UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DAYRIANE DO SOCORRO DE OLIVEIRA COSTA

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO METANOSSULFÔNICO EM DIFERENTES SISTEMAS DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

RIO DE JANEIRO

2017

Dayriane do Socorro de Oliveira Costa

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO METANOSSULFÔNICO EM DIFERENTES SISTEMAS DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Márcio Nele de Souza, D.Sc.

José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

C837e

COSTA, Dayriane do Socorro de Oliveira
Encapsulamento de ácido metanossulfônico em diferentes sistemas de partículas poliméricas para aplicação em poços de petróleo / Dayriane do Socorro de Oliveira COSTA. -- Rio de Janeiro, 2017.
188 f.

Orientador: Márcio Nele de SOUZA.
Coorientador: José Carlos Costa da Silva PINTO.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Encapsulamento. 2. Polimerização. 3. Ácido metanossulfônico. 4. Poços de petróleo. I. SOUZA, Márcio Nele de , orient. II. PINTO, José Carlos Costa da Silva, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dayriane do Socorro de Oliveira Costa

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO METANOSSULFÔNICO EM DIFERENTES SISTEMAS DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em: 29 de março de 2017.

Márcio Nele de Souza, D.Sc., TPQB/ EQ/ UFRJ (Orientador)

José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ (Coorientador)

Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.; TPQB/ EQ/ UFRJ

Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc.; IMA / UFRJ

Rosana Fátima Teixeira Lomba, D.Sc.; PETROBRÁS

Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.; PETROBRÁS

Dedico a meus pais e meus irmãos,

Antônio e Maria

Dayci e Antônio Carlos.

Bom Dia, Belém

[...]
Belém, minha terra, meu rio, meu chão
Meu sol de janeiro a janeiro, a suar
Me beija, me abraça que eu
Quero matar a imensa saudade
Que quer me acabar
Sem círio de virgem, sem cheiro cheiroso
Sem a chuva das duas que não pode faltar
Murmuro saudades de noite abanando
Teu leque de estrelas
Belém do Pará!
[...]

Edyr Proença e Adalcinha

RESUMO

COSTA, Dayriane do Socorro de Oliveira. **Encapsulamento de ácido metanossulfônico em diferentes sistemas de partículas poliméricas para aplicação em poços de petróleo.** Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A injeção de ácidos em poços de petróleo tem como objetivo promover a dissolução de materiais que bloqueiam poros e fraturas, abrir canais de escoamento e aumentar a taxa de perfuração. Entretanto, ao ser adicionado diretamente ao fluido, o ácido contribui para o aumento da corrosão. Como forma de solucionar esse problema, esse trabalho propõe o encapsulamento do ácido metanossulfônico (MSA) em partículas, para serem usadas como aditivos de fluidos de perfuração. Foram estudados três sistemas de partículas: partículas de poliestireno (PS), partículas de poliestireno/cloisite20A (PS/CL20A) e partículas de poli (estireno-co-divinilbenzeno) (PS-DVB). Com a metodologia empregada foram sintetizadas partículas esféricas com solução de MSA encapsulado, que foram caracterizadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e cromatografia de permeação em gel. Foram determinadas as eficiências de encapsulamento, a liberação para o ar, em água e em fluido de perfuração. Os resultados obtidos mostraram que não houve vazamento de ácido para o ar, que as partículas de PS e PS/CL20A apresentaram vazamento incompleto em água, que as partículas de PS-DVB não apresentaram vazamento em água e que nenhum dos sistemas estudados apresentou vazamento em fluido de perfuração. Sendo assim, fica comprovado que a metodologia de encapsulamento aplicada nesse trabalho é capaz de produzir partículas poliméricas com ácido metanossulfônico encapsulado, que podem ser usadas como aditivo em fluido de perfuração, promovendo a liberação do ácido apenas no fundo do poço.

Palavras-chave: encapsulamento, polimerização, ácido metanossulfônico, poços de petróleo.

ABSTRACT

COSTA, Dayriane do Socorro de Oliveira. **Encapsulation of methanesulfonic acid in different systems of polymeric particles.** Rio de Janeiro, 2017. Dissertation (Master's Degree in Chemical and Biochemical Processes Technology) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The injection of acids into oil wells aims to promote the dissolution of materials that block pores and fractures, to open outflow channels and to increase the drilling rate. However, when added directly to the fluid, the acid contributes to the increase of corrosion. As a solution for this problem, this work proposes the encapsulation of methanesulfonic acid (MSA) in particles to be used as drilling fluids additives. Three particle systems were studied: polystyrene particles (PS), polystyrene/closite20A particles (PS/CL20A) and poly (styrene-co-divinylbenzene) particles (PS-DVB). The encapsulation methodology applied produced spherical particles with encapsulated MSA solutions, which were then, characterized by optical and scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and gel permeation chromatography. The encapsulation efficiency and release profiles to air, water and drilling fluids, were determined. The results revealed that there was no leakage of acid to the air, that only PS and PS/CL20A particles exhibited incomplete leakage in water, that PS-DVB particles did not leak in water and that none of the studied particle systems exhibited leakage to the drilling fluid. Thus, it is shown that the encapsulated methodology applied in this work, produced polymer particles with encapsulated methanesulfonic acid, which can be used as an additive in drilling fluids to promote the release of acid at the bottom of the well.

Keywords: encapsulation, polymerization, methanesulfonic acid, petroleum wells.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES **12**

LISTA DE GRÁFICOS **17**

LISTA DE TABELAS **21**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS **23**

LISTA DE SÍMBOLOS **26**

1 INTRODUÇÃO **28**

2 OBJETIVOS **32**

3 ASPECTOS TEÓRICOS **33**

3.1 OPERAÇÕES DE ESTIMULAÇÃO 33

3.1.1 Fraturamento hidráulico 33

3.1.2 Fraturamento ácido 34

3.1.3 Acidificação da matriz 35

3.2 ÁCIDOS USADOS PARA ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS 36

3.3 REAÇÕES ÁCIDO-FORMAÇÃO 37

3.3.1 Reações ácido-formação para formações carbonáticas 37

3.3.2 Reações ácido-formação para formações arenosas 38

3.4 REAÇÕES E TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO 39

3.4.1 Polimerização em massa 41

3.4.2 Polimerização em emulsão 41

3.4.3 Polimerização em solução 41

3.4.4 Polimerização em suspensão 42

3.5 ENCAPSULAMENTO DE ATIVOS 42

3.5.1 Polimerização *in situ* 47

3.5.2 Polimerização interfacial 49

3.5.3 *Spray drying* e *spray congealing* 50

3.5.4 *Pan coating* 51

3.5.5 Revestimento por leito fluidizado 52

3.5.6 Evaporação/extração por solvente 53

3.5.7 Coacervação 54

3.5.8 Emulsificação seguida de evaporação por solvente 55

3.6 COMENTÁRIOS FINAIS 56

4 ESTADO DA ARTE 58

4.1 COMENTÁRIOS FINAIS 66

5 MATERIAIS E MÉTODOS 67

5.1 MATERIAIS 67

5.1.1 Principais reagentes 67

5.1.2 Materiais e Equipamentos 74

5.2 METODOLOGIA 76

5.2.1 Destilação do estireno 76

5.2.2 Preparo das partículas 78

5.2.3 Estabilidade da emulsão 82

5.2.4 Análise gravimétrica 83

5.2.5 Cromatografia de permeação em gel (GPC) 84

5.2.6 Análises termogravimétricas (TGA) 85

5.2.7 Distribuição de tamanho de partículas 85

5.2.8 Eficiência de encapsulamento 86

5.2.9 Liberação do ácido 89

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES 93

6.1 ESTUDOS PRELIMINARES 93

6.2 ESTABILIDADE DA EMULSÃO 100

6.3 ENCAPSULAMENTO EM POLIESTIRENO 103

6.3.1 Preparo das partículas de PS 103

6.3.2 Análise gravimética da polimerização do PS 104

6.3.3 Distribuição de tamanhos das partículas de PS 107

6.3.4 Eficiência de encapsulamento em PS 111

6.3.5 Liberação do ácido encapsulado em PS 115

6.3.6 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de PS 126

6.4 ENCAPSULAMENTO EM POLIESTIRENO / CLOISITE 20A 129

6.4.1 Preparo das partículas de PS/CL20A 129

6.4.2 Análise gravimétrica da polimerização de PS/CL20A 130

6.4.3 Distribuição de tamanhos das partículas de PS/CL20A 133

6.4.4 Eficiência de encapsulamento em PS/CL20A 138

6.4.5 Liberação do ácido encapsulado em PS/CL20A 141

6.4.6 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de PS/CL20A 150

6.4.7 Cromatografia de permeação em gel do PS e do PS/CL20A 152

6.4.8 Análise termogravimétrica do PS e do PS/CL20A 153

6.5 ENCAPSULAMENTO EM POLI (ESTIRENO-CO-DIVINILBENZENO) 155

6.5.1 Preparo das partículas de PS-DVB 157

6.5.2 Análise gravimétrica da polimerização do PS-DVB 164

6.5.3 Distribuição de tamanhos das partículas de PS-DVB 164

6.5.4 Eficiência de encapsulamento em PS-DVB 167

6.5.5 Liberação do ativo encapsulado em PS-DVB 170

6.5.6 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de PS/DVB 174

7 CONCLUSÕES 177

7.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 178

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 180

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da operação de fraturamento hidráulico. 34

Figura 2 - Representação da operação de fraturamento ácido de rochas..... 35

Figura 3 - Representação da operação de acidificação de uma matriz rochosa. 36

Figura 4 - Mecanismo de polimerização em cadeia 40

Figura 5 - Estrutura das micropartículas..... 43

Figura 6 - Modelo da estrutura de diferentes tipos de micropartículas. 44

Figura 7 - Etapas do processo de encapsulamento por polimerização em emulsão..... 48

Figura 8 - Etapas do processo de encapsulamento por polimerização em suspensão. ... 49

Figura 9 - Etapas do processo de encapsulamento por polimerização interfacial. 50

Figura 10 - Mecanismo de encapsulamento por spray drying. 51

Figura 11 - Esquema de encapsulamento por *pan coating*. 52

Figura 12 - Mecanismo de encapsulamento em leito fluidizado. 53

Figura 13 - Etapas do processo de encapsulamento por evaporação/extração por solvente. 54

Figura 14 - Etapas do processo de encapsulamento por coacervação. 55

Figura 15 - Etapas do processo de encapsulamento por emulsificação seguida de evaporação do solvente. 56

Figura 16 - Esquema representativo da metodologia de encapsulamento de ácido metanossulfônico em parafina. 65

Figura 17 - Fórmula estrutural do ácido metanossulfônico. 68

Figura 18 - Unidade de repetição da molécula de PVA. 69

Figura 19 - Intercalação de moléculas orgânicas na estrutura da montmorilonita natural. 70

Figura 20 - Estrutura química da molécula de divinilbenzeno. 71

Figura 21 - Estrutura química da molécula de estireno. 72

Figura 22 - Estrutura química da molécula de peróxido de benzoíla. 72

Figura 23 - Unidade de destilação a vácuo. 77

Figura 24 - Reator encamisado. 78

Figura 25 - Homogeneizador de alta dispersão: Ultra-Turrax (IKA-WERK, modelo T-25). 79

Figura 26 - Representação esquemática da primeira etapa da reação de polimerização. 80

Figura 27 - Representação esquemática da segunda etapa da reação de polimerização. 81

Figura 28 – Segundo reator de polimerização: (a) componentes; (b) reator de polimerização montado. 81

Figura 29 - Sistema de controle de temperatura e agitação de um reator de polimerização. 82

Figura 30 - Estrutura química do span 80. 82

Figura 31 - Estrutura molecular do span 60. 83

Figura 32 - Microscópio ótico (Stereo Olympus, modelo SZH10) utilizado nas análises de distribuição de tamanho de partícula. 85

Figura 33 - Interface de apresentação do software PSDA 1.0. 86

Figura 34 - Titulador potenciométrico utilizado para determinar e a eficiência de encapsulamento. 87

Figura 35 - Metodologia aplicada para a determinação do índice de acidez total de uma amostra. 88

Figura 36 – Phmetro (Gehaka, modelo PG 1800) utilizado para medir o pH da solução nos testes de liberação do ácido. 89

Figura 37 - Esquema representativo da metodologia de avaliação da liberação do ativo em água. 90

Figura 38 - Esquema representativo da metodologia de avaliação da liberação do ativo em fluido de perfuração. 90

Figura 39 - Mecanismo de polimerização do estireno por BPO. 94

Figura 40 - Micrografia das partículas de poliestireno com água encapsulada. 97

Figura 41 - Emulsão obtida na temperatura ambiente e sem surfactante. 101

Figura 42 - Teste de estabilidade em tubo de centrífuga. 101

Figura 43 - Polimerização do estireno por ácido metanossulfônico. 106

Figura 44 - Partículas de poliestireno preparadas: (a) com solução ácida de 10 %(v/v); (b) com solução ácida de 20 %(v/v); (c) com solução ácida de 30 %(v/v). 107

Figura 45 - Encapsulamento de solução ácida a 50 %(v/v): (a) partículas dispersas na solução de PVA; (b) partículas se coalesceram após a filtração. 107

Figura 46 - Partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 10 %(v/v). 108

Figura 47 - Partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 20 %(v/v). 109

Figura 48 - Partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 30 %(v/v). 110

Figura 49 - Solução IAT com partículas de PS solubilizadas. 111

Figura 50 – Partículas de PS dopadas com MSA e imersas em água para o teste de liberação..... 116

Figura 51 - Partículas de PS imersas em fluido de perfuração. 125

Figura 52 - Partícula de PS com água encapsulada. 127

Figura 53 - Partícula de PS dopada com solução de MSA a 10 %(v/v). 127

Figura 54 - Partícula de PS dopada com solução de MSA a 20 %(v/v). 128

Figura 55 - Partícula de PS dopada com solução de MSA a 30 %(v/v). 128

Figura 56 - Preparo das partículas de PS/CL20A: (a) dispersão da argila no estireno; (b) antes da agitação do sistema; (c) após a agitação do sistema. 130

Figura 57 - Alíquota da emulsão: (a) de PS; (b) de PS/CL20A. 132

Figura 58 - Partículas de PS/CL20A com ácido encapsulado. 133

Figura 59 - Partículas de PS/CL20A com água encapsulada. 134

Figura 60 - Partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de MSA a 10%(v/v). 135

Figura 61 - Partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de MSA a 20 %(v/v). 136

Figura 62 - Partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de MSA a 30 %(v/v). 137

Figura 63 - Partículas de PS/CL20A solubilizadas em solução IAT..... 139

Figura 64 - Partículas de PS/C20A com água encapsulada..... 151

Figura 65 - Partículas de PS/C20A dopadas com solução ácida a 10 %(v/v). 151

Figura 66 - Partículas de PS/C20A dopadas com solução ácida a 20 %(v/v). 152

Figura 67 - Partículas de PS/C20A dopadas com solução ácida a 30 %(v/v). 152

Figura 68 - Tipos de cadeias poliméricas. 156

Figura 69 - Partícula de PS-DVB dopadas com solução ácida a 10 %(v/v)..... 158

Figura 70 - Partícula de PS-DVB dopadas com solução ácida a 20 %(v/v)..... 159

Figura 71 - Partícula de PS-DVB dopadas com solução ácida a 30 %(v/v)..... 159

Figura 72 – Operação com 2 %(m/m) de DVB e 15 min de agitação no turrax: (a) aspecto da emulsão primária; (b) incrustação da massa polimérica no impelidor do segundo reator. 163

Figura 73 - Gel reticulado formado com 2 %(m/m) de DVB e 30 min de agitação no turrax..... 163

Figura 74 – Partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v). 165

Figura 75 - Partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v). 166

Figura 76 - Partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 30 %(v/v). 167

Figura 77 – Partículas de PS-DVB: (a) após 4 h de agitação em solução IAT; (b) intactas após a titulação potenciométrica. 168

Figura 78 - Partícula de PS-DVB (0,5 %m/m) dopada com solução ácida de 10 %(v/v). 175

Figura 79 - Partícula de PS-DVB (0,5 %m/m) dopada com solução ácida de 20 %(v/v). 175

Figura 80 - Partícula de PS-DVB (0,5 %m/m) dopada com solução ácida de 30 %(v/v). 176

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Conversão da reação de polimerização do estireno a 90 ºC. 96

Gráfico 2 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 100 min de duração da 1ª etapa. 97

Gráfico 3 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 80 min de duração da 1ª etapa. 98

Gráfico 4 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 60 min de duração da 1ª etapa. 98

Gráfico 5 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 45 min de duração da 1ª etapa. 99

Gráfico 6 - Resultados do teste de estabilidade da emulsão a 90 ºC, medidos com o auxílio do tubo de centrífuga. 102

Gráfico 7 - Conversão da primeira etapa da reação de polimerização, com e sem surfactante. 103

Gráfico 8 – Conversão da primeira etapa da reação de polimerização do PS. 105

Gráfico 9 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 10 %(v/v). 108

Gráfico 10 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 20 %(v/v). 109

Gráfico 11 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 30 %(v/v). 110

Gráfico 12 - Eficiência de encapsulamento para as partículas de PS. 112

Gráfico 13 - Influência da lavagem das partículas de PS na eficiência de encapsulamento. 113

Gráfico 14 - Porcentagem de ácido retido na etapa de lavagem das partículas de PS. 114

Gráfico 15 - Liberação durante o armazenamento para as partículas de PS. 115

Gráfico 16 – Perfil de liberação em água para as partículas de PS. 117

Gráfico 17 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem lavagem) dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v)..... 120

Gráfico 18 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem lavagem) dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v)..... 121

Gráfico 19 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem lavagem) dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v)..... 121

Gráfico 20 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v)..... 122

Gráfico 21 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v)..... 123

Gráfico 22 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v)..... 123

Gráfico 23 - Perfil de liberação em fluido de perfuração das partículas de PS..... 126

Gráfico 24 - Conversão da primeira etapa da reação de polimerização do PS/CL20A.131

Gráfico 25 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A com água encapsulada. 134

Gráfico 26 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida a 10 %(v/v)..... 135

Gráfico 27 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida a 20 %(v/v)..... 137

Gráfico 28 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida a 30 %(v/v)..... 138

Gráfico 29 - Influência da lavagem na eficiência de encapsulamento das partículas de PS/CL20A..... 139

Gráfico 30 - Porcentagem de ácido retido na etapa de lavagem das partículas de PS/CL20A..... 140

Gráfico 31 - Perfil de liberação de ácido para o ar das partículas de PS/CL20A..... 142

Gráfico 32 - Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v)..... 143

Gráfico 33 - Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v). 144

Gráfico 34 - Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 30 %(v/v). 144

Gráfico 35 – Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v). 147

Gráfico 36 – Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v). 147

Gráfico 37 – Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v). 148

Gráfico 38 - Perfil de liberação em fluido de perfuração para as partículas de PS/C20A. 150

Gráfico 39 - Distribuição da massa molar dos polímeros obtidos. 153

Gráfico 40 - Curva de perda de massa do PS e do PS/CL20A. 154

Gráfico 41 - Curva de DTG para o PS e PS/CL20A. 154

Gráfico 42 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (com 5 % de DVB e 5 min de agitação no turrax). 160

Gráfico 43 - Conversão da primeira etapa da reação de polimerização do copolímero PS-DVB. 164

Gráfico 44 - Distribuição de tamanhos para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v). 165

Gráfico 45 - Distribuição de tamanhos para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v). 166

Gráfico 46 - Distribuição de tamanhos para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 30%(v/v). 167

Gráfico 47 - Eficiência de encapsulamento para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m em relação a fase oleosa). 169

Gráfico 48 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (0,5%m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida a 10 %(v/v). 171

Gráfico 49 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (0,5%m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida a 20 %(v/v). 171

Gráfico 50 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (0,5%m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida a 30 %(v/v). 172

Gráfico 51 - Perfil de liberação em fluido de perfuração das partículas de PS-DVB (0,5 %m/m). 174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de ácidos utilizados em acidificação. 36

Tabela 2 - Principais técnicas de microencapsulamento. 46

Tabela 3 - Taxa de dissolução de carbonato de cálcio por ácido metanossulfônico, clorídrico e fórmico. 63

Tabela 4 - Taxa de corrosão do aço (90 min, 75ºC) por ácido metanossulfônico e clorídrico..... 63

Tabela 5 - Propriedades do ácido metanossulfônico. 68

Tabela 6 - Composição do fluido de perfuração..... 73

Tabela 7 - Condições experimentais dos testes preliminares. 95

Tabela 8 - Condições experimentais para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS. 104

Tabela 9 - Valores do pH da solução caso a liberação fosse de 100 %..... 118

Tabela 10 - Porcentagem de ácido liberada em água durante a imersão, para as partículas de PS dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v)..... 118

Tabela 11 - Porcentagem de ácido liberada em água durante a imersão, para as partículas de PS dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v)..... 119

Tabela 12 - Porcentagem de ácido liberada em água durante a imersão, para as partículas de PS dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v)..... 119

Tabela 13 - Liberação em água das partículas de PS, durante 2 meses..... 124

Tabela 14 - Porcentagem de ácido liberada pelas partículas de PS após 2 meses de imersão em água. 125

Tabela 15 - Condições experimentais para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS/CL20A. 130

Tabela 16 - Conversão da primeira etapa da reação para o PS e para o PS/CL20A. ... 133

Tabela 17 - Eficiência de encapsulamento para as partículas de PS e PS/CL20A..... 140

Tabela 18 - Porcentagem de ácido liberado em água pelas partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de 10 %(v/v)..... 145

Tabela 19 - Porcentagem de ácido liberado em água pelas partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de 20 %(v/v)..... 145

Tabela 20 - Porcentagem de ácido liberado em água pelas partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de 30 %(v/v)..... 146

Tabela 21 - Liberação das partículas de PS/CL20A em 2 meses de imersão em água. 148

Tabela 22 - Porcentagem de ácido liberado pelas partículas de PS/CL20A após 2 meses de imersão em água. 149

Tabela 23 - Condições experimentais para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS-DVB..... 158

Tabela 24 - Eficiência de encapsulamento das partículas de PS-DVB (com 5 % de DVB e 5 min de agitação no turrax). 160

Tabela 25 - Valores do pH da solução caso a liberação fosse de 100 %..... 161

Tabela 26 - Condições experimentais, da primeira etapa da reação de polimerização, para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS-DVB. 162

Tabela 27 - Porcentagem de ácido liberada em água pelas partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v). 172

Tabela 28 - Porcentagem de ácido liberada em água pelas partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v). 173

Tabela 29 - Porcentagem de ácido liberada em água pelas partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) (com e sem lavagem) com solução ácida de 30 %(v/v). 173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O	Água em óleo;
A/O/A	Água em óleo em água;
A/O/A/O	Água em óleo em água em óleo;
A/O/O	Água em óleo em óleo;
A/O/O/O	Água em óleo em óleo em óleo;
AlF_6^{3-}	Íon hexafluoraluminato;
ASTM	*American Society for Testing and Materials;*
BPO	Peróxido de benzoíla;
$C_{10}H_{10}$	Divinilbenzeno;
$C_{14}H_{10}O_4$	Peróxido de benzoíla;
$C_{24}H_{44}O_6$	Monooleato de sorbitan (Span 80);
C_2H_4O	Etanol;
C_8H_8	Estireno;
$Ca(CH_3COO)_2$	Acetato de cálcio;
$Ca(HCOO)_2$	Formiato de cálcio;
Ca^{2+}	Cátion bivalente de cálcio;
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio;
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio;
CaF	Fluoreto de cálcio;
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomita;
$CaSO_2$	Sulfato de cálcio;
CH_3SO_3H	Ácido metanossulfônico;
$ClCH_2CO_2H$	Ácido cloroacético;
CO_2	Dióxido de carbono;

DTG	Termogravimetria derivada;
DVB	Divinilbenzeno;
Fe^{2+}	Cátion bivalente de ferro;
GPC	Cromatografia de permeação em gel (*gel permeation chromatography*);
H_2O	Água;
H_2SiF_4	Ácido fluorossilícico;
H_2SiF_6	Ácido hexafluorossilícico;
H_2SO_4	Ácido sulfúrico;
H_3NSO_3	Ácido sulfâmico;
HCl	Ácido clorídrico;
HCOOH	Ácido acético;
HF	Ácido fluorídrico;
HNO_3	Ácido nítrico;
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*);
IAT	Índice de acidez total;
KOH	Hidróxido de potássio;
MM	Massa Molar;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
$Mg(CH_3COO)_2$	Acetato de magnésio;
$Mg(HCOO)_2$	Formiato de magnésio
Mg^{2+}	Cátion bivalente de magnésio;
$MgCl_2$	Cloreto de magnésio;
MSA	Ácido metanossulfônico;
N_2	Nitrogênio molecular;
Na_2SiF_4	Fluorossilicato de sódio;

NaCl	Cloreto de Sódio;
NaF	Fluoreto de sódio;
$NaNO_3$	Nitrato de sódio;
$NaSiO_4$	Silicato de sódio;
nBu_4NCl	Tetra n-butilamônio;
NH_4Cl	Cloreto de amônio;
NH_4HF_2	Bifluoreto de amônio;
O/A	Óleo em água;
O/O	Óleo em óleo;
PS	Poliestireno;
PS/CL20A	Compósito de poliestireno/cloisite20A;
PSDA	*Particle Size Distribution Analyzer;*
PS-DVB	Copolímero de poli(estireno-co-divinilbenzeno);
PVA	Poli(álcool vinílico);
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho (*size-exclusion chromatography*);
SiF_4	Tetrafluoreto de silício;
SiO_3	Dióxido de silício;
$SnCl_4$	Tetracloreto de estanho;
TGA	Análise termogravimétrica;
THF	Tetrahidrofurano.

