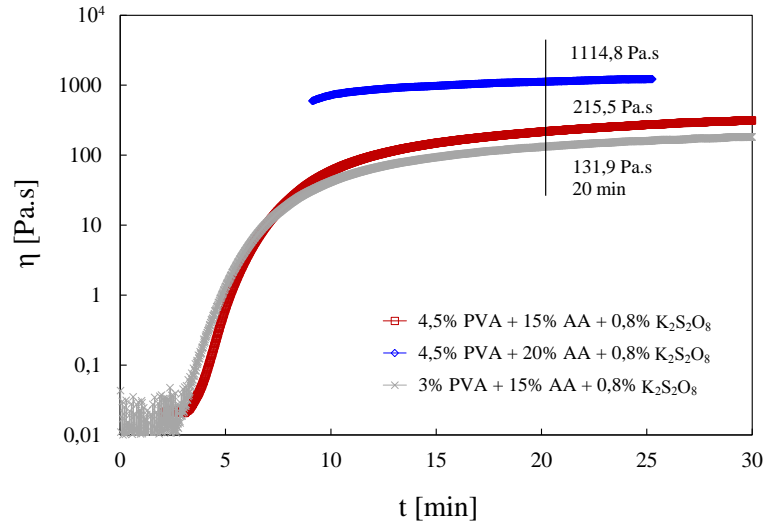


Figura 4.12: Curvas de viscosidade x tempo de reação em função da concentração de ácido acrílico e de PVA, a 60 °C.

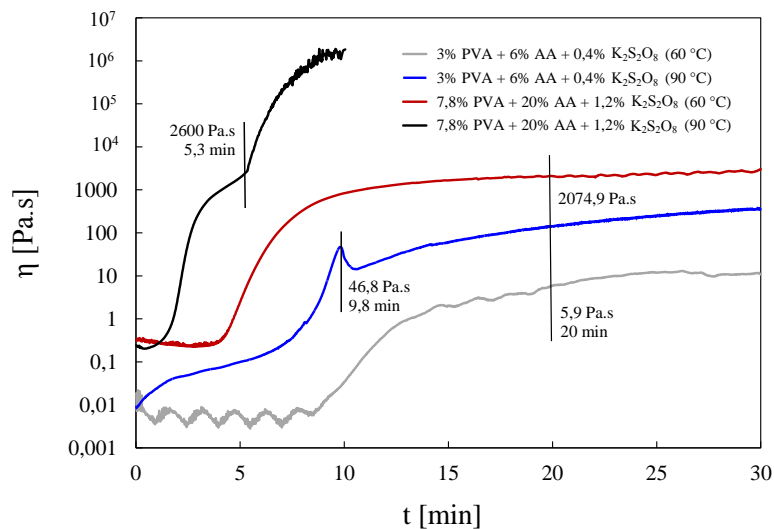


Figura 4.13: Curvas de viscosidade x tempo de diferentes misturas reacionais (sistema 2), nas temperaturas de 60 °C e 90 °C.

Pensando na aplicação como material tamponante de fraturas, percebeu-se que a mistura de: 3% PVA + 6% AA + 0,4% $K_2S_2O_8$ não conduziria a um tamponamento eficiente, nem mesmo na temperatura de 90 °C. Isso ocorre porque a viscosidade atingida foi muito baixa em relação à obtida usando a mistura do sistema 1, que tamponou eficientemente a 100 psi. Além disso, qualitativamente o

material obtido pareceu apresentar baixa resistência mecânica.

Uma condição importante que deve ser levada em conta durante o desenvolvimento do presente trabalho é o fato de que a condição da mistura reacional usada na aplicação como tamponante de fraturas deve ser eficiente em diversas temperaturas, pois a temperatura de poço é uma variável não controlável do processo. De acordo com essa lógica, a composição mencionada foi descartada. No entanto, durante a reação de reticulação usando as concentrações mais altas de reagentes na temperatura de 90 °C, foi alcançado o limite máximo de torque do reômetro, ficando presa a geometria superior dentro do copo. Isto, além de mostrar o alto valor de viscosidade alcançado, mostrou a alta resistência mecânica do hidrogel.

Diante do observado, decidiu-se realizar reações adicionais na temperatura de 90 °C com menores concentrações de reagentes, com a intenção de encontrar um material altamente resistente e de otimizar o uso de reagentes. Na Figura 4.14 pode-se observar que as curvas cinza e preta experimentam quase a mesma dinâmica no processo de gelificação, apesar de serem usadas concentrações distintas de reagentes. Tal característica pode indicar que a concentração de PVA, quando são usadas altas concentrações de ácido acrílico, exerce uma influência menor sobre a viscosidade final do hidrogel produzido. Porém, no processo de gelificação, com o incremento da concentração de PVA incrementa-se tanto o patamar de viscosidade inicial da solução, como mencionado por TRAMPUS (2016) quanto o tempo de gelificação, como mencionado por HERNÁNDEZ *et al.* (2005b). Comparando a curva cinza com a vermelha, nota-se novamente que a concentração de ácido acrílico influencia marcadamente a viscosidade final atingida pelo hidrogel.

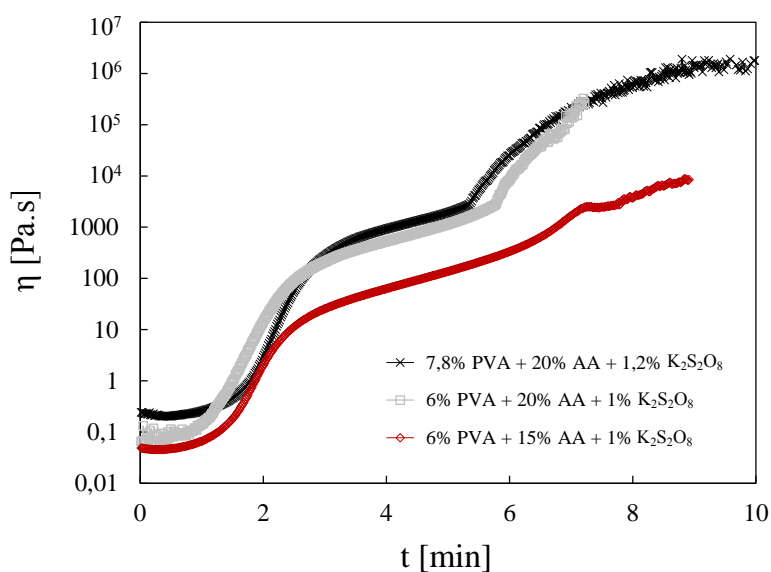


Figura 4.14: Curvas de viscosidade x tempo de soluções preparadas na temperatura de 90 °C (sistema 2).

Com relação às características qualitativas do produto, concluiu-se que na temperatura de 90 °C é possível obter materiais adequados para o preparo de corpos de prova e execução de ensaios mecânicos; porém, em temperaturas inferiores, o material é muito pegajoso. Esta característica não significa que o material tenha baixa resistência mecânica, mas o fato de ser pegajoso impossibilita a obtenção de corpos de prova adequados para serem submetidos a ensaios mecânicos. Sendo assim, foram realizados testes adicionais a uma menor temperatura de reação, tentando obter resultados satisfatórios a respeito das características qualitativas.

Na Figura 4.15 é apresentada a evolução da viscosidade para diferentes condições de reação, contendo menores quantidades de PVA e realizadas a temperaturas mais baixas. As análises da viscosidade mostram valores muito mais baixos que os reportados anteriormente. Examinando os produtos obtidos, foi concluído que não é possível obter materiais apropriados para gerar corpos de prova em temperaturas inferiores ou igual a 70 °C com as concentrações de mistura propostas, devido à alta aderência e viscosidade baixa do material. A partir das descobertas, para a elaboração dos corpos de prova usaram-se temperaturas superiores a 70 °C, no entanto, o procedimento padrão usado impediu a obtenção entre 71 °C e 75 °C. Deste modo a temperatura mínima de reação foi estabelecida em 76 °C. A temperatura máxima foi fixada em 90 °C, pois a reação acontece em condições atmosféricas; logo, o uso de temperaturas mais altas pode levar à evaporação da água.

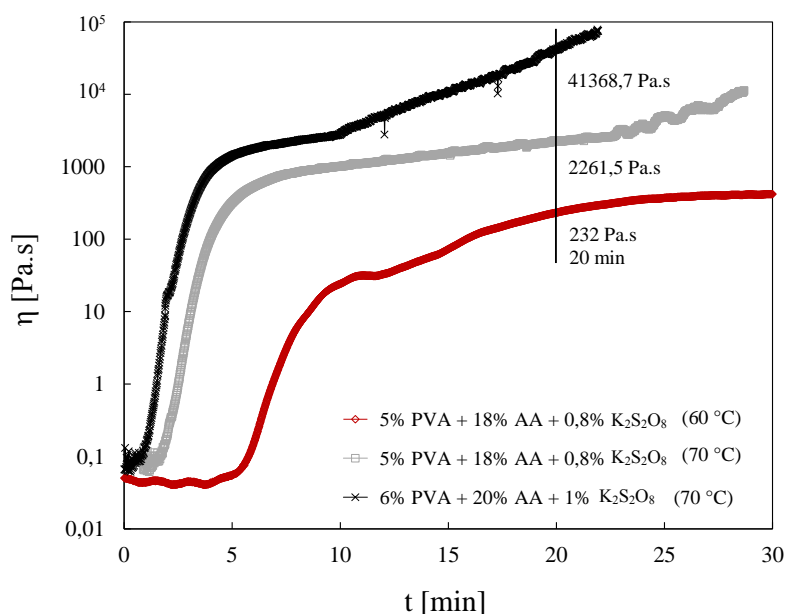


Figura 4.15: Curva de viscosidade x tempo de hidrogéis de PVA reticulado com poli(ácido acrílico), a 60 °C e 70 °C.

4.2 Caracterização Mecânica dos Materiais

4.2.1 Obtenção de corpos de prova

Como mencionado na Seção 3.3.1, para estabelecer a metodologia padrão no processo de moldagem dos corpos de prova, foram variados o intervalo de tempo de degaseificação, a carga aplicada sobre o material durante o período de reticulação e a carga aplicada durante o tempo de resfriamento. A mistura escolhida para realizar os ensaios foi aquela caracterizada por TRAMPUS (2016) pois a intenção era comparar os resultados desse trabalho com os resultados obtidos usando a metodologia proposta no presente trabalho. A mistura foi: 6% PVA + 30% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$.

Vale ressaltar que durante a realização de réplicas usando a metodologia proposta por TRAMPUS (2016), na qual a reação de reticulação acontecia sobre uma placa de aquecimento, encontraram-se erros experimentais elevados. Segundo análises realizadas, os erros estavam relacionados com a metodologia usada, uma vez que o aquecimento da mistura não era promovido de forma homogênea e os corpos de prova ficavam com diferentes espessuras, pois a quantidade de mistura inserida no molde não era controlada e os corpos de prova ficavam com bolhas no interior. Desta forma, a metodologia usada neste trabalho foi a de moldagem por compressão.

As três metodologias que resultaram em melhores corpos de prova, são descritas a seguir:

- Metodologia A: Degaseificação a cada 3 minutos, com carga aplicada de 3 toneladas durante o tempo de moldagem e 2 toneladas durante o tempo de resfriamento, produzindo-se corpos de prova com formato de gravata;
- Metodologia B: Degaseificação a cada 5 minutos, com carga aplicada de 3 toneladas durante o tempo de moldagem e 1 tonelada durante o tempo de resfriamento, produzindo-se corpos de prova com formato retangular;
- Metodologia C: Degaseificação a cada 5 minutos, com carga aplicada de 5 toneladas durante o tempo de moldagem e 2 toneladas durante o tempo de resfriamento, produzindo-se corpos de prova com formato retangular.

Na Tabela 4.1 são especificadas as dimensões dos três corpos de prova testados em cada metodologia. Visualizando os resultados da metodologia B e C, em que foram usados moldes retangulares, pode-se observar que existe uma grande variação nas dimensões dos corpos de prova, especialmente na largura. Isto pode

estar relacionado ao fato de que o material resultante da reticulação de PVA com poli(ácido acrílico) tem como qualidade a capacidade de aderir fortemente a diversas superfícies, entre elas o metal. Esta característica dificulta a confecção de bons corpos de prova, pois na extração deste do molde, chega-se a danificar o modelo. Especificamente, os formatos de gravata, pela configuração natural com uma pescoço fino, apresentam maior dificuldade de manipulação que os formatos retangulares.

Tabela 4.1: Dimensões dos corpos de prova obtidos em cada uma das metodologias usadas.

Metologia	Corpo de prova	Largura [mm]	Espessura [mm]	Área-Seção transversal [mm ²]
A	1	2,5	2,8	7,00
	2	2,7	2,5	6,75
	3	2,7	2,6	7,02
	Média	2,63	2,63	6,92
	Variância	0,0133	0,0233	0,0226
	Desvio padrão	0,0116	0,1527	0,1504
	Erro	0,1333	0,1764	0,1737
B	1	7,8	2,0	15,6
	2	7,4	1,9	14,06
	3	6,1	2,0	12,20
	Média	7,1	1,97	13,95
	Variância	0,79	0,0033	2,8985
	Desvio padrão	0,8888	0,0577	1,7025
	Erro	1,0263	0,0666	1,9659
C	1	6,3	2,0	12,60
	2	6,9	2,1	14,49
	3	7,5	2,0	15,00
	Média	6,9	2,0	13,93
	Variância	0,36	0,0033	1,4907
	Desvio padrão	0,6	0,0577	1,2209
	Erro	0,6928	0,0666	1,4098

Na Figura 4.16 são exibidos os perfis de tensão nominal (σ_N) *versus* deformação nominal (ε) obtidos dos ensaios de tração realizados. Na Tabela 4.2 estão presentes os valores de tensão máxima e deformação na tensão máxima, obtidos em cada caso.

Como a intenção nesta etapa era estabelecer a metodologia padrão de confecção de corpos de prova, os perfis de esforço *versus* deformação não foram analisados, pois análises mais aprofundadas serão feitas mais adiante. Porém, são comparados os erros experimentais dos valores obtidos com três corpos de prova analisados em cada metodologia.

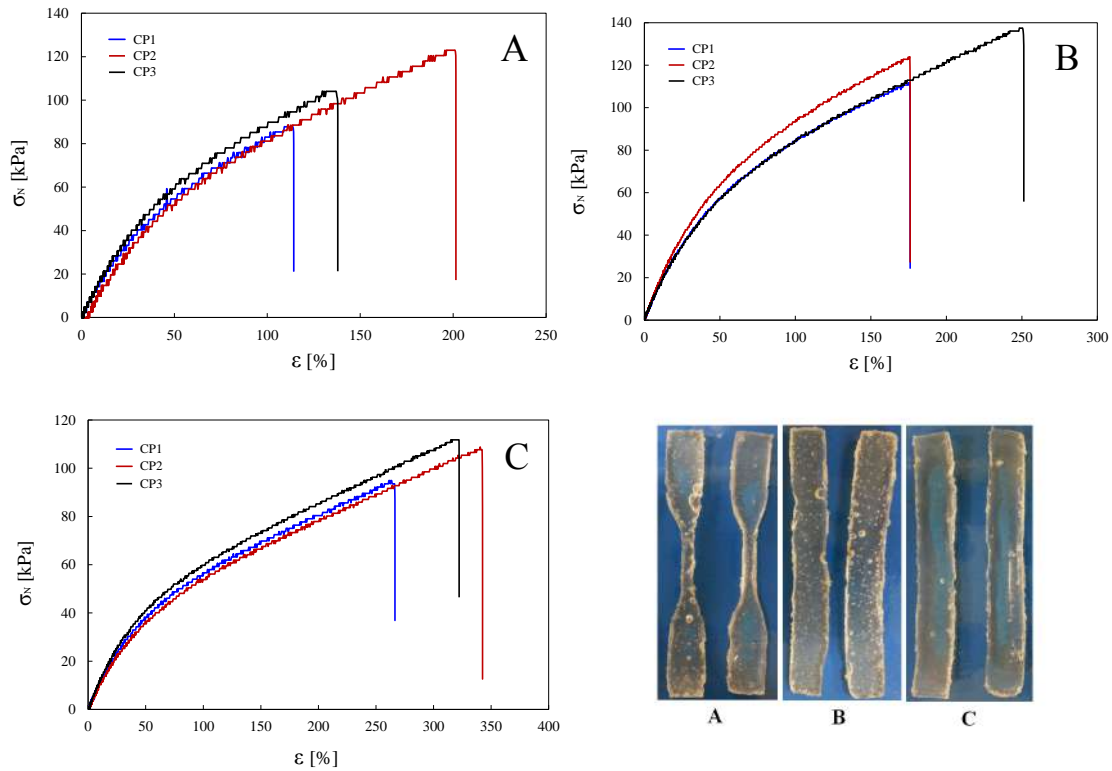


Figura 4.16: Perfis esforço-deformação dos corpos de prova confeccionados usando as metodologias A, B e C. Corpos de prova respectivos - Inferior direito.

Analisando a Figura 4.16 e a Tabela 4.2, percebe-se que a metodologia que forneceu melhores corpos de prova foi a **Metodologia C**, pois: 1) o erro experimental foi inferior aos encontrados usando as outras metodologias, 2) o perfil esforço *versus* deformação encontrados para os três corpos de prova testados foram similares e 3) a quantidade de bolhas dentro do material foi minimizada. Vale ressaltar que TRAMPUS (2016), mesmo testando corpos de prova com bolhas, obteve valores superiores aos encontrados no presente trabalho (110,8 kPa e 450%, para tensão máxima e deformação na tensão máxima, respectivamente). Isto pode indicar que o que influencia em maior grau a resposta média é o tamanho do corpo de prova, não a presença de bolhas em seu interior. Os confeccionados por TRAMPUS (2016) possuíam valores de espessura maiores em 0,1 a 0,3 mm do que os confeccionados no presente trabalho. A diferença surge do fato de que durante o processo de moldagem por compressão o excesso de material inserido dentro dos moldes é jogado para fora

do molde nivelando-o com a borda.

Tabela 4.2: Valores de tensão máxima e deformação de tensão máxima obtidos com cada metodologia. Composição de mistura: 6% PVA + 30% ácido acrílico + 0,8% persulfato de potássio.

Metodologia	Corpo de prova	Tensão máxima [kPa]	Deformação na tensão máxima [mm]
A	1	86,0	21,5
	2	125,5	38,0
	3	104,0	25,3
	Média	105,2	28,3
	Variância	391,1	74,7
	Desvio padrão	19,8	8,6
	Erro	22,8	9,9
B	1	117,7	34,4
	2	123,9	35,1
	3	137,4	48,9
	Média	124,3	39,5
	Variância	165,3	66,9
	Desvio padrão	12,8	8,2
C	1	93,3	51,5
	2	108,8	67,1
	3	111,8	62,1
	Média	104,6	60,2
	Variância	98,6	63,4
	Desvio padrão	9,9	7,9
	Erro	11,5	9,2

Outra característica importante que se percebe na imagem dos corpos de prova apresentados na Figura 4.16 é que aqueles que possuem maior número de imperfeições, sejam pelas bolhas no interior ou pelo dano provocado na extração, atingem menores deformações antes da fratura. Isto poderia ser esperado pois, em ensaios de tração, se existem trincas ou imperfeições no corpo de prova, estas são acentuadas à medida que é aplicada a força de tração (SWALLOWE, 2013). Além disso, por causa do efeito mencionado, a variabilidade entre as respostas aumenta significati-

vamente. É evidente que, conforme foram sendo produzidos os corpos de prova, a habilidade e prática na obtenção foi melhorada consideravelmente, resultando em erros experimentais menores, como poderá ser verificado adiante.