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem;
%(m/m)	Unidade de concentração (porcentagem em massa);
%(v/v)	Unidade de concentração (porcentagem em volume);
$[H^+]$	Concentração de íons H^+;
µm	Unidade de comprimento (micrômetro);
COT	Concentração de carbono orgânico total;
g/cm^3	Unidade de densidade (gramas por centímetros cúbicos);
g/mol	Unidade de massa atômica (gramas por mol);
gal/bbl	Unidade de concentração (*gallons per barrel*);
h	Unidade de tempo (horas);
KJ/mol	Unidade de energia (quilojoule por mol);
L	Unidade de volume (litros);
lb/bbl	Unidade de concentração (*pounds per barrel*);
m	Unidade de comprimento (metros);
mg	Unidade de massa (miligramas);
min	Unidade de tempo (minutos);
mL	Unidade de volume (mililitros);
mL/min	Unidade de vazão volumétrica;
mm	Unidade de comprimento (milímetros);
mm/Hg	Unidade de pressão (milímetros de mercúrio);
Mn~	Massa molar média numérica de um polímero;
mol/L	Unidade de concentração molar (mol por litro);
ºC	Unidade de temperatura (graus celcius);
ºC/min	Unidade de taxa de aquecimento;

pH	Potencial hidrogeniônico;
psi	Unidade de pressão (*pound force per square inch*);
QSP	Este termo é utilizado quando não se tem uma quantidade definida de um veículo líquido ou sólido, ou este varia, para completar um determinado volume ou massa. Significa “quantidade suficiente para”;
QSP/ppg	Unidade de concentração (quantidade suficiente/partes por grama);
rpm	Unidade de frequência (rotações por minuto);
X	Poder de dissolução do ácido;
β	Razão mássica de rocha dissolvida por ácido utilizado;
ΔH	Entalpia da reação;
ρ	Densidade.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo tem grande importância para a civilização moderna, pois constitui uma das principais fontes de energia e matéria prima para a produção de derivados utilizados na manufatura de diferentes produtos, estando, por essa razão, presente nos mais diversos setores industriais (PETROBRAS, 2015).

Visando atender a demanda mundial crescente, é contínua a busca por novos reservatórios de petróleo. Em 2007, a descoberta de hidrocarbonetos em águas profundas da Bacia de Santos, na denominada região do Pré-Sal, colocou o Brasil em posição de destaque, já que com essa descoberta o Brasil poderia diminuir sua dependência em relação às importações de petróleo e se tornar um ator mundialmente importante nesse setor.

Em abril de 2006, com a inauguração da Plataforma P-50 na Bacia de Campos, o Brasil alcançou a tão desejada autossuficiência na produção de petróleo. A partir daí, o objetivo passou a ser a manutenção dessa autossuficiência, requerendo a descoberta de novas reservas de petróleo (RICCOMINI; SANTA'ANNA; TASSINARI, 2012). Dados divulgados pela Petrobras afirmam que, em 2015, a produção de mais de 800 mil barris por dia na região do Pré-Sal foi atingida, comprovando que a elevada produção dos poços da camada Pré-Sal representa um marco para a indústria do petróleo (PETROBRAS, 2015). Com essas descobertas, novos desafios foram surgindo. A extração do petróleo localizado a até 6 km de profundidade constituía um desses grandes desafios. Com isso, surgiu a necessidade de desenvolver técnicas para aumentar a produtividade dos poços, visando à maior eficiência e à redução dos custos operacionais.

Nos últimos anos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com foco na otimização da etapa de perfuração dos poços de petróleo. Nessa etapa, são utilizados fluidos de perfuração, que são introduzidos no poço para facilitar a fragmentação das rochas e a remoção dos cascalhos formados, reduzir o atrito entre a broca de perfuração e a parede do poço, limpar e lubrificar a broca, impedir a entrada de fluidos no poço e formar uma camada fina e impermeável, de modo a manter a estabilidade do poço (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

Pesquisas envolvendo o estudo de aditivos para fluidos de perfuração têm sido desenvolvidas nas últimas décadas. Uma forma de potencializar a ação desses fluidos é adicionar ácidos durante a etapa de perfuração.

O ácido age de três maneiras. A primeira é por meio da reação com os contaminantes e entorno da formação. Neste caso, o ácido frequentemente remove materiais que obstruem os poros ou fraturas já existentes na formação. A segunda maneira é aumentando o tamanho dos poros ou fraturas que ocorrem naturalmente, por conta da reação com o meio. E a terceira está associada à criação de novas fraturas no meio fragilizado pelo ácido (HALLIBURTON; KNOX, 1967).

As rochas geradoras do sistema petrolífero do Pré-Sal são os folhelhos lacustres ricos em matéria orgânica. Esses folhelhos encontram-se intercalados com rochas carbonáticas e apresentam espessuras de 100 a 300 m, concentração de carbono orgânico total (COT) de 2 % a 6 % e seus óleos apresentam altos teores de hidrocarbonetos saturados (CHANG et al., 2008).

A descoberta de que a injeção de ácido em poços de petróleo contribuía para o aumento de produtividade data do ano de 1889. Ao longo dos anos, vários sistemas ácidos vêm sendo utilizados, sendo o mais conhecido o sistema de ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF). Para o tratamento de rochas carbonáticas, como as encontradas no Pré-Sal, o ácido mais utilizado é o HCl, pois, ao reagir com os compostos carbonáticos, como o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), ocorre a dissolução desse material e a formação de produtos solúveis em água e de fácil remoção (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979; AUM, 2011; RICCOMINI; SANTA'ANNA; TASSINARI, 2012).

Entretanto, a adição de ácido diretamente ao fluido de perfuração contribui para o aumento da corrosão das partes metálicas dos equipamentos usados durante a etapa de perfuração (PÁBIS, 2014). Sendo assim, algumas técnicas podem ser aplicadas visando à minimização desse inconveniente. Uma alternativa viável para evitar a corrosão dos equipamentos, ocasionada pelo ácido, é promover seu encapsulamento em partículas poliméricas que podem ser usadas como aditivos em fluidos de perfuração.

O encapsulamento do ácido, para aplicação em poços de petróleo, além de reduzir a corrosão da sonda de perfuração, pode promover a liberação controlada do ativo apenas no fundo do poço, por conta da ação cisalhante imposta pela rotação da

broca de perfuração. Além disso, a criação de partículas de tamanho da ordem de micrômetros, pode facilitar a migração para as fraturas mais distantes do local perfurado, permitindo que novos canais de escoamento sejam abertos com a dissolução ocasionada pela reação ácido-formação.

Sendo assim, o presente trabalho se propõe a estudar uma metodologia de encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas poliméricas que possam ser produzidas em larga escala. Pretende-se que as partículas produzidas sejam aplicadas em poços de petróleo para fins de aumento de taxa de perfuração, como decorrência da dissolução das rochas, da remoção de materiais que bloqueiam os poros e fraturas da formação, da abertura de novos canais de escoamento e da redução dos processos de corrosão.

A presente dissertação está dividida em 7 capítulos, incluindo esta breve introdução. O segundo capítulo trata dos principais objetivos perseguidos no presente trabalho. O terceiro capítulo aborda os aspectos teóricos que envolvem os processos de acidificação de poços de petróleo para aumento de produtividade, os principais tipos de formações rochosas e suas características, as reações envolvidas entre o ácido e o material da formação, as principais técnicas de encapsulamento de ativos e aspectos teóricos relacionados às polimerizações e técnicas de polimerização.

No quarto capítulo, intitulado “Estado da Arte”, foi realizada uma ampla discussão sobre a técnica de acidificação de poços, desde sua origem e ao longo do desenvolvimento da técnica nas últimas décadas. São também discutidos os diferentes sistemas ácidos que vêm sendo estudados. Além disso, o quarto capítulo aborda as tecnologias que têm sido desenvolvidas para contornar eventuais desvantagens associadas à aplicação da técnica de acidificação.

O quinto capítulo trata dos materiais empregados para o desenvolvimento do presente trabalho, descrevendo-se os insumos químicos, reagentes e equipamentos usados para a produção das partículas poliméricas dopadas com ácido. Esse capítulo também aborda detalhadamente as metodologias aplicadas para o encapsulamento do ácido metanossulfônico e as metodologias aplicadas nas análises.

No sexto capítulo são abordados os resultados obtidos com os três sistemas particulados desenvolvidos nesse trabalho, incluindo a caracterização das partículas, a determinação da eficiência de encapsulamento do processo e o estudo do perfil de

liberação do ativo em diferentes condições de armazenamento. Por fim, o sétimo capítulo trata da sumarização dos conhecimentos adquiridos com o desenvolvimento desse trabalho e as principais conclusões.

Essa dissertação de mestrado foi desenvolvida no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) e no Laboratório de Engenharia de Coloides (EngeCol) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e as análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE (PEMM/COPPE).

2 OBJETIVOS

O principal objetivo perseguido nesse trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia de encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas poliméricas de tamanho micrométrico. Tal metodologia deve ser viável para a produção de partículas em escala industrial.

Pretende-se que as partículas desenvolvidas sejam usadas como aditivo para fluidos de perfuração e aplicadas durante a perfuração de poços de petróleo, com a finalidade de promover a liberação do ativo encapsulado apenas no fundo do poço, contribuindo para a redução da corrosão da tubulação, para a dissolução de materiais carbonáticos que bloqueiam os poros e fraturas, para o aumento da taxa de perfuração e criação de novos canais de escoamento.

Além do objetivo principal, vários objetivos específicos foram estabelecidos para esse trabalho:

i. Síntese de micropartículas de tamanho na ordem de micrômetros, de preferência com diâmetro de cerca de 800 µm; com esse tamanho garante-se a passagem das partículas por todos os equipamentos que compõem a operação de perfuração;

ii. Criação de partículas com alta eficiência de encapsulamento e que não liberem o ativo para o ar (condição que simula a estocagem), em fluido de perfuração (meio no qual será utilizada) e em água (condição severa de armazenamento);

iii. Determinação da concentração máxima de ativo, que pode ser encapsulada.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

No presente capítulo, é feita uma exposição dos principais conceitos relacionados às operações de estimulação de poços de petróleo, danos à formação, técnicas de acidificação de poços, propriedade das rochas reservatórios e reações envolvidas entre os ácidos e as formações. Conceitos associados à área de polimerização também serão abordados nesse capítulo. Uma exposição acerca dos mecanismos envolvidos em reações de polimerização, as técnicas de polimerização mais aplicadas e o encapsulamento de ativos em materiais poliméricos, são detalhados no decorrer desse capítulo.

3.1 OPERAÇÕES DE ESTIMULAÇÃO

A redução da produtividade de um poço pode estar associada à queda da permeabilidade da rocha, devido a incrustações e precipitações. Essa redução de permeabilidade na região próxima ao poço é conhecia como “dano”. Os métodos de estimulação visam a incrementar a produção por meio da remoção do dano ou criando caminhos de escoamento alternativos (MILLIGAN, 1994).

O principal objetivo dos tratamentos de estimulação é aumentar a produtividade dos poços de óleo e gás. Essa finalidade pode ser alcançada removendo-se danos da região próxima ao poço e aumentando a permeabilidade através das fraturas, que melhoram o fluxo do reservatório para o poço (PEREIRA, 2016). Os métodos mais usados para aumentar a produtividade de um poço são: o fraturamento hidráulico, o fraturamento ácido e a acidificação da matriz (THOMAS, 2001).

3.1.1 Fraturamento hidráulico

O fraturamento hidráulico consiste na injeção de um fluido (fluido de fraturamento) na formação, sob pressão suficientemente alta para causar a ruptura da rocha. Dessa forma, inicia-se uma fratura no poço, que se propaga através da formação, à medida que o fluido de fraturamento continua sendo bombeado. Para evitar que a fratura induzida se feche quando cessar o diferencial de pressão aplicado, um material

granular, chamado de agente de sustentação (normalmente areia), é bombeado com o fluido de fraturamento. Esse material tem a função de manter aberta a fratura, quando o bombeio de fluido fraturante é cessado. O fraturamento hidráulico cria um canal permanente, de alta permeabilidade, para o escoamento de hidrocarbonetos entre a formação e o poço (GROTHE, 2000; THOMAS, 2001). A Figura 1 representa o processo de fraturamento hidráulico.

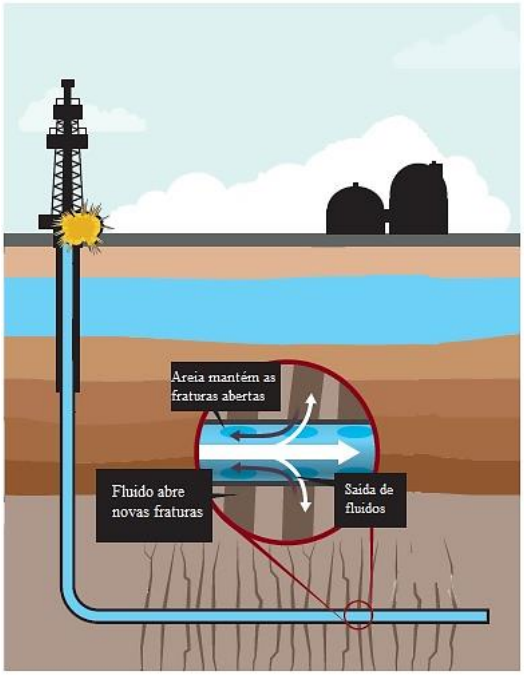

Figura 1 - Representação da operação de fraturamento hidráulico.

Fonte: Adaptado de Howarth, Ingraffea e Engelder (2011).

3.1.2 Fraturamento ácido

O fraturamento ácido consiste na injeção de uma solução ácida na formação a uma pressão superior à pressão de fratura da formação, desencadeando a fratura da formação rochosa. Essa operação é normalmente realizada em formações carbonáticas. Nessa técnica, o ácido injetado reage com a formação, favorecendo o surgimento de canais de escoamento, chamados de "*wormholes*", que permanecem abertos mesmo depois da interrupção da injeção (KALFAYAN, 2008).

O comprimento dos canais de escoamento é função da taxa de reação do ácido e da taxa de perda de fluido da fratura para a formação, que constitui um fator limitante

do processo de estimulação (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979). A Figura 2 representa o processo de criação de *wormholes*, na formação rochosa, por fraturamento ácido.

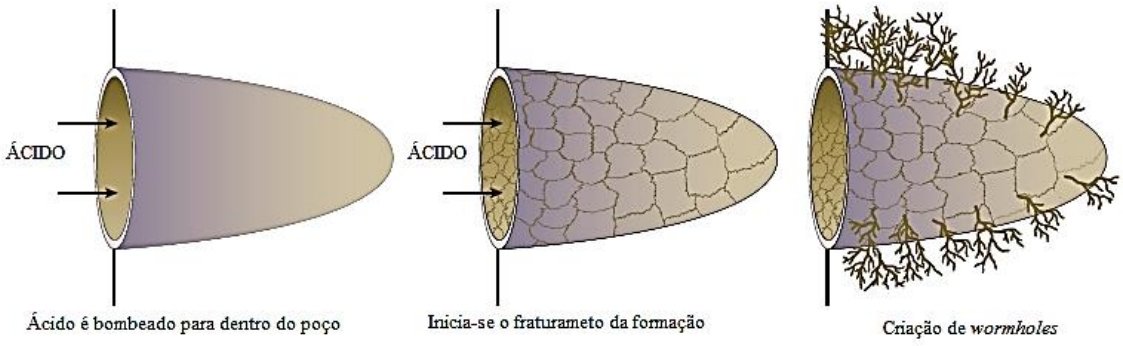

Figura 2 - Representação da operação de fraturamento ácido de rochas.

Fonte: Adaptado de Davies e Kelkar (2007).

3.1.3 Acidificação da matriz

A acidificação da matriz consiste na injeção de uma solução de ácido a uma pressão inferior à pressão de fraturamento da formação. A solução dissolve minerais da rocha para remover o dano à formação, recuperando a permeabilidade em arenitos e aumentando a permeabilidade na seção radial do poço de carbonatos. Logo após a acidificação, o ácido não reagido deve ser removido, para que não ocorra a formação de precipitados insolúveis (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979; THOMAS, 2001).

Williams; Gidley e Schechter (1979) discutem um método usado para estimulação de poços chamado de lavagem ácida. A lavagem ácida consiste em depositar certa quantidade de ácido no local desejado e permitir que a reação de dissolução aconteça, na ausência de agitação externa. Alternativamente, pode-se recircular o ácido não reagido, a fim de acelerar o processo de dissolução. A Figura 3 é uma representação esquemática do processo de acidificação de uma matriz rochosa.

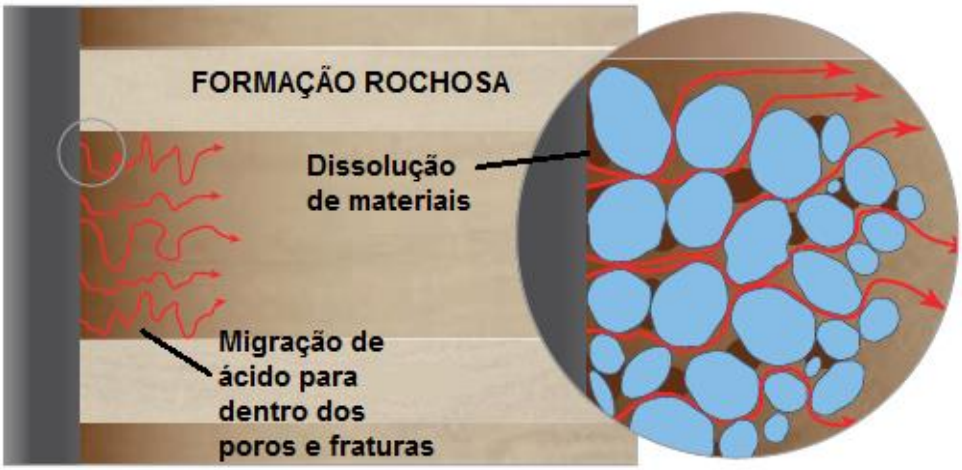

Figura 3 - Representação da operação de acidificação de uma matriz rochosa.

Fonte: Adaptado de Davies e Kelkar (2007).

3.2 ÁCIDOS USADOS PARA ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS

Para uma operação de estimulação prática e econômica, é primordial que se faça a escolha do ácido mais adequado para determinada aplicação. Sendo assim, é essencial ter conhecimento das vantagens e limitações dos ácidos disponíveis para tal aplicação. Três fatores básicos devem ser considerados nessa seleção: a estequiometria, as condições de equilíbrio e a taxa da reação ácido-formação (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979).

Para Williams, Gidley e Schechter (1979), os ácidos disponíveis para aplicação em operações de acidificação de poços, podem ser divididos nas categorias apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de ácidos utilizados em acidificação.

Ácido minerais	Ácidos orgânicos	Ácidos em pó	Misturas de ácidos
HCl (ácido clorídrico)	HCOOH (ácido fórmico)	H_3NSO_3 (ácido sulfâmico)	HCl + CH_3COOH (ácido clorídrico e acético)
HF (ácido fluorídrico)	CH_3COOH (ácido acético)	$ClCH_2CO_2H$ (ácido cloroacético)	HCOOH + HF (ácido fórmico e fluorídrico)

3.3 REAÇÕES ÁCIDO-FORMAÇÃO

3.3.1 Reações ácido-formação para formações carbonáticas

As rochas carbonáticas são formadas tanto por precipitação química como por precipitação bioquímica. Seus precipitados são geralmente o calcário ($CaCO_3$) e a dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Algumas rochas carbonáticas são relativamente puras, enquanto outras contêm silicatos (WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979).

O ácido clorídrico (HCl), o ácido acético (CH_3COOH) e o ácido fórmico (HCOOH), reagem com as formações carbonáticas, formando dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e um sal de cálcio ou magnésio. Essas reações são representadas nas Equações (1-6), a seguir:

3.3.1.1 Reação do ácido clorídrico com a formação carbonática

$$2HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \tag{1}$$

$$4HCl + CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCl_2 + MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2 \tag{2}$$

3.3.1.2 Reação do ácido acético com a formação carbonática

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow Ca\left(CH_3COO\right)_2 + H_2O + CO_2 \tag{3}$$

$$4CH_3COOH + CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Ca\left(CH_3COO\right)_2 + Mg\left(CH_3COO\right)_2 + 2H_2O + 2CO_2 \tag{4}$$

3.3.1.3 Reação do ácido fórmico com a formação carbonática

$$2HCOOH + CaCO_3 \rightarrow Ca\left(HCOO\right)_2 + H_2O + CO_2 \tag{5}$$

$$4HCOOH + CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Ca\left(HCOO\right)_2 + Mg\left(HCOO\right)_2 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (6)$$

3.3.2 Reações ácido-formação para formações arenosas

Nos arenitos, o objetivo principal da acidificação é remover danos à formação causados por argilas e finas partículas de sílica que bloqueiam a região radial próxima ao poço. Na acidificação de arenitos, geralmente é empregada uma mistura HF-HCl. Em arenitos com elevado percentual de calcário, entre 15-20 %, o HF pode não ser utilizado. Nesse caso, apenas o HCl é usualmente aplicado (ECONOMIDES; NOLTE, 1989).

As reações químicas entre o ácido fluorídrico e a sílica ou carbonato de cálcio são relativamente simples. Essas reações são ilustradas nas Equações (7-9).

3.3.2.1 Reação do ácido fluorídrico com a sílica (dióxido de silício)

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \quad (7)$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6 \quad (8)$$

3.3.2.2 Reação do ácido fluorídrico com o carbonato de cálcio

$$CaCO_3 + 2HF \leftrightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2 \quad (9)$$

A reação do HF com $CaCO_3$ não é desejada, pois gera fluoreto de cálcio (CaF_2), que é um sólido insolúvel em água.