Diante do que foi mencionado, decidiu-se usar a metodologia C, que forneceu melhores resultados. Além disso, considerou-se conveniente usar o molde de formato retangular, pois mesmo sem cumprir com o formato especificado pela norma ASTM, esse fator facilitava a obtenção de melhores corpos de prova e, portanto, a comparação entre resultados da caracterização mecânica e o estudo de influência das variáveis sobre as propriedades mecânicas puderam ser realizadas de forma mais precisa.

Para os ensaios de compressão, os corpos de prova foram obtidos com a mesma metodologia, mas a carga aplicada durante o tempo de moldagem foi de 4 toneladas. Ademais, o resfriamento foi realizado na mesma prensa de moldagem circulando água à temperatura ambiente.

4.2.2 Ensaios mecânicos

O objetivo principal da caracterização mecânica dos materiais foi verificar como cada variável de entrada (concentração de reagentes, temperatura e tempo de reação de reticulação) afetava as variáveis de saída (tensão máxima e deformação de tensão máxima). Os valores usados para o desenvolvimento dos modelos empíricos correspondem à mediana de três valores individuais medidos no ensaio, para qualquer uma das propriedades medidas (tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade). Os valores de tenacidade e do módulo de elasticidade foram encontrados a partir das curvas esforço-deformação. A tenacidade foi obtida integrando a área sob a curva até o ponto de ruptura. O módulo foi definido como a inclinação média no intervalo de deformação $\varepsilon_2 = 0,25\% - \varepsilon_1 = 0,05\%$ (SWALLOWE, 2013). A compilação dos resultados obtidos para cada um dos planejamentos desenvolvidos, incluindo os valores de mediana, média e desvio padrão, estão apresentados no Apêndice A. Vale destacar que os corpos de prova não foram secos; ou seja, os ensaios de tração e compressão foram realizados logo após da confecção dos corpos de prova; portanto, apresentam elevados graus de hidratação, o que fragiliza o material. Isto, está em concordância com a aplicação final dos materiais.

Como mencionado no Capítulo 3, os limites dos planos experimentais foram estabelecidos analisando os resultados obtidos dos estudos exploratórios. De forma geral, foram realizados planejamentos fatoriais completos ou fracionados a 2 níveis,

sendo o limite inferior normalizado em (-1) e o limite superior em (+1). Além disso, foram realizados três experimentos no ponto central (0) para estimar o erro experimental. O número de experimentos foi definido como: $NE = NL^{NV-X} + NR$, onde NL é o número de níveis, NV é o número de variáveis de entrada, $X = 0$ ou $X = 1$ para o plano fatorial completo ou fracionado respectivamente e NR é o número de réplicas no ponto central. Para realizar os ensaios de compressão, foi usado o mesmo plano usado para as análises de tração.

Para o caso da reticulação conduzida com o persulfato de potássio, foi montado um planejamento experimental fatorial fracionado, com quatro variáveis de entrada. As variáveis de entrada foram: temperatura, tempo de reação de reticulação, concentração de PVA e concentração de persulfato de potássio. Na Tabela 4.3 são apresentados os intervalos de variação das variáveis.

Tabela 4.3: Intervalos de variação das variáveis - Reticulação PVA/K₂S₂O₈.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
% mássica PVA	8,5	9	9,5
% mássica K ₂ S ₂ O ₈	2,5	3	3,5
Tempo [min]	30	45	60
Temperatura [°C]	76	83	90

Inicialmente, com o intuito de facilitar a visualização da correlação existente entre a tensão máxima e a deformação de tensão máxima que suporta o hidrogel formado pela reticulação do PVA com o persulfato de potássio com as variáveis independentes, calcularam-se as matrizes de correlação tanto para os ensaios de tração quanto para os ensaios de compressão. Quanto mais próximo de 1 é o coeficiente de correlação, mais correlacionadas são as variáveis. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores obtidos. Vale ressaltar que só são mostrados aqueles valores dos coeficientes de correlação entre as variáveis de saída e as de entrada, visto que o uso de planejamentos ortogonais permite a análise estatística de cada uma das variáveis de entrada de forma independente, já que os coeficientes de correlação entre estas é igual a zero (BARROS NETO *et al.*, 2004). O procedimento descrito foi realizado com todos os planos experimentais desenvolvidos.

Com base na Tabela 4.4, é possível observar que a variável de entrada que está mais correlacionada com as duas variáveis de saída é a percentagem mássica de persulfato de potássio. O aumento desta variável conduz ao aumento da tensão de força máxima, tanto para tração quanto para compressão; porém, gera uma diminuição na deformação de força máxima. Com relação à temperatura, percebe-

se que esta exerce um efeito semelhante à percentagem mássica de persulfato de potássio, só que em menor grau. Isto pode ser devido ao fato de que a formação de radicais livres pelo persulfato está fortemente vinculada à temperatura de reação (ODIAN, 2004). Além disso, a percentagem mássica do PVA apresenta um efeito pouco importante sobre as variáveis de resposta na faixa de concentrações avaliada. Isso não significa que esta variável não exerce influência sobre as propriedades do material, mas que o efeito é menor quando comparado com os de outras variáveis, que influenciam diretamente a cinética da reação.

Tabela 4.4: Correlações entre as variáveis de entrada do processo de reticulação do PVA com $K_2S_2O_8$ e as variáveis de saída, tensão de força máxima e deformação de força máxima - Ensaios de tração e compressão.

Ensaio	Variável	Temperatura(1)	Tempo(2)	PVA(3)	Persulfato(4)
Tração	Tensão	0,43	-0,36	-0,1	0,69*
	Deformação	-0,23	-0,17	0,14	-0,92*
Compressão	Tensão	0,35	0,06	-0,28	0,82*

Uma característica importante que pode ser observada nas matrizes de correlação montadas (Tabelas 4.4 e 4.9) foi a correlação entre alguma das variáveis com a tensão de força máxima: exerce efeito negativo na tração e positivo na compressão. Esta diferença pode estar relacionada ao fato de que o ensaio de compressão proporciona a redução de tamanho dos defeitos (falhas, microtrincas) do processamento, enquanto o ensaio de tração acentua estas falhas, aumentando as microtrincas (CANEVAROLO, 2010). Nesse sentido, pensando na aplicação para o combate da perda de circulação, em que o material vai estar exposto a todo tipo de tensões, são mais válidas as análises dos resultados dos ensaios de tração, pois se o material é eficiente na tração, também o será na compressão. No entanto, o fato de ter submetido o material a três ciclos sucessivos de compressão permitiu analisar a propriedade elástica do material. Segundo GAUTHIER *et al.* (2004), uma resposta elástica se indica pela ausência de diferenças significativas entre as respostas de cada ciclo realizado.

Diante das evidências sobre a influência das variáveis de entrada sobre as variáveis de resposta, com os resultados obtidos do ensaios de tração, desenvolveram-se modelos empíricos para descrever a tensão máxima e deformação na tensão máxima como função das variáveis: temperatura, percentagem mássica de PVA, percentagem mássica de persulfato de potássio e tempo da reação de reticulação. Vale ressaltar que, em virtude dos planejamentos propostos conterem pontos centrais, é possível verificar se existe algum efeito de curvatura no modelo. A estimativa desta nova variável, designada como C, se refere ao grau de curvatura ou não lineal-

ridade na relação entre alguns fatores e a variável dependente. Quando a curvatura é ligeira, o modelo linear obtido permite bom ajuste. No entanto, se a curvatura é pronunciada, os modelos lineares não são capazes de representar o comportamento experimental, sendo necessário substituí-los por modelos de segunda ordem. No modelo empírico linear, a variável C admite valores iguais a 1, se o cálculo for feito nos pontos centrais, e igual a 0 para os demais (STATSOFT, 2011a).

Outro fator que se levou em consideração no desenvolvimento dos modelos foi o fato de que alguns planejamentos são fracionados. Logo, com os ensaios realizados só foi possível estimar 8 grandezas independentes. Assim, depois do cálculo da média e dos quatro efeitos principais, restam apenas três graus de liberdade. Obviamente, esse número é insuficiente para fornecer estimativas independentes de todas as seis interações de dois fatores e, portanto, ficam efeitos confundidos da seguinte forma: $b_{12} = b_{34}$, $b_{13} = b_{24}$, $b_{14} = b_{23}$ (BARROS NETO *et al.*, 2004).

Os modelos desenvolvidos são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6. De forma geral, pode-se observar que os modelos propostos são bastantes satisfatórios, apresentando coeficientes de correlação de 0,98 e 0,99. A Figura 4.17 mostra a relação existente entre os valores obtidos de forma experimental e os preditos pelos modelos, para cada uma das variáveis de saída. O resultado obtido reforça a ideia de que os modelos propostos são satisfatórios para descrever os dados.

Nos modelos empíricos desenvolvidos, encontrou-se que a percentagem mássica de persulfato de potássio desempenha um papel importante no processo, resultando na variável mais significativa tanto no modelo de tensão quanto no de deformação. De outra parte, durante o desenvolvimento do modelo empírico para tensão de força máxima, o fator ou variável três (ou seja, a percentagem mássica do PVA) não foi significativa. Portanto, admitiu-se que as interações envolvendo esse fator também não eram significativas, ou seja, $b_{34} \cong b_{13} \cong b_{23} \cong 0$. Isto possibilitou atribuir o valor da interação significativa à interação b_{24} . Com relação ao desenvolvimento do modelo de deformação na tensão máxima, a variável correspondente à curvatura foi significativa. Isto pode indicar que existe um valor de máximo da variável de saída na região experimental estudada. No entanto, como os experimentos realizados não permitem o desenvolvimento de modelos mais complexos para descrever o sistema, decidiu-se analisar simultaneamente os modelos empíricos com os perfis esforço *versus* deformação que resultaram dos ensaios. Vale mencionar que todas as figuras expostas, referentes aos ensaios de tração, apresentam gráficos de tensão nominal *versus* deformação nominal. O termo nominal faz referência a que o cálculo das variáveis foi realizado com o valor da área da seção transversal inicial e com o comprimento inicial do corpo de prova, respectivamente.

Tabela 4.5: Modelo empírico que descreve a variação da tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com $K_2S_2O_8$, variando todas as variáveis do processo.

$$\text{Tensão} = a_0 + a_1 \cdot \text{Temperatura} + a_2 \cdot \text{Tempo} + a_4 \cdot \text{Persulfato} + b_{24} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{Persulfato}$$

$$R^2 = 0,98$$

Parâmetro	a0	a1	a2	a4	b24
Valor estimado	41,93	4,80	-4,00	7,63	-4,60
Desvio padrão	0,63	0,74	0,74	0,74	0,74
<i>p-level</i>	0,0002	0,0231	0,0328	0,0093	0,0251

Tabela 4.6: Modelo empírico que descreve a variação da deformação de tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com $K_2S_2O_8$, variando todas as variáveis do processo.

$$\text{Deformação} = a_0 + a_1 \cdot \text{Temperatura} + a_2 \cdot \text{Tempo} + a_4 \cdot \text{Persulfato} + c \cdot C^{**}$$

$$R = 0,99$$

Parâmetro	a0	a1	a2	a4	c
Valor estimado	58,39	-7,21	-5,26	-28,59	-8,95
Desvio padrão	1,06	1,06	1,06	1,06	2,02
<i>p-level</i>	0,0003	0,0208	0,0381	0,0014	0,0475

**Curvatura definida na página 89.

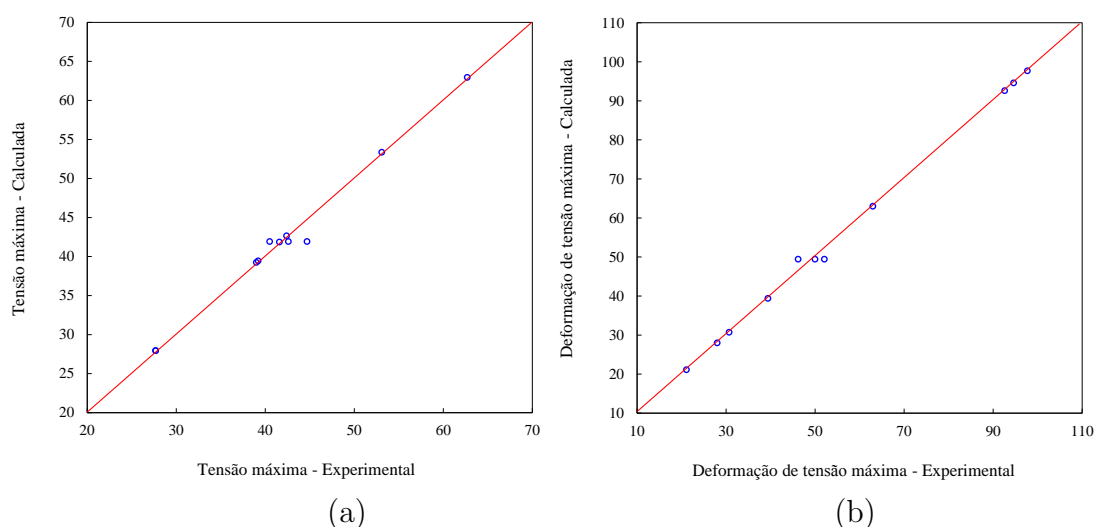


Figura 4.17: Relação entre a resposta experimental e a predita pelo modelo - Ensaios de tração, (a) tensão máxima, (b) deformação de tensão máxima.

A análise dos gráficos das Figuras 4.18 e 4.19 permitem verificar que, por meio da reticulação do PVA com persulfato de potássio, consegue-se obter materiais tanto

frágeis quanto dúcteis, sem tensão de escoamento, dependendo das condições de reação. Vale ressaltar que na análise gráfica desconsiderou-se o efeito da percentagem mássica do PVA, pois esta foi pouco significativa na análise estatística.

Especificamente, na Figura 4.18 consegue-se visualizar algumas características dos materiais obtidos, com relação ao tempo e à temperatura de reação de reticulação. Pode-se observar que, quanto maior é a temperatura, menor é a capacidade do material se deformar e maior é o efeito relativo ao tempo de reticulação sobre o comportamento mecânico do material. Percebe-se que na temperatura de 90 °C o aumento do tempo de reticulação leva à diminuição da tensão de força máxima e da capacidade de deformação alcançada pelo material. Pelo contrário, na temperatura de 76 °C obteve-se um efeito oposto sobre as duas variáveis de resposta. Esta diferença pode estar relacionada com a velocidade de produção de radicais livres pelo persulfato, já que o aumento da temperatura leva a uma taxa de liberação mais elevada. Esta condição aumenta conseqüentemente a produção de radicais livres e, portanto, incrementa-se o grau de reticulação. Todavia, o aumento do grau de reticulação incrementa a resistência até certo ponto. Segundo NIELSEN (1969), graus muito elevados de reticulação tornam o polímero muito frágil, reduzindo a sua resistência. O autor explica que a diminuição da resistência à tração pode ser devida a fissuras submicroscópicas desenvolvidas por tensões internas que resultam do encolhimento ou por mudanças térmicas, depois que a mobilidade dos segmentos moleculares foi diminuída pela reticulação.

Visualizando os modelos empíricos, percebe-se que efetivamente o que pode estar influenciando na queda da resistência do hidrogel é o excesso de reticulação entre a cadeia polimérica do PVA. No modelo de tensão (Tabela 4.5), por exemplo, a interação do tempo com o persulfato foi significativa e com efeito inverso. Isto mostra que mesmo que o aumento do persulfato de potássio proporcione um aumento da resistência à tensão, conforme aumenta o tempo de reação (ou seja, conforme aumenta o grau de reticulação), um efeito contrário é observado. Já com o modelo de deformação (Tabela 4.6), confirma-se que o aumento do tempo, da temperatura e do persulfato de potássio, que são variáveis que influenciam diretamente na taxa de produção de radicais livres pelo persulfato e, portanto, o grau de reticulação, provoca a diminuição da capacidade de deformação do material.

A influência da concentração de persulfato de potássio pode ser analisada de melhor forma na Figura 4.19. Como pode ser observado, fixando-se a temperatura e o tempo de reticulação, a concentração do persulfato influencia primeiramente a capacidade de deformação do material, mas também exerce influência sobre a tensão máxima resistida pelo hidrogel. Quanto maior é a concentração, menor é a deformação alcançada e maior é a tensão máxima. Acredita-se que este fenômeno

esteja relacionado ao fato de que uma maior concentração de persulfato de potássio provoca um aumento da rigidez no polímero, por causa do incremento no grau de reticulação. Segundo CANEVAROLO (2010), a rigidez provoca um aumento na tensão máxima, mas uma redução na ductilidade, pois o incremento do emaranhamento da rede proporciona uma movimentação mais restrita das cadeias. Porém, analisando-se em conjunto todos os resultados obtidos no sistema 1, pode-se admitir que o grau de reticulação nestes últimos exemplos não foi tão alto para minimizar a tensão máxima resistida pelo hidrogel, como no caso do aumento do tempo de reticulação a alta temperatura.

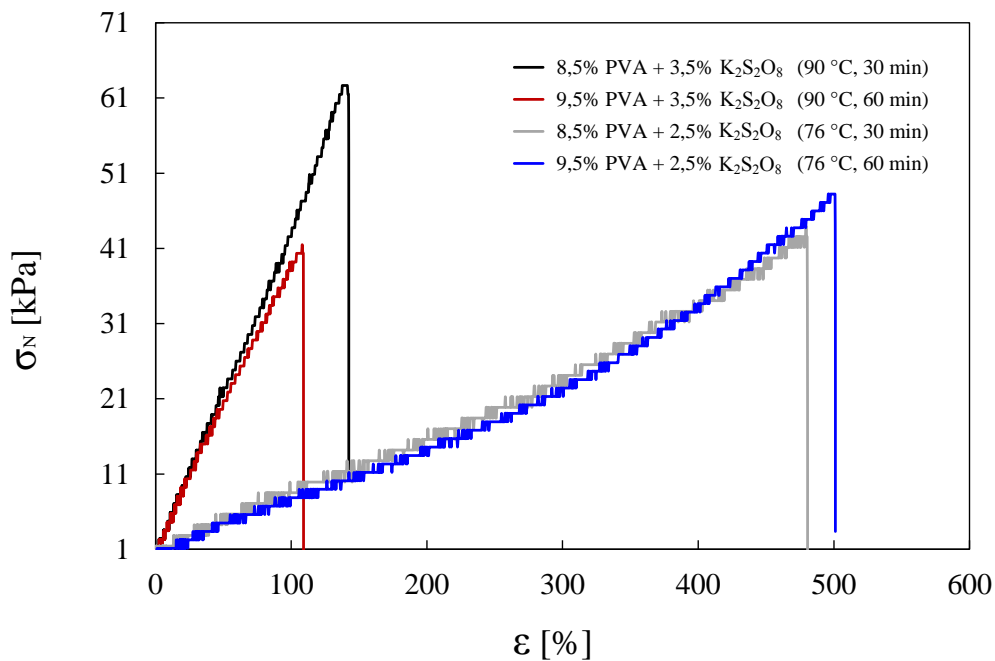


Figura 4.18: Perfis esforço *versus* deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis de PVA reticulados com persulfato de potássio, variando temperatura e tempo de reação.

É evidente então que deve existir certo grau de reticulação ótimo para produzir materiais com boa resistência mecânica, pois, analisando tanto os gráficos como os modelos empíricos desenvolvidos, percebem-se variações nos resultados devidas ao aumento do grau de reticulação. Por exemplo, na Figura 4.18 o aumento do grau de reticulação, promovido pelo aumento do tempo de reticulação, causa uma redução na tensão máxima. No entanto, na Figura 4.19 o aumento do grau de reticulação, promovido nesse caso pelo aumento do persulfato de potássio, gera um aumento na mesma variável de resposta. Nos dois modelos, as variáveis de saída são influenciadas pelo tempo, temperatura e concentração de persulfato de potássio, que são variáveis que influenciam diretamente a taxa de reação. O resultado, portanto, mostra que essas variáveis aceleram ou desaceleram a taxa de produção de radicais livres pelo

persulfato, incrementando ou diminuindo o grau de reticulação da cadeia do PVA e, por conseguinte, melhorando ou piorando as propriedades mecânicas do hidrogel.

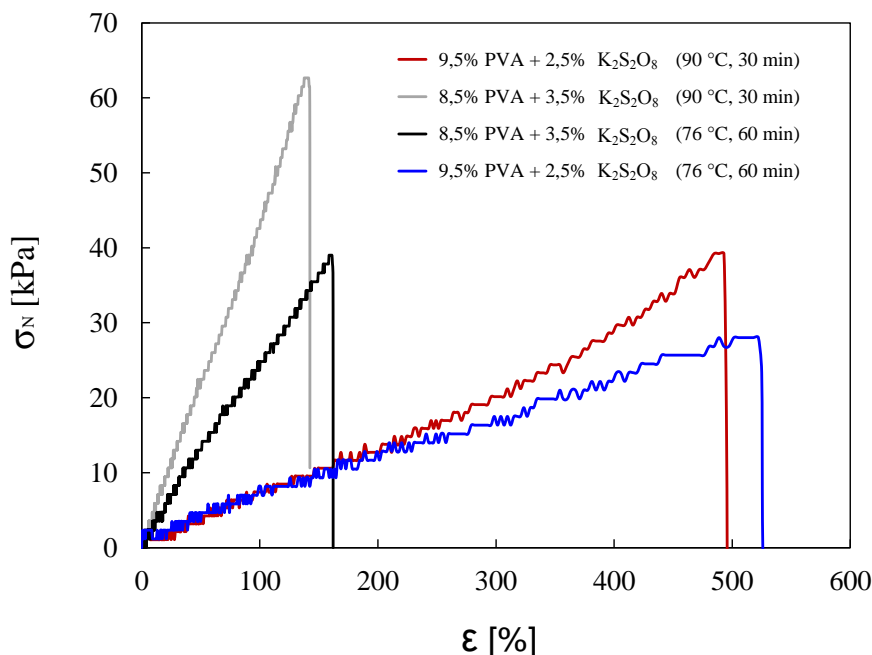


Figura 4.19: Perfis esforço *versus* deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis de PVA reticulado com diferente concentração de persulfato de potássio.

Com relação ao módulo de elasticidade, que está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, os valores foram obtidos com os perfis esforço *versus* deformação (ver Tabela A.1). Como era esperado, aquelas misturas que atingiram valores baixos de deformação apresentaram um módulo de elasticidade mais alto. Por exemplo, os módulos das curvas vermelha e cinza da Figura 4.19 foram 11,39 e 41,38 kPa respectivamente.

BRAY e MERRILL (1973) reticularam PVA com uso de feixe de elétrons. Esta técnica trabalha com o mesmo princípio de reticulação do presente trabalho; ou seja, a reticulação acontece por conta da reação entre radicais livres de polímero formados e, portanto, as conclusões fornecidas pelos autores são a princípio válidas no presente trabalho. Os autores relataram que (dentro do intervalo de 3-15 megareads de irradiação e 5-30% de PVA) o aumento da dose de irradiação subministrada (maior taxa de geração de radicais) e a diminuição da concentração de PVA (maior número de reticulações por cadeia) favorecem a formação de maior densidade de reticulação, aumentando portanto o módulo de elasticidade e diminuindo a elongação alcançada pelo hidrogel. Com relação à dose subministrada, os autores explicam que o aumento desta variável conduz a maior número de radicais livres e, portanto, a maior densidade de reticulação. Já com relação à concentração do PVA, eles acreditam

que pode ser devido à relação entre os radicais livres formados na água e as cadeias reticuláveis de PVA. Assim, uma maior concentração de PVA precisaria maior dose de irradiação para que se produzisse a quantidade necessária de radicais livres que proporcione uma reticulação em maior grau do PVA.

Analisando a Tabela 4.4, percebe-se que o efeito do aumento da percentagem mássica do PVA conduz à diminuição da tensão máxima e ao aumento da deformação do material. Estes resultados são concordantes com os encontrados por BRAY e MERRILL (1973), pois a maior concentração de PVA leva a menor densidade de reticulação, que se vê refletida no menor valor de tensão máxima e maior grau de alongação. Vale ressaltar que, na região experimental estudada, essa variável não resultou significativa, embora seja possível esperar que percentagens maiores causem o fenômeno descrito em maior grau. Os módulos de elasticidade encontrados por BRAY e MERRILL (1973) variaram de 10 até 100 kPa, enquanto a alongação variou de 500% até 130%, conforme aumentava-se a densidade de reticulação do hidrogel. Esses resultados seguem a mesma tendência dos encontrados no presente trabalho.

Com relação aos resultados dos ensaios de compressão, resolveu-se comparar os resultados entre ciclos de cada ensaio, visto que, como mencionado anteriormente, é possível determinar a elasticidade do material por meio desta comparação. Assim, na Tabela 4.7 expõem-se os resultados de tensão máxima obtidos até alcançar uma deformação do 75% do comprimento inicial do corpo de prova, para o ciclo 1 e ciclo 3, respectivamente. Os resultados apresentados correspondem às misturas que resultaram em materiais mais e menos elásticos; ou seja, aquelas nas quais a diferença de tensão entre o primeiro e último ciclo corresponderam ao menor e ao maior valores, respetivamente. Para visualizar melhor cada um dos comportamentos dos materiais, foram analisados os perfis de esforço-deformação obtidos tanto no ensaio de compressão (Figura 4.20), quanto no ensaio de tração (Figura 4.19-curvas vermelha e cinza).

As curvas apresentadas na Figura 4.20-(a) são típicas de um material elástico, pois não existem deformações permanentes depois de aliviar o material da tensão aplicada. Isto se verifica pela pequena diferença de tensões entre os ciclos. O caso contrário pode-se verificar na Figura 4.20-(b). Nesse caso, o perfil exhibe uma diminuição da tensão máxima alcançada pelo hidrogel entre o ciclo 1 e o ciclo 3. O resultado anterior pode indicar que o material possivelmente sofreu uma deformação permanente desde o primeiro ciclo de compressão aplicado. Nesse caso, a mistura contém uma maior porcentagem de persulfato de potássio que, como descrito anteriormente, leva à fragilização do material pelo excesso de reticulação entre as cadeias de PVA.

Tabela 4.7: Resultados de tensão para 75% de deformação de hidrogéis reticulados com persulfato de potássio - Ciclo 1 e ciclo 3. Ensaio de compressão.

Composição da mistura [% mássica]	Tensão máxima [kPa]		Diferença Tensões
	Ciclo 1	Ciclo 3	
9,5% PVA + 2,5% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C, 30 min)	373,10	360,14	12,96
8,5% PVA + 3,5% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C, 30 min)	1029,96	700,79	329,17

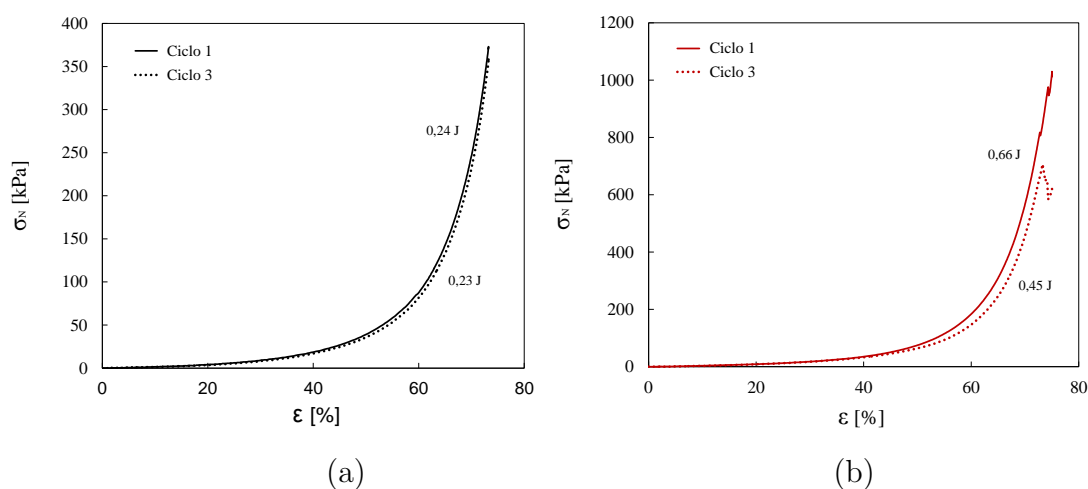


Figura 4.20: Perfis de esforço *versus* deformação, ciclo 1 e 3 do ensaio de compressão - Hidrogel de composição de mistura: (a) 9,5% PVA + 2,5% K₂S₂O₈ e (b) 8,5% PVA + 3,5% K₂S₂O₈, obtidos na temperatura de 90 °C e após 30 min de reação.

Analisando os perfis de esforço-deformação do ensaio de tração desses materiais, que são descritos pelas curvas vermelha e cinza da Figura 4.19, percebe-se que, à medida que se aumenta a concentração de persulfato de potássio, o material experimenta uma transição de comportamento dúctil para frágil, que se manifesta pela diminuição da deformação de tensão máxima alcançada pelo hidrogel, mudando de 500% até menos de 200% de alongamento. De outra forma, conseguiu-se comprovar, como encontrado nos modelos empíricos, que a variável que apresenta maior influência sobre a resposta nos ensaios mecânicos é a porcentagem mássica do persulfato de potássio, pois as duas misturas que resultaram em respostas díspares em maior grau, tanto nos ensaios de tração quanto nos de compressão, variaram em relação à concentração de persulfato. Vale ressaltar uma vez mais que o efeito da concentração do PVA foi desconsiderado por não ser estatisticamente significativo.

Diante das análises dos resultados obtidos com o sistema 1 nos ensaios de compressão, pode-se pensar que, para a aplicação como material tamponante de fraturas,

o melhor material seria aquele com natureza elástica. Assim, mesmo aplicando-se tensões sucessivas, como acontece dentro do poço, o material teria a capacidade de resistir a altas deformações e retornar a sua forma original. Esta hipótese será verificada na seção de avaliação dos materiais.

Com relação aos ensaios mecânicos realizados usando o sistema 2, foram desenvolvidos dois planejamentos experimentais: um fatorial fracionado e um fatorial completo. O segundo planejamento proposto foi estabelecido após desenvolver o primeiro plano e analisar seus resultados. As variáveis de entrada para o primeiro caso (planejamento N°1) foram: temperatura, concentração de PVA, concentração de ácido acrílico e concentração de persulfato de potássio. Na Tabela 4.8 são apresentados os intervalos de variação das variáveis. As variáveis foram estabelecidas de acordo com as análises realizadas com os resultados dos testes reológicos (Seção 4.1.3). Os ensaios de compressão foram realizados usando o mesmo plano.

Tabela 4.8: Intervalos de variação das variáveis - Planejamento experimental N° 1, Reticulação PVA/PAA.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
% mássica PVA	5	6	7
% mássica ácido acrílico	18	20	22
% mássica $K_2S_2O_8$	0,8	1	1,2
Temperatura [°C]	76	83	90

Assim como foi feito com relação à reticulação do PVA com o persulfato de potássio, montaram-se as matrizes de correlação entre as variáveis envolvidas no processo de reticulação do PVA com PAA. Iniciando com o primeiro plano experimental, na Tabela 4.9 são mostrados os valores obtidos. Como pode ser observado, todas as variáveis de entrada influenciam a tensão máxima e deformação na tensão máxima alcançada (variáveis de saída). No entanto, a variável mais significativa foi a temperatura. Quanto maior a temperatura, menores são a tensão e a deformação atingidas pelo material. Essas características, assim como mencionado na análise do sistema 1, mostram que existe maior reticulação entre as cadeias poliméricas e, portanto, pode-se inferir que o aumento da temperatura conduz ao aumento do grau de reticulação. Com relação à concentração de ácido acrílico e de PVA, percebe-se que estas variáveis cumprem um papel similar sobre as variáveis de resposta, sendo maiores a tensão e a deformação máximas do hidrogel quanto maiores são as concentrações destes reagentes. Os efeitos do PVA e do AA sobre as propriedades mecânicas do hidrogel podem ser relacionados à razão polímero/água: quando esta

razão é alta, o hidrogel formado é menos hidratado e, portanto, apresenta maior resistência. A concentração de persulfato de potássio foi menos significativa na tensão máxima, comparando-a com as outras variáveis. Não obstante, na deformação ela foi mais significativa do que a concentração dos outros reagentes que compõem a mistura, apresentando um efeito negativo sobre a variável de resposta.

No que diz respeito à correlação entre as variáveis de entrada e a tensão máxima no ensaio de compressão, percebe-se que a variável mais significativa exerce efeito negativo no ensaio de tração, mas efeito positivo no ensaio de compressão. Como mencionado quando realizada a análise de resultados do sistema 1, esse dado resulta do fato de o ensaio de compressão ser menos sensível aos defeitos do material, ao contrário do ensaio de tração, que os realça. Como no sistema 1, aqui também não se desenvolveu modelo empírico, pois análises mais relevantes, considerando a aplicação final do hidrogel, puderam ser efetuados com esses resultados.

Tabela 4.9: Correlações entre as variáveis de entrada do processo de reticulação do PVA com PAA e as variáveis de saída - Ensaio de tração e compressão, planejamento experimental N° 1.

Ensaio	Variável	Temperatura(1)	AA(2)	PVA(3)	Persulfato(4)
Tração	Tensão	-0,59*	0,41	0,38	0,19
	Deformação	-0,99*	0,06	0,05	-0,08
Compressão	Tensão	0,58*	0,12	0,44	-0,39

Diante do exposto sobre a correlação existente entre as variáveis, desenvolveram-se modelos empíricos para descrever a tensão máxima e a deformação de tensão máxima, como função da temperatura e das concentrações de PVA, ácido acrílico e persulfato de potássio. Em ambos os casos, conseguiu-se obter modelos satisfatórios, com coeficientes de correlação de 0,995 e 0,999, respectivamente, como mostrado nas Tabelas 4.10 e 4.11 e na Figura 4.21.

Tabela 4.10: Modelo empírico que descreve a variação da tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA.

$$\text{Tensão} = a_0 + a_1 \cdot \text{Temperatura} + a_2 \cdot \text{Ácido acrílico} + a_3 \cdot \text{PVA} + c \cdot C^{**}$$

$$R^2 = 0,995$$

Parâmetro	a0	a1	a2	a3	c
Valor estimado	49,55	-7,80	5,48	5,03	13,25
Desvio padrão	0,65	0,65	0,65	0,65	1,25
<i>p-level</i>	0,0002	0,0070	0,0140	0,0166	0,0088

**Curvatura definida na página 89.

Tabela 4.11: Modelo empírico que descreve a variação da deformação de tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA.

$$\text{Deformação} = a_0 + a_1 \cdot \text{Temperatura} + (b_{14}/b_{23}) \cdot (\text{Temperatura} \cdot \text{Persulfato} / \text{Ácido acrílico} \cdot \text{PVA})$$

$$R^2 = 0,999$$

Parâmetro	a0	a1	b14/b23
Valor estimado	81,23	-47,46	4,46
Desvio padrão	0,96	0,96	0,96
<i>p-level</i>	0,0001	0,0004	0,0430

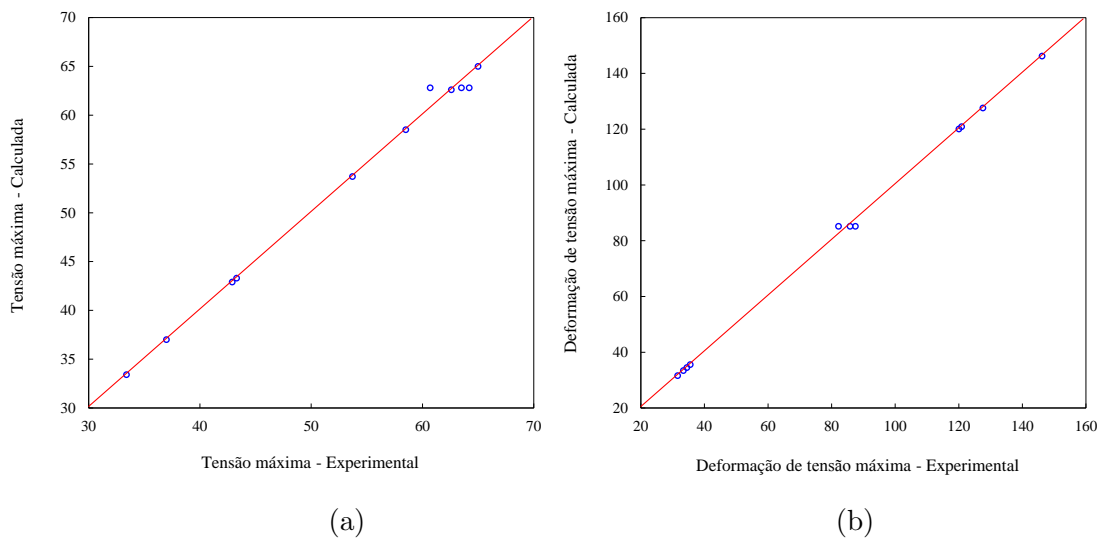


Figura 4.21: Relação entre a resposta experimental e a predita pelo modelo - Ensaio de tração, (a) tensão máxima, (b) deformação de tensão máxima.

Nos modelos empíricos desenvolvidos, encontrou-se que a temperatura de reação desempenha um papel preponderante no processo, resultando na variável mais significativa tanto no modelo de tensão quanto no de deformação. Nas Figuras 4.22 e 4.23 pode-se observar a influência da temperatura sobre o comportamento mecânico do hidrogel.

Analisando as Figuras 4.22 e 4.23, percebe-se que na maior temperatura o grau de deformação e a tensão máxima são menores do que aqueles obtidos na menor temperatura. Acredita-se que tal comportamento esteja relacionado com o grau de reticulação. Segundo JIANQI e LIXIA (2002), quanto maiores são a temperatura e o tempo de reação, mais rápidas são as reações de: (i) esterificação entre os grupos $-OH$ do PVA e $-COOH$ do PAA; (ii) anidridos isobutíricos intermoleculares entre os grupos $-COOH$ das cadeias poliméricas PAA e (iii) anidridos glutáricos intramoleculares de grupos adjacentes $-COOH$ ao longo das cadeias poliméricas do PAA.

Portanto, nessas condições a estrutura se encontra mais reticulada. No entanto, o efeito da temperatura sobre a tensão máxima não apresenta um comportamento linear com o grau de reticulação. Observando-se todos os resultados apresentados na Tabela 4.12, identifica-se que, na média, inicialmente a tensão de força máxima experimenta um crescimento quando a temperatura passa de 76 °C para 83 °C, mas diminui na temperatura de 90 °C. Provavelmente por causa disso, o modelo empírico de tensão de força máxima apresenta uma curvatura significativa (Tabela 4.10). Vale ressaltar que, por causa do efeito das concentrações dos reagentes não ser tão significativo quanto ao efeito de temperatura, os resultados são comparados para cada temperatura de reação.