3.4 REAÇÕES E TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

Pode-se usualmente classificar as reações de polimerização como em cadeia ou em etapas, dependendo do mecanismo de crescimento do polímero. A reação em cadeia diz respeito à adição uma a uma das moléculas de monômero ao centro ativo da cadeia polimérica, gerado pela presença de um iniciador ou catalisador. No caso da polimerização em etapas, o crescimento do polímero acontece lentamente por meio da reação entre grupos funcionais dos reagentes presentes no sistema (KIPARISSIDES, 1996).

No mecanismo envolvido no processo de polimerização em cadeia, também conhecida como poliadição, existem ao menos três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação. Já no mecanismo de polimerização em etapas ou policondensação, não há distinção reacional clara entre o início da formação do polímero e a reação que mantém o crescimento macromolecular, dado que as reações funcionais são similares (MANO; MENDES, 2004).

As três reações sucessivas e simultâneas que fazem parte do mecanismo de reação em cadeia, são:

i. Etapa de iniciação: caracteriza a formação de espécies químicas ativas que podem reagir com o monômero. Essas espécies podem ser radicais livres, íons ou complexos de coordenação. A iniciação pode ser provocada por agentes físicos (radiações e corrente elétrica) e químicos (percompostos, azoderivados, ácidos de Lewis, base de Lewis e catalisadores) (MANO; MENDES, 2004).

ii. Etapa de propagação: nessa etapa ocorre o crescimento das cadeias poliméricas pela adição sucessiva de moléculas de monômero ao centro ativo (KIPARISSIDES, 1996).

iii. Etapa de terminação: essa etapa é responsável pelo fim do crescimento das cadeias poliméricas. As reações podem ocorrer por combinação entre dois centros ativos ou por desproporcionamento, gerando duas moléculas de polímero: uma saturada e uma insaturada (ODIAN, 2004).

As etapas da reação de polimerização em cadeia estão representadas pela Figura 4, a seguir:

Iniciação

$$I \rightarrow R^{\bullet}$$
$$R^{\bullet} + M \rightarrow RM^{\bullet}$$

Propagação

$$RM_n^{\bullet} + M \rightarrow RM_{n+1}^{\bullet}$$

Terminação

$$RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \rightarrow RM_{(n+m)}$$
$$RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \rightarrow RM_n + RM_m$$

Figura 4 - Mecanismo de polimerização em cadeia

Na polimerização em etapas, confundem-se os três estágios de iniciação, propagação e terminação. As reações se processam semelhantemente ao que ocorre com as moléculas não-poliméricas (MANO; MENDES, 2004). Nesse tipo de polimerização, ocorre a reação entre grupos funcionais distintos, provenientes de monômeros bifuncionais ou polifuncionais. As reações entre os monômeros bifuncionais produzem polímeros com cadeias lineares, enquanto as reações entre monômeros polifuncionais, resultam em cadeias ramificadas ou reticuladas (GUPTA; KUMAR, 1987; KIPARISSIDES, 1996; ODIAN, 2004).

Os sistemas de polimerização podem ser classificados genericamente como homogêneos ou heterogêneos. As reações de polimerização homogênea são aquelas que acontecem em uma única fase, em que o polímero é solúvel no monômero e no eventual solvente. Já a reação do tipo heterogênea ocorre na presença de múltiplas fases termodinâmicas.

Levando em consideração as muitas diferenças relacionadas às reações de polimerização, diferentes rotas e técnicas de polimerização se desenvolveram com o tempo. Entre as principais técnicas de polimerização, é possível citar a polimerização

em massa, a polimerização em emulsão, a polimerização em solução e a polimerização em suspensão.

3.4.1 Polimerização em massa

A técnica de polimerização em massa emprega o monômero e o iniciador (ou catalisador), na ausência de solvente. A característica da mistura reacional depende da solubilidade do polímero no monômero, podendo ser homogênea ou heterogênea (neste caso, chamada de polimerização em lama). Essa técnica de polimerização tem como vantagem a obtenção de polímeros muito puros, sem a necessidade de passar por etapas de purificação. Entretanto, uma desvantagem dessa técnica é a dificuldade de controlar a temperatura e a qualidade da mistura, devido ao rápido crescimento da viscosidade do meio reacional (KIPARISSIDES, 1996; MANO; MENDES, 2004; ASUA, 2007).

3.4.2 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão utiliza, além do monômero, um iniciador hidrossolúvel, um diluente (geralmente a água) e um emulsificante. A reação se passa em meio heterogêneo e a iniciação é feita por agente químico. Nessa técnica de polimerização, a velocidade da reação é mais alta que aquela conseguida na polimerização em massa (MANO; MENDES, 2004), produzindo também polímeros de massa molar mais elevada. A polimerização em emulsão ocorre em partículas nanométricas formadas pela nucleação das micelas de surfactante, resultando em um látex que muitas vezes é usado comercialmente nessa forma; por exemplo tintas, vernizes e adesivos.

3.4.3 Polimerização em solução

A técnica de polimerização em solução utiliza, além do monômero e do iniciador organossolúvel, um solvente. A velocidade de reação, quando comparada com a polimerização em massa, é mais lenta devido ao efeito diluente do solvente. Além disso, o controle da temperatura e a qualidade da mistura são favorecidos, pois a viscosidade do meio reacional é relativamente baixa (MANO; MENDES, 2004). A polimerização

pode começar em solução e depois resultar na precipitação do polímero, sendo chamada de polimerização em dispersão.

3.4.4 Polimerização em suspensão

Nessa técnica são empregados, além do monômero, um iniciador organossolúvel, um diluente (normalmente água) e um espessante (orgânico ou inorgânico), para manter a dispersão (MANO; MENDES, 2004). A técnica se baseia na dispersão do monômero organossolúvel em uma fase aquosa contínua, com emprego de agitação constante.

Bastante usado para obtenção de partículas com morfologia controlada, os processos de polimerização em suspensão apresentam várias vantagens como: facilidade de troca térmica, facilidade de separação do produtos e obtenção de produtos com baixos teores de impurezas (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

A polimerização em suspensão apresenta três períodos característicos: o período inicial, o intermediário e o último estágio da reação. No primeiro período, o sistema se comporta como uma suspensão de um líquido em outro líquido. No segundo, uma mistura pegajosa é formada pela formação de polímero e aumento da viscosidade. O último estágio é caracterizado por definir o estado final do produto, na forma de partículas rígidas ou de um aglomerado de partículas, caso a suspensão não seja estável (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007; MAGGIORIS et al., 1998).

3.5 ENCAPSULAMENTO DE ATIVOS

Encapsulamento pode ser definido como o processo de revestir ou aprisionar um material dentro de outro material ou sistema, com objetivo de protegê-lo do ambiente circundante (DUBEY; SHAMI; BHASKER RAO, 2009; NEDOVIC et al., 2011). O material que é revestido ou aprisionado pode estar tanto na forma líquida, quanto na forma sólida ou gasosa. Na literatura, são encontradas várias denominações para o material encapsulado, como material do núcleo, agente ativo, preenchimento ou fase interna. Já o material que forma o revestimento é muitas vezes descrito como material de parede, membrana, casca ou revestimento (RISCH, 1995).

As partículas usadas em aplicações de encapsulamento são usualmente classificadas como esferas ou cápsulas, dependendo da estrutura. As esferas são partículas compactas, constituídas por uma rede polimérica na qual a substância ativa se encontra dispersa (SUAVE et al., 2006). As cápsulas são partículas constituídas por um núcleo que contém o agente ativo, recoberto por uma camada de polímero de espessura variável (BATYCKY et al., 1997; KUMAR, 2000; SUAVE et al., 2006). Apesar disso, a maioria dos autores utiliza os termos esfera e cápsula indistintamente, empregando as duas formas para descrever a partícula (PÁBIS, 2014). Na Figura 5 é representada a diferença de uma partícula quanto à estrutura.

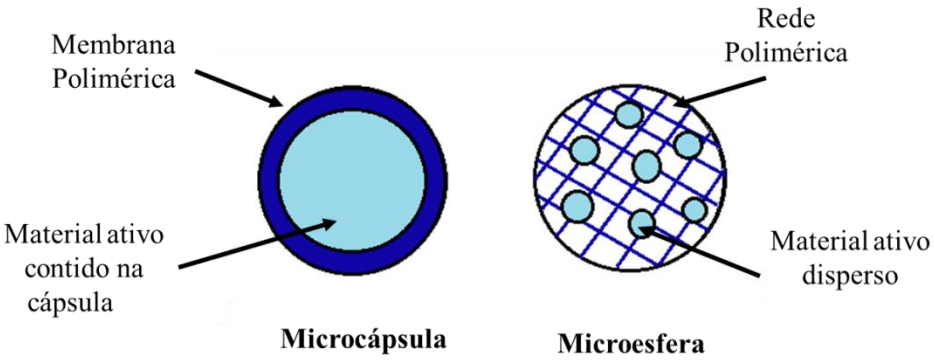

Figura 5 - Estrutura das micropartículas.

Fonte: Adaptado de Tamilvanan (2010).

Pode-se ainda fazer a distinção entre microcápsulas polinucleares e mononucleares, a depender da morfologia do núcleo, dividido ou não no interior da partícula, e entre microesferas homogêneas ou heterogêneas, caso a substância ativa se encontre dissolvida na matriz polimérica ou suspensa na forma de partículas (SILVA et al., 2003). As diferenças na distribuição do ativo em uma partícula são exibidas na Figura 6.

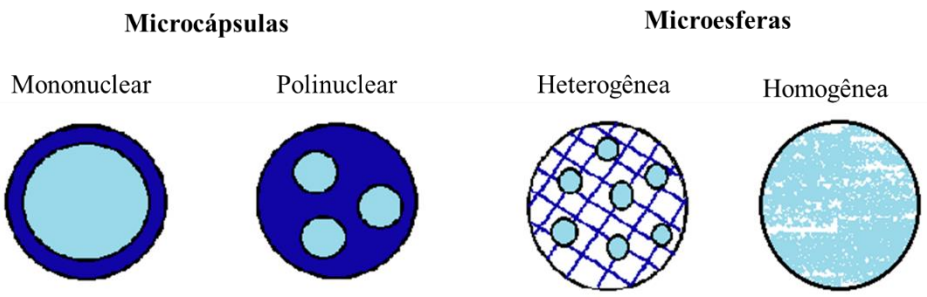

Figura 6 - Modelo da estrutura de diferentes tipos de micropartículas.

Fonte: Adaptado de Silva et al. (2003).

Outra classificação importante diz respeito ao tamanho das partículas. As partículas podem ser classificadas, de acordo com o tamanho, como nanopartículas (diâmetro de 0 a 1 µm), micropartículas (diâmetro de 1 a 100 µm) ou macropartículas (diâmetro acima de 100 µm) (SANTOS; FERREIRA; GROSSO, 2000).

Os primeiros registros da aplicação da técnica de microencapsulamento datam dos anos de 1930, mas o primeiro produto com material encapsulado só surgiu em 1954 (SUAVE et al., 2006). Tratava-se de um papel de cópia sem carbono, em que uma tinta transparente era microencapsulada (DUBEY; SHAMI; BHASKER RAO, 2009). A pressão exercida pela ponta do lápis na superfície do papel rompia as microcápsulas, que liberavam um pigmento. Por contato direto com o revestimento ácido aplicado na superfície frontal da segunda via do papel, o composto mudava de cor em função do pH, propiciando a obtenção da cópia (RÉ, 2000).

As micropartículas encontram muitas aplicações no setor de agrotóxicos. Na década de 1950 foram usados pela primeira vez sistemas de liberação controlada de pesticidas. Na área farmacêutica, as primeiras pesquisas datam também da década de 1950, com o desenvolvimento de fórmulas de liberação controlada, liberando os ativos apenas nas regiões do organismo em que devem agir ou serem absorvidos (SUAVE et al., 2006).

Geralmente, a liberação do composto encapsulado depende do tipo e da geometria da partícula. Esses fatores ditam o mecanismo de liberação do ativo, que pode ocorrer por meio da ruptura mecânica, pela ação da temperatura, do pH, da solubilidade do meio, pela biodegradação do material encapsulante e também por difusão do encapsulado através do material (WHORTON, 1995).

O encapsulamento de materiais tem como principal objetivo garantir que o material encapsulado atinja a área de ação, sem ser afetado pelo ambiente externo pelo qual deve passar (DUBEY; SHAMI; BHASKER RAO, 2009). Kumari, Shukla e Rao (2014) listam várias razões para aplicar a tecnologia de encapsulamento de materiais:

i. Separar componentes incompatíveis;
ii. Converter um composto ativo líquido em um sistema sólido;
iii. Proteger substâncias reativas do ambiente externo e/ou vice-versa;
iv. Mascarar propriedades indesejáveis dos compostos ativos;
v. Controlar a liberação.

Embora uma variedade de técnicas de microencapsulamento tenha sido já reportada na literatura, elas podem ser divididas basicamente em três grandes categorias: métodos químicos, métodos físicos e métodos físico-químicos (SUAVE et al., 2006). Os métodos químicos incluem aqueles nos quais uma reação química acontece durante o processo de formação da micropartícula, sendo usados monômeros ou pré-polímeros como matéria-prima. Nos métodos físicos, os materiais usados no início do processo são polímeros e não requerem a ocorrência de reações químicas para que o encapsulamento aconteça (DUBEY; SHAMI; BHASKER RAO, 2009).

A seleção do método de encapsulamento depende das propriedades físico-químicas do material a ser usado como revestimento e do agente ativo, da aplicação ou finalidade, do tamanho desejado, da textura e forma da partícula e do mecanismo de liberação do ativo (BANSODE et al., 2010). Na Tabela 2 estão listadas as técnicas de encapsulamento mais reportadas na literatura.

Não cabe no presente texto uma revisão abrangente dos métodos de encapsulamento existentes e suas aplicações. Um revisão mais detalhada pode ser encontrada em Benita (2006), Suave et al. (2006), Dubey; Shami e Bhasker Rao (2009), Jyothi et al. (2010), Brasileiro (2011), Umer et al. (2011) e Jyothi Sri et al. (2012). Nas próximas seções desse capítulo será feita uma breve apresentação do mecanismo de encapsulamento envolvido em cada uma das técnicas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais técnicas de microencapsulamento.

Métodos de microencapsulamento	Natureza do material do núcleo	Tamanho da partícula aproximado (µm)
MÉTODOS QUÍMICOS		
Polimerização *in situ*	Líquido/Sólido	0,01–500
Polimerização interfacial	Líquido/Sólido	1–500
MÉTODOS FÍSICOS		
Spray drying e spray congealing	Líquido/Sólido	10–1000
Pan coating	Sólido	600–5000*
Revestimento por leito fluidizado	Sólido	>100
Evaporação/extração por solvente	Líquido/Sólido	600
MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS		
Coacervação	Líquido/Sólido	3 – 5000 *
Emulsificação seguida de evaporação por solvente	Líquido/Sólido	0,01 – 5000 *

Fonte: Adaptado de Brasileiro (2011) e Jyothi et al. (2010).

*5000 µm não corresponde ao limite máximo de tamanho de partícula. Este método de encapsulamento tem aplicação em macroencapsulamento.

3.5.1 Polimerização *in situ*

Nessa técnica de encapsulamento, a reação entre o monômero insolúvel na fase dispersa e o iniciador, na presença do agente ativo, promove a formação da cápsula. Essa polimerização pode ocorrer tanto em um sistema emulsionado quanto em suspensão, a depender do tamanho de partícula desejado e do tipo de aplicação (BRASILEIRO, 2011).

A polimerização *in situ* em sistema emulsionado utiliza, além do monômero, um iniciador hidrossolúvel, um diluente (geralmente água) e um emulsificante ou tensoativo, que forma micelas em concentrações elevadas e acima da CMC (concentração micelar crítica). Além desses componentes, é comum encontrar ainda uma série de outros aditivos, como: tamponadores de pH, coloides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização, etc. (MANO; MENDES, 2004).

Na polimerização em emulsão, como o iniciador utilizado é hidrossolúvel, os radicais livres são produzidos na fase aquosa e migram para a fase orgânica, correspondente às micelas inchadas com monômero. E é então na fase orgânica que a reação ocorre. Além da polimerização em emulsão clássica O/A (óleo/água), em que a fase orgânica está dispersa na fase aquosa que contém o emulsificante, pode-se também aplicar a técnica com inversão de fases, em que a emulsão é do tipo A/O (água/óleo) (MANO; MENDES, 2004).

Bourgeat-Lami (2002) descreveu o encapsulamento de ativo, por polimerização *in situ* em um sistema emulsionado, de acordo com as seguintes etapas:

i. O tensoativo adsorve na superfície do agente ativo a ser encapsulado, formando micelas inchadas com o ativo;

ii. O monômero se solubiliza nas micelas que foram adsorvidas à superfície, inchando-as;

iii. Ocorre a polimerização por conta da reação entre o monômero e os oligorradicais (moléculas anfóteras com propriedades semelhantes aos tensoativos ou emulsificantes) gerados pelo iniciador no interior das micelas (parte hidrofóbica), promovendo o encapsulamento do ativo.

A Figura 7 é uma representação esquemática das etapas envolvidas no processo de encapsulamento por polimerização em emulsão.

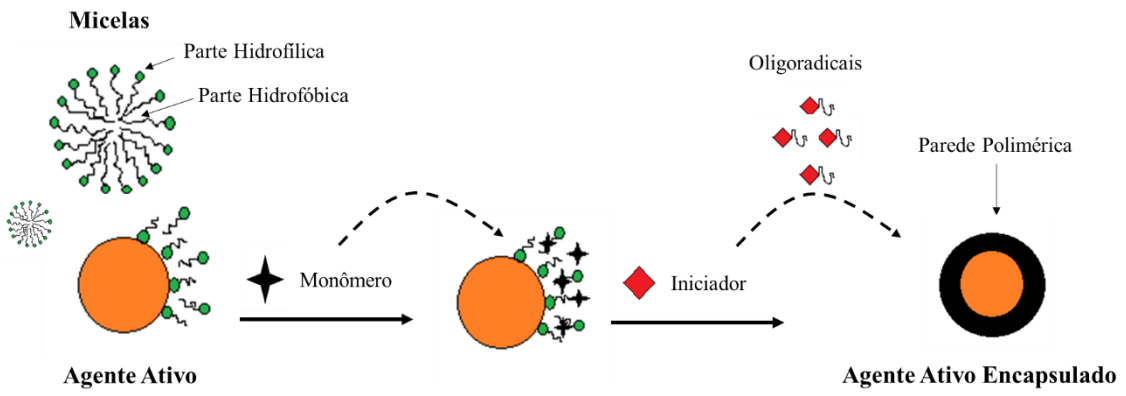

Figura 7 - Etapas do processo de encapsulamento por polimerização em emulsão.

Fonte: Adaptado de Bourgeat-Lami (2002).

Como já mencionado no presente texto, a técnica de polimerização em suspensão utiliza, além do monômero e iniciador orgânicos, um diluente (geralmente a água) e um espessante (orgânico ou inorgânico). Essa técnica corresponde a uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de monômero suspensa no meio aquoso, reunindo as vantagens das técnicas de polimerização em massa, solução e emulsão, ao mesmo tempo que procura eliminar algumas de suas desvantagens (MANO; MENDES, 2004; MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

A agitação deve ser suficientemente satisfatória para que o monômero se mantenha disperso na forma de gotículas, passando lentamente a uma mistura viscosa e, depois, a uma partícula sólida de polímero. Os agentes estabilizadores têm a função de evitar a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa, estabilizando as gotas do polímero (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Microencapsulation Innovations LTD (2016) citou as etapas do processo de encapsulamento de ativos por meio da polimerização *in situ* em suspensão, como:

i. Num reator de polimerização são misturados a fase orgânica (monômero e iniciador), a fase aquosa (água e espessante) e o agente ativo solúvel no monômero;

ii. Sob agitação contínua e pela ação do espessante, as partículas de monômero se mantêm dispersas na solução;

iii. Como produto final, obtêm-se partículas de polímero endurecidas, com o agente ativo encapsulado.

A Figura 8 é uma representação esquemática das etapas envolvidas no processo de encapsulamento de ativos por polimerização em suspensão.

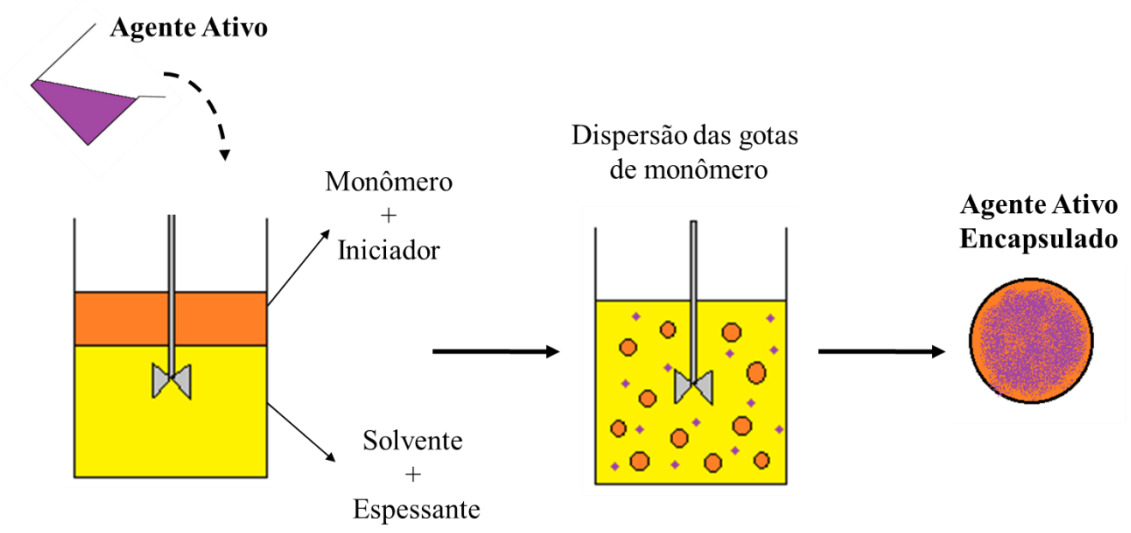

Figura 8 - Etapas do processo de encapsulamento por polimerização em suspensão.

Fonte: Adaptado de Microencapsulation Innovations Ltd (2016).

3.5.2 Polimerização interfacial

A polimerização interfacial é geralmente aplicada a policondensações e ocorre em meio heterogêneo (MANO; MENDES, 2004). Nesta técnica de encapsulamento, a fase orgânica, correspondente ao monômero lipofílico, é dispersa na fase aquosa, contendo emulsificante, juntamente com o agente ativo a ser encapsulado (BRASILEIRO, 2011). O monômero hidrofílico é posteriormente adicionado ao meio reacional e a polimerização é iniciada, formando uma membrana de polímero ao redor do agente ativo. As etapas do processo de encapsulamento por polimerização interfacial estão ilustradas na Figura 9.

Esta técnica apresenta algumas limitações devido à toxicidade dos monômeros que não reagem, a elevada permeabilidade do revestimento e a fragilidade das membranas obtidas (SILVA et al., 2003).

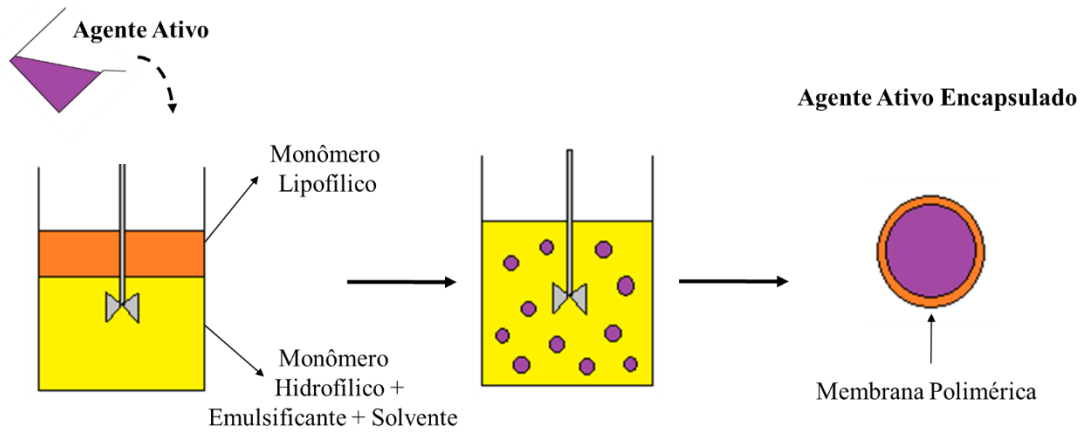

Figura 9 - Etapas do processo de encapsulamento por polimerização interfacial.