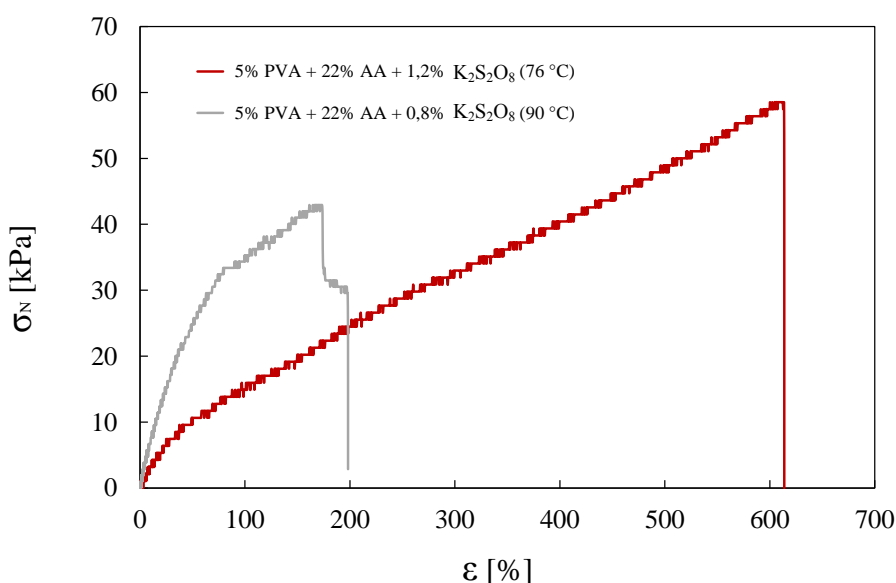


Figura 4.22: Perfis de esforço *versus* deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis preparados com 5% de PVA e 22% de AA, em diferentes temperaturas de reação.

O resultado encontrado na presente pesquisa, como pode ser observado na Tabela 4.12, segue a mesma tendência de comportamento que, segundo NIELSEN (1969), muitos polímeros reticulados seguem. O autor expõe que a resistência à tração aumenta primeiro com a reticulação, passa por um máximo a baixos graus de reticulação e depois diminui progressivamente. Já com relação à deformação, o autor informa que esta é proporcional à raiz quadrada do recíproco da densidade eficaz de reticulação. Nesse sentido, aumentando o grau de reticulação, diminui-se a deformação de tensão máxima. O mesmo resultado foi obtido por CAUICH-RODRIGUEZ *et al.* (1996), quando testaram em ensaios mecânicos hidrogéis de PVA/PAA tratados termicamente. Os autores associaram o fenômeno com o desenvolvimento de micro-trincas, devido a tensões internas, conforme aumenta a reticulação das cadeias poliméricas.

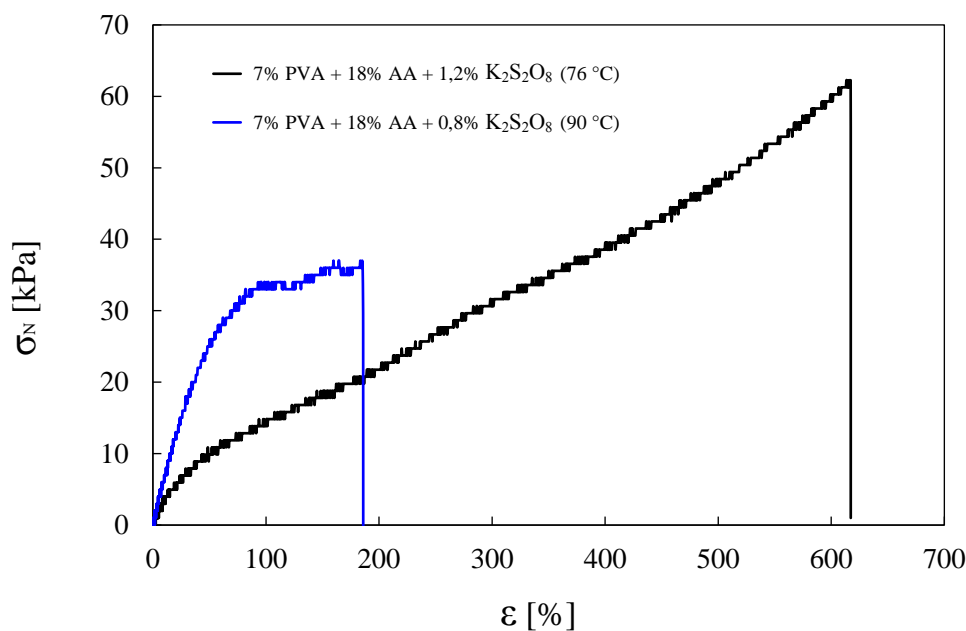


Figura 4.23: Perfis esforço *versus* deformação obtidos no ensaio de tração - Hidrogéis preparados com 7% de PVA e 18% de AA, em diferentes temperaturas de reação.

Tabela 4.12: Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas - Ensaio de tração.

Exp.	Condição de reação	Tensão máxima [kPa]	Deformação de tensão max. [mm]	Módulo de elasticidade [kPa]
3	5% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	43,3	127,6	17,5
9	5% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	58,5	120,1	22,13
5	7% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	62,6	120,9	20,75
10	7% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	65,0	146,2	30,0
1	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	63,5	85,8	39,1
4	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	60,7	87,5	30,4
7	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	64,2	82,2	35,6
2	7% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	53,7	35,6	53,1
11	5% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	42,9	34,5	52,9
6	7% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	37,0	31,6	60,0
8	5% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	33,4	33,4	45,5

No desenvolvimento do modelo para deformação de tensão máxima, obteve-se como significativo o efeito da interação 1*4 (ou seja, o efeito relativo às variáveis temperatura e concentração de persulfato de potássio). Porém, como o efeito está confundido com a interação 2*3, que corresponde à interação entre as concentrações de ácido acrílico e PVA, não é possível concluir de forma definitiva qual é a interação que influencia a variável de resposta. Em vista disso, realizou-se uma análise gráfica dos perfis de esforço *versus* deformação, tentando-se obter mais informação a respeito da influência das variáveis sobre o comportamento mecânico do material. A comparação dos perfis foi realizada para cada uma das temperaturas de reação, por conta da influência dessa variável sobre as respostas mecânicas.

Nas Figuras 4.24 e 4.25 observam-se os perfis de esforço *versus* deformação que resultaram do ensaio de tração realizado com hidrogéis preparados a 76 °C e 90 °C, respectivamente. Nota-se em ambos os casos que, à medida que a concentração de PVA e de ácido acrílico diminuem, a tensão máxima do hidrogel é reduzida. Como mencionado previamente, isto pode estar relacionado ao fato do hidrogel com menor percentagem de polímero ser mais hidratado e se tornar menos resistente. Analisando estas figuras, é possível observar também uma característica curiosa entre as curvas apresentadas. Para cada temperatura, as misturas de 7% PVA + 18% AA e 5% PVA + 22% AA, têm comportamentos mecânicos similares. Com base neste resultado, espera-se que o número de reticulações entre as cadeias poliméricas dessas misturas seja aproximadamente o mesmo. Contudo, um fator que deve ser considerado é que, mesmo o comportamento sendo parecido, pode-se esperar que, conforme passa o tempo de reação, o efeito do PVA se torne menos significativo. Esta hipótese se fundamenta nos ensaios reológicos realizados nesta pesquisa (Seção 3.4) e nos ensaios realizados por TRAMPUS (2016), em que as medidas da evolução da viscosidade mostraram que, quando são usadas altas concentrações de ácido acrílico, especialmente nas reações que acontecem a uma maior temperatura, o efeito do PVA sobre a viscosidade se torna menos importante conforme passa o tempo de reação. De fato, TRAMPUS (2016) relatou que o PVA afeta somente o patamar de viscosidade inicial, quando comparado ao comportamento de misturas preparadas com as mesmas concentrações de ácido acrílico e de persulfato de potássio numa à mesma temperatura.

Diante disso, pode-se admitir então que o ácido acrílico (ou melhor, o PAA) é mais eficaz no processo de reticulação. A eficácia do reagente deriva do fato de que ocorrem reações entre os grupos $-COOH$ das cadeias do PAA, além da esterificação com os grupos $-OH$ do PVA, como foi mencionado anteriormente. Assim sendo, resolveu-se não usar concentrações de PVA maiores do que o 7% nas reações seguintes.

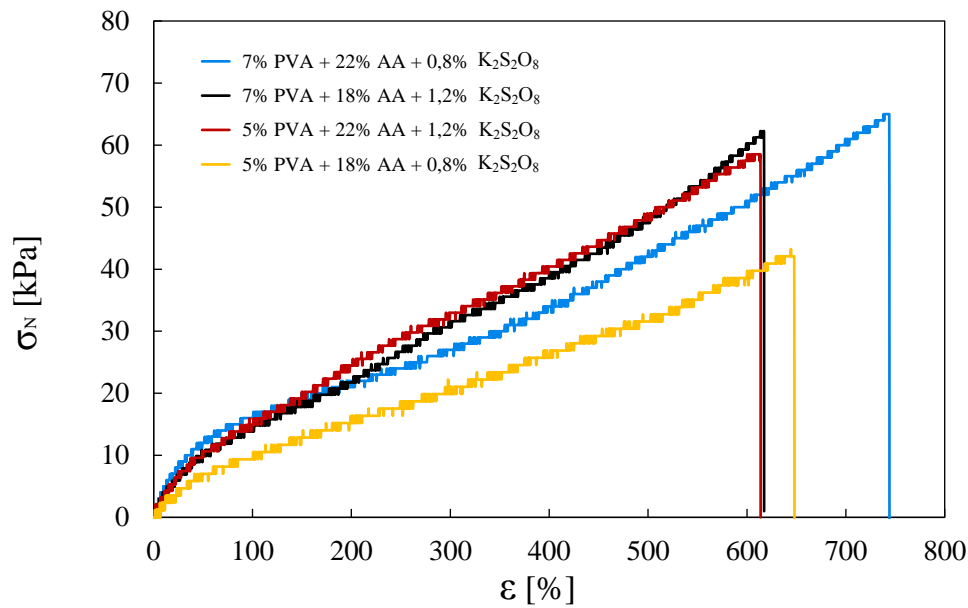


Figura 4.24: Perfis de esforço *versus* deformação - Hidrogéis de PVA reticulado com PAA, na temperatura de 76 °C.

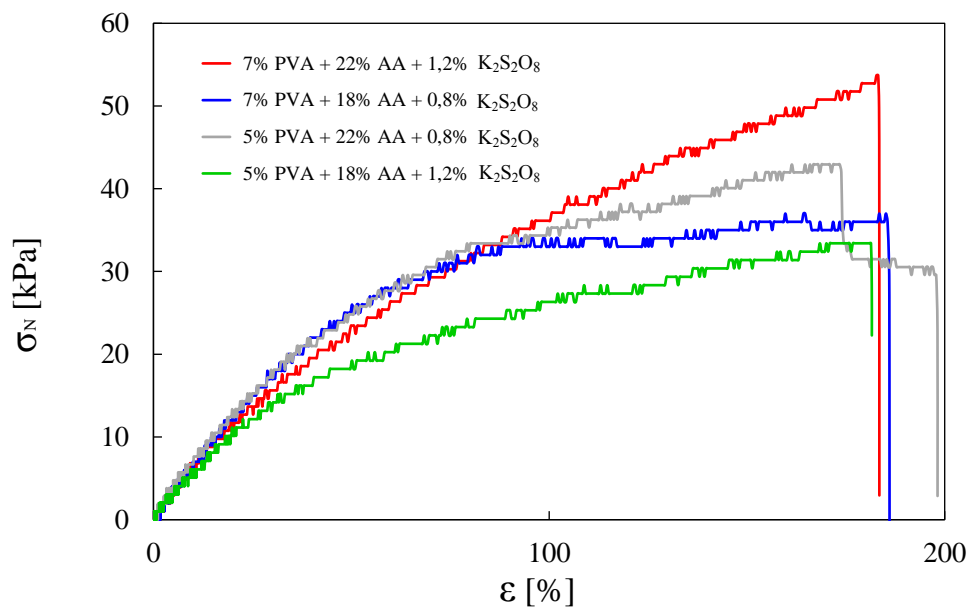


Figura 4.25: Perfis de esforço *versus* deformação - Hidrogéis de PVA reticulado com PAA, na temperatura de 90 °C.

Com relação ao grau de alongamento do material, percebe-se que, do mesmo modo que no sistema 1, as misturas que contêm a menor concentração de persulfato de potássio alcançam maiores valores. Todavia, concluir que o persulfato gera defeitos, ao invés de reforço na estrutura química do hidrogel, é muito prematuro, pois

não existem diferenças tão marcadas no comportamento. Assim sendo, desenvolveu-se um segundo planejamento de experimentos, ampliando-se a região de estudo.

O segundo planejamento proposto foi realizado com o objetivo de estudar a influência da concentração de persulfato de potássio no sistema 2, pois existiam dúvidas a respeito do efeito sobre as propriedades mecânicas do material quando a reticulação do PVA acontecia com o PAA e o persulfato de potássio concomitantemente. Assim, a concentração de persulfato de potássio usada neste caso foi superior à usada no primeiro plano proposto. Além disso, ampliou-se a região experimental relativa ao ácido acrílico e incluiu-se a variável tempo de reticulação. Decidiu-se fixar as variáveis temperatura e concentração de PVA, em 83 °C e 7% respectivamente, pois estas variáveis já tinham sido analisadas no primeiro planejamento realizado. Na Tabela 4.13 são apresentados os intervalos de variação das variáveis.

Tabela 4.13: Intervalos das variáveis - Planejamento experimental N°2, Reticulação PVA/PAA.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
% mássica ácido acrílico	22	24,5	27
% mássica K ₂ S ₂ O ₈	1,2	2	2,8
Tempo [min]	30	45	60

Temperatura = 83 °C, % mássica PVA = 7

Inicialmente, da mesma maneira que feito com os outros planos, montou-se a matriz de correlações. Como pode ser observado na Tabela 4.14, o ácido acrílico desempenha uma função no processo de reticulação que se reflete nas duas respostas, tensão e deformação. Conforme se aumenta a concentração do ácido acrílico, formam-se hidrogéis mais consistentes e com maior resistência.

A concentração de persulfato de potássio apresenta uma influência importante na deformação alcançada pelo hidrogel. Quando maior é a concentração, menor é a ductilidade do material; ou seja, menor é o grau de alongamento que o material resiste. A influência do persulfato sobre a deformação no primeiro planejamento realizado resultou no mesmo efeito, embora menos significativo. Esse resultado é muito importante porque confirma que, para que os hidrogéis apresentem maior resistência, a reticulação do PVA deve acontecer de preferência com o PAA. Nessa lógica, uma quantidade mínima de persulfato de potássio é suficiente para polimerizar o ácido acrílico e promover a reticulação efetiva entre as cadeias de polímero.

Com relação ao tempo de reticulação, segundo a matriz de correlações, à medida que o tempo aumenta, promove-se a fragilização do material, muito provavelmente pela excessiva reticulação entre as cadeias poliméricas. Porém, como neste cenário foram usadas altas concentrações de persulfato de potássio, espera-se que o efeito negativo do tempo sobre as propriedades mecânicas do hidrogel se torne menos significativo com a redução desse reagente. Isto ocorre porque, reduzindo-se a concentração do iniciador, diminui-se a taxa de produção de radicais primários pela homólise térmica e a taxa de propagação, tornando mais baixa a velocidade de reticulação.

Tabela 4.14: Correlações entre as variáveis de entrada do processo de reticulação do PVA com PAA e as variáveis de saída, tensão máxima e deformação de tensão máxima - Ensaio de tração, planejamento N^o2.

Ensaio	Variável	Ácido acrílico(1)	Persulfato(2)	Tempo(3)
Tração	Tensão	0,83*	-0,24	0,23
	Deformação	0,42	-0,63*	-0,50

Assim como realizado com todos os planos propostos para realizar ensaios de tração, desenvolveram-se modelos empíricos. Neste caso, o fato de ter realizado planejamentos fatoriais completos possibilitou a estimação de forma independente dos três efeitos principais 1 (ácido acrílico), 2 (persulfato de potássio) e 3 (tempo), e de três interações de dois fatores, 12, 13 e 23. Ademais, como neste caso existem três fatores, o efeito de interação de dois deles em princípio pode depender do nível do terceiro. Assim, a interação 12, por exemplo, tem certo valor quando o fator 3 está no nível (+) e tem outro valor quando ele está no nível (-). O mesmo acontece com os fatores 13 e 2 e 23 e 1. Portanto, pode existir um novo efeito de interação entre os três fatores, que tem notação 123 (BARROS NETO *et al.*, 2004).

Novamente, encontraram-se modelos empíricos satisfatórios, apresentando coeficientes de correlação de 0,9991 e 0,9933, para tensão máxima e deformação de tensão máxima, respectivamente. Os resultados podem ser verificados nas Tabelas 4.15 e 4.16 e na Figura 4.26, que apresenta a relação existente entre o valor calculado pelo modelo e o valor experimental. Para conseguir visualizar melhor a influência das variáveis, analisaram-se simultaneamente os modelos empíricos propostos e os perfis de tensão nominal *versus* deformação nominal, que resultaram da reticulação de 7% de PVA com diferentes concentrações de ácido acrílico e persulfato de potássio com diferentes tempo de reação, na temperatura de 83 °C. É importante ressaltar que, embora todos os modelos empíricos propostos na presente pesquisa estejam limitados à região de estudo avaliada, eles constituem uma excelente ferramenta

para entender como as variáveis do sistema afetam as propriedades mecânicas do hidrogel.

Tabela 4.15: Modelo empírico que descreve a variação da tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA - Planejamento N°2.

$$\text{Tensão} = a_0 + a_1 \cdot \text{Ácido acrílico} + a_2 \cdot \text{Persulfato} + a_3 \cdot \text{Tempo} + b_{23} \cdot \text{Persulfato} \cdot \text{Tempo} + b_{123} \cdot \text{Ácido acrílico} \cdot \text{Persulfato} \cdot \text{Tempo}$$

$$R = 0,9991$$

Parâmetro	a0	a1	a2	a3	b23	b123
Valor estimado	85,45	21,33	-6,13	5,80	9,30	6,13
Desvio padrão	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
<i>p-level</i>	0,0000	0,0007	0,0080	0,0090	0,0035	0,0080

Tabela 4.16: Modelo empírico que descreve a variação da deformação de tensão máxima do hidrogel de PVA reticulado com PAA.

$$\text{Deformação} = a_0 + a_1 \cdot \text{Ácido acrílico} + a_2 \cdot \text{Persulfato} + a_3 \cdot \text{Tempo} + b_{23} \cdot \text{Persulfato} \cdot \text{Tempo}$$

$$R = 0,9933$$

Parâmetro	a0	a1	a2	a3	b23
Valor estimado	41,78	11,37	-16,83	-13,47	9,50
Desvio padrão	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
<i>p-level</i>	0,0013	0,0173	0,0080	0,0128	0,0245

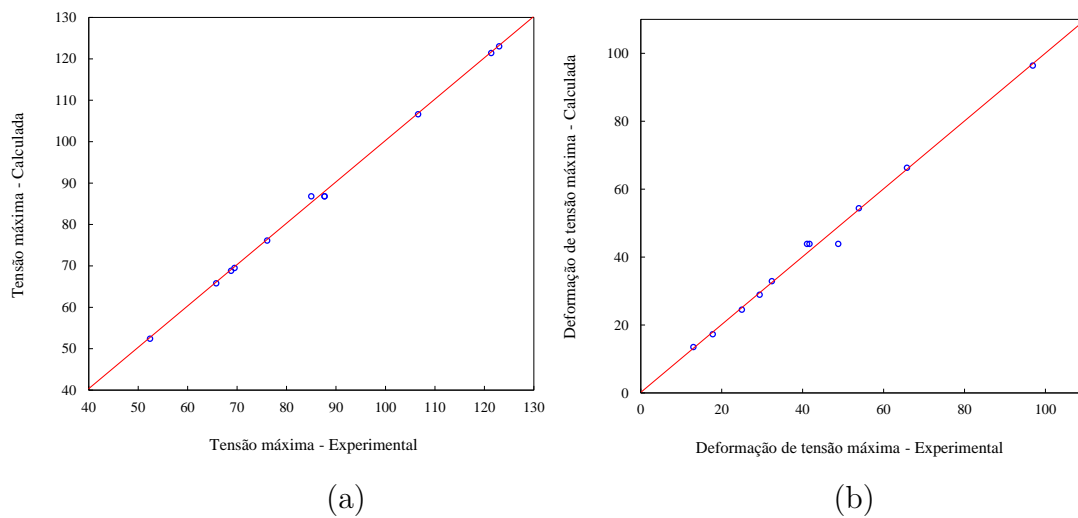


Figura 4.26: Relação entre a resposta experimental e a predita pelo modelo - Ensaio de tração, (a) tensão máxima, (b) deformação de tensão máxima.

Na Figura 4.27 consegue-se enxergar os efeitos das concentrações de ácido acrílico e de persulfato de potássio. Já nas Figuras 4.28 e 4.29 observam-se os efeitos do tempo de reação e do ácido acrílico, deixando fixa a percentagem de persulfato de potássio utilizada.

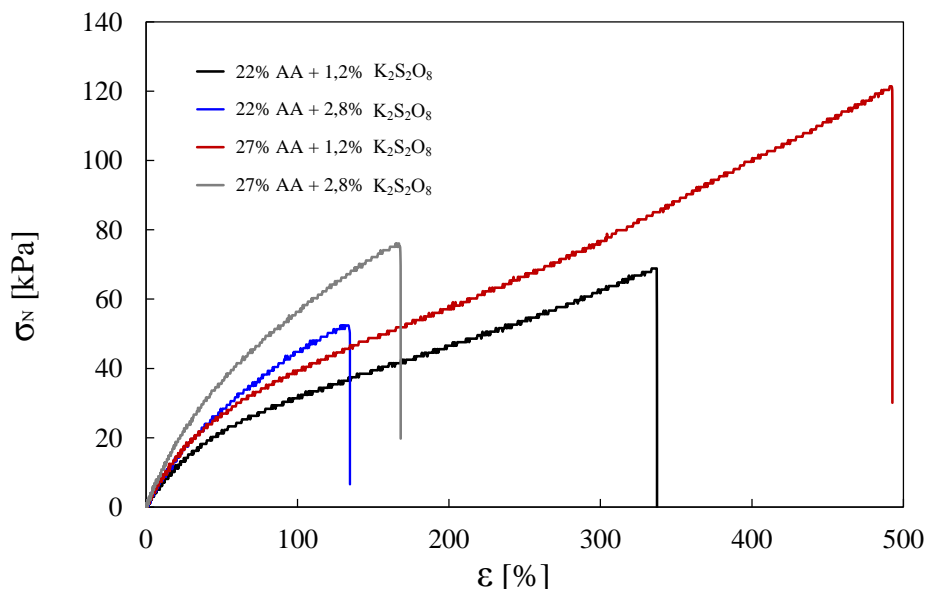


Figura 4.27: Perfis de esforço *versus* deformação - Hidrogéis de 7% PVA com diferentes concentrações de ácido acrílico e persulfato de potássio, preparados na temperatura de 83 °C e 30 minutos de reação.

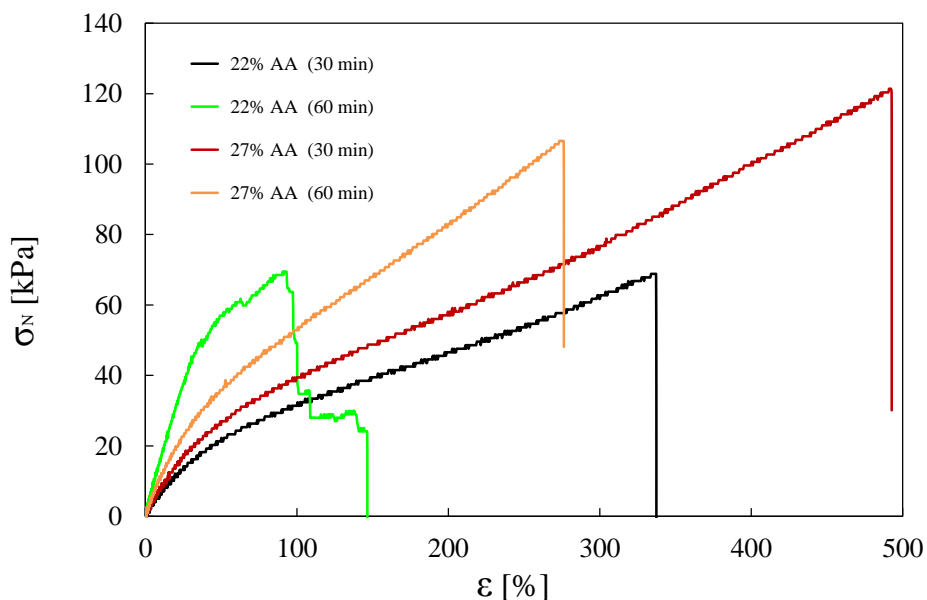


Figura 4.28: Perfis de esforço *versus* deformação - Hidrogéis de 7% PVA e 1,2% persulfato de potássio, com diferente concentração de ácido acrílico e preparados com diferentes tempos de reação, na temperatura de 83 °C.

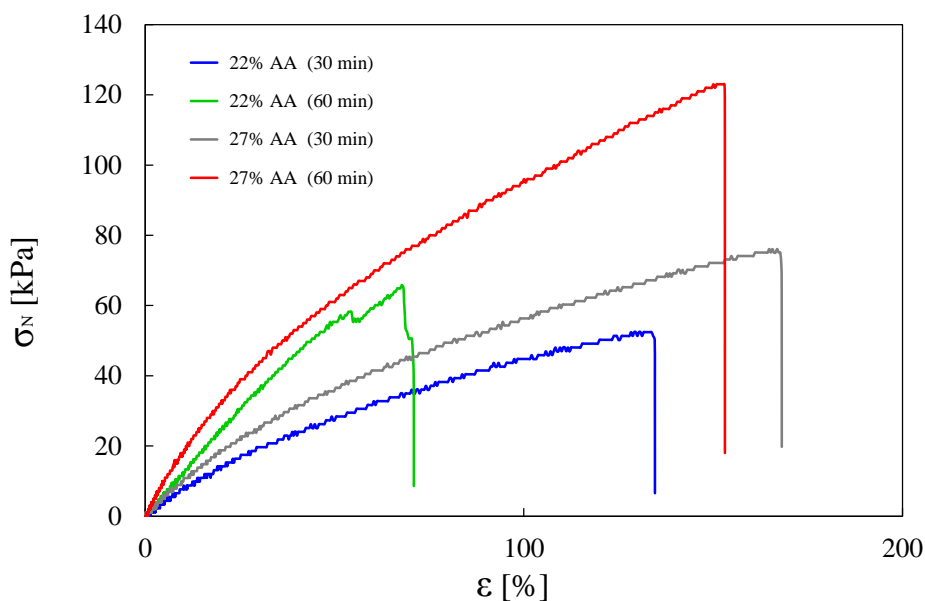


Figura 4.29: Perfis de esforço *versus* deformação - Hidrogéis de 7% PVA e 2,8% persulfato de potássio, com diferente concentração de ácido acrílico e preparados com diferentes tempos de reação, na temperatura de 83 °C.

De acordo com os modelos e os gráficos apresentados, é possível levantar algumas questões. Quanto à concentração do ácido acrílico, aumentando a concentração, especificamente quando usadas menores concentrações de $K_2S_2O_8$, melhoraram-se as propriedades mecânicas do hidrogel; ou seja, o material foi capaz de resistir maiores forças de tração e maiores graus de alongamento. Este comportamento possivelmente está ligado à relação polímero/água, que influencia a resistência do hidrogel formado, pois é evidente que uma maior concentração de polímero gera materiais menos hidratados e, portanto, mais resistentes. Ademais, acredita-se que as cadeias estão bem menos reticuladas do que quando são usadas menores concentrações de polímero, uma vez que a proporção polímero/radicais livres é maior. Esta característica, assim como explica ANSETH *et al.* (1996), faz com que o material possua um volume livre bastante elevado por isso, quando o material é submetido a tensões externas, ele consegue rearranjar mais rapidamente os segmentos de cadeia.

De acordo com os modelos e os gráficos apresentados, é possível levantar algumas questões. Quanto à concentração do ácido acrílico, aumentando a concentração, especificamente quando usadas menores concentrações de $K_2S_2O_8$, melhoraram-se as propriedades mecânicas do hidrogel; ou seja, o material foi capaz de resistir maiores forças de tração e maiores graus de alongamento. Este comportamento possivelmente está ligado à relação polímero/água, que influencia a resistência do hidrogel formado, pois é evidente que uma maior concentração de polímero gera materiais menos hidratados e, portanto, mais resistentes. Ademais, acredita-se que as cadeias

estão bem menos reticuladas do que quando são usadas menores concentrações de polímero, uma vez que a proporção polímero/radicais livres é maior. Esta característica, assim como explica ANSETH *et al.* (1996), faz com que o material possua um volume livre bastante elevado por isso, quando o material é submetido a tensões externas, ele consegue rearranjar mais rapidamente os segmentos de cadeia.

Com relação ao tempo de reação e à concentração de persulfato de potássio, observou-se que o aumento das duas variáveis aumentava o grau de rigidez do polímero, refletindo no incremento do módulo de elasticidade, como mostrado na Tabela A.7. Por conseguinte, o material resultante era menos dúctil, minimizando-se assim a propriedade elástica do hidrogel formado. Tal atributo está ligado ao excesso de reticulações internas, pois é evidente que a maior concentração de persulfato e o maior tempo de reação conduzem a que se gere um maior número de radicais livres e, portanto, promovem o aumento do grau de reticulação entre as cadeias poliméricas. É importante destacar que o efeito do incremento de radicais livres no processo, conforme passa o tempo, pode ser equilibrado com o aumento da concentração de ácido acrílico e, evidentemente, diminuindo a concentração de persulfato de potássio. Nas Figuras 4.28 e 4.29 pode-se verificar que o efeito desfavorável do aumento do tempo de reação sobre as propriedades mecânicas foi mais forte a baixas concentrações de ácido acrílico, mesmo usando a menor concentração de persulfato de potássio. De fato o material possivelmente é produzido com muitas micro-trincas internas nessas condições, que se refletem nas constantes quedas de tensão durante o ensaio.

No que se refere aos resultados de compressão, realizados com o planejamento N° 1, encontrou-se como era esperado, depois de analisar os resultados de tração, que a resposta entre os ciclos 1 e 3 diferem em maior grau nos materiais preparados na maior temperatura (ver Tabela A.6). Isto está relacionado diretamente com a taxa de reação, já que o iniciador da reação ($K_2S_2O_8$) apresenta uma taxa de decomposição que é função da temperatura. Em tal caso, pressupõe-se que menores concentrações de persulfato de potássio reduzam o efeito desvantajoso da temperatura sobre as propriedades mecânicas do hidrogel, talvez comprometendo um pouco o tempo de formação. Como mencionado por BEYLERIAN *et al.* (2002), a taxa total depende em grande medida da concentração e do mecanismo de decomposição do iniciador. Posto isto, realizaram-se ensaios de compressão com hidrogéis produzidos, variando-se apenas a temperatura de reação e usando uma menor concentração de persulfato de potássio, 0,8%. Os resultados são apresentados na Tabela 4.17, que inclui valores da mediana, média e desvio padrão das três medições de tensão máxima realizadas em cada condição, para os ciclos 1 e 3 de compressão, respectivamente. Além disso, apresenta-se a diferença da tensão entre os ciclos.

Como pode ser observado na Tabela 4.17, a hipótese sobre a diminuição do efeito da temperatura sobre a tensão máxima de compressão foi correta, uma vez que os valores obtidos a partir dos ensaios realizados nos hidrogéis produzidos nas temperaturas de 83 °C e 90 °C resultaram próximos. Isso possivelmente acontece porque durante a reação chega-se a um ponto, essencialmente o mesmo para qualquer temperatura de reação, em que a reticulação das cadeias faz com que os radicais ou grupos funcionais se inativem por aprisionamento. Nesse caso, os radicais podem ficar em posições inacessíveis para os demais grupos reativos, ficando desativados para fins práticos (ODIAN, 2004). Já os resultados obtidos na menor temperatura revelam que o material está menos reticulado, porque as temperaturas mais baixas tornam a reação mais lenta.

Tabela 4.17: Resultados obtidos de tensão para 75% de deformação de hidrogéis de PVA reticulados com PAA - Ciclo 1 e ciclo 3, ensaios de compressão.

Temperatura [°C]	Ciclo	Tensão máxima [kPa]		Diferença de tensões
		Mediana	Média ± Desvio padrão	Mediana/Média
76	1	327,8	328,8 ± 18,9	-5,2/-5,5
	3	333,0	334,3 ± 16,9	
83	1	442,3	445,4 ± 7,3	16,3/13,1
	3	426,0	432,3 ± 11,9	
90	1	447,6	447,7 ± 13,3	2,0/2,3
	3	445,3	445,4 ± 7,6	

Um aspecto importante e favorável que se percebe é que todos os materiais resultaram em uma resposta própria de materiais elastoméricos. Essa característica se verifica pela baixa diferença de tensões entre os ciclos 1 e 3. De fato, GRELLMANN e SEIDLER (2014) mostraram que as tensões de compressão aplicadas a materiais elastoméricos causam inicialmente maior eficiência no preenchimento do espaço interno do material. À medida que esse espaço disponível diminui, aumenta a resistência a uma compressão ainda maior, até que finalmente as forças de ligação primária dentro das cadeias dos elastômeros começam a se opor à tensão aplicada. Dessa forma, a curva tensão – deformação em compressão aumenta mais rapidamente a inclinação, à medida que a deformação cresce, assim como se constata na Figura 4.30-(a), que apresenta os perfis de tensão *versus* deformação dos materiais testados no primeiro ciclo. Na Figura 4.30-(b) compararam-se os perfis para o ciclo 1 e 3 do material que resultou menos elástico, em comparação com os outros, mostrando que, embora as diferenças de tensões seja mais alta, esta é pouco significativa para a resistência global do material.

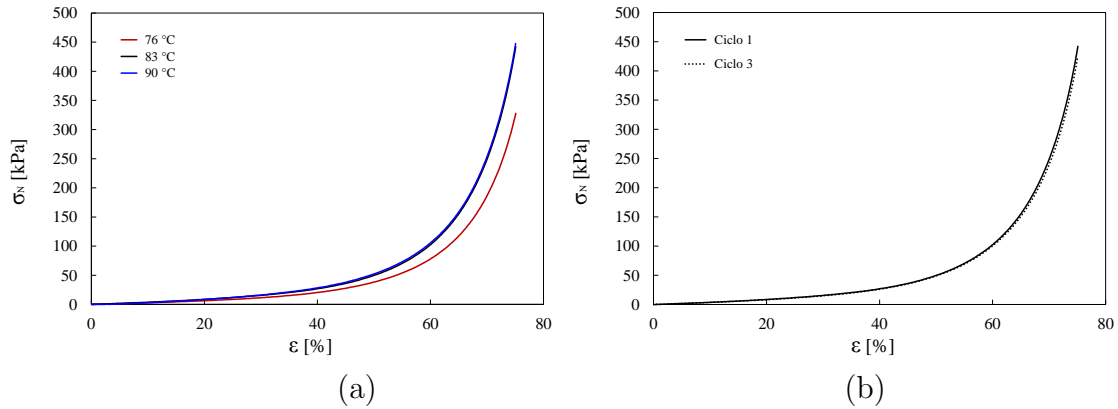


Figura 4.30: Perfis de tensão *versus* deformação do ensaio de compressão - Hidrogel de composição de mistura 5% PVA + 18% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$. (a) Ciclo 1, hidrogéis preparados na temperatura de 76 °C, 83 °C e 90 °C e (b) Comparação entre ciclos 1 e 3, hidrogel preparado à temperatura de 83 °C.

Os resultados anteriores sugerem que existe a possibilidade de que, em determinadas condições de reação, a reação de reticulação termine, mantendo as propriedades do hidrogel quase constantes ao longo do tempo. Nesse sentido, o controle da taxa de reação é de vital importância, já que, assim como menciona IMMELMAN *et al.* (1993), taxas extremadamente altas ou baixas afetam negativamente as propriedades mecânicas dos materiais obtidos nas reações de reticulação induzidas por radicais livres. Porém, conseguir controlar a taxa de reação não constitui uma tarefa simples, pois a reação por meio da qual um polímero se torna uma estrutura reticulada é muitas vezes difícil de analisar cineticamente, devido à insolubilidade do sistema de rede (ODIAN, 2004). Diante disso, mesmo sem conseguir controlar a taxa de reação, precisa-se descrever o complexo mecanismo de reticulação via radicais livres, que só pode ser realizado com ajuda de modelos fenomenológicos, que deverão ser realizados em trabalhos posteriores.

De acordo com tudo o que foi mencionado nesta seção, estabeleceram-se algumas premissas e certas condições adequadas da reação de reticulação para cada um dos sistemas que poderiam ter uma maior probabilidade de sucesso nos testes de tamponamento, como discutido abaixo.

Sistema 1: Supondo que deve existir uma concentração de persulfato de potássio que reticule adequadamente uma certa concentração de PVA e, portanto, gere bons materiais para usar como material tamponamento de fraturas, decidiu-se realizar um estudo de sensibilidade que procura determinar o efeito da variação da concentração do persulfato e do PVA sobre a eficiência de tamponamento. As análises foram feitas tomando como base a mistura que foi eficiente no teste de tamponamento a 100 psi. Os resultados serão apresentados na seção seguinte.

Sistema 2: A diminuição do teor de persulfato de potássio minimiza o efeito negativo da temperatura e do tempo de reticulação sobre as propriedades mecânicas, tendo em consideração que o aumento do ácido acrílico aumenta significativamente a resistência do hidrogel. Com base nos resultados obtidos, escolheu-se como condição inicial de ensaio de tamponamento a pressões superiores a 100 psi a seguinte mistura: 6% PVA + 22% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$.

4.3 Avaliação dos Materiais

Como mencionado no Capítulo 3, esta etapa consistiu na utilização de hidrogéis produzidos em diferentes condições de mistura a ensaios de tamponamento e na caracterização mecânica de alguns deles. Os objetivos foram determinar se os produtos que resultam da reticulação do PVA podem ser considerados promissores para uso como materiais tamponantes de fraturas encontradas nos poços de perfuração e tentar correlacionar a eficiência de tamponamento com a resposta dos ensaios de tração e compressão.

4.3.1 Unidade pressurizada até 100 psi

Com o objetivo de compreender a forma como pequenas mudanças de concentração de reagentes afeta a eficiência de tamponamento usando o sistema 1, decidiu-se realizar testes variando as concentrações de reagentes. Isto foi realizado tendo como base a mistura que foi eficiente à pressão de 100 psi nos estudos exploratórios: 8,5% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ + H_2O . Os ensaios foram executados em duplicata, seguindo a metodologia experimental descrita na Seção 3.2.2.2. Definiram-se como parâmetros do teste a temperatura de 80 °C, 30 minutos de reação de reticulação e pressão constante de 100 psi.

Na Figura 4.31 são apresentados os resultados dos testes realizados. Percebe-se de maneira geral que a região experimental pode ser dividida em diferentes sub-regiões, limitadas pelas linhas a traços, onde as condições de reação produzem resultados satisfatórios ou não, por causa de diversos atributos que se explicam a seguir. Estabeleceu-se que o tamponamento era eficiente se, durante o tempo de aplicação de pressão, não ocorria vazamento de nenhuma gota de água.