Fonte: Adaptado de Microencapsulation Innovations Ltd (2016).

3.5.3 Spray drying e *spray congealing*

Spray drying é um dos mais antigos métodos de encapsulamento, tendo sido originalmente utilizado na década de 1930, para preparação dos primeiros compostos contendo sabores encapsulados (WILSON; SHAH, 2007). A técnica adquiriu certa popularidade, principalmente pelo baixo custo de processo, quando comparado com outros métodos de encapsulamento. Por esse motivo, tem sido muito utilizada pelas indústrias farmacêuticas e alimentícias ao longo dos anos (JYOTHI et al., 2010).

Na técnica de *spray drying*, o material a ser encapsulado é disperso ou dissolvido numa solução orgânica ou aquosa do polímero e o sistema é nebulizado numa corrente de ar quente. Após a evaporação do solvente, as micropartículas secas são recuperadas (SILVA et al., 2003). Apesar de ser uma técnica simples e rápida, tem como inconveniente o uso de calor, capaz de afetar as propriedades dos polímeros e dos ativos termo-sensíveis (AFTABROUCHAD; DOELKER, 1992). A Figura 10 é uma representação esquemática do processo de encapsulamento de ativos por *spray drying*.

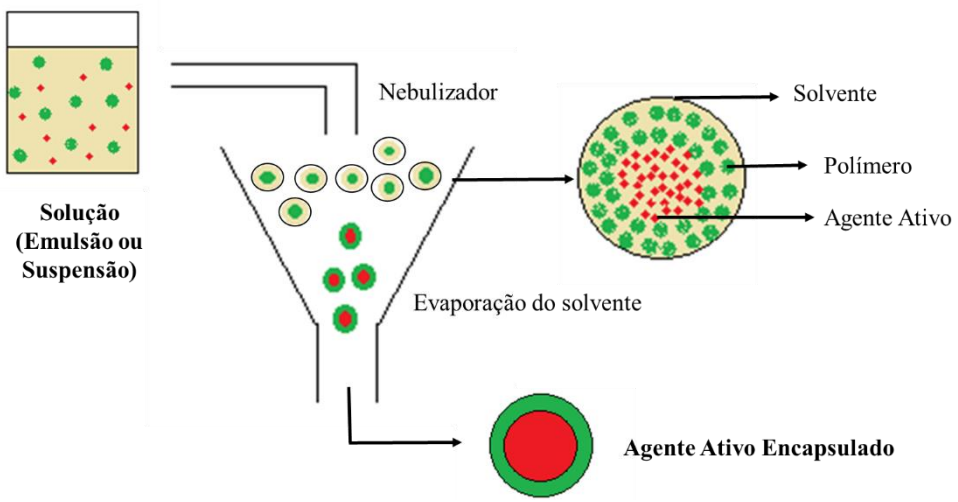

Figura 10 - Mecanismo de encapsulamento por spray drying.

Fonte: Adaptado de Ré (2006) e Thi, Lemdani e Flament (2013).

A técnica de *spray congealing* é praticamente idêntica à técnica de *spray drying*. A diferença é que, nesse caso, o agente ativo é disperso ou dissolvido no próprio material encapsulante, que está fundido, e não numa solução (SILVA et al., 2003; BRASILEIRO, 2011). Posteriormente, essa dispersão é nebulizada numa corrente de ar frio, e não de ar quente, solidificando as partículas e promovendo o encapsulamento.

3.5.4 Pan coating

Pan coating é uma das técnicas de encapsulamento mais antigas, sendo muito usada pela indústria para obtenção de partículas grandes (macroencapsulamento). Nesse método, o agente ativo a ser encapsulado (estado sólido) é colocado num recipiente grande, chamado de "*pan*", que sofre rotação. Sobre o recipiente é vertido ou atomizado o material encapsulante, fundido ou dissolvido. À medida que o encapsulante é lançado, uma corrente de ar quente é injetada, a fim de remover o solvente da solução encapsulante (Figura 11). Em algumas situações, é possível eliminar os resíduos de solvente por secagem em estufa (LEON; HERBERT; JOSEPH, 1986).

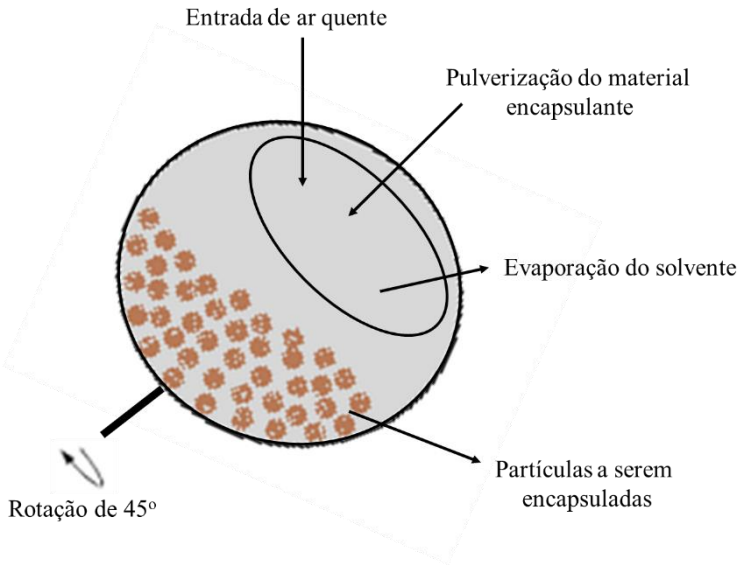

Figura 11 - Esquema de encapsulamento por *pan coating*.

Fonte: Adaptado de May et al., (2010).

3.5.5 Revestimento por leito fluidizado

O microencapsulamento por leito fluidizado é normalmente conduzido em um reator de leito fluidizado, onde uma corrente de ar quente, em alta velocidade, é forçada a atravessar as partículas sólidas do agente ativo. No interior da câmara de revestimento, as partículas sólidas do núcleo são revestidas pela nebulização de uma solução, dispersão ou emulsão do agente encapsulante ou mesmo uma massa fundida, com temperatura e umidade controladas (BENITA, 2006).

A eficácia deste processo depende primordialmente da velocidade mínima de fluidização. A utilização de valores abaixo desta velocidade faz com que o leito não fluidize, enquanto que a aplicação de valores muito acima dessa velocidade faz com que as partículas sólidas sejam carregadas para fora do leito (ALTINKAYA, 2008). A Figura 12 é uma representação esquemática do processo de encapsulamento de ativos em leito fluidizado.

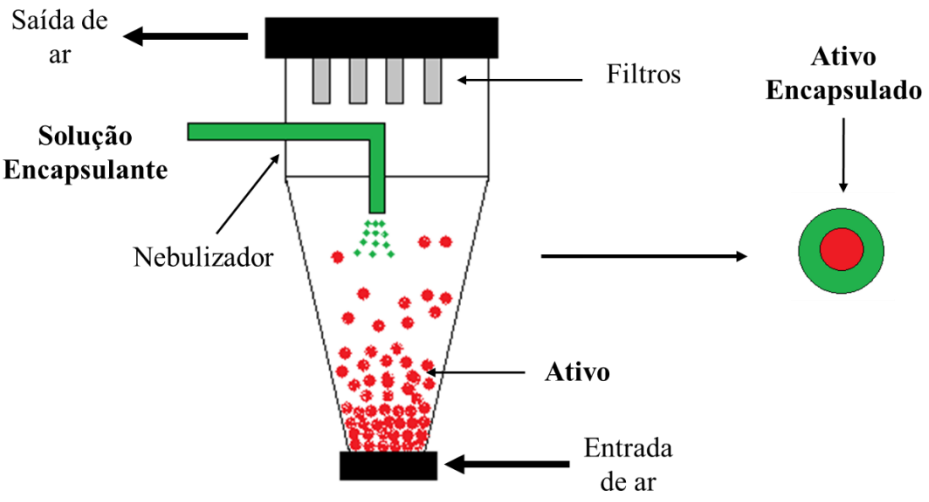

Figura 12 - Mecanismo de encapsulamento em leito fluidizado.

Fonte: Adaptado de Jyothi Sri et al. (2012).

3.5.6 Evaporação/extração por solvente

Nesse método de microencapsulamento, o polímero é dissolvido em um solvente orgânico, no qual o material do núcleo (agente ativo) também é dissolvido ou disperso. Essa solução é adicionada gota a gota à uma segunda solução, sob contínua agitação, contendo estabilizante, geralmente poli (álcool vinílico) (PVA), para formar pequenas gotas de polímero contendo material encapsulado (DUBEY; SHAMI; BHASKER RAO, 2009). Com o tempo, as partículas de polímero vão endurecendo. Esse processo de endurecimento é completado por meio da evaporação ou extração do solvente.

A extração de solvente conduz à obtenção de micropartículas com melhores características (forma mais regular, tamanho inferior, menor variação na granulometria) do que a evaporação de solvente; porém, a maior porosidade das partículas, devida à remoção mais rápida do solvente, aumenta a área específica (maior porosidade), o que leva a um efeito "*burst*" (do inglês "ruptura, estouro") na liberação (GIUNCHEDI; CONTE, 1995). A Figura 13 é uma representação esquemática do processo de encapsulamento de ativos por evaporação/extração por solvente.

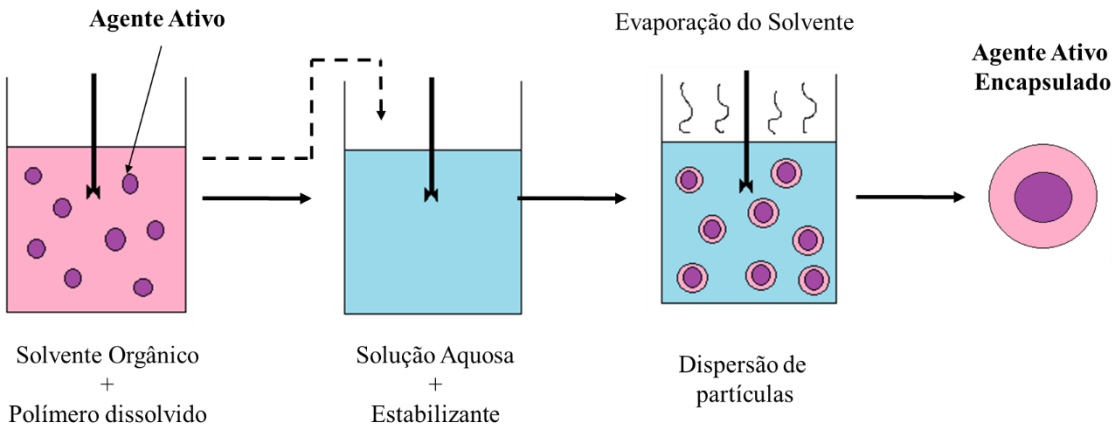

Figura 13 - Etapas do processo de encapsulamento por evaporação/extração por solvente.

Fonte: Adaptado de Mahapatro e Singh (2011).

3.5.7 Coacervação

A técnica de microencapsulamento mais antiga, e talvez mais utilizada, envolve a separação de fases por coacervação. O termo coacervado foi introduzido pela primeira vez na química por Bungenberg de Jong e Kruyt, em 1929, para descrever o fenômeno de agregação macromolecular formado por um sistema coloidal em que existiam duas fases líquidas: uma rica (coacervado) e a outra pobre em colóides (sobrenadante) (VILA JATO, 1999; SUAVE et al., 2006).

A coacervação pode ser realizada em meio aquoso ou orgânico, dependendo das propriedades físico-químicas do polímero que será empregado e do material a ser encapsulado. Nessa técnica, a fase mais concentrada (coacervado) encontra-se dispersa no meio e gotículas de líquido, que acabam por coalescer, formam uma camada contínua que se deposita à volta do material de núcleo (agente ativo). Posteriormente, verifica-se a solidificação do revestimento e o isolamento das micropartículas. Por fim, as partículas são separadas dos sistema por centrifugação ou filtração (DONG; BODMEIER, 2006; SUAVE et al., 2006).

De forma geral, o processo de microencapsulamento por coacervação, segue as seguintes etapas (LEON; HERBERT; JOSEPH, 1986; SUAVE et al., 2006; JYOTHI SRI et al., 2012):

i. Dispersão do ativo, a ser encapsulado, em uma solução que contém o material polimérico (material de parede) e o solvente;

ii. Indução da coacervação por algum método de separação de fases (mudança na temperatura, adição de sal, adição de um não-solvente, adição de um polímero incompatível à solução polimérica, indução de uma interação polímero-polímero, dentre outros;

iii. Deposição das gotículas de coacervado ao redor do agente ativo;

iv. Endurecimento da camada polimérica formada ao redor do ativo.

A Figura 14 é uma representação esquemática das etapas do processo de encapsulamento de ativos por coacervação.

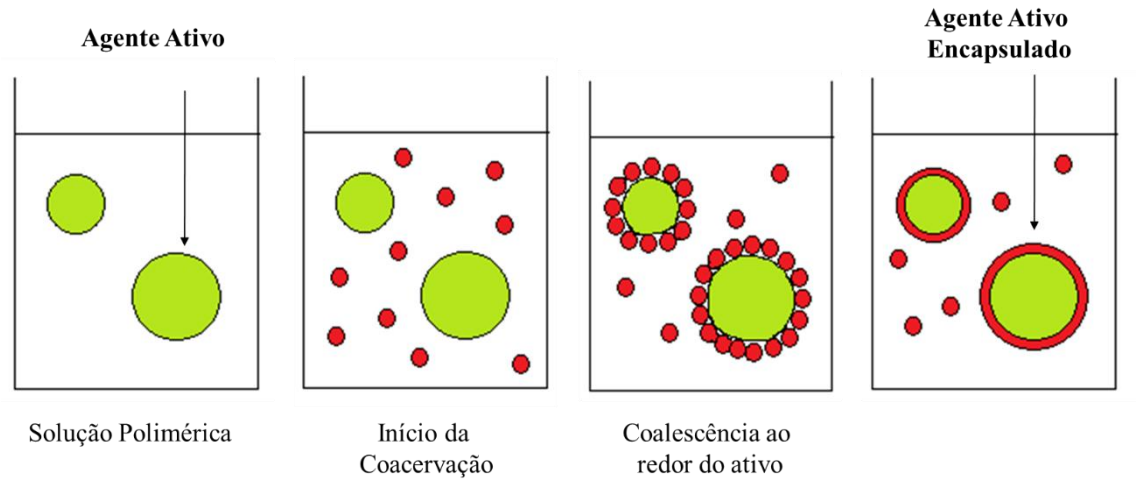

Figura 14 - Etapas do processo de encapsulamento por coacervação.

Fonte: Adaptado de Vila Jato (1999).

3.5.8 Emulsificação seguida de evaporação por solvente

O termo emulsificação é usado para designar um conjunto de procedimentos em que ocorre a formação de uma emulsão, que pode ser do tipo óleo/água (O/A) e também óleo/óleo (O/O). Em ambos os casos, a fase dispersa é formada por um solvente orgânico, onde o polímero se encontra dissolvido (SUAVE et al., 2006). Na literatura, têm sido reportados também outros procedimentos usando-se emulsões múltiplas, tais como água/óleo/água (A/O/A), água/óleo/óleo (A/O/O), água/óleo/água/óleo (A/O/A/O) e ainda água/óleo/óleo/óleo (A/O/O/O) (O'DONNELL; MCGINITY, 1997).

Vila Jato (1999) listou as etapas da técnica de encapsulamento por emulsificação seguida de evaporação por solvente, como:

i. O agente ativo é dissolvido em uma solução polimérica (contendo solvente orgânico) do material encapsulante;

ii. A solução polimérica é adicionada em uma solução aquosa contendo tensoativo, para evitar a coalescência das gotas;

iii. Forma-se uma emulsão, onde a fase dispersa corresponde a solução polimérica com o agente ativo e a fase contínua corresponde à solução aquosa com agente estabilizante;

iv. O solvente orgânico é removido por evaporação sob agitação, favorecendo a formação de glóbulos poliméricos compactos, nos quais o agente ativo encontra-se encapsulado.

A Figura 15 é uma representação esquemática das etapas do processo de encapsulamento de ativos por emulsificação seguida de evaporação do solvente.

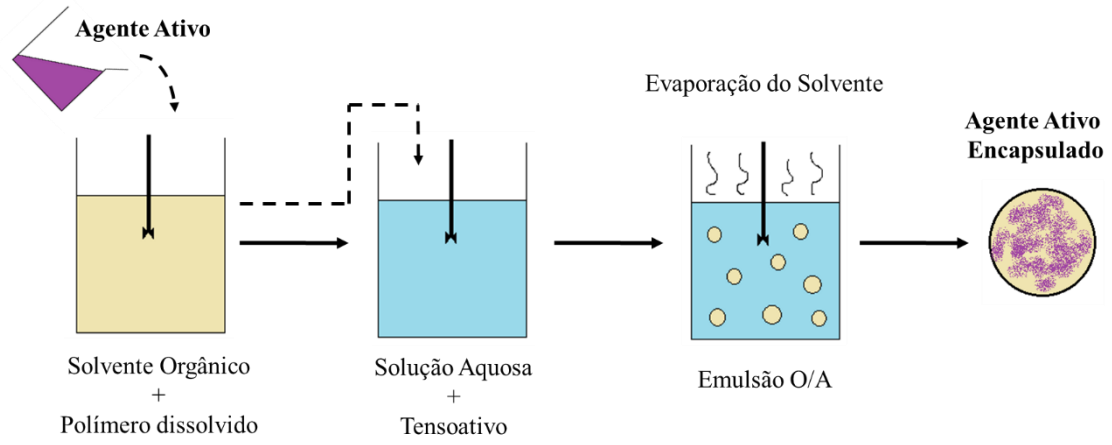

Figura 15 - Etapas do processo de encapsulamento por emulsificação seguida de evaporação do solvente.

Fonte: Adaptado de Zanetti, Soldi e Lemos-Senna (2002).

3.6 COMENTÁRIOS FINAIS

Com base na revisão apresentada, pode-se concluir que a injeção de ácidos em poços de petróleo é uma das formas de aumentar a produtividade do poço, por meio da criação de novos canais de escoamento e aumento de canais já existentes. Entretanto, a adição direta de ácido contribui para o aumento da corrosão das partes metálicas dos equipamentos usados durante a etapa de perfuração. Dessa forma, o encapsulamento de

ácido em partículas poliméricas se apresenta como uma alternativa de reduzir algumas das desvantagens que surgem com a aplicação da técnica de acidificação de poços.

Os vários conceitos teóricos associados à área de polimerização e às técnicas de encapsulamento de ativo, que foram abordados no terceiro capítulo, serviram de base para o desenvolvimento da metodologia de encapsulamento aplicada nessa dissertação.

4 ESTADO DA ARTE

O trabalho de Williams, Gidley e Schechter (1979), intitulado “Fundamentos da Acidificação”, descreve com detalhes o início da aplicação da técnica de acidificação de poços para aumento da permeabilidade da rocha reservatório e, consequentemente, aumento da produtividade. Os parágrafos a seguir, abordam resumidamente esse período histórico de importantes descobertas para o setor de óleo e gás.

Segundo Williams, Gidley e Schechter (1979), as primeiras operações de acidificação datam de 1895, quando Herman Frasch, químico chefe da *Standard Oil Company*, patenteou a operação de acidificação de poços de petróleo a partir do uso de ácido clorídrico (HCl). Nessa patente, Frasch descreve a técnica como um novo método baseado no ataque químico de um reagente à formação carbonática, gerando produtos solúveis em água, que podem ser facilmente removidos. Frasch propôs também a injeção de uma solução alcalina, já prevendo a necessidade de neutralizar o ácido não reagido, a fim de evitar a corrosão dos equipamentos. A operação de acidificação foi utilizada com êxito em Lima e Ohio, onde muitos poços foram acidificados com excelentes resultados; entretanto, utilização da técnica entrou em declínio na época, devido principalmente à inexistência de inibidores de corrosão eficientes.

Concomitantemente aos estudos de Frasch, John W. Van Dyke, gerente geral da Solar Refinery e muito amigo de Frasch, produzia uma patente parecida. Na patente intitulada “Aumento do fluxo em poços de petróleo”, Van Dyke (1896) propunha o uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ao invés de ácido clorídrico, com o mesmo fim. Também buscava obter produtos que seriam solúveis em água; porém deparou-se com a situação oposta, pois, ao reagir com a formação carbonática, o ácido sulfúrico produzia sulfato de cálcio ($CaSO_4$), produto insolúvel em água e capaz de entupir a formação.

Em 1932, a *Pure Oil Company* detinha a propriedade do petróleo em Michigan e a *Dow Chemical Company* possuía poços de sal na mesma área. Na época, a *Pure Oil* solicitou à *Dow* informações operacionais dos poços de sal para dar suporte ao seu programa de exploração de petróleo. John Grebe, responsável pelo Laboratório de Física da *Dow*, mencionou em conversa com um dos geólogos da *Pure Oil*, a experiência da *Dow* com uso de ácido no tratamento de poços de sal. Diante disso, a *Pure Oil* imediatamente propôs a acidificação de um de seus poços. Nessa aplicação de

acidificação realizada pela *Dow*, foram utilizados ácido clorídrico e inibidores de corrosão, sendo esse o primeiro teste registrado de acidificação conduzido com o uso de inibidores de corrosão.

Devido ao sucesso da acidificação em formações carbonáticas, cresceu o interesse pela aplicação da técnica em formações arenosas. Em 1933, Jesse Russell Wilson e a *Standard Oil Company* arquivaram uma patente do processo de acidificação de formações arenosas com ácido fluorídrico (HF). A patente tinha como foco a remoção do dano causado a formação, caracterizado pela redução da permeabilidade na região próxima ao poço devido a incrustações e precipitações, por meio da dissolução de impurezas por um reagente químico; no caso, o ácido fluorídrico.

Ainda em 1933, a *Halliburton* realizou a primeira acidificação em formações arenosas, usando uma mistura HCl e HF (AUM, 2011). A produção comercial da mistura de HCl e HF teve início em 1940, sendo conhecida como "*Mud Acid*" (em inglês "Lama Ácida") e desenvolvida para ser usada durante a perfuração rotativa. Os primeiros tratamentos ocorreram no Golfo do México e excelentes resultados foram obtidos com a aplicação.

A técnica de acidificação se expandiu rapidamente e, com essa expansão, vários problemas de ordem química, operacional e de estabilidade de poço começaram a surgir em decorrência de sua aplicação. Isso incentivou a indústria da área de óleo e gás a buscar soluções mais sofisticadas.

Um problema comum, associado ao uso de ácido em formações subterrâneas, é a dificuldade de acidificar certos tipos de formações, como as formações de dolomita, mineral de carbonato de cálcio e magnésio ($CaMg(CO_3)_2$). Essas formações, quando em baixa temperatura, podem não ser efetivamente acidificadas pela injeção apenas do ácido, requerendo mais tempo para serem acidificadas (HALLIBURTON ENERGY SERVICES et al., 2016).

Diversas alternativas têm sido desenvolvidas para acidificação de formações dolomíticas a baixas temperaturas. Algumas dessas alternativas consistem na adição de surfactantes viscoelásticos que podem gelificar e empurrar o fluido de tratamento ácido para fraturas mais profundas, aumentando o alcance da penetração do ácido. Entretanto, esses surfactantes viscoelásticos são necessários em grandes volumes para uma acidificação efetiva (HALLIBURTON ENERGY SERVICES et al., 2016).

A patente WO 2016126351 A1 de 2016, desenvolvida por intermédio de pesquisas realizadas pela *Halliburton Energy Services*, propõe gerar uma reação exotérmica para aquecer a formação subterrânea, de modo a melhorar a acidificação em formações que estão sob baixas temperaturas. Essa reação pode ser alcançada por meio da interação entre o nitrito de sódio ($NaNO_2$) e o cloreto de amônio (NH_4Cl). Quando expostos a um pH menor que 4, a reação entre esses dois reagentes libera uma grande quantidade de calor. A reação que ocorre entre o $NaNO_2$ e NH_4Cl é representada pela Equação (10):

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + 2H_2O + N_2 \quad ; \quad \Delta H = -334{,}2\frac{KJ}{mol} \text{ a } 25\,℃ \qquad (10)$$

Para os autores da patente WO 2016126351 A1, uma alternativa para melhorar a técnica proposta é promover o encapsulamento de um dos regentes da reação exotérmica. Assim, o material encapsulado seria lentamente liberado para reagir com o outro componente, que já teria sido bombeado para dentro do poço com a solução ácida.

A técnica de encapsulamento de ativos, para aumentar a eficiência do processo de acidificação, também foi sugerida na patente US 2012/0222863 A1. A patente propõe a criação de um sistema ácido não corrosivo, de liberação contínua e controlada, por intermédio da criação de microcápsulas, com ácido encapsulado, a serem usadas como aditivos em fluidos de perfuração. Tais cápsulas podem alcançar fraturas e poros mais distantes da região perfurada do poço, melhorando o processo de acidificação, uma vez que o ácido, quando injetado no poço na forma convencional, exerce efeito apenas na região de sua aplicação (BASF SE; BERTKAU; STEIDL, 2012).

No tratamento de formações carbonáticas, o HCl é o ácido mais usado, pois reage com o $CaCO_3$, gerando produtos solúveis em água e de fácil remoção. Porém, devido à alta pressão de vapor e por ser muito corrosivo, o uso do HCl não é recomendável em altas temperaturas (BAKER HUGHES et al., 2004). Como forma de contornar as adversidades geradas em decorrência do uso de HCl em altas temperaturas, a patente US 6,805,198 B2 de 2004 sugere uma nova forma de acidificação de formações subterrâneas mantidas a altas temperaturas. Tal método consiste na injeção de uma composição ácida formada por pelo menos um ácido dicarboxílico solúvel em

água (compostos de fórmula HCOO—R_1—COOH) (BAKER HUGHES et al., 2004). Para os inventores da patente, os ácidos dicarboxílicos mais apropriados para esse tipo de aplicação, são:

i. Ácido oxalático ou etanodiódico (HOOC—COOH);
ii. Ácido malônico ou propanóico (HOOC—CH_2—COOH);
iii. Ácido succínico ou butanodióico (HOOC—$(CH_2)_2$—COOH);
iv. Ácido glutárico ou pentanodióico (HOOC—$(CH_2)_3$—COOH);
v. Ácido adípico ou hexanodióico (HOOC—$(CH_2)_4$—COOH);
vi. Ácido pimélico ou hexanodióico (HOOC—$(CH_2)_5$—COOH);
vii. Misturas desses ácidos.

Uma série de testes, descritos na patente US 6,805,198 B2, comprovam o sucesso da aplicação dos ácidos dicarboxílicos para dissolução de carbonatos em formações mantidas a elevadas temperaturas (acima de 200 ºC). Apesar dos bons resultados, precipitados indesejáveis foram gerados com a reação ácido-formação (BAKER HUGHES et al., 2004).

Em 2005, na patente US 2005/0016731 A1, foi realizado um estudo comparativo dos efeitos da aplicação de ácidos orgânicos: ácido fórmico, ácido acético e ácido cítrico. A patente US 2004/0009880 A1 discorreu sobre o efeito de soluções ácidas de ácidos inorgânicos (HCl, H_2SO_4 e HNO_3) e orgânicos (ácido acético, cítrico e metanossulfônico) no tratamento de formações arenosas. Entretanto, o efeito em formações carbonáceas não foi abordado em nenhuma das patentes (RAE et al., 2005; SCHLUMBERGER; FU, 2004).

Em 1995, foi realizado um estudo sobre a aplicação de ácidos alcanossulfônicos para dissolução de materiais carbonáticos. A partir desse estudo, foi publicada a patente EP 0656417 A. A patente desenvolvida pela empresa *The Protecter & Gamble*, tratou da criação de uma solução de limpeza composta por ácidos alcanossulfônicos, que poderia ser usada em substituição à solução de ácido clorídrico para remoção de resíduos de carbonato de cálcio de superfícies de banheiro, cozinha e móveis (THE PROTECTER & GAMBLE et al., 1995).

Observando os excelentes resultados obtidos pela *The Protecter & Gamble*, com aplicação de ácidos alcanossulfônicos para dissolução de materiais carbonáticos, foi publicada em 2009 a patente US 7,638,496 B2. Essa patente propôs o uso de ácidos

alcanossulfônicos para aplicação em poços de petróleo, como forma de aumentar a permeabilidade em formações carbonáticas. Os ácidos alcanossulfônicos apresentam a fórmula geral $R^1 – SO_3H$, em que R^1 corresponde a uma cadeia linear, ramificada ou cíclica. Na técnica descrita na patente US 7,638,496 B2, optou-se por escolher um ácido alcanossulfônico solúvel em água, sendo o ácido metanossulfônico (MSA), de fórmula $CH_3–SO_3H$, preferível. Além de ser solúvel em água, o MSA é um ácido forte e, ao contrário do HCl e do HCOOH, tem baixa pressão de vapor, sendo útil para uso em altas pressões e para aplicação em formações mantidas a alta temperatura. Os inventores da patente US 7,638,496 B2 fundamentaram seus estudos na comparação entre as taxas de dissolução de $CaCO_3$ e de corrosão, resultantes do uso do ácido metanossulfônico, ácido clorídrico e ácido acético.

O primeiro teste realizado pelos autores da patente US 7,638,496 B2 foi o de dissolução de $CaCO_3$. Nesse teste, 10 mL de ácidos foram adicionados em 240 mL de uma suspensão de $CaCO_3$, em diferentes condições. Após a adição do ácido em $CaCO_3$, foi medido o tempo necessário para que ocorresse a dissolução completa do carbonato. Os ácidos foram usados na razão equimolar. Os resultados obtidos estão exibidos na Tabela 3.

O segundo teste realizado pela patente tratou de um estudo comparativo das taxas de corrosão dos ácidos. Nesse teste, foi medida a perda mássica de um corpo de prova, feito de aço, que estava sob ação do HCl e MSA. Os resultados obtidos pelo teste de corrosão são exibidos na Tabela 4.

Analisando os resultados exibidos nas Tabelas 3 e 4, confirma-se que o ácido metanossulfônico (MSA) tem propriedades melhores que as do ácido clorídrico (HCl) e ácido fórmico (HCOOH), quando se trata de dissolução de materiais carbonáceos a altas temperaturas. Apesar das diferenças à temperatura ambiente não serem tão pronunciáveis, as diferenças a 68 ºC, temperatura típica da formação rochosa, são bem maiores. E os resultados dos testes de corrosão também mostram que o ácido metanossulfônico é menos corrosivo que o ácido clorídrico, mesmo na ausência de inibidores de corrosão, embora seja um ácido forte (BASF SE et al., 2009).

Tabela 3 - Taxa de dissolução de carbonato de cálcio por ácido metanossulfônico, clorídrico e fórmico.

Temperatura	Ácido	Tempo de dissolução (min)	
		Sem agitação	Com agitação
T = 23 ºC	MSA	1086	23,2
	HCl	1058	36,0
	HCOOH	>5760	47,3
T = 40 ºC	MSA	162	11,7
	HCl	239	33,3
	HCOOH	>540	28,1
T = 68 ºC	MSA	57	4,5
	HCl	81	13,1
	HCOOH	378	37,2

Fonte: Adaptado de Basf SE et al. (2009).

Tabela 4 - Taxa de corrosão do aço (90 min, 75ºC) por ácido metanossulfônico e clorídrico.

Ácido	Material removido (g/cm^2)
HCl	1,60
MSA	0,08

Fonte: Adaptado de Basf SE et al. (2009).

Diante do sucesso da aplicação de ácidos metanossulfônicos para dissolução de carbonato de cálcio, em 2012 a BASF SE executou um estudo que culminou na publicação da patente US 2012/0222863 A1. Tal trabalho propôs o encapsulamento do

ácido metanossulfônico, para ser aplicado em acidificação de poços. O encapsulamento do ácido permitiria que fraturas e poros mais distantes da região perfurada do poço fossem alcançadas. Além disso, ocorreria a liberação mais controlada do ácido apenas no fundo do poço.

A patente US 2012/0222863 A1 propõe o encapsulamento de MSA, tanto na forma pura como diluído em solução aquosa. Como material de parede das cápsulas, sugeriu-se o uso de ceras sintéticas (de polietileno ou polipropileno), semissintéticas (ceras de amidas, montana, parafinas e microcristalinas) ou naturais (cera de abelha ou cera de canaúba), com ponto de fusão na faixa de 30 a 160 ºC, sendo a escolha feita de acordo com a condições de aplicação.

Pábis (2014) estudou o encapsulamento de ácido metanossulfônico (MSA) e ácido clorídrico (HCl) em parafina. A metodologia de encapsulamento adotada consistia na fusão da parafina a 70, 100 e 120 ºC, quando usados os surfactantes span 80, polietileno-bloco-polietilenoglicol (M_n~575) e polietileno-bloco-polietilenoglicol (M_n~875), respectivamente. À solução de parafina fundida foram adicionadas soluções diluídas de ácido metanossulfônico e de ácido clorídrico, ambas na concentração de 15 %(v/v). A adição das soluções aquosas de ácido à solução oleosa de parafina, culminaram na formação de uma emulsão do tipo água em óleo (A/O). A emulsão de ácido e parafina foi submetida a diferentes tipos de agitação (agitação magnética de 500 rpm, agitação mecânica de 450 rpm e agitação no turrax a 30.000 rpm), a fim de avaliar o efeito exercido pela agitação na eficiência de encapsulamento e no perfil de liberação do ácido.

Após a agitação, a emulsão foi gotejada em 200 mL de uma segunda solução de surfactante. Essa solução de surfactante teve a função de evitar que as gotas da emulsão (A/O) coalescessem; ou seja, atuou como agente de dispersão. O tipo de surfactante utilizado por Pábis (2014) exerceu um papel importante no controle da distribuição de tamanho de partículas.

A suspensão das partículas em surfactante passou por um processo de resfriamento, para que as partículas de parafina endurecessem. Após o resfriamento, as partículas foram removidas por filtração. A Figura 16 é um esquema representativo da metodologia de encapsulamento adotada por Pábis (2014), para o encapsulamento de ácido metanossulfônico e ácido clorídrico em parafina.

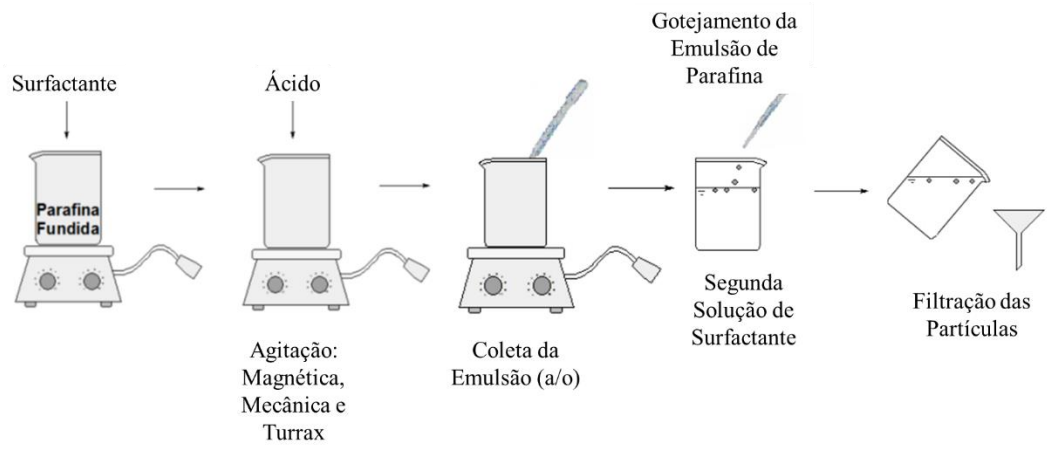

Figura 16 - Esquema representativo da metodologia de encapsulamento de ácido metanossulfônico em parafina.

Fonte: Adaptado de Pábis (2014).

Pábis (2014) identificou que a melhor eficiência de encapsulamento foi alcançada nas condições de agitação mecânica. Entretanto, ao avaliar a liberação de ácido em água, situação que simulava a condição de armazenamento mais extrema, observou que os perfis de liberação do ácido eram semelhantes, independentemente das condições de síntese das partículas. Já com relação à análise de liberação de ácido para o ar, todas as partículas apresentaram vazamentos. Sendo assim, as partículas não podem ser estocadas por muito tempo, havendo o risco de grande parte do ácido encapsulado escapar para o ambiente externo.

Outra forma de realizar o aprisionamento e a liberação de ácidos foi estudada por Grance et al. (2016). Em seu estudo, Grance et al. (2016) realizou o aprisionamento de HCl em uma resina inteligente de cardanol e furfaral, para aplicações em fluidos fraturantes. A resina sintetizada foi preenchida com alumina e coberta por parafina, produzindo então, um material capaz de responder a estímulos externos (nesse caso, a temperatura). Esse aumento de temperatura atua como um “gatilho”, permitindo a liberação controlada do ácido contido nos compósitos. Os resultados obtidos mostraram que o material produzido foi capaz de manter o pH da água inalterado até a fusão da parafina. Comprovando então, que esse material tem potencial para ser usado na indústria de perfuração.

Em janeiro de 2016 foi publicada a patente WO 2016011310, que trata do encapsulamento e liberação controlada de ácidos minerais fortes, como HCl, H_2SO_4, HF e HNO_3, para aplicações em formações carbonáticas. A patente propôs o encapsulamento de soluções ácidas nas concentrações de 10, 20 e 30 %(m/m). A metodologia proposta pela patente WO 2016011310 consiste em introduzir uma solução ácida em uma solução composta por um monômero hidrofóbico (capaz de polimerizar via radicais livres) e iniciador. A adição da solução ácida na solução de monômero produz uma emulsão do tipo água em óleo (A/O). O método proposto também inclui transferir essa emulsão (A/O) para uma segunda solução aquosa, a fim de formar uma emulsão dupla do tipo água em óleo em água (A/O/A). A membrana polimérica encapsulante é formada pela polimerização do monômero (AL-MUNTASHERI et al., 2016).

4.1 COMENTÁRIOS FINAIS

Com base no que foi discutido no presente capítulo, vê-se que a técnica de acidificação de formações rochosas, para fins de aumento de permeabilidade, vem sofrendo evoluções e aprimoramento ao longo do tempo. Os efeitos de vários sistemas ácidos têm sido testados, a fim de adaptar a técnica às características intrínsecas de cada tipo de aplicação. Atualmente, um estudo promissor, que visa a aprimorar a técnica de acidificação, é o encapsulamento da solução ácida. O encapsulamento do ácido contribui para a redução da corrosão da tubulação, uma vez que o contato entre o ácido e as superfícies metálicas é reduzido, além de promover a liberação do ácido em fraturas mais distantes da região perfurada do poço, que não são alcançadas pela forma tradicional de acidificação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

No decorrer desse capítulo, são apresentados os principais materiais e reagentes químicos utilizados para a síntese das partículas poliméricas. Além dos materiais e insumos químicos utilizados, são descritas todas as metodologias empregadas nesse trabalho, tanto para a síntese das partículas, como para a determinação da eficiência de encapsulamento do processo e da avaliação do perfil de liberação do ativo encapsulado. As técnicas empregadas para caracterização e análise das partículas também são discutidas no decorrer desse capítulo.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Principais reagentes

Os principais reagentes usados na síntese das micropartículas, objeto de estudo desse trabalho, foram: ácido metanossulfônico (MSA), poli (álcool vinílico) (PVA), argila organofílica, divinilbenzeno (DVB), estireno e peróxido de benzoíla (BPO).

5.1.1.1 Ácido metanossulfônico

O ácido metanossulfônico é o mais simples da classe dos ácidos sulfônicos. Os ácidos sulfônicos possuem fórmula do tipo R–S(=O)$_2$–OH, em que R corresponde a qualquer radical derivado de um hidrocarboneto. Essa classe de ácidos é obtida pela reação entre um hidrocarboneto e o ácido sulfúrico, na qual um hidrogênio do hidrocarboneto acaba sendo substituído pelo ácido sulfônico, gerando água como subproduto, como é mostrado na Equação (11).

$$R - H + HO - SO_3H \rightarrow R - SO_3H + H_2O \qquad (11)$$

No caso do ácido metanossulfônico, o radical R refere-se ao radical metil (–CH_3). Sendo assim, a reação de sulfonação é representada pela Equação (12).

$$CH_3 - H + HO - SO_3H \rightarrow CH_3 - SO_3H + H_2O \qquad (12)$$

A fórmula estrutural do ácido metanossulfônico é representada por (Figura 17):

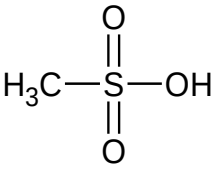

Figura 17 - Fórmula estrutural do ácido metanossulfônico.

O ácido metanossulfônico usado nesse trabalho foi fornecido pela Vetec Química Fina e suas propriedades são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades do ácido metanossulfônico.

Propriedade	Valor
Pureza mínima	99,5 %(m/m)
Massa Molar	96,11 g/mol
Pressão de vapor	1 mmHg (20 ºC)
Densidade	1,481 g/cm^3 (25 ºC)
Ponto de fusão	17-19 ºC
Ponto de ebulição	167 ºC (10 mmHg)

5.1.1.2 Poli (álcool vinílico) (PVA)

O PVA é um polímero sintético hidrossolúvel e biodegradável, produzido a partir do monômero de acetato de vinila, disponível na forma granular ou em pó. A

unidade de repetição do PVA é C_2H_4O (Figura 18) e a densidade de 1,269 g/cm^3. O PVA foi fornecido pela Vetec Química Fina, com grau de hidrólise de 86,5-89,5 % e massa molar ponderal média de 78.000 g/mol.

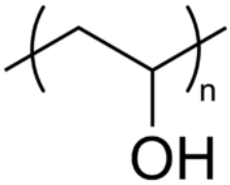

Figura 18 - Unidade de repetição da molécula de PVA.

5.1.1.3 Argila organofílica

As argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Na década de 1920, tiveram início as pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas, com o propósito de criar conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas, transformando a natureza da argila de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, proporcionando diversas possibilidades de aplicações (KAKEGAWA; OGAWA, 2002; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Dentre as inúmeras aplicações das argilas, pode-se citar o uso como carga em polímeros. Ao produto formado pela adição de certa carga de argila à matriz polimérica, dá-se o nome de compósito. Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, em que a fase inorgânica está dispersa, em escala nanométrica, em uma matriz de um outro material (BOURBIGOT; DEVAUX; FLAMBARD, 2002).

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico. Para haver boa dispersão em matrizes poliméricas, é necessário torná-la organofílica por meio de um processo de modificação superficial, onde são trocados os cátions de sódio presentes em lacunas (também chamadas de galerias) existentes entre as camadas estruturais (ou lamelas), por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas e contendo acima de 12 carbonos, que

proporcionam a expansão entre as galerias, facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas (GORRASI et al., 2003) (Figura 19).

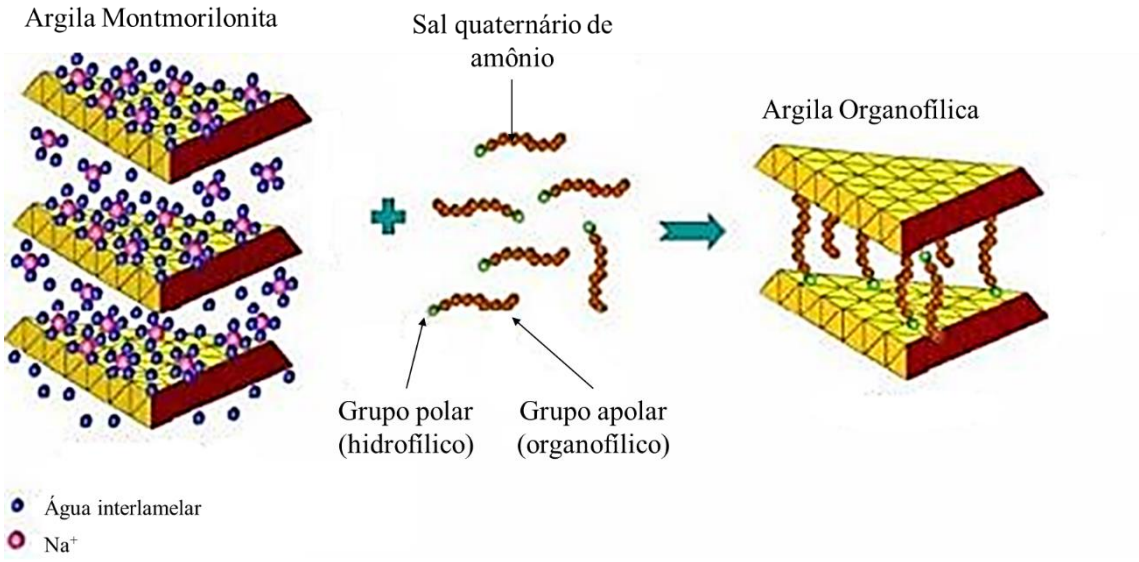

Figura 19 - Intercalação de moléculas orgânicas na estrutura da montmorilonita natural.

Fonte: Adaptado de Martins et al. (2007).

A aplicação da montmorilonita organicamente modificada para aplicação em nanocompósitos poliméricos tem ganhado foco na área de ciência dos materiais por resultar em melhoria significativa das propriedades do material macroscópico, mesmo quando aplicada em pequena quantidade, além de conferir à matriz polimérica propriedades de desempenho únicas em função do grau de dispersão, orientação nas cadeias do polímero, adesão interfacial e morfologia controlada (BARICK; TRIPATHY, 2011).

Nesse trabalho, foi utilizada uma argila organofílica comercial, conhecida como Cloisite20A, como carga na matriz polimérica do poliestireno, com o objetivo de melhorar a estrutura morfológica das partículas produzidas para encapsular o ácido metanossulfônico e reduzir a permeabilidade da membrana encapsulante.

A argila Cloisite20A, utilizada nesse trabalho, foi fornecida pela empresa Suzano Petroquímica S.A.. Tal argila consiste numa montmorilonita natural modificada com um sal quaternário de amônio. É muito usada como aditivo para plásticos, a fim de melhorar algumas propriedades físicas, como a resistência mecânica, temperatura de

distorção ao calor (HDT) e o coeficiente de expansão térmica linear (CLTE). A argila organofílica Cloisite 20A é uma argila modificada com o cátion surfactante dioctadecil dimetil amônio, proveniente do sal cloreto de dimetil dioctadecil amônio (COELHO, 2008).

5.1.1.4 Divinilbenzeno

O divinilbenzeno (DVB) é um monômero líquido e incolor, produzido pela desidrogenação do dietilbenzeno, que consiste num anel benzeno ligado a dois grupos vinila. A fórmula química do DVB é $C_{10}H_{10}$, massa molar de 130,19 g/mol, densidade de 0,914 g/cm^3 e ponto de fusão e ebulição de -66,9ºC e 195ºC, respectivamente.