- Na região em que a concentração máxima de PVA é 8%, o produto da reação de reticulação do PVA com o persulfato de potássio resultou em uma mistura de hidrogel e água. O fato de realizar a reação com altas relações água/PVA

faz com que parte da água da reação forme outra fase, como foi mencionado na seção prévia. Isso faz com que o ensaio de tamponamento falhe, já que a totalidade dos espaços vazios não são preenchidos, gerando ineficiência do ensaio.

- Na região em que a menor concentração de persulfato de potássio é aproximadamente igual a 4,5%, encontraram-se insucessos no teste. A ineficácia surgiu muito provavelmente pelo excessivo grau de ligações cruzadas na cadeia do polímero. Como mencionado na seção anterior, o aumento da concentração de persulfato de potássio conduz a hidrogéis que apresentam transição na natureza mecânica, passando de dúctil a frágil com o decorrer do tempo de reação.
- Conforme se aumenta a percentagem mássica do PVA, a solubilização em água na temperatura ambiente torna-se mais difícil; sendo necessários maiores tempos de agitação. Porém, assim como mencionado na Seção 2.3, a solubilidade do PVA aumenta conforme se incrementa a temperatura. Nesse sentido, na aplicação em poço, altas concentrações de PVA não geram necessariamente problemas, pois as temperaturas comuns encontradas nos poços são superiores à temperatura ambiente.
- Existe uma região dentro da zona experimental onde o material produzido pela reticulação do PVA conduz a resultados satisfatórios nos testes de tamponamento. A região encontra-se limitada tanto pela concentração de PVA como pela de persulfato de potássio. Isto pode estar indicando que a quantidade total de radicais livres produzidos por essas concentrações de persulfato é propícia para reticular adequadamente o PVA, ou seja, gerar hidrogéis com boas características mecânicas.

De forma geral, as análises realizadas mostraram que o sistema, na região analisada, é muito sensível a pequenas mudanças na concentração dos reagentes, principalmente do persulfato de potássio. Isto pode ser inconveniente no processo de tamponamento de fraturas, pois pode requerer o controle preciso da taxa de reação de reticulação para determinada temperatura de poço. No entanto, é claro que foi estudada a região de concentração mínima limite de reagentes que conduzem a um tamponamento eficiente na pressão de 100 psi. Poderia ser imaginado que concentrações superiores de PVA podem promover menor variabilidade nos resultados, usando tanto altas quanto baixas concentrações de persulfato de potássio. A hipótese se baseia no fato de que, ao aumentar o teor de polímero na mistura, os radicais livres formados terão que gerar uma maior quantidade de radicais de polímero, para reticular em alto grau a cadeia polimérica. Assim, é mais provável que o hidrogel

produzido esteja menos reticulado e, portanto, possua boas propriedades mecânicas para a aplicação como fluido tamponante. Ademais, visto que os ensaios mecânicos mostraram que muito provavelmente o hidrogel apresenta melhores propriedades mecânicas quando usadas menores concentrações de persulfato de potássio, talvez sacrificando o tempo de obtenção do hidrogel, pode ser possível a ampliação da faixa que proporciona resultados satisfatórios, em relação às concentrações de reagentes.

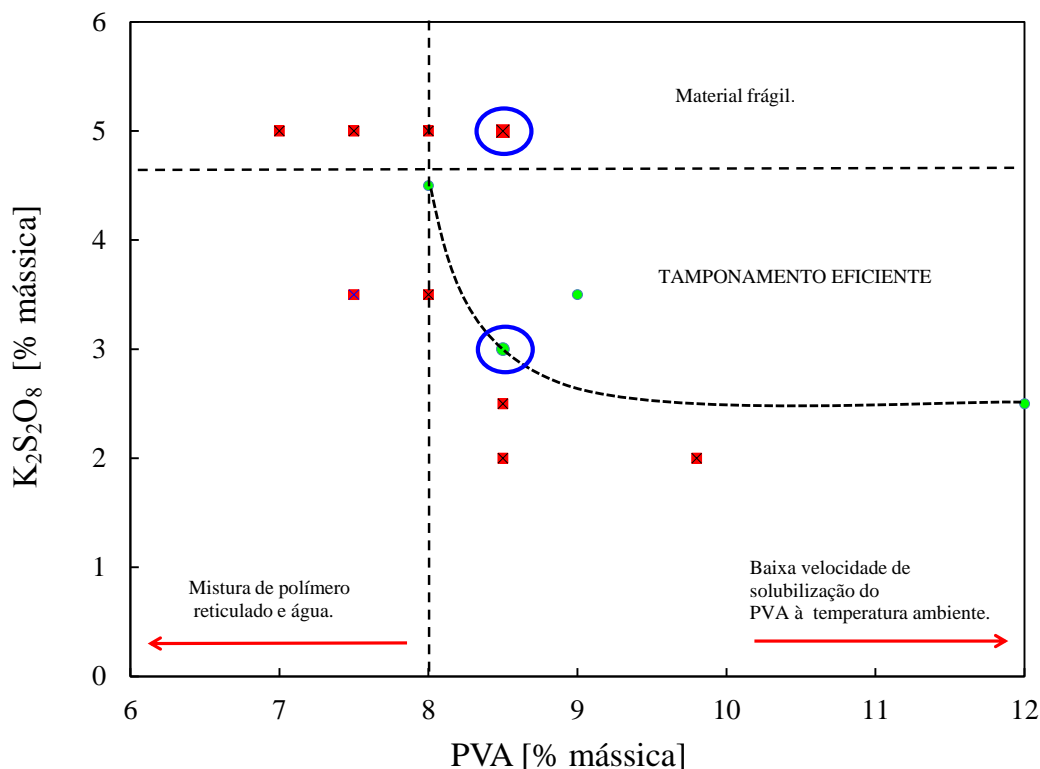


Figura 4.31: Análise de sensibilidade da resposta no teste de tamponamento variando a concentração de reagentes, na temperatura de 80 °C e com 30 min de reação de reticulação. Quadrado vermelho: tamponamento ineficiente; círculo verde: tamponamento eficiente.

De outro modo, ter encontrado as regiões apresentadas sugere que para outras temperaturas e maiores pressões aplicadas existem também regiões que promovem a obtenção de hidrogéis capazes de tamponar eficientemente leitos porosos, mostrando que é possível realizar um processo de otimização de reagentes para cada condição.

Como forma de corroborar essas afirmações e correlacionar os resultados dos testes de tamponamento com as propriedades mecânicas do hidrogel, foram escolhidas duas condições de reação: uma que resultou em tamponamento eficiente e uma que não (demarcadas por círculos azuis na Figura 4.31).

4.3.1.1 Caracterização mecânica

Com o propósito de conseguir correlacionar os resultados dos testes mecânicos com os ensaios de tamponamento, realizou-se uma comparação mecânica do material que apresentou sucesso no processo de tamponamento a 100 psi com um dos quais não foi satisfatório. A seguir são apresentadas as composições de mistura testadas:

1. Tamponamento eficiente: 8,5% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ + H_2O ;
2. Tamponamento ineficiente: 8,5% PVA + 5% $K_2S_2O_8$ + H_2O .

Na Figura 4.32 são apresentados os perfis de esforço *versus* deformação obtidos no ensaio de tração. Percebe-se principalmente uma grande diferença na capacidade de deformação dos materiais, sendo mais dúctil o material produzido com a menor concentração de persulfato de potássio na mistura. Ademais, pode-se observar que a tenacidade do material mais dúctil, representada pela área embaixo da curva tensão-deformação até o ponto da ruptura, é maior. Isso indica que esse hidrogel é capaz de absorver maior quantidade de energia antes de fraturar; ou seja, precisa-se de mais energia para propagar defeitos críticos na sua estrutura.

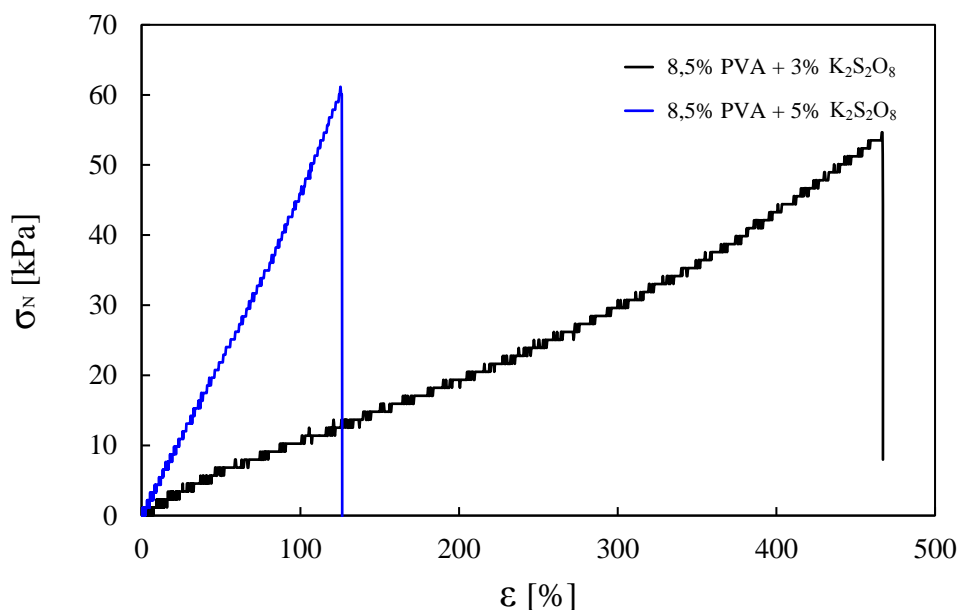


Figura 4.32: Perfis de esforço *versus* deformação de misturas analisadas em ensaios de tamponamento. Tamponamento eficiente e não eficiente respectivamente, na pressão de 100 psi - Ensaio de tração.

Analisando os perfis obtidos do ensaio de compressão, ilustrado na Figura 4.33, nota-se que o material com a maior porcentagem de persulfato de potássio é capaz

de resistir mais do que o dobro da tensão de compressão em relação ao hidrogel produzido com a menor quantidade. Contudo, observando-se detalhadamente a curva, pode-se reparar que na etapa final do ensaio aparecem várias quedas no valor de tensão alcançada. Assim, quando realizados os dois ciclos seguintes de compressão, confirma-se que o material, mesmo suportando maiores cargas de pressão, acaba sendo menos resistente. Na Figura 4.34-(b) pode-se verificar o que foi discutido, pois conforme se aplicam as compressões sucessivas, a tensão máxima alcançada diminui. Esse declive está relacionado com que o fato de que o material começa a ter defeitos na sua estrutura que se refletem em fissuras que se formam sobre e provavelmente dentro do corpo de prova. Reparando o gráfico (a) da Figura 4.34, percebe-se que o hidrogel preparado com a menor quantidade de persulfato de potássio apresenta curvas e atinge valores de tensão máxima de compressão similares, indicando que ele recupera a forma original depois que cessa o esforço aplicado.

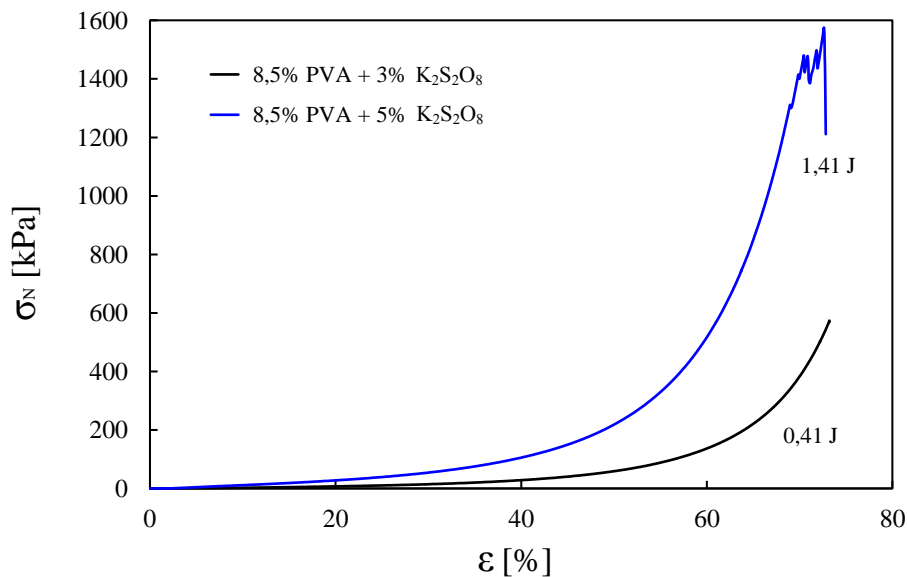


Figura 4.33: Perfis de esforço *versus* deformação de misturas analisadas em ensaio de tamponamento. Tamponamento eficiente e não eficiente respectivamente, na pressão de 100 psi - Ensaio de compressão.

Por outro lado, analisando a Figura 4.10 da Seção 3.4, que apresenta as curvas da evolução da viscosidade para as mesmas misturas comparadas aqui, verifica-se que a viscosidade do material que resultou eficiente no tamponamento permanece quase constante no tempo depois de certo ponto de reação, ao contrário do que foi observado com o material que não foi eficiente. Esse fato provavelmente sugere que, para que o material tenha sucesso no processo de tamponamento, é necessário que a condição de reação termine em certo grau de reticulação. Desse jeito, na aplicação como material tamponante, o hidrogel não perderia as suas propriedades com o decorrer do tempo. De acordo com os resultados apresentados neste trabalho,

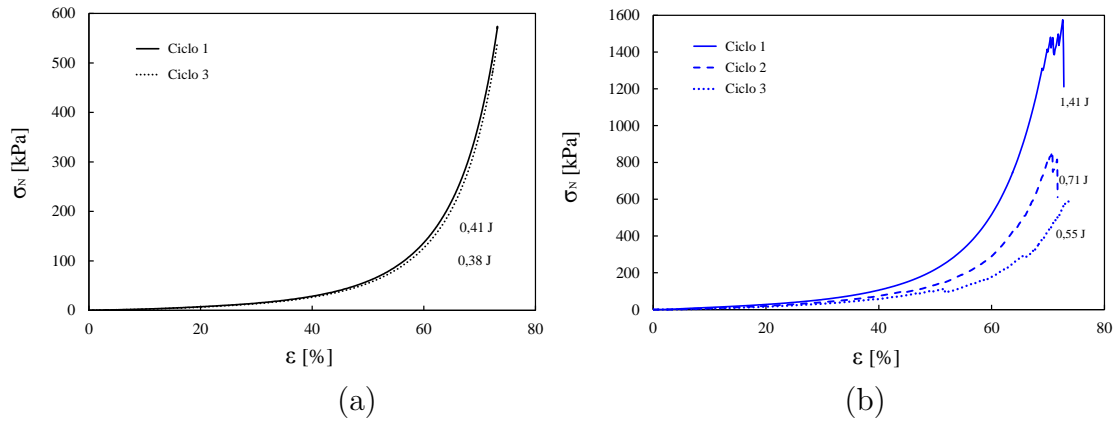


Figura 4.34: Comparação de perfis de esforço *versus* deformação, obtidos no ciclo 1 e 3 de compressão - Hidrogéis de (a) 8,5% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ e (b) 8,5% PVA + 5% $K_2S_2O_8$.

acredita-se que para atingir esse ponto, as reações devem acontecer com baixas concentrações de persulfato de potássio, evitando que se aumente subitamente a viscosidade desde o início da reação.

Diante do que foi apresentado, pode-se concluir, com grande certeza que para que o material seja eficiente no processo de tamponamento, o material precisa apresentar natureza elástica; ou seja, ter a capacidade de recuperar a forma original, se as forças externas a que é submetido são removidas. Neste caso específico, é muito provável que, para conseguir o hidrogel apropriado, a reação deve atingir baixos graus de reticulação.

4.3.2 Unidade pressurizada acima de 100 psi

Diante do sucesso de alguns hidrogéis produzidos da reticulação do PVA com o persulfato de potássio no processo de tamponamento a 100 psi e, da carência de uma unidade para realizar os testes de tamponamento usando o sistema 2, uma vez que a unidade de policarbonato usada nos testes a 100 psi tem limitação na pressão de trabalho de 120 psi e pode ser deteriorada por ácidos orgânicos, desenvolveu-se uma unidade experimental em aço inoxidável. Os materiais que constituem a unidade experimental e a metodologia usada para realização dos testes foram apresentadas na Seção 3.4.2.

As misturas testadas para cada um dos sistemas de estudo foram escolhidas segundo as análises de resultados dos ensaios prévios. Assim, para o sistema 1, a mistura escolhida foi aquela mais eficiente no processo de tamponamento a 100 psi. Nesse sentido, escolheu-se aquela com a maior concentração de água.

- 8,5% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ + H_2O .

Com relação ao sistema 2, foi escolhida uma mistura que, mesmo sem estar caracterizada mecanicamente, de acordo com as análises realizadas nos ensaios mecânicos, poderia ter possibilidade de apresentar sucesso no ensaio. Além disso, se fizeram alterações na concentração de reagentes da mistura base, em concordância com os resultados. Definiram-se as seguintes condições a testar:

- 6% PVA + 22% AA + 0,8% $K_2S_2O_8$ + H_2O ;
- 6% PVA + 24% AA + 0,5% $K_2S_2O_8$ + H_2O ;
- 6% PVA + 27% AA + 0,5% $K_2S_2O_8$ + H_2O .

Iniciando com o sistema 1, como descrito na metodologia, logo após ter reticulado o material dentro do tubo de aço, adicionavam-se 130 mL de água na parte vazia do tubo, fechando o extremo superior com a tampa que estava conectada à bomba seringa, que ajudou na pressurização do sistema, e o extremo inferior com a tampa que possuía a válvula aberta, para deixar sair a água, caso existisse vazamento. A pressurização do tubo inicialmente foi realizada sem usar a bomba seringa, posto que a linha de nitrogênio possuía uma pressão até de 150 psi. Assim sendo, o tubo foi pressurizado até uma pressão de 100 psi, abrindo-se rapidamente a válvula da linha de nitrogênio e deixando-se assim por 15 minutos. Em 100 psi, como esperado, não aconteceu qualquer vazamento durante o tempo analisado e, por conseguinte, aumentou-se a pressão 50 psi a cada 15 min, fazendo uso da bomba seringa. O teste resultou satisfatório até a pressão de 200 psi, quando o material não permitiu a passagem de água através do leito poroso. Porém, quando aumentou-se a pressão de 200 até 250 psi, o vazamento da água que estava contida na unidade ocorreu de forma instantânea, indicando que a máxima pressão que o material resistia era de 200 psi. Na Figura 4.35 visualiza-se a pressão máxima alcançada sem que ocorresse vazamento, a deformação causada pela água pressurizada sobre o hidrogel e uma amostra do material ao final do teste. Pode-se conferir que o fenômeno de permeação da água acontece muito provavelmente no meio da geometria, pois consegue-se ver o material fortemente grudado ao tubo. Pensando na aplicação nos poços de perfuração, a capacidade de aderência do material a qualquer tipo de superfície aumentaria a probabilidade de sucesso no tamponamento. Porém, para que se tenha certeza dessa afirmação são necessários ensaios e estudos de aderência, fazendo uso de matrizes de material típico encontrado nos poços de perfuração. Os testes indicam uma vez mais que a pressão de trabalho afeta a janela operacional do processo, devendo ser previamente especificada para o projeto do material tamponante.