Nesse trabalho, o divinilbenzeno foi utilizado para sintetizar partículas esféricas de copolímero de estireno e divinilbenzeno. O propósito de produzir tais partículas se deve ao fato de que o divinilbenzeno atua como um agente de reticulação; ou seja, contribui para a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Acredita-se que a criação de uma partícula polimérica com ligações cruzadas pode levar a um melhor aprisionamento das moléculas de ácido metanossulfônico e, assim, contribuir para uma liberação mais controlada do ativo.

O divinilbenzeno usado nesse trabalho foi fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 80 %, já que o DVB é fornecido comercialmente em solução de etilbenzeno, como mistura de isômeros orto, meta e para. A estrutura química do DVB está representada na Figura 20.

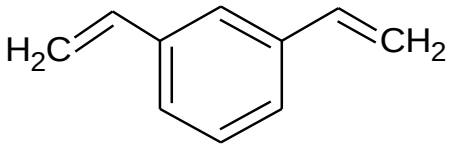

Figura 20 - Estrutura química da molécula de divinilbenzeno.

5.1.1.5 Estireno

O estireno é um hidrocarboneto aromático não saturado que, à temperatura ambiente, apresenta-se na forma de um líquido oleoso. O estireno é insolúvel em água,

incolor e que polimeriza com facilidade à temperatura ambiente na presença de oxigênio. O estireno possui a fórmula química C_8H_8, massa molar de 104,15 g/mol, densidade de 0,909 g/cm^3, ponto de fusão de -30 ºC e ponto de ebulição de 145 ºC. A estrutura química do estireno está representada na Figura 21.

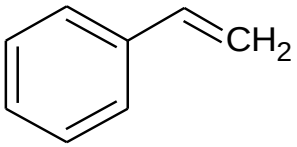

Figura 21 - Estrutura química da molécula de estireno.

O estireno usado nesse trabalho foi doado à instituição e, portanto, precisou passar por processo de purificação por destilação para remoção de impurezas.

5.1.1.6 Peróxido de Benzoíla

O peróxido de benzoíla (BPO) é um iniciador orgânico; ou seja, é uma substância capaz de produzir espécies radicalares. O BPO é organossolúvel e possui a fórmula química $C_{14}H_{10}O_4$, massa molar de 242,21 g/mol e densidade de 1,334 g/cm^3. O BPO utilizado nesse trabalho foi fornecido pela Vetec Química Fina, com teor máximo de umidade de 25 %. A estrutura química do BPO está representada na Figura 22.

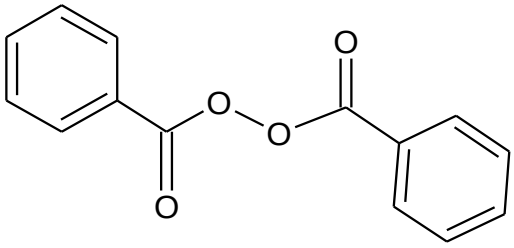

Figura 22 - Estrutura química da molécula de peróxido de benzoíla.

5.1.1.7 Fluido de Perfuração

Fluidos de perfuração são fluidos usados durante a perfuração de poços de petróleo, a fim de manter as pressões da formação sob controle, carrear os cascalhos até a superfície, manter a estabilidade mecânica do poço, resfriar a broca, dentre outras funções (UFPR, 2013). Também são conhecidos como lama de perfuração.

Muitas formulações dos fluidos de perfuração apresentam constituintes que, em maior ou menor grau, apresentam características tóxicas, corrosivas ou agressivas ao ambiente. Por outro lado, as formulações comumente levam em sua constituição substâncias capazes de retardar em algum grau a ocorrência de fenômenos indesejáveis.

O fluido de perfuração usado nesse trabalho para os testes de liberação foi fornecido pela empresa Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) com a composição mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do fluido de perfuração.

Formulação	Concentração
Água industrial	QSP
NaCl	80 lb/bbl
Anti-espumante (Polifoan)	0,05 gal/bbl
Goma xantana	2 lb/bbl
Amido HP	8 lb/bbl
Lubrificante (Liovac 4260)	2 %(v/v)
Bactericida (Polibac TC)	0,5 lb/bbl
Calcário 2-44	QSP p/ 9,5 ppg

5.1.1.8 Outros insumos químicos

Vários outros insumos químicos foram necessários durante a realização dos experimentos e das análises. Segue uma lista desses insumos:

i. Acetona P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5 % de pureza, usada para limpeza das vidrarias;

ii. Água destilada, usada para o preparo da solução de ácido metanossulfônico, solução de PVA, solução de hidroquinona, teste de liberação e lavagem das vidrarias;

iii. Álcool etílico, fornecido pela Vetec Química Fina com 5 % de água, usado para limpeza das vidrarias e na purificação do polímero;

iv. Álcool isopropílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, usado no preparo da solução IAT para a titulação potenciométrica;

v. Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99 % de pureza, usada como inibidor da reação de polimerização, para avaliação da conversão;

vi. Hidróxido de potássio, fornecido pela Vetec Química Fina, em solução de 0,1 mol/L, usado como base titulante nas análises de titulação potenciométrica;

vii. Span 60, fornecido pela Sigma Aldrich, com 50 % de ácido esteárico, usado nos testes de estabilidade de emulsão;

viii. Span 80, fornecido pela Sigma Aldrich, com 60 % de ácido oleico, usado nos testes de estabilidade de emulsão;

ix. Tetrahidrofurano (THF) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, solvente usado como fase móvel para análise em GPC com grau de pureza HPLC;

x. Tolueno P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, usado no preparo da solução IAT para a titulação potenciométrica.

5.1.2 Materiais e Equipamentos

Os materiais e equipamentos empregados nos experimentos, além das unidades reacionais descritas neste capítulo, foram:

i. Analisador térmico (Perkin Elmer, modelo STA-6000), utilizado para condução das análises termogravimétricas (TGA);

ii. Balanças (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, pesagem máxima de 210 g e 3100 g, com precisão de 0,01 g), para pesagem de reagentes, produtos e alíquotas de acompanhamento da conversão;

iii. Banho termostático de circulação (Sigma Aldrich, modelo F12-ED), usado na primeira etapa da reação de polimerização;

iv. Barras magnéticas de variados tamanhos, para homogeneização de misturas;

v. Béqueres, com capacidades variando de 50 a 1000 mL, para pesagem dos reagentes;

vi. Cronômetro para medição de tempo das reações e testes de estabilidade;

vii. Cromatógrafo de permeação em gel (Viscotek, modelo GPC Max VE 2001), equipado com um detector refratométrico (Viscotek, modelo VE 3580) e um conjunto de colunas lineares (Shodex, modelos KF- 48 804L e KF-805L), com tamanhos máximos de poro de $1{,}5x10^3$ e $5x10^3$ Å. Utilizado para avaliação das distribuições de massas molares;

viii. Estufa de circulação (Quimis, modelo Q314 M-122), com temperatura controlada de 30 °C para secagem das amostras;

ix. Funil de vidro para filtrações;

x. Microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM – 6460LV);

xi. Microscópio ótico (Stereo Olympus, modelo SZH10), usado para visualizar as partículas e fornecer imagens ao software PSDA 1.0;

xii. Material para filtração à vácuo – bomba de vácuo (QUIMIS, modelo Q355D2), dewer e trap, funil de Büchner e kitassato;

xiii. Papel alumínio, para a confecção de cápsulas utilizadas na avaliação da conversão da reação;

xiv. PHmetro (Gehaka, modelo PG 1800) usado nos testes de liberação;

xv. Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizada para homogeneização de misturas;

xvi. Provetas, com capacidade de 10 mL a 1000 mL, para medir quantidade volumétrica de reagentes;

xvii. Reator de vidro encamisado com capacidade de 200 mL e com conexões de entrada e saída, para banho térmico;

xviii. Reator de vidro com capacidade de 100 mL (EasyMaxTM 102-Mettler Toledo) encamisado, equipado com termopar, agitador e condensador, utilizado para a realização das reações de polimerização;

xix. Recipientes plásticos de 50 mL, utilizados para os testes de liberação;

xx. Software PSDA 1.0 (*Particle Size Distribution Analyzer*), para determinação da distribuição de tamanho de partículas;

xxi. Titulador potenciométrico (Mettler Toledo, modelo Titrando 836) para os testes de eficiência de encapsulamento;

xxii. Tubos de ensaio de 10 mL para a realização da polimerização em massa;

xxiii. Ultra-Turrax (IKA-WERK, modelo T-25 basic), usado com equipamento de alta dispersão na primeira etapa da reação de polimerização.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Destilação do estireno

O estireno usado nesse trabalho foi obtido por doação e passou por processo de purificação, para remoção de impurezas e estabilizantes. Como o monômero pode polimerizar facilmente quando exposto a altas temperaturas, foi montado um sistema de destilação a vácuo, uma vez que a redução da pressão do sistema diminui a temperatura de ebulição do reagente e, portanto, minimiza a chance de ocorrer uma polimerização indesejada. Pérolas de vidro e cerca de 40 gramas de hidroquinona foram adicionadas ao fundo do balão de destilação para ajudar a evitar a polimerização térmica.

A unidade de destilação (Figura 23) foi montada com os seguintes equipamentos:

i. Manta térmica;

ii. Balão de 5 litros;

iii. Coluna de destilação com manômetro;

iv. Condensador;

v. Balão de coleta de 1 litro;

vi. Bomba de vácuo;

vii. Elevador mecânico;

viii. *Cold trap*.

O *Cold Trap* foi mantido em banho de água com gelo, para evitar que vapor orgânico fosse sugado pelo sistema interno da bomba a vácuo. Após a certificação da vedação do sistema, adicionaram-se 2 litros de estireno ao balão de fundo redondo e a bomba foi acionada, dando início ao processo de destilação a vácuo.

Junto com o sistema, foi utilizado um controlador de temperatura contendo um termopar, que foi inserido na manta térmica, atuando de maneira liga-desliga para controlar o aquecimento da placa de aquecimento. A temperatura de destilação foi mantida em torno de 70 °C. Foi descartada a "cabeça de destilação", que correspondia aos primeiros 30 mL de líquidos obtidos na destilação. Por fim, monitorou-se atentamente o preenchimento do balão de coleta até o volume equivalente a 2/3 de sua capacidade, para então ser realizado o esvaziamento final do balão.

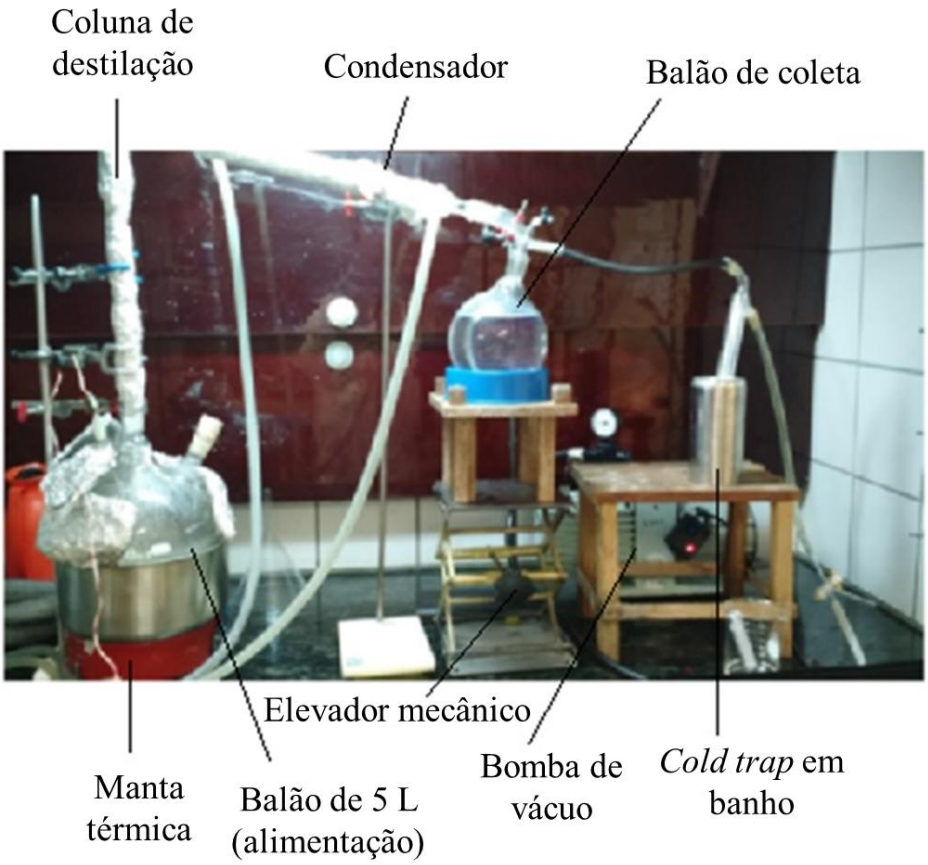

Figura 23 - Unidade de destilação a vácuo.

5.2.2 Preparo das partículas

A metodologia proposta nesse trabalho para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas poliméricas consiste na elaboração de uma emulsão primária do tipo água em óleo (A/O), que depois é vertida em uma segunda solução aquosa, formando-se uma emulsão dupla do tipo água em óleo em água (A/O/A). O polímero usado como material encapsulante é formado por uma reação de polimerização via radicais livres. O encapsulamento da solução de ácido metanossulfônico foi dividido nas etapas descritas a seguir.

5.2.2.1 Primeira etapa da reação de polimerização.

A primeira etapa da reação de polimerização consiste na elaboração de uma emulsão primária do tipo água em óleo (A/O), em que a fase aquosa (fase dispersa) dessa emulsão corresponde à solução aquosa de ácido metanossulfônico, em diferentes concentrações. A fase oleosa (fase contínua) corresponde ao monômero estireno, contendo uma certa quantidade de iniciador peróxido de benzoíla (BPO).

Na etapa de elaboração da emulsão primária (A/O), foi utilizado um reator encamisado (Figura 24), com conexões de entrada e saída, conectado a um banho de circulação termostático, para que fosse possível trabalhar com a temperatura desejada para início da reação de polimerização.

Figura 24 - Reator encamisado.

Ao reator encamisado, foram adicionados os componentes da fase contínua (o monômero e o iniciador da reação) e da fase dispersa (a solução ácida) a ser encapsulada, nas seguintes proporções: 70 %(m/m) para a fase contínua (oleosa) e 30 %(m/m) para a fase dispersa (aquosa). O sistema foi mantido sob constante agitação, com o objetivo de obter uma maior dispersão das gotículas de solução ácida. Para agitar o sistema, foi utilizado um instrumento de homogeneização de alta dispersão (Turrax) (Figura 25).

Figura 25 - Homogeneizador de alta dispersão: Ultra-Turrax (IKA-WERK, modelo T-25).

Na primeira etapa da reação de polimerização, o monômero e o iniciador compõem a fase contínua da emulsão. Pela interação entre o estireno e o BPO, uma reação de polimerização via radicais livres é iniciada na fase contínua da emulsão. Sendo assim, o polímero poliestireno passa a ser formado na fase contínua. Com o avanço da reação, o monômero e o iniciador são consumidos, e mais poliestireno é formado. A conversão de monômero em polímero provoca o aumento da viscosidade da emulsão, favorecendo a manutenção da dispersão das gotículas de ácido no meio polimérico que está sendo formado. A Figura 26 é uma representação esquemática dessa primeira etapa da reação de polimerização.

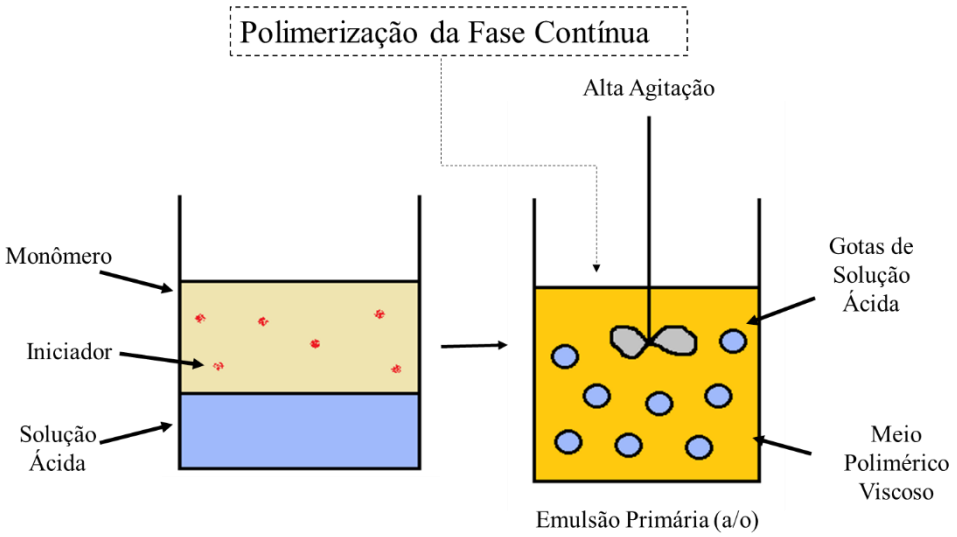

Figura 26 - Representação esquemática da primeira etapa da reação de polimerização.

5.2.2.2 Segunda etapa da reação de polimerização

Na segunda etapa da reação de polimerização, uma emulsão dupla do tipo água em óleo em água (A/O/A) é formada. A elaboração dessa emulsão secundária tem o propósito de promover o encapsulamento da solução ácida em partículas esféricas de poliestireno. A segunda solução aquosa, utilizada para dispersar as gotas da emulsão primária, é uma solução aquosa de PVA (que atua como agente estabilizante, evitando o coalescimento das gotas da emulsão primária). A segunda etapa da reação de polimerização corresponde a uma polimerização em suspensão. A Figura 27 é uma representação esquemática da segunda etapa da reação de polimerização aplicada nesse trabalho.

Para a realização da polimerização em suspensão, foi utilizado um segundo reator (Figura 28) com controle de temperatura e de agitação. Na Figura 29 é apresentado o sistema utilizado para o controle de temperatura e agitação da segunda etapa da reação de polimerização.

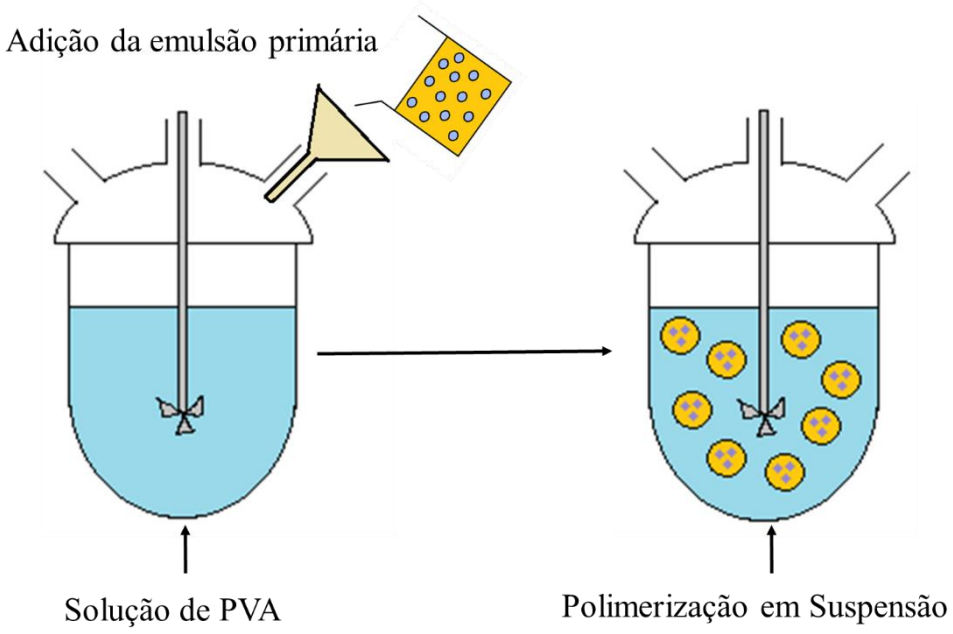

Figura 27 - Representação esquemática da segunda etapa da reação de polimerização.

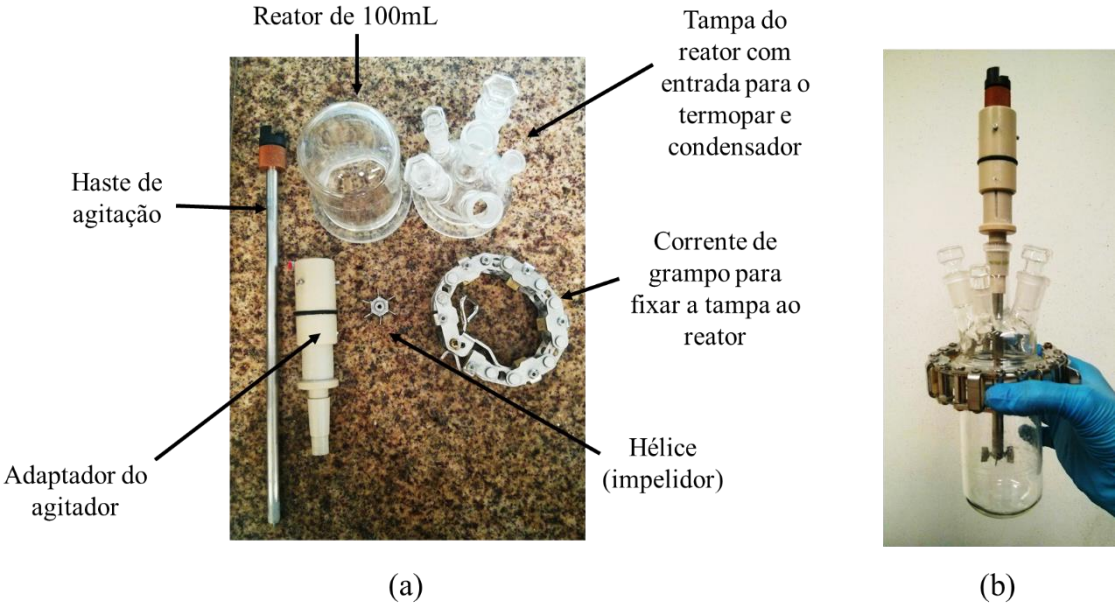

Figura 28 – Segundo reator de polimerização: (a) componentes; (b) reator de polimerização montado.

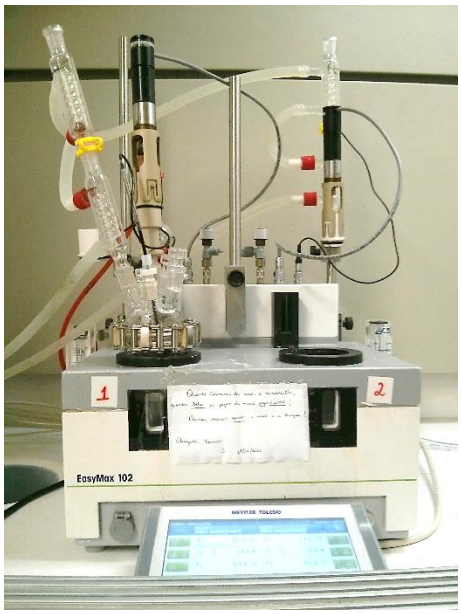

Figura 29 - Sistema de controle de temperatura e agitação de um reator de polimerização.

5.2.3 Estabilidade da emulsão

Foi realizado um teste de estabilidade da emulsão primária, preparada na primeira etapa da reação de polimerização, a fim de determinar em que momento as fases da emulsão começavam a se separar. Para isso, foram testados dois surfactantes: span 60 e span 80.

Span 80 é a denominação mais usada para monooleato de sorbitan; éster de ácido graxo de sorbitan obtido na reação do sorbitol com um ácido graxo. O span 80 é um surfactante não iônico que possui a fórmula molecular $C_{24}H_{44}O_6$ e massa molar de 428,62 g/mol. A temperatura ambiente é um líquido de cor amarela. A Figura 30 representa a estrutura molecular do span 80.

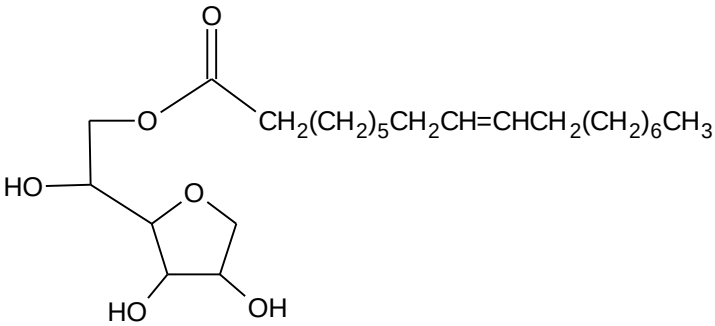

Figura 30 - Estrutura química do span 80.

Span 60 é um surfactante da mesma linha comercial que o span 80, mas constituído por monoestearato de sorbitan. O span 60 também é um surfactante não iônico, com aspecto de sólido branco na temperatura ambiente e solúvel na fase orgânica. A Figura 31 representa a estrutura molecular do span 60.

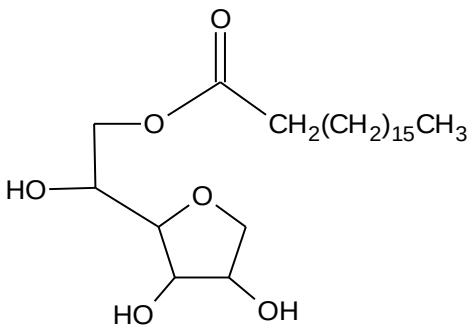

Figura 31 - Estrutura molecular do span 60.

5.2.4 Análise gravimétrica

Nesse trabalho, foram avaliadas as conversões da primeira etapa da reação de polimerização, a fim de determinar a porcentagem de polímero que foi formado durante a elaboração da emulsão primária (A/O). O valor da conversão da primeira etapa da reação de polimerização é importante, pois fornece a porcentagem mássica de polímero adicionado no início da segunda etapa da reação de polimerização. Além disso, o acompanhamento da conversão de monômero em polímero, permite avaliar a influência que a concentração de ácido metanossulfônico exerce sobre o sistema.

A conversão foi determinada por análise gravimétrica. Essa análise consistiu na coleta de uma alíquota do reator encamisado, em tempos pré-fixados. A alíquota de solução polimérica foi colocada num recipiente e a ela foram adicionadas gotas de solução de hidroquinona (1 %m/m), que atua como inibidor da reação de polimerização. Após esse procedimento, os recipientes foram levados à estufa de recirculação até que não houvesse mais variação da massa.

A equação usada nos cálculos de conversão foi a Equação (13), a seguir:

$$X_p = \frac{M_P}{M_A} = \frac{M_{F_{final}} - (M_{F_{inicial}} + M_H + M_{Ac})}{M_A} \quad (13)$$

Onde, X_p é o valor da conversão (expresso ou não em %); M_p é a massa de polímero formada; M_A é a massa da alíquota coletada em certo tempo; M_{Ffinal} é a massa do recipiente com a alíquota, após a secagem na estufa; $M_{Finicial}$ é a massa do recipiente vazio sem a alíquota; M_H é a massa de hidroquinona (multiplicada pela sua concentração); M_{Ac} é a massa de ácido (multiplicada pela concentração de ácido e pela fração de fase dispersa).

5.2.5 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) ou filtração de gel, a técnica de GPC é extensamente utilizada para determinação das massas molares médias e das distribuições de massa molar dos polímeros. A tecnologia é similar à usada em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (MELO, 2009).

Nesta análise, o polímero é solubilizado em THF, para então ser injetado em uma coluna de gel poroso, onde as moléculas maiores são eluídas primeiro, pois não penetram nos poros da coluna. Em contrapartida, as moléculas menores penetram nos poros e precisam que um volume maior de solvente percorra a coluna para que sejam eluídos (LIMA, 2016).

Para a realização das análises de GPC, as partículas com ácido encapsulado passaram por uma etapa de purificação por precipitação, a fim de remover o ácido agregado ao polímero, para não contaminar a coluna de cromatografia. Para a purificação do polímero, foram solubilizadas 0,5 g de partículas em 50 mL de tolueno. À solução resultante, foram gotejadas 500 mL de etanol, sob agitação contínua, até que o polímero fosse precipitado.

Após a purificação do polímero, foram solubilizadas 6 mg dessa amostra em 3 mL de solvente THF. As análises foram realizadas a 40 ºC e vazão de 1 mL/min.

5.2.6 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas na faixa de 50 a 900 ºC, com uma rampa de aquecimento de 10 ºC/min. As amostras foram preparadas colocando-se cerca de 10 a 20 mg de material em um cadinho de alumínio adequado para o uso no equipamento. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, utilizando nitrogênio na vazão de 20 mL/min e pressão de 40 psi. A caracterização foi feita com o intuito de observar a degradação do material como função da temperatura e a influência da incorporação de argila organofílica à matriz polimérica.

5.2.7 Distribuição de tamanho de partículas

Para determinar a distribuição de tamanho de partículas das amostras foi utilizando o programa computacional PSDA 1.0 (*Particle Size Distribution Analyzer)* (SOARES; PINTO, 2006), desenvolvido no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), pertencente ao Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE/UFRJ). Para as análises no *software*, foi necessário também realizar a coleta de micrografias das partículas em microscópio ótico (Figura 32). A interface de apresentação do programa computacional é exibida na Figura 33.

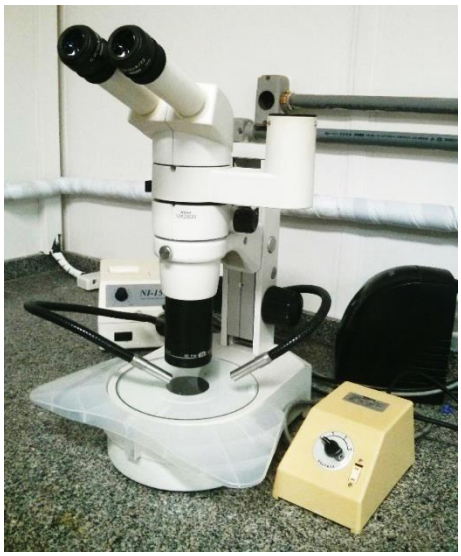

Figura 32 - Microscópio ótico (Stereo Olympus, modelo SZH10) utilizado nas análises de distribuição de tamanho de partícula.

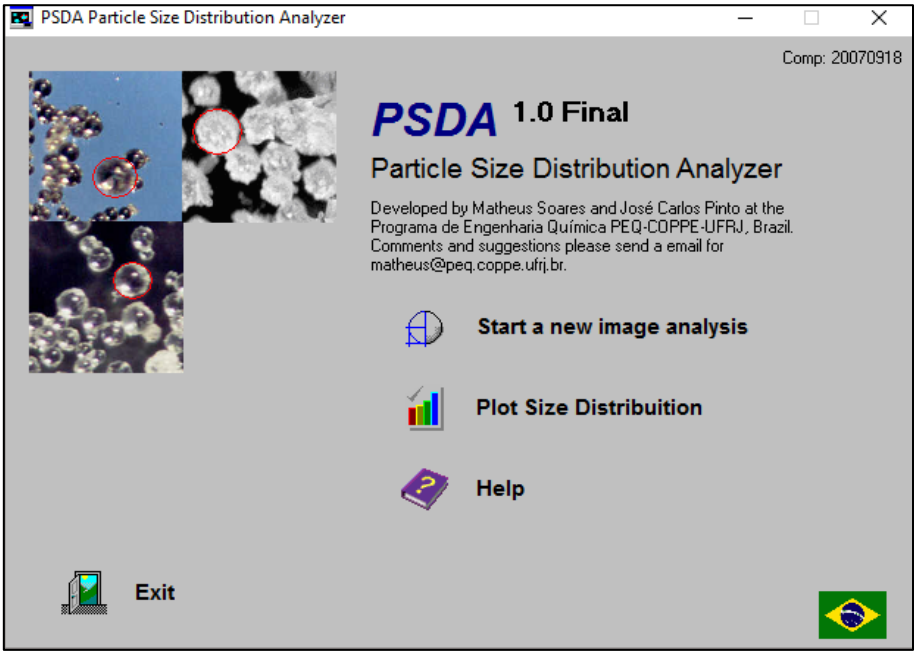

Figura 33 - Interface de apresentação do software PSDA 1.0.

5.2.8 Eficiência de encapsulamento

A metodologia escolhida para determinar a eficiência de encapsulamento consiste em solubilizar uma determinada quantidade de partículas em meio apropriado e realizar uma titulação do teor de ácido. Para isso, utilizou-se um equipamento de titulação potenciométrica da marca Mettler Toledo, modelo Titrando 836, mostrado na Figura 34.

Na titulação potenciométrica, o potencial elétrico do eletrodo indicador é medido como função do volume de titulante adicionado. O ponto de equivalência da reação é reconhecido pela mudança súbita do potencial, observado no gráfico das leituras de potencial contra o volume de solução titulante (MENDHAM et al., 2002).

A Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials - ASTM*) estabeleceu um método de teste padrão para a determinação do Índice de Acidez Total (IAT) de produtos petrolíferos por titulação potenciométrica, cuja norma é a D 664-06. Esse método expressa a quantidade de KOH gasta para titular 1 g de amostra, dissolvida em um solvente específico (solução IAT).

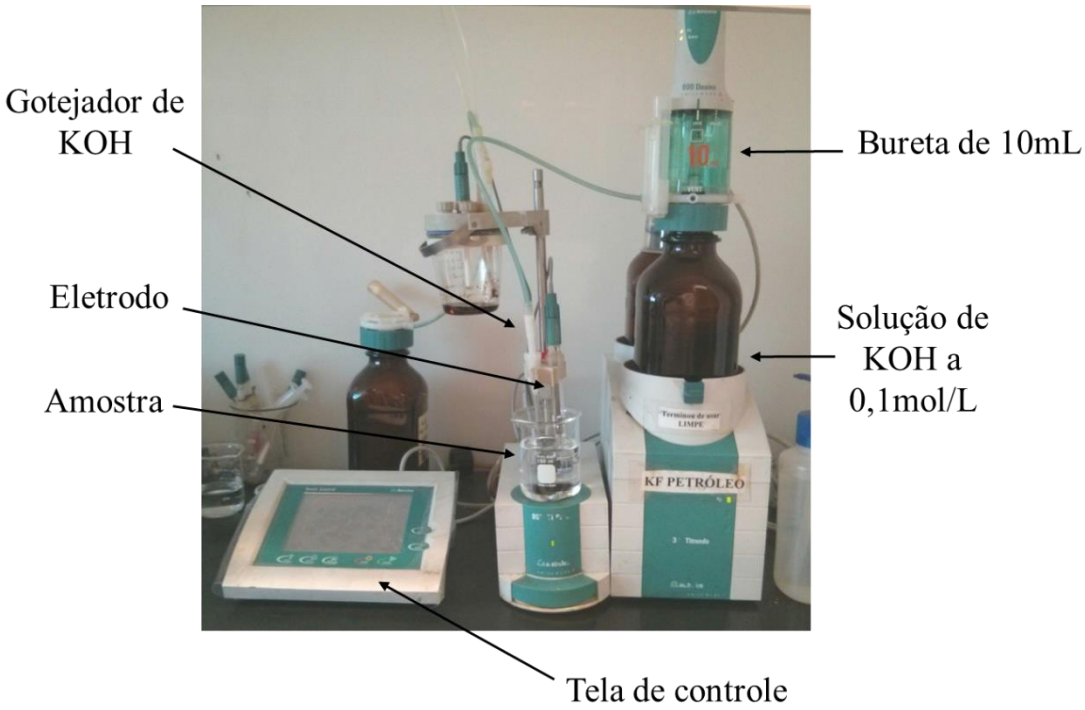

Figura 34 - Titulador potenciométrico utilizado para determinar e a eficiência de encapsulamento.

A norma D 664-06 especifica que o solvente da amostra, chamado nesse trabalho de solução IAT, deve ser preparado com 5 mL de água, 495 mL de álcool isopropílico e 500 mL de tolueno. Essa solução foi preparada em grandes quantidades e o valor do branco foi determinado antes da titulação das amostras. A quantidade de solução IAT que deve ser usada em cada medida do índice de acidez total é definida como sendo de 110 mL. A Figura 35 é um esquema representativo da metodologia usada para determinar o índice de acidez total da amostra.

A titulação potenciométrica fornece como resultado a massa de KOH necessária para neutralizar 1 g da amostra. Com esse resultado, e com os valores de massa molar do hidróxido de potássio (MM_{KOH}= 56,11 g/mol) e do ácido metanossulfônico (MM_{MSA}= 96,11 g/mol), pode-se calcular a massa de ácido contida na amostra com auxílio da Equação (14). Como o ácido metanossulfônico é um monoácido, então 1 mol de KOH neutraliza 1 mol de MSA.

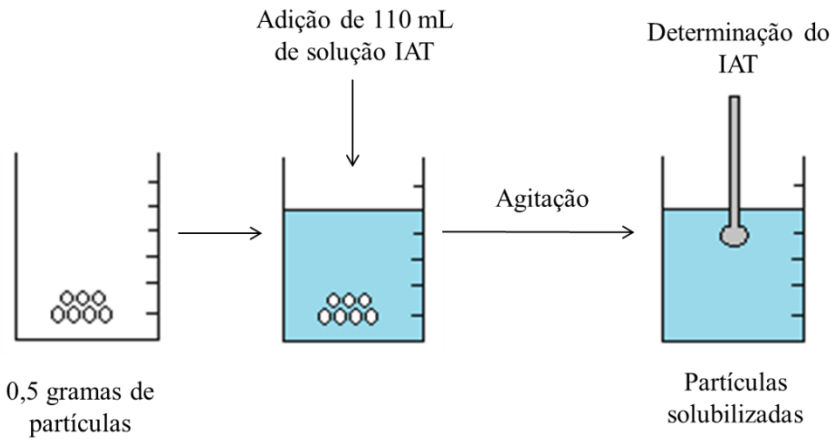

Figura 35 - Metodologia aplicada para a determinação do índice de acidez total de uma amostra.

$$m_{ác.encapsulada} = \frac{m_{KOH}.96{,}11}{56{,}11} \tag{14}$$

Onde, $m_{ác.encapsulada}$ é a massa de ácido que foi encapsulada na partícula analisada; m_{KOH} é a massa de KOH necessária para neutralizar 1 g de amostra durante a titulação potenciométrica.

Sendo assim, com o valor da massa de ácido metanossulfônico que foi encapsulada e conhecendo-se a massa de ácido que foi adicionada no início do processo de encapsulamento, calcula-se a eficiência de encapsulamento pela Equação (15).

$$Ef_{Encap.} = \frac{m_{ác.encapsulada}}{m_{emulsão}.f_{FD}.[ácido]} \tag{15}$$

Onde, $Ef._{Encap}$ é a eficiência de encapsulamento do processo; $m_{emulsão}$ é a massa da emulsão primária que foi adicionada no segundo reator de polimerização, etapa de polimerização em suspensão; f_{FD} é a fração de fase dispersa da emulsão primária (fração que corresponde à solução ácida); [ácido] é a concentração de ácido da solução encapsulada; $m_{ác.encapsulada}$ é a massa de ácido que foi encapsulada na partícula analisada.

5.2.9 Liberação do ácido

Realizar testes de liberação é importante para conhecer o comportamento que partícula adquire quando submetida a diferentes condições de armazenamento. Nesse trabalho, foi avaliada a liberação de ácido em meio aquoso, em fluido de perfuração e para o ar.

Como o objeto de estudo desse trabalho é sintetizar partículas com ácido metanossulfônico encapsulado, para uso posterior como aditivos em fluidos de perfuração, estudar a liberação do ativo em água é uma forma de simular as condições de armazenamento da partícula no ambiente mais severo para a liberação, uma vez que o ácido possui grande afinidade com a água. Para essa análise, foram adicionadas 0,5 g de partículas em 30 mL de água destilada. Com o auxílio do pHmetro mostrado na Figura 36, foi medido o pH dessa solução em diferentes intervalos de tempo, a fim de avaliar o quanto de ácido estava sendo liberado. A Figura 37 é um esquema representativo da metodologia aplicada para avaliar o perfil de liberação do ativo em água.

Figura 36 – Phmetro (Gehaka, modelo PG 1800) utilizado para medir o pH da solução nos testes de liberação do ácido.

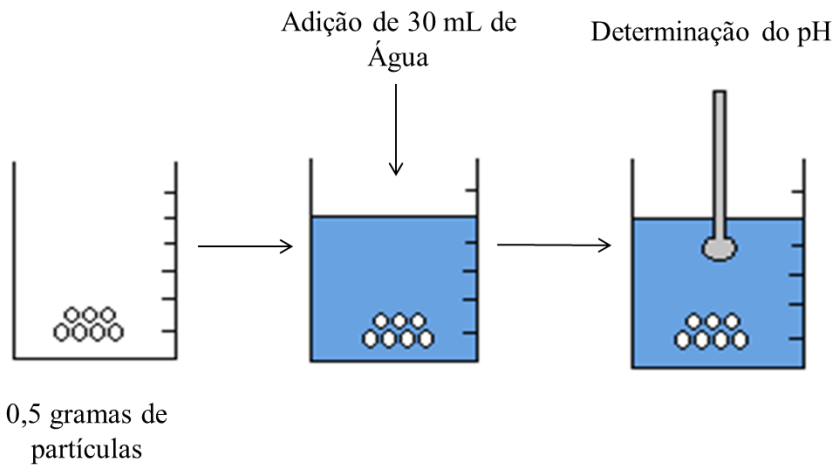

Figura 37 - Esquema representativo da metodologia de avaliação da liberação do ativo em água.

Os testes de liberação em fluido de perfuração são de extrema importância para avaliar o potencial de aplicação da técnica desenvolvida no presente estudo, sendo possível avaliar se há liberação no momento em que as partículas são adicionadas ao fluido ou apenas depois de um certo tempo. A metodologia usada para esse teste é similar ao teste de liberação em água e, como mostrado na Figura 38.

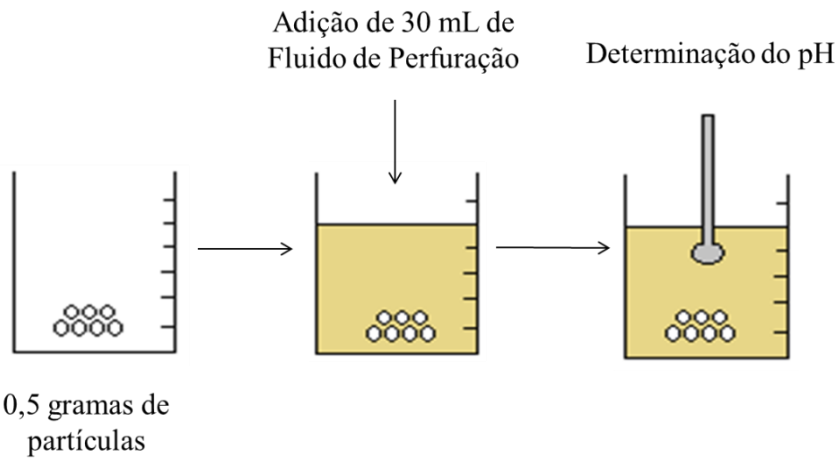

Figura 38 - Esquema representativo da metodologia de avaliação da liberação do ativo em fluido de perfuração.

Para esses dois testes, o pH determinado em função do tempo permite quantificar a concentração molar de íons H^+ presentes na solução e, assim, a massa de

ácido que está sendo liberada. Para determinar a quantidade de íon H^+, na solução, foi utilizada a Equação (16).

$$[H^+] = 10^{-pH} \tag{16}$$

Onde, $[H^+]$ é a concentração de íons H^+ (mol/L); pH é o valor do pH medido pelo equipamento.

A partir da Equação (16), pode-se calcular a massa de ácido liberada para o meio, conhecendo-se a massa molar do ácido e o volume de solução. A massa de ácido liberada para o meio é determinada pela Equação (17).

$$m_{ác.liberada} = [H^+].MM_{ácido}.V \tag{17}$$

Onde, $[H^+]$ é a concentração de íons H^+ (mol/L); $m_{ác.liberada}$ é a massa de ácido liberada (g); $MM_{ácido}$ é a massa molar do ácido (MM_{MSA}=96,11g/mol); V é o volume da solução (L) (pode ser considerado como o volume de água adicionado, pois o volume das partículas é desprezível).

Por fim, a avaliação da liberação de ácido para o ar foi realizada a fim de determinar o tempo de prateleira das partículas; ou seja, o tempo pelo qual as partículas podem ficar estocadas sem que haja perda de ativo significativa para o ambiente externo. A metodologia aplicada para avaliação da liberação de ácido para o ar consistiu em medir a quantidade de ácido que ainda estava encapsulada nas partículas, por titulação potenciométrica, em função do tempo de armazenamento.

Para os três testes de liberação é possível determinar a porcentagem de ácido metanossulfônico liberado, com relação à massa de ácido encapsulada no início, com auxílio da Equação (18).

$$\%Ác.Liberado = \frac{m_{ác.liberada}}{m_{ác.encapsulada}} x100\% \tag{18}$$

Onde, %Ác.Liberada é a porcentagem de ácido liberada no armazenamento; $m_{ác.liberada}$ é a massa de ácido liberada no armazenamento; $m_{ác.encapsulada}$ é a massa de ácido que foi encapsulada na partícula.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Como foi abordado no capítulo anterior, a metodologia adotada para promover o encapsulamento do ácido metanossulfônico em partículas poliméricas consiste em realizar a polimerização da fase contínua de uma emulsão primária, que é dispersa em uma solução aquosa, dando então continuidade ao processo de polimerização pela técnica de polimerização em suspensão. Assim, partículas poliméricas polinucleares, com ácido encapsulado, podem ser formadas.

Para dar início ao processo de encapsulamento, escolheu-se um monômero que fosse capaz de realizar uma polimerização via radicais livres sob a ação química de um iniciador. Para que o encapsulamento seja possível, a solução ácida a ser encapsulada deve ser insolúvel no monômero e no polímero formado. Além disso, o polímero escolhido dever ser capaz de suportar elevadas temperaturas, sem se degradar, já que as partículas produzidas devem ser aplicadas em formações carbonáticas que estão sob altas temperaturas.

Diante desses requisitos, o monômero escolhido para realizar o encapsulamento do ácido metanossulfônico, foi o estireno. Tanto o estireno como o poliestireno são insolúveis em água. Além disso, o poliestireno é um polímero capaz de suportar altíssimas temperaturas. Seu ponto de fusão é de aproximadamente 240 ºC, porém, a partir de 100 ºC (temperatura de transição vítrea) já entra em um estado físico mais "mole e borrachoso".