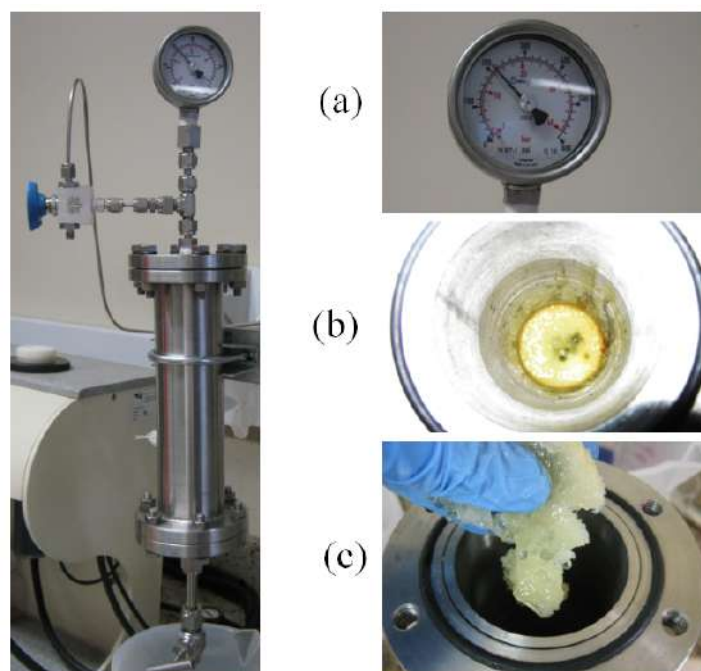


Figura 4.35: Teste de tamponamento usando hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio. (a) Pressão máxima resistida pelo material no ensaio. (b) Material reticulado dentro do tubo depois de terminado o ensaio. (c) Hidrogel no final do teste.

No que diz respeito aos ensaios realizados com hidrogéis de PVA reticulado com PAA, começou-se com a mistura contendo a 6% de PVA, 22% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio. Encontrou-se que a mistura bloqueou a passagem de água pelo leito até uma pressão de 100 psi. No entanto, conforme aumentou-se a pressão para 150 psi, a água conseguiu passar pelo leito e sair pela válvula na parte inferior da unidade. Analisando as características físicas do hidrogel ao final do teste, encontrou-se que este era relativamente frágil. Relacionando este resultado com as análises feitas dos ensaios mecânicos, acredita-se que o insucesso do teste foi causado pelo alto grau de reticulação, pois talvez existisse grande quantidade de persulfato na mistura, que possivelmente estava polimerizando o ácido acrílico e ao mesmo tempo reticulando as cadeias do PVA e de PAA. Dessa forma, a reticulação pode ter acontecido entre cadeias mais curtas, justificando a fragilidade do material. Diante disso, aumentou-se a concentração de ácido acrílico pois segundo as análises mecânicas, este reagente promove o melhoramento da resistência do hidrogel. Ademais, foi minimizada a percentagem de persulfato de potássio desde 0,8 até 0,5%. O ensaio foi realizado da mesma maneira que os anteriores, mas neste caso o hidrogel alcançou um tamponamento eficiente até uma pressão de 200 psi. De novo, analisando o material se pressupõe-se que este não conseguiu evitar a passagem de água em pressões maiores porque se encontrava bastante reticulado.

Para terminar, foi realizado um último teste, com uma concentração de ácido acrílico de 27% e a mesma concentração de PVA e persulfato de potássio do caso anterior. Durante o processo, incrementou-se 50 psi na pressão a cada 15 min até que se atingiu o limite máximo de pressão da bomba, de 400 psi. O valor limite de pressão está relacionado ao fato de ter sido usado como gás de pressurização o nitrogênio. Vale destacar que o uso do gás nitrogênio permite menor controle de pressão, por causa da termodinâmica inerente. No decorrer do ensaio, ocorreram pequenos vazamentos na pressão de 200 e 300 psi. Porém, acredita-se que a natureza elástica do material fez com que este se acomodasse e bloqueasse a passagem de água. Quando foi atingida a pressão limite, 380 psi, a unidade se manteve pressurizada durante 30 minutos sem que se apresentasse vazamento de nenhuma gota de água. Na Figura 4.36 visualizam-se imagens correspondentes ao ensaio bem sucedido. A imagem (a) mostra a pressão máxima alcançada sem que ocorresse vazamento. Na figura (b) consegue-se ver que, depois de terminado o teste, a unidade continuava tendo água sobre o hidrogel reticulado. Isto foi muito importante, porque confirmou o sucesso do teste. Já na imagem (c) visualiza-se uma amostra do hidrogel ao final do teste.

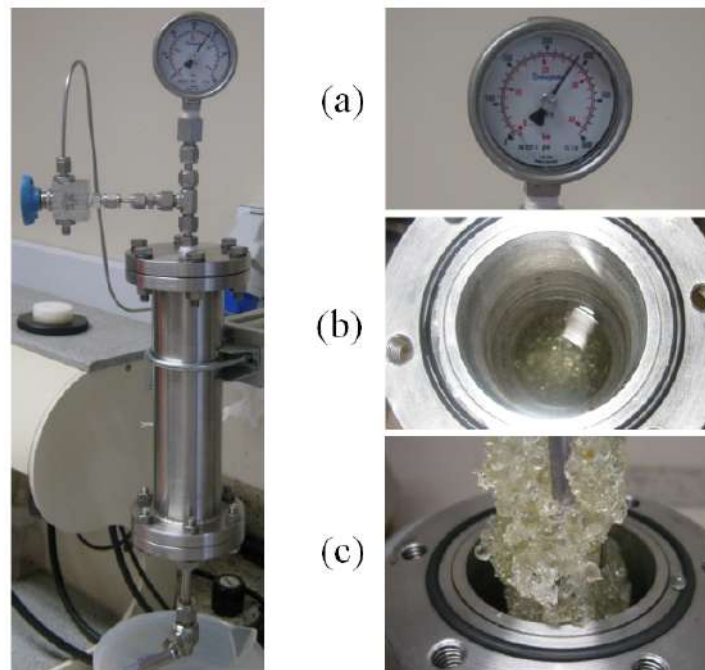


Figura 4.36: Teste de tamponamento usando hidrogel de PVA reticulado com PAA, (a) Pressão máxima resistida pelo material no ensaio. (b) Água remanescente sobre o hidrogel reticulado depois de terminado o ensaio. (c) Hidrogel no final do teste.

Diante do sucesso nos ensaios, pode-se concluir, que a reticulação do PVA com persulfato de potássio ou com PAA nas concentrações adequadas, tem alta probabilidade de gerar sucesso no tamponamento de fraturas ou zonas de alta porosidade

encontradas nos poços de perfuração. Quando são comparados os dois sistemas estudados, embora com o sistema 1 tenha sido usada maior proporção de água na mistura, precisou-se de maior controle na reação de reticulação do que quando foi usado o sistema 2. Nesse sentido, acredita-se que seria mais confiável usar na aplicação real de combate à perda de circulação o sistema 2, ao invés do sistema 1.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

Este último capítulo apresenta as principais conclusões obtidas com base nos experimentos realizados e discutidos neste trabalho. Apresentam-se também algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Na presente pesquisa estudaram-se dois tipos de materiais, definidos como o sistema 1 e o sistema 2. O primeiro corresponde à mistura de PVA, persulfato de potássio e água e o segundo corresponde à mistura de PVA, ácido acrílico, persulfato de potássio e água. No primeiro sistema, o persulfato de potássio foi utilizado para promover a reticulação do PVA; por outro lado, no segundo sistema, o persulfato foi utilizado tanto para polimerizar o ácido acrílico quanto para promover a reação de reticulação.

Estudos exploratórios:

- A etapa de estudos exploratórios permitiu estabelecer valores mínimos e máximos de concentração de reagentes e de temperatura de reação que resultariam em hidrogéis aptos para uso em ensaios mecânicos e de tamponamento a alta pressão.
- As avaliações qualitativas permitiram identificar e descartar do estudo condições de reação ineficazes que resultaram em hidrogéis consolidados em fase dupla (água + hidrogel) e hidrogéis frágeis ao tato.
- Com ensaios reológicos conseguiu-se determinar a influência da temperatura e de concentração de reagentes sobre a evolução da viscosidade durante a reação.

De forma geral, em ambos sistemas, o aumento da temperatura diminuiu o tempo de formação do hidrogel.

- No sistema 1, concluiu-se que a viscosidade atingida pelo hidrogel está relacionada com a taxa de produção total de radicais livres, a qual por sua vez está influenciada pela temperatura e concentração de persulfato de potássio. Nesse sentido, acredita-se que existe a possibilidade de atingir valores desejados de viscosidade ajustando ditas variáveis em determinadas condições de reação.
- No sistema 2, o aumento de ácido acrílico na mistura incrementa em maior grau a viscosidade final atingida pelo hidrogel. Observou-se também que em altas concentrações de ácido acrílico, o PVA parece exercer menor influência na viscosidade final.

Caracterização mecânica:

- Conseguiu-se determinar como as variáveis do processo de reticulação influenciam as respostas mecânicas medidas (tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade).
- O aumento do grau de reação de reticulação provoca inicialmente um aumento na resistência do material, mas depois de atingir certo ponto de reticulação, o material começa a se fragilizar.
- O grau de reação de reticulação nos sistemas estudados aumenta com o incremento da temperatura, concentração de persulfato de potássio, tempo de reação e a diminuição da fração polimérica.
- Conseguiu-se mostrar que, para o sistema 2, o uso de pequenas porcentagens mássicas de persulfato de potássio $<0,5\%$ é suficiente para polimerizar o ácido acrílico e promover a reticulação efetiva entre as cadeias de polímero, gerando hidrogéis com alta resistência mecânica.
- Determinou-se que os ensaios de compressão são úteis para a determinação da elasticidade do material mediante ciclos sucessivos de compressão. Os resultados mostraram que os materiais altamente elásticos não apresentam diferenças significativas na tensão máxima de compressão entre ciclos. Esse fato é inverso ao encontrado nos materiais mais rígidos, que apresentaram deformação plástica desde o primeiro ciclo.
- Os ensaios de compressão realizados nos hidrogéis do sistema 2 mostraram que o efeito negativo da temperatura e do tempo de reação sobre a deformação do

hidrogel pode ser minimizado com o uso de menores concentrações de iniciador de reação na mistura.

- A partir dos ensaios mecânicos realizados, foram desenvolvidos modelos empíricos lineares para descrever as propriedades mecânicas estudadas; no entanto, alguns deles sugeriram a necessidade de obtenção de modelos de segunda ordem.

Avaliação do material:

- Foi desenvolvida uma unidade experimental de pressurização em aço inoxidável que simula condições de porosidade e suporta pressões até de 1000 psi, em que foi avaliada a eficiência no tamponamento dos materiais estudados, se encontrando valores limites de eficiência em condições de carregamento rápido de pressão.
- Conseguiu-se determinar uma região que oferecia eficiência no tamponamento em pressões de 200 psi com hidrogéis em que foi otimizada a quantidade de reagentes na mistura (sistema 1).
- Dentro dos hidrogéis avaliados usando o sistema 2, obtiveram-se materiais de alta eficiência no tamponamento, mostrando a capacidade de suportar pressões maiores do que 380 psi.
- A correlação da eficiência de tamponamento com as propriedades mecânicas do material foi essencial para entender quais são as características que o material precisa ter para tamponar eficientemente as fissuras dos poços de perfuração. Mediante a avaliação, mostrou-se que o sucesso no ensaio de tamponamento se alcança usando materiais com alta capacidade de absorver energia em deformação elástica antes da ruptura.

Conclusão geral:

Determinou-se que os sistemas estudados podem ser utilizados satisfatoriamente como materiais tamponantes em aplicações de combate à perda de circulação. O sistema 2 permitiu um maior controle das propriedades finais desejadas no hidrogel, em relação ao sistema 1, sendo este último altamente sensível às mudanças das variáveis.

5.2 Sugestões

Sugere-se a criação de uma metodologia para obter os corpos de prova para os ensaios de tração com o formato estabelecido pelas normas ASTM. Para isto, uma possível opção é obter uma chapa do material da espessura requerida, cortando-a de acordo com o formato requerido, tendo em consideração que pequenos defeitos no corpo de prova geram grandes erros no ensaio.

Considerando que há muitos problemas de perda de circulação no mundo em poços marítimos, “*offshore*”, sugere-se obter os hidrogéis com água de mar, estudando assim como isto influencia a reação de reticulação.

Deve-se também realizar ensaios de fadiga, pois desta forma os hidrogéis serão submetidos a cargas variáveis no tempo, correspondente às condições reais dos poços em que são aplicados os materiais de tamponamento.

Considerando a relação da eficiência no tamponamento com o grau de reticulação dos materiais, é importante abordar em trabalhos posteriores a medida experimental desta variável, usando-a como critério para otimização das condições de reação e dos teores de reagentes na mistura.

Considerando a variabilidade das condições reais num poço de petróleo, seria importante caracterizar as faixas de trabalho reais (temperatura, pressão, tempo) e, assim, otimizar o uso dos reagentes com base nessas variações.

Propõe-se o desenvolvimento de uma metodologia de aplicação do hidrogel como fluido tamponante para combate da perda de circulação em que a reação somente aconteça dentro da região afetada.

Propõe-se também que se realizem ensaios de tamponamento usando como leito poroso matrizes reais de material próprio de poço, para estudar as interações e/ou grau de aderência rocha-fluido.

Finalmente, propõe-se que se encontre um método para misturar o hidrogel adequadamente com materiais sólidos particulados de diferentes formas e distribuição de tamanhos, que funcionem como reforço para os hidrogéis, melhorando assim as características mecânicas do leito e tornando mais real o processo de caracterização do desempenho.

Referências Bibliográficas

- FOOD AND ADMINISTRATION, 2003. “Polyvinyl alcohol notification.” Dec. Disponível em: <<http://www.fda.gov/downloads/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/NoticeInventory/UCM267720>>.
- AHMED, E. M., 2015, “Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review”, *Journal of advanced research*, v. 6, n. 2, pp. 105–121.
- ALQUDAH, Y. H., MAHMOUD, G. A., KHALEK, M. A., 2014, “Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions”, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, v. 7, n. 2, pp. 135–145.
- ALSABA, M., NYGAARD, R., HARELAND, G., et al., 2014, “Review of lost circulation materials and treatments with an updated classification”. In: *AADE National Technical Conference and Exhibition*, pp. 15–16, Houston, Texas, Apr. American Association of Drilling Engineers.
- ANSETH, K. S., BOWMAN, C. N., BRANNON-PEPPAS, L., 1996, “Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination”, *Biomaterials*, v. 17, n. 17, pp. 1647–1657.
- ARANHA, I. B., LUCAS, E. F., 2001, “Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 4, pp. 174–181.
- BAGGINI, S., FRATES, C., GARAND, J., et al., 2014, “Sealing Fractures: Advances in Lost Circulation Control Treatments”, *Oilfield Review*, v. 26, n. 3 (Autumn 2014), pp. 4–13.
- BAKER, M. I., WALSH, S. P., SCHWARTZ, Z., et al., 2012, “A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 100, n. 5, pp. 1451–1457.

- BALARAM, G., SAURABH, P., VIDYASAGAR, et al., 2012, “Poly vinyl alcohol Hydrogel and its Pharmaceutical and Biomedical Applications: A Review”, *International Journal of Pharmaceutical Research*, v. 4, n. 2, pp. 20–26.
- BARROS NETO, B. D., SPACINO SACARMINIO, I., BRUNS, R. E., 2004, *Como Fazer Experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Universidade Estadual de Campinas.
- BATTLE, J. L., 1958. “Protecting well casing”. abr. 29. US Patent 2,832,414.
- BECKMAN, K. J., 2010. “Polyvinyl alcohol fluid loss additive with improved rheological properties”. out. 19. US Patent 7,815,731.
- BEYLERIAN, N., VARDANYAN, L., HARUTYUNYAN, R., et al., 2002, “Kinetics and mechanism of potassium persulfate decomposition in aqueous solutions studied by a gasometric method”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, n. 1, pp. 212–218.
- BOLTO, B., TRAN, T., HOANG, M., et al., 2009, “Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes”, *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 9, pp. 969–981.
- BRAY, J. C., MERRILL, E. W., 1973, “Poly (vinyl alcohol) hydrogels. Formation by electron beam irradiation of aqueous solutions and subsequent crystallization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 17, n. 12, pp. 3779–3794.
- BUGBEE, J., 1953, “Lost Circulation-A Major Problem in Exploration and Development”. In: *Drilling and Production Practice*, Houston, Texas, Mar. American Petroleum Institute.
- CÂMARA, F., FERREIRA, L., 2012, *Hydrogels: Synthesis, Characterization and Applications*. Biochemistry Research Trends: Pharmacology - Research, Safety Testing and Regulation. Nova Science. ISBN: 9781619428423.
- CANEVAROLO, S. A., 2010, *Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber Editora.
- CARPENTER, R. B., 1986. “Matrix control cementing slurry”. fev. 11. US Patent 4,569,395.
- CAUICH-RODRIGUEZ, J., DEB, S., SMITH, R., 1996, “Effect of cross-linking agents on the dynamic mechanical properties of hydrogel blends of poly (acrylic acid)-poly (vinyl alcohol-vinyl acetate)”, *Biomaterials*, v. 17, n. 23, pp. 2259–2264.

- CHIELLINI, E., CORTI, A., D'ANTONE, S., et al., 2003, “Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials”, *Progress in Polymer Science*, v. 28, n. 6, pp. 963–1014.
- COLLINS, N., KHARITONOV, A., WHITFILL, D., et al., 2010, “Comprehensive Approach to Severe Loss Circulation Problems in Russia (Russian)”. In: *SPE Russian Oil and Gas Conference and Exhibition*, Moscow, Russia, Oct. Society of Petroleum Engineers.
- COMPANY, D. S., 2014, *Lost Circulation Guide*. Chevron Phillips Chemical Company LP. Disponível em: <www.drillingspecialties.com>.
- COMPANY, T. D. C., 2013. “Acrylic Acid. A Summary of Safety and Handling”. Disponível em: <www.dow.com>.
- COOK, J., GROWCOCK, F., GUO, Q., et al., 2011, “Stabilizing the Wellbore to Prevent Lost Circulation”, *Oilfield Review*, v. 23, n. 4 (Winter 2011/2012), pp. 26–35.
- DAJANI, R. B., DOHERTY, D., MAGELKY, C., et al., 2009. “Well Treatment Compositions Containing Hydratable Polyvinyl Alcohol and Methods of Using Same”. dez. 7. US Patent 20090149354A1.
- D'ALMEIDA, A. L., 2015, *Indústria do petróleo no Brasil e no mundo. Formação, desenvolvimento e ambiência atual*. Blucher.
- DOBSON, J., TRESCO, K., 2006. “Method of delaying the setting time of cross-linked lost circulation control pills”. nov. 7. US Patent 20060116295A1.
- EL FRAY, M., PILASZKIEWICZ, A., SWIESZKOWSKI, W., et al., 2007, “Morphology assessment of chemically modified cryostructured poly (vinyl alcohol) hydrogel”, *European Polymer Journal*, v. 43, n. 5, pp. 2035–2040.
- EQUIPAMENTOS E SISTEMAS DE ENSAIOS LTDA., E. “TESC (Test assistant software)”. São José dos Pinhais, PR, Brasil. Disponível em: <http://emic.com.br/Interno/software_tesc>.
- FENG, Y., JONES, J. F., GRAY, K., et al., 2016, “A Review on Fracture-Initiation and-Propagation Pressures for Lost Circulation and Wellbore Strengthening”, *SPE Drilling & Completion*, v. 31, n. 02, pp. 134–144.
- FERREIRA, J. P. S., 2015, *Segurança de Processos em Operações Offshore: Estudo de Caso do Acidente Deepwater Horizon*. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

- FOLEY, K. M., VANDERHOOVEN, D. I., HULL, J. D., 1981. “Method of sealing pores, and lost circulation additive therefor”. jan. 27. US Patent 4,247,403.
- GATLIN, C., 1965, *Petroleum engineering: drilling and well completions*. Prentice-Hall, INC. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=mdQ_AAAATAAJ>.
- GAUTHIER, M., LUO, J., CALVET, D., et al., 2004, “Degree of crosslinking and mechanical properties of crosslinked poly (vinyl alcohol) beads for use in solid-phase organic synthesis”, *Polymer*, v. 45, n. 24, pp. 8201–8210.
- GIMP, 2017. “GNU Image Manipulation Program (GIMP)”. Disponível em: <<https://www.gimp.org/>>.
- GOODSHIP, V., JACOBS, D., 2009, *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications*, v. 16. Smithers Rapra Technology.
- GREEN, P. C., 1984. “Use of ground, sized cocoa bean shells as a lost circulation material in drilling mud”. out. 2. US Patent 4,474,665.
- GRELLMANN, W., SEIDLER, S., 2014, *Part 3: Mechanical and Thermomechanical Properties of Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- GUPTA, P., VERMANI, K., GARG, S., 2002, “Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery”, *Drug discovery today*, v. 7, n. 10, pp. 569–579.
- HALLIBURTON, 2017. “Lost Circulation Materials”. Disponível em: <<http://www.halliburton.com/en-US/ps/baroid/fluid-services/fluid-additives/lost-circulation-materials/default.page?node-id=hgyyxpwg>>.
- HASSAN, C. M., PEPPAS, N. A., 2000, “Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods”. In: *Biopolymers: PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, Springer, pp. 37–65.
- HERNÁNDEZ, R., LÓPEZ, D., PÉREZ, E., et al., 2005a, “Preparation and characterization of interpenetrating polymer hydrogels based on poly (acrylic acid) and poly (vinyl alcohol)”. In: *Macromolecular Symposia*, v. 222, pp. 163–168. Wiley Online Library, a.
- HERNÁNDEZ, R., MIJANGOS, C., LÓPEZ, D., 2005b, “Study of the effect of poly (vinyl alcohol) concentration on the gelation point of poly (vinyl alcohol) poly (acrylic acid) semi-IPN systems as determined by viscoelastic

- measurements”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 43, n. 15, pp. 1944–1949.
- HICKEY, A. S., PEPPAS, N. A., 1997, “Solute diffusion in poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) composite membranes prepared by freezing/thawing techniques”, *Polymer*, v. 38, n. 24, pp. 5931–5936.
- IKADA, Y., NISHIZAKI, Y., SAKURADA, I., 1974, “Reaction of poly (vinyl alcohol) with potassium persulfate and graft copolymerization”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 12, n. 8, pp. 1829–1839.
- IMMELMAN, E., BEZUIDENHOUT, D., SANDERSON, R., et al., 1993, “Poly (vinyl alcohol) gel sub-layers for reverse osmosis membranes. III. Insolubilization by crosslinking with potassium peroxydisulphate”, *Desalination*, v. 94, n. 2, pp. 115–132.
- JABBARI, E., NOZARI, S., 2000, “Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution”, *European Polymer Journal*, v. 36, n. 12, pp. 2685–2692.
- JIAN, S., MING, S. X., 1987, “Crosslinked PVA-PS thin-film composite membrane for reverse osmosis”, *Desalination*, v. 62, pp. 395–403.
- JIANQI, F., LIXIA, G., 2002, “PVA/PAA thermo-crosslinking hydrogel fiber: preparation and pH-sensitive properties in electrolyte solution”, *European Polymer Journal*, v. 38, n. 8, pp. 1653–1658.
- JOHNSON, L., ARSANIOUS, K., QUINN, D., et al., 2004. “Shear-sensitive plugging fluid for plugging and a method for plugging a subterranean formation zone”. nov. US Patent 6,815,399.
- KOKUFUTA, E., YAMAUCHI, T., OSADA, Y., 1995, “Electrically controlled separation of maleic acid and fumaric acid through a poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) composite membrane”, *Polymer Gels and Networks*, v. 3, n. 4, pp. 397–406.
- KOLTHOFF, I., MILLER, I., 1951, “The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium¹”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 7, pp. 3055–3059.

- KRUMOVA, M., LOPEZ, D., BENAVENTE, R., et al., 2000, “Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)”, *Polymer*, v. 41, n. 26, pp. 9265–9272.
- KU, D. N., 2004. “Poly (vinyl alcohol) hydrogel”. maio 15. US Patent 6,231,605.
- KUMETA, K., NAGASHIMA, I., 2003, “Crosslinking reaction of poly (vinyl alcohol) with poly (acrylic acid)(PAA) by heat treatment: effect of neutralization of PAA”, *Journal of Applied polymer science*, v. 90, n. 9, pp. 2420–2427.
- LAVROV, A., 2016, *Lost Circulation: Mechanisms and Solutions*. Gulf Professional Publishing.
- LECOLIER, E., HERZHAFT, B., ROUSSEAU, L., et al., 2005, “Development of a nanocomposite gel for lost circulation treatment”. In: *SPE European Formation Damage Conference*, Scheveningen, The Netherlands, May. Society of Petroleum Engineers.
- LEE, E.-S., LEI, D., DEVARAYAN, K., et al., 2015, “High strength poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) cross-linked nanofibrous hybrid composites incorporating nanohybrid POSS”, *Composites Science and Technology*, v. 110, pp. 111–117.
- LIN, H.-R., 2001, “Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetic studies, temperature and pH dependence”, *European Polymer Journal*, v. 37, n. 7, pp. 1507–1510.
- MAJIDI, R., MISKA, S., THOMPSON, L. G., et al., 2010, “Quantitative analysis of mud losses in naturally fractured reservoirs: the effect of rheology”, *SPE Drilling & Completion*, v. 25, n. 04, pp. 509–517.
- MESSENGER, J. U., 1986. “Well servicing agents and processes”. abr. 1.
- MISHRA, YAGCI, 2009, *Handbook of Vinyl Polymers*. Taylor & Francis Group, LLC.
- MME/EPE, 2015. “Plano Decenal de Expansão de Energia 2024”. Dez. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pdee/forms/epeestudo.aspx>>.
- MORAN, L. K., MURRAY, T. R., 1991. “Well cement fluid loss additive and method”. abr. 23.

- NIELSEN, L. E., 1969, “Cross-linking–effect on physical properties of polymers”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 3, n. 1, pp. 69–103.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
- OH, S.-Y., KIM, H.-W., PARK, J.-M., et al., 2009, “Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe 2+, and zero-valent iron”, *Journal of hazardous materials*, v. 168, n. 1, pp. 346–351.
- PEPPAS, N. A., MERRILL, E. W., 1977, “Development of semicrystalline poly (vinyl alcohol) hydrogels for biomedical applications”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 11, n. 3, pp. 423–434.
- PEPPAS, N. A., MERRILL, E. W., 1976, “Poly (vinyl alcohol) hydrogels: Reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 14, n. 2, pp. 441–457.
- PEREIRA, B. M., 1997, *Hidrogéis de poli(álcool vinílico). Efeito da densidade de reticulação e da natureza química do reticulante sobre a liberação controlada de compostos iônicos*. Dissertação de m.sc., Universidade Estadual de Campinas., Campinas, SP - Brasil.
- PETROBRAS, 2016. “Pré-sal”. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>.
- PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2011, *Análise de Dados Experimentais v. II: Planejamento de Experimentos*. Editora E-papers.
- RIYAJAN, S.-A., SASITHORNSONTI, Y., 2013, “Chemical crosslink degradable pva aqueous solution by potassium persulphate”, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 21, n. 2, pp. 472–478.
- ROFF, W. J., SCOTT, J. R., 2013, *Fibres, films, plastics and rubbers: a handbook of common polymers*. Elsevier.
- SANDIFORD, B. B., ZILLMER, R. C., 1989. “Process for retarding fluid flow”. jan. 10. US Patent 4,796,700.
- SAXENA, S., 2004, “Polyvinyl alcohol (PVA)”, *Chemical and Technical Assessment (CTA)*, v. 61, pp. 3–7.
- SERVICES, S. O., 2016. “Oilfield Glossary”. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/>>.

- SONG, J. H., ROJAS, J. C., 2006, “Preventing Mud Losses by Wellbore Strengthening (Russian)”. In: *SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition*, Moscow, Russia, Oct. Society of Petroleum Engineers.
- STAIKOS, G., BOKIAS, G., 1991, “Interpolymer association between poly (acrylic acid) and vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers in dilute aqueous solutions”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 192, n. 11, pp. 2649–2657.
- STATSOFT, I., 2011a, *STATISTICA Electronic Manual*, version 10 ed. STATISTICA (data analysis software system), www.statsoft.com, a.
- STATSOFT, I., 2011b. “STATISTICA (data analysis software system), version 10.0”. Tulsa, OK, USA, b. Disponível em: <www.statsoft.com>.
- SWALLOWE, G. M., 2013, *Mechanical Properties and Testing of Polymers: an A–Z reference*, v. 3. Springer Science & Business Media.
- SWEATMAN, R., FAUL, R., BALLEW, C., 1999, “New solutions for subsalt-well lost circulation and optimized primary cementing”. In: *SPE annual technical conference*, pp. 157–167, Houston, Texas, Oct. Society of Petroleum Engineers.
- THOMAS, J. E., 2004, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro Interciência PETROBRAS, PETROBRAS.
- TRAMPUS, B., 2016, *Estratégias baseadas em reticulação de polímeros para evitar perdas de circulação em poços de petróleo*. Dissertação de m.sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEQ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.
- TSITONAKI, A., PETRI, B., CRIMI, M., et al., 2010, “In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 1, pp. 55–91.
- VAN DYKE, O. W., 1952. “Method and means of preventing fluid loss through porous walls”. set. 9. US Patent 2,610,149.
- VAN OORT, E., FRIEDHEIM, J. E., PIERCE, T., et al., 2011, “Avoiding losses in depleted and weak zones by constantly strengthening wellbores”, *SPE Drilling & Completion*, v. 26, n. 04, pp. 519–530.
- VARSHOSAZ, J., KOOPAIE, N., 2002, “Cross-linked poly (vinyl alcohol) hydrogel: study of swelling and drug release behaviour”, *Iranian Polymer Journal*, v. 11, pp. 123–131.

- WALDMANN, A., DE LIMA, V., SOUZA, E., et al., 2014, “Efforts to Control Fluid Losses in Offshore Drilling”. In: *AADE National Technical Conference*, Houston, Texas, Apr. American Association of Drilling Engineers.
- WANG, H.-H., SHYR, T.-W., HU, M.-S., 1999, “The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent”, *Journal of applied polymer science*, v. 74, n. 13, pp. 3046–3052.
- WARD, J. B., SPERANDIO, G. J., 1964, “Cosmetic applications of polyvinyl alcohol”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemist*, v. 15, pp. 327–335.
- WHITFILL, D. L., WANG, H., 2005, “Making economic decisions to mitigate lost circulation”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, Oct. Society of Petroleum Engineers.
- WILLIAMSON, D., 2013, “Defining Drilling Fluids. Drilling Fluid Basics”, *Oilfield Review*, v. 25, n. 1 (Spring), pp. 63–64.

Apêndice A

Resultados - Ensaio de tração e compressão

A.1 PVA com persulfato de potássio

A.2 PVA com poli(ácido acrílico)

Tabela A.1: Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com $K_2S_2O_8$ realizadas - Ensaio de tração.

Exp.	Condição de reação	Tensão máxima [kPa]	Deformação [mm]	Tenacidade [J]	Módulo de elasticidade [kPa]
2	9,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 60 min)	42,4	21,1	0,0068	40,4
3	8,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 30 min)	27,7	94,6	0,0208	6,3
5	9,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 30 min)	53,1	39,4	0,0148	30,5
6	9,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 30 min)	39,2	92,6	0,0266	11,8
8	8,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 30 min)	62,7	28	0,0124	41,4
9	8,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 60 min)	39,0	30,7	0,0091	23,7
10	9,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 60 min)	27,7	97,7	0,0224	5,8
11	8,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 60 min)	41,6	63	0,0189	11,4
1	9% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ (83 °C, 45 min)	44,7	50,0	0,0162	17,7
7	9% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ (83 °C, 45 min)	40,5	46,2	0,0139	17,3
11	9% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ (83 °C, 45 min)	42,6	52,1	0,0170	16,4

Tabela A.2: Valores médios de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade com seus respetivo desvio padrão, resultantes das reações de reticulação do PVA com $K_2S_2O_8$ realizadas.

Exp.	Condição de reação	Tensão máxima [kPa]	Deformação [mm]	Tenacidade [J]	Módulo de elasticidade [kPa]
2	9,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 60 min)	42,2±*0,7	21,1±0,3	0,0068±0,0002	40,15±1,15
3	8,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 30 min)	27,7±0,0	96,9±6	0,0213±0,0006	6,12±0,94
5	9,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 30 min)	52,6±1,17	39,6±1,0	0,0151±0,0006	28,81±3,3
6	9,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 30 min)	42,1±5,85	93,5±3,1	0,0275±0,0030	11,78±1,7
8	8,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 30 min)	62,3±1,8	28,3±2,1	0,0130±0,0012	43,35±3,4
9	8,5% PVA + 3,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 60 min)	38,6±0,7	30,7±0,1	0,0091±0,0004	25,62±3,4
10	9,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (76 °C, 60 min)	26,8±1,82	98,3±6,0	0,0211±0,0016	5,74±0,11
11	8,5% PVA + 2,5% $K_2S_2O_8$ (90 °C, 60 min)	41,4±0,82	62,8±0,5	0,0190±0,0003	13,18±3,2
1	9% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ (83 °C, 45 min)	45,9±1,25	49,7±0,5	0,0155±0,0007	17,02±1,1
7	9% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ (83 °C, 45 min)	40,3±0,34	46,2±0,8	0,0120±0,0020	17,2±3,3
11	9% PVA + 3% $K_2S_2O_8$ (83 °C, 45 min)	41,1±1,36	50,7±2,6	0,0144±0,0023	16,24±0,23

*O símbolo '±' representa o desvio padrão da medida.

Tabela A.3: Mediana de três valores individuais de tensão para 75% de deformação. Ciclo 1 e ciclo 3 - Ensaio de compressão, hidrogéis de PVA reticulado com persulfato de potássio.

Composição da mistura [% mássica]	Tensão máxima [kPa]		Diferença Tensões
	Ciclo 1	Ciclo 3	
9,5% PVA + 2,5% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C, 30 min)	373,1	360,1	12,9
8,5% PVA + 2,5% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C, 60 min)	513,8	354,7	159,2
9,5% PVA + 3,5% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C, 30 min)	599,0	505,0	94,1
9,5% PVA + 3,5% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C, 60 min)	900,1	723,0	177,1
8,5% PVA + 3,5% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C, 30 min)	1030,0	700,8	329,2
8,5% PVA + 3,5% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C, 60 min)	891,3	734,6	156,7
9,5% PVA + 2,5% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C, 60 min)	140,2	124,2	16,0
8,5% PVA + 2,5% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C, 30 min)	186,1	167,2	18,9
9% PVA + 3% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 45 min)	394,6	383,0	11,6
9% PVA + 3% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 45 min)	355,3	377,2	21,8
9% PVA + 3% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 45 min)	365,7	344,5	21,1

Tabela A.4: Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas - Ensaio de tração.

Exp.	Condição de reação	Tensão máxima [kPa]	Deformação [mm]	Tenacidade [J]	Módulo de elasticidade [kPa]
2	7% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	53,7	35,6	0,0201	53,1
3	5% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	43,3	127,6	0,0409	17,5
5	7% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	62,6	120,9	0,0658	20,8
6	7% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	37,0	31,6	0,0173	60,0
8	5% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	33,4	33,4	0,0136	45,6
9	5% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	58,5	120,1	0,0621	22,1
10	7% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	65,0	146,2	0,0834	30,0
11	5% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	42,9	34,5	0,0206	52,9
1	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	63,5	85,8	0,0486	39,1
4	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	60,7	87,5	0,0484	30,4
7	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	64,2	82,2	0,0493	35,6

Tabela A.5: Valores médios de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade com seus respectivo desvio padrão, resultantes das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas - Planejamento N° 1

Exp.	Condição de reação	Tensão máxima [kPa]	Deformação [mm]	Tenacidade [J]	Módulo de elasticidade [kPa]
2	7% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	53,0±1,6	35,1±1,9	0,0201±0,0024	53,3±4,5
3	5% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	41,1±2,9	127,8±1,4	0,0404±0,0015	17,4±0,3
5	7% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	61,9±0,7	122,9±2,0	0,0674±0,0033	23,5±5,4
6	7% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	37,3±4,5	32,0±0,9	0,0177±0,0005	58,3±2,9
8	5% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	36,2±3,8	33,1±1,2	0,0138±0,0013	44,9±2,6
9	5% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	58,6±2,2	119,4±1,2	0,0628±0,0011	22,2±1,0
10	7% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	64,1±1,2	144,5±8,7	0,0831±0,0024	30,0±0,4
11	5% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	43,4±1,3	34,3±2,5	0,0217±0,0025	54,0±2,8
1	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	62,8±3,9	82,4±7,6	0,0480±0,0043	35,8±5,6
7	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	60,7±2,7	86,1±2,69	0,0494±0,0029	30,1±0,2
11	6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	64,4±5,1	83,7±4,65	0,0504±0,0030	36,0±2,6

*O símbolo '±' representa o desvio padrão da medida.

Tabela A.6: Mediana de três valores individuais de tensão para 75% de deformação. Ciclo 1 e ciclo 3 - Ensaio de compressão, hidrogéis de PVA reticulado com poli(ácido acrílico).

Composição da mistura [% mássica]	Tensão máxima [kPa]		Diferença Tensões
	Ciclo 1	Ciclo 3	
5% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	327,8	333,0	-5,2
5% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	282,1	269,5	12,6
7% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	322,8	303,0	19,8
7% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (76 °C)	394,9	374,8	20,1
6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	484,3	467,3	17,0
6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	483,4	470,7	12,6
6% PVA + 20% AA + 1% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C)	473,6	458,3	15,3
7% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	485,5	450,2	35,3
5% PVA + 22% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	465,5	434,7	30,8
7% PVA + 18% AA + 0,8% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	578,7	555,9	22,7
5% PVA + 18% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (90 °C)	341,1	291,1	50,0

Tabela A.7: Mediana de três valores individuais de tensão máxima, deformação de tensão máxima, tenacidade e módulo de elasticidade relativos a cada um dos materiais obtidos a partir das reações de reticulação do PVA com PAA realizadas, Planejamento N°2 - Ensaio de tração.

Exp.	Condição de reação	Tensão máxima [kPa]	Deformação [mm]	Tenacidade [J]	Módulo de elasticidade [kPa]
1	7% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 30 min)	68,8	65,8	0,0450	50,6
2	7% PVA + 27% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 30 min)	121,4	96,9	0,1057	57,1
3	7% PVA + 22% AA + 2,8% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 30 min)	52,4	25,0	0,0131	60,1
4	7% PVA + 27% AA + 2,8% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 30 min)	76,1	32,4	0,0266	84,0
5	7% PVA + 22% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 60 min)	69,5	17,8	0,0214	139,9
7	7% PVA + 22% AA + 2,8% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 60 min)	65,8	13,0	0,0094	124,0
10	7% PVA + 27% AA + 2,8% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 60 min)	123,0	29,4	0,0384	145,0
11	7% PVA + 27% AA + 1,2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 60 min)	106,6	53,9	0,0610	89,6
6	7% PVA + 24,5% AA + 2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 45 min)	85,0	48,8	0,0427	73,2
8	7% PVA + 24,5% AA + 2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 45 min)	87,7	41,1	0,0408	75,5
9	7% PVA + 24,5% AA + 2% K ₂ S ₂ O ₈ (83 °C, 45 min)	87,7	41,7	0,0388	75,5