O estireno pertence à maior classe de polímeros: os polímeros vinílicos. Tais polímeros são conhecidos por serem formados por adição de radicais livres. A polimerização do estireno via radicais livres é uma das mais conhecidas e um iniciador que é muito utilizado para dar início a essa polimerização é o peróxido de benzoíla, também chamado de BPO. O mecanismo de polimerização do estireno por BPO é mostrado na Figura 39

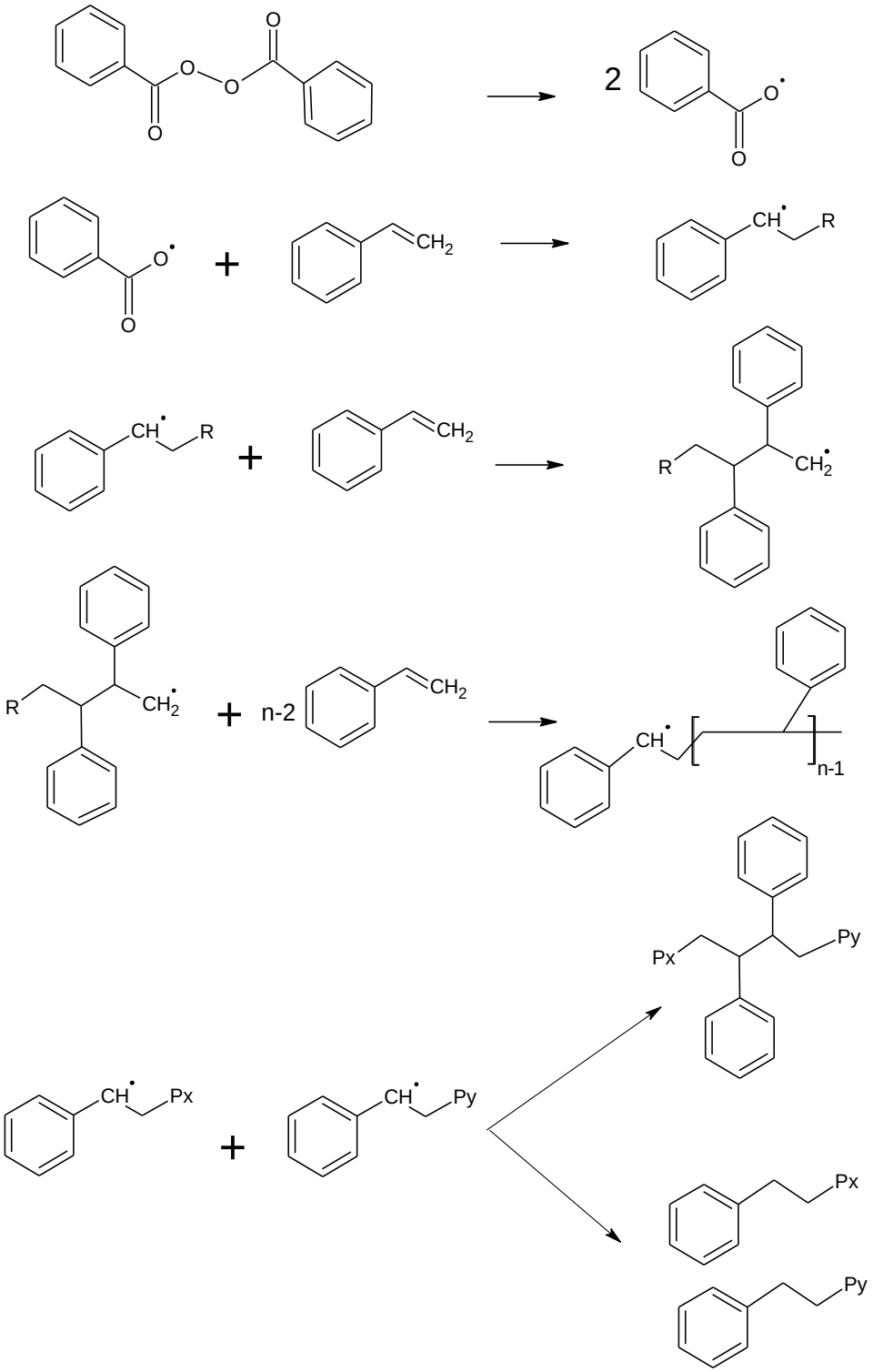

Figura 39 - Mecanismo de polimerização do estireno por BPO.

A literatura mostra que a taxa da reação de polimerização aumenta com a temperatura (COHEN, 1944). Para a polimerização do estireno, temperaturas na faixa de 90 a 120 ºC são as mais utilizadas. Nesse trabalho, será aplicada a temperatura de 90

ºC, visto que o ativo a ser encapsulado é uma solução aquosa de ácido. Logo, trabalhar numa temperatura maior pode resultar na perda de ativo por evaporação.

Foi realizado um teste de polimerização preliminar, a fim de avaliar a influência que o tempo de duração da primeira etapa da reação de polimerização exercia na distribuição de tamanhos de partícula; uma vez que, um dos objetivos desse trabalho é obter partículas de no máximo 800 µm. Com esse tamanho, garante-se a passagem das partículas por todos os equipamentos que compõem a operação de perfuração (PÁBIS, 2014).

Para o teste, foi elaborada a emulsão primária descrita no quinto capítulo, onde a fase contínua (70 %m/m) é composta pelo monômero e iniciador e a fase dispersa (30 %m/m) é composta pela solução a ser encapsulada. As condições experimentais utilizadas estão descritas na Tabela 7 e o resultado da conversão da reação de polimerização está exibido no Gráfico 1.

Tabela 7 - Condições experimentais dos testes preliminares.

Primeira etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 6500 rpm; Tempo: 120, 100, 80, 60 e 45 min.	Fase contínua (70 %m/m): Estireno (98 %m/m); BPO (2 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Solução aquosa sem ácido.
Segunda etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 700 rpm; Tempo: 3 h.	Fase contínua (70 %m/m): Solução de PVA (0,5 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Emulsão primária.

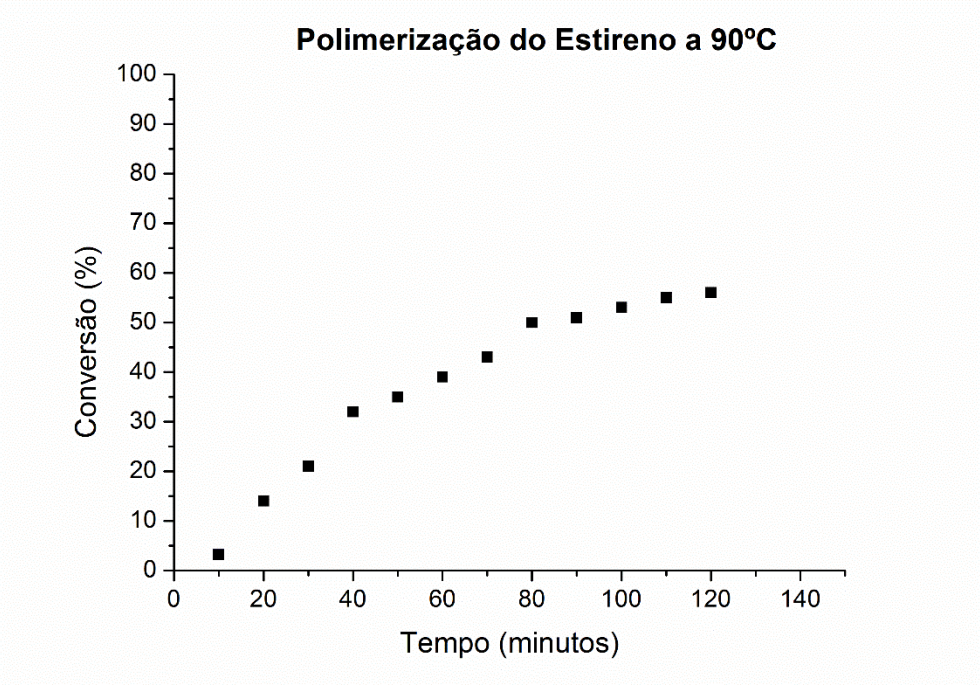

Gráfico 1 - Conversão da reação de polimerização do estireno a 90 ºC.

Para o tempo de reação de 120 minutos, formou-se uma massa polimérica muito viscosa que não possibilitou a formação de partículas na segunda etapa da reação de polimerização. Para os demais tempos, houve formação de partículas e a distribuição de tamanho obtida para cada teste pode ser visualizada nos Gráficos 2, 3, 4 e 5. Para a determinação da distribuição de tamanho de partícula, utilizou-se o software PSDA 1.0 (*Particle Size Distribution Analyzer*), que realiza a análise das partículas a partir de imagens geradas por microscópio ótico, como na Figura 40.

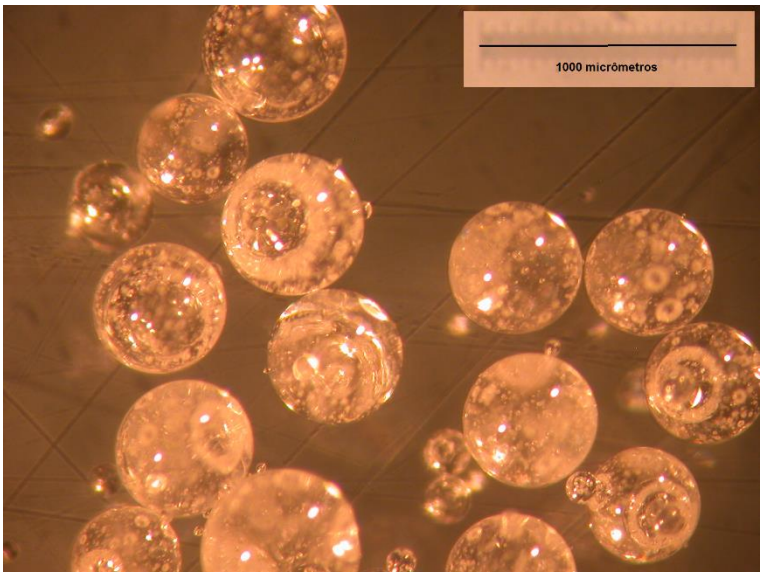

Figura 40 - Micrografia das partículas de poliestireno com água encapsulada.

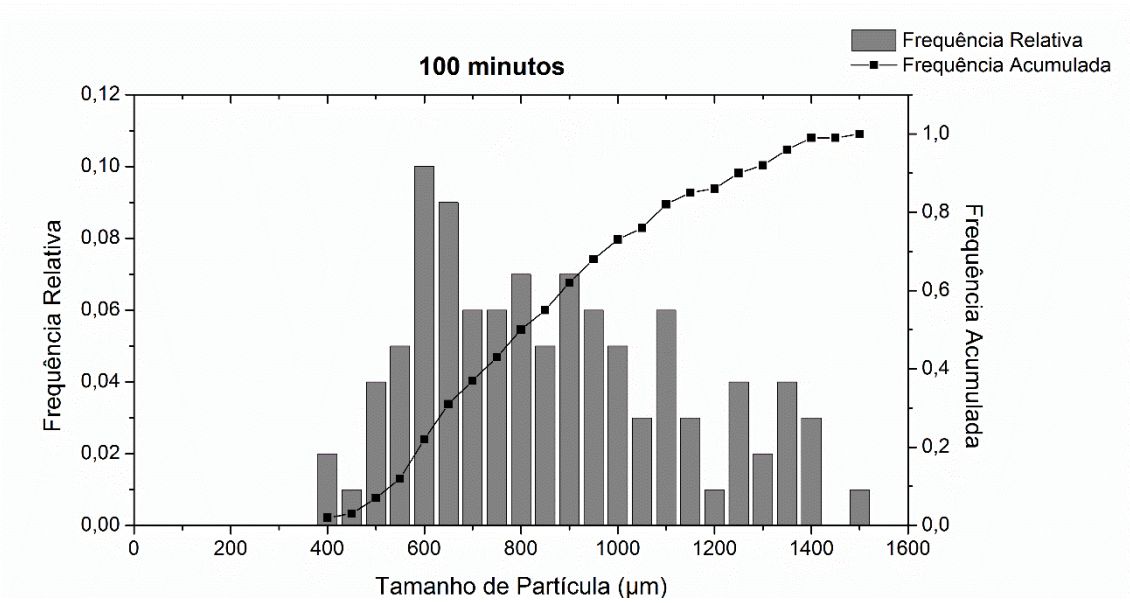

Gráfico 2 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 100 min de duração da 1ª etapa.

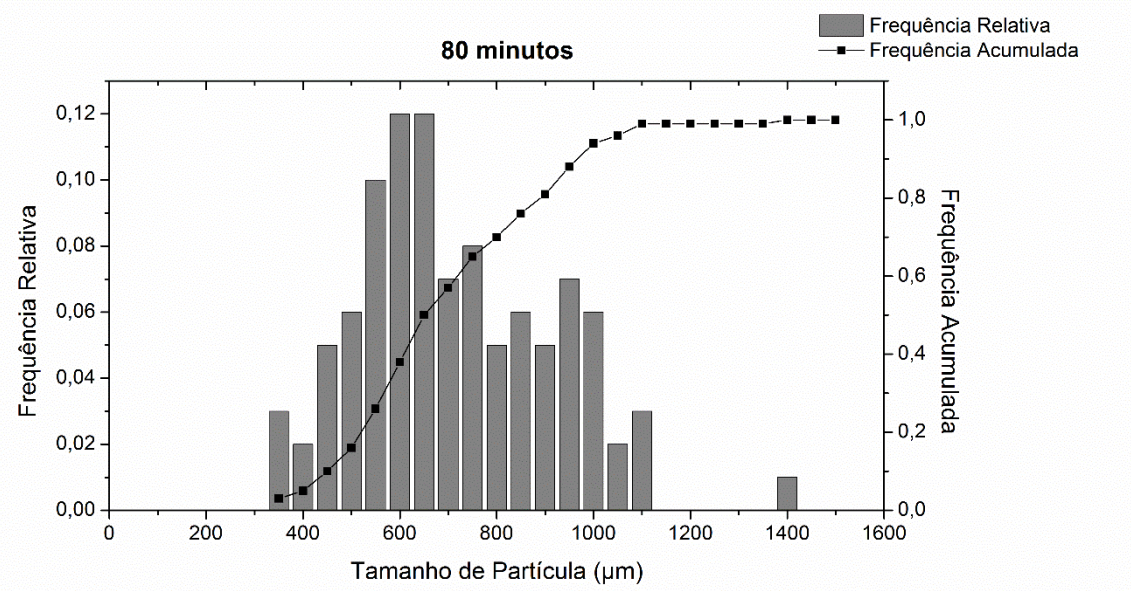

Gráfico 3 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 80 min de duração da 1ª etapa.

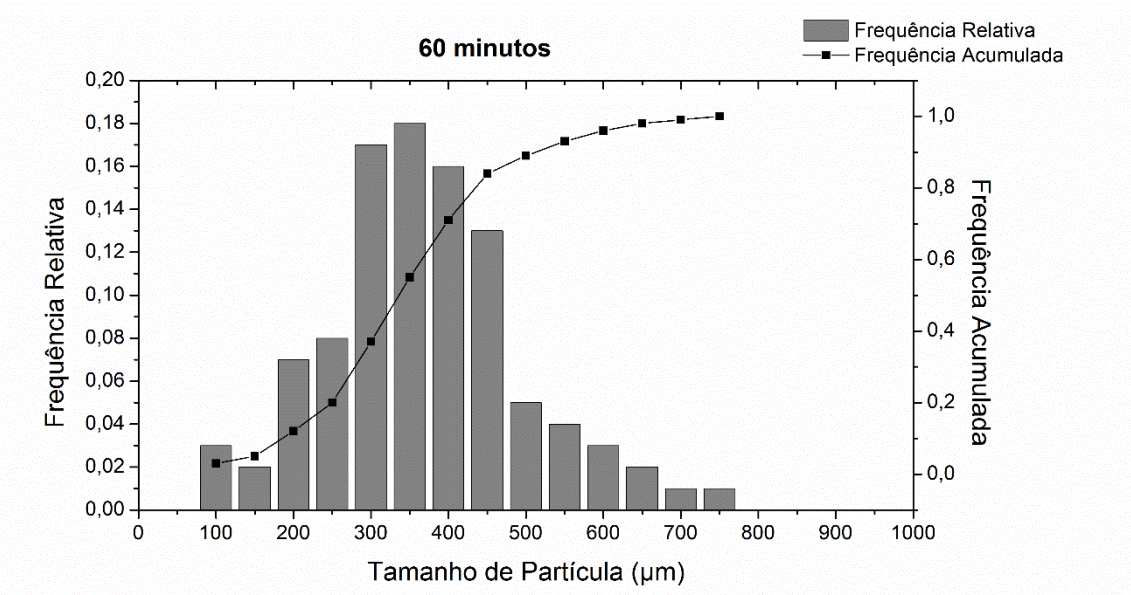

Gráfico 4 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 60 min de duração da 1ª etapa.

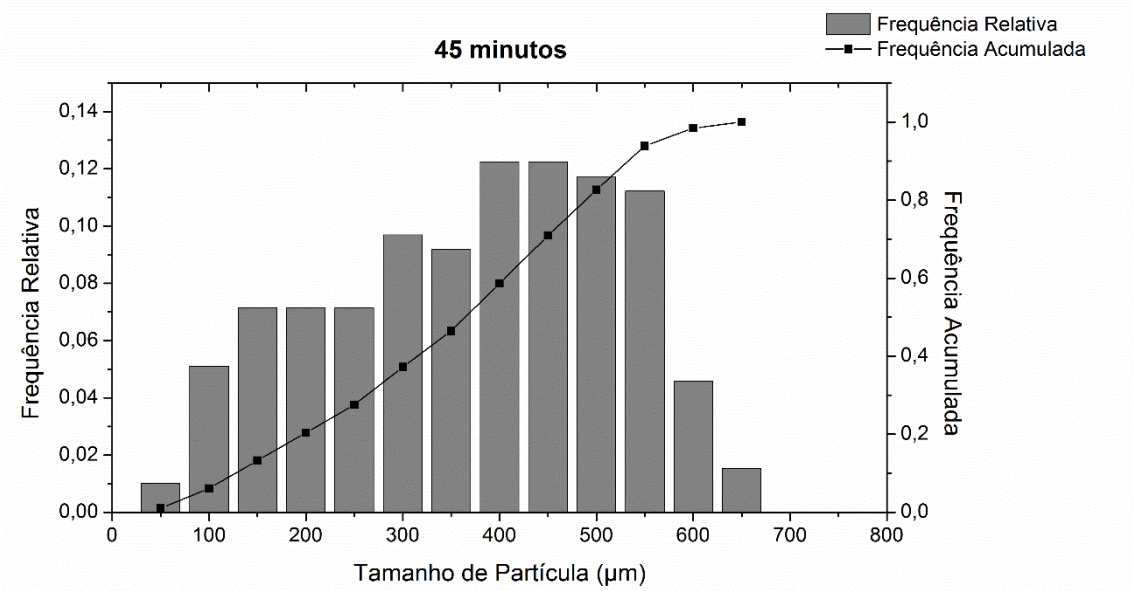

Gráfico 5 - Distribuição de tamanhos de partícula obtida com 45 min de duração da 1ª etapa.

Com os resultados de distribuição de tamanho de partículas, verifica-se que quanto maior é o tempo de duração da primeira etapa da reação de polimerização, mais larga é a distribuição de tamanho de partículas e maior é o diâmetro médio. Para o tempo de 100 e 80 minutos, houve formação de partículas de tamanho de aproximadamente 1500 µm. Isso acontece porque a conversão da reação de polimerização aumenta, à medida que o tempo avança; logo a viscosidade da massa polimérica também é maior. Com uma massa polimérica maior, a força de cisalhamento aplicada pela agitação do segundo reator de polimerização não é grande o suficiente para quebrar em pequenas gotas da emulsão primária, gerando então uma distribuição de tamanho de partículas mais larga e deslocada para valores médios maiores (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Considerando os resultados obtidos com esse teste, decidiu-se fixar o tempo de duração da primeira etapa da reação de polimerização em 45 minutos, visto que para esse tempo o tamanho de partículas obtidos foi de no máximo 650 µm; logo, dentro da faixa de tamanhos desejados.

6.2 ESTABILIDADE DA EMULSÃO

Avaliar a estabilidade da emulsão primária é importante para determinar qual é o tempo necessário para que as fases da emulsão comecem a se separar. Essa estabilidade é um parâmetro importante para a segunda etapa da reação de polimerização. Caso as fases se separem rapidamente, as gotículas de solução ácidas não podem ser encapsuladas de forma eficaz na segunda etapa da polimerização, uma vez que não estão apropriadamente dispersas no seio da fase polimérica. Logo, é importante que se obtenha uma emulsão estável num tempo suficiente para realizar a transferência do primeiro para o segundo reator.

Os testes foram realizados à temperatura ambiente (25 ºC) e à temperatura de 90 ^{o}C, para as emulsões sem surfactante e com surfactante. Os surfactantes usados foram o span 80 e span 60, na quantidade de 1 %(m/m) em relação à fase oleosa.

A emulsão foi preparada da forma descrita no quinto capítulo. A fase contínua da emulsão era composta por monômero e iniciador, que reagem para formar o material polimérico. A fase dispersa correspondia à solução aquosa de ácido metanossulfônico. Optou-se por realizar esse teste com uma solução de ácido metanossulfônico na concentração de 30 %(v/v).

O equipamento utilizado para agitação das emulsões foi o turrax, numa velocidade de 6.500 rpm por um tempo de 45 min, pois foram as condições operacionais fixadas para essa etapa da reação de polimerização. Em cada uma das emulsões testadas, foram adicionadas, ao final do teste, gotas de solução de hidroquinona a 1 %(m/m) para inibir a reação de polimerização e, assim, ser possível analisar apenas o fenômeno de separação de fases.

Para as emulsões preparadas à temperatura ambiente, com e sem surfactante, no momento que era cessada a agitação, as duas fases da emulsão se separavam imediatamente, provando que para essa temperatura as emulsões são instáveis. Isso pode ser explicado pelo fato de que, nessa temperatura, a taxa de reação de polimerização entre estireno e o iniciador peróxido de benzoíla é extremamente baixa (ou nula); portanto, como não há formação do meio polimérico, a baixa viscosidade da fase contínua não permite que as gotículas de solução aquosa permaneçam dispersas no meio. A Figura 41 mostra a emulsão obtida na temperatura ambiente.

Figura 41 - Emulsão obtida na temperatura ambiente e sem surfactante.

Os testes de estabilidade para as emulsões preparadas a 90 ºC foram realizados em tubos de centrífuga graduados, a fim de avaliar o efeito do tempo sobre a separação das fases. Logo após o preparo, a emulsão foi vertida nos tubos de centrífuga e, com o auxílio de um cronômetro, foi medido o tempo necessário para a interface entre as fases alcançar certo volume. A Figura 42 ilustra o procedimento usado para monitorar a separação das fases no tubo de centrífuga.

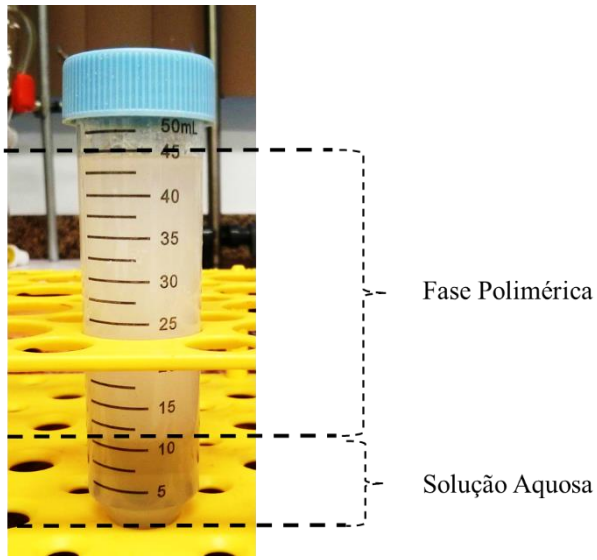

Figura 42 - Teste de estabilidade em tubo de centrífuga.

As informações de tempo e volume coletadas na análise foram plotadas no Gráfico 6. Pôde-se concluir que a emulsão preparada sem surfactante levava aproximadamente 3 minutos para começar a separar as fases. O mesmo comportamento foi observado para a emulsão preparada com span 80. Já com o span 60, o resultado foi oposto; a emulsão começou a se separar depois de aproximadamente um minuto e meio. Esse teste foi repetido e o mesmo resultado foi obtido.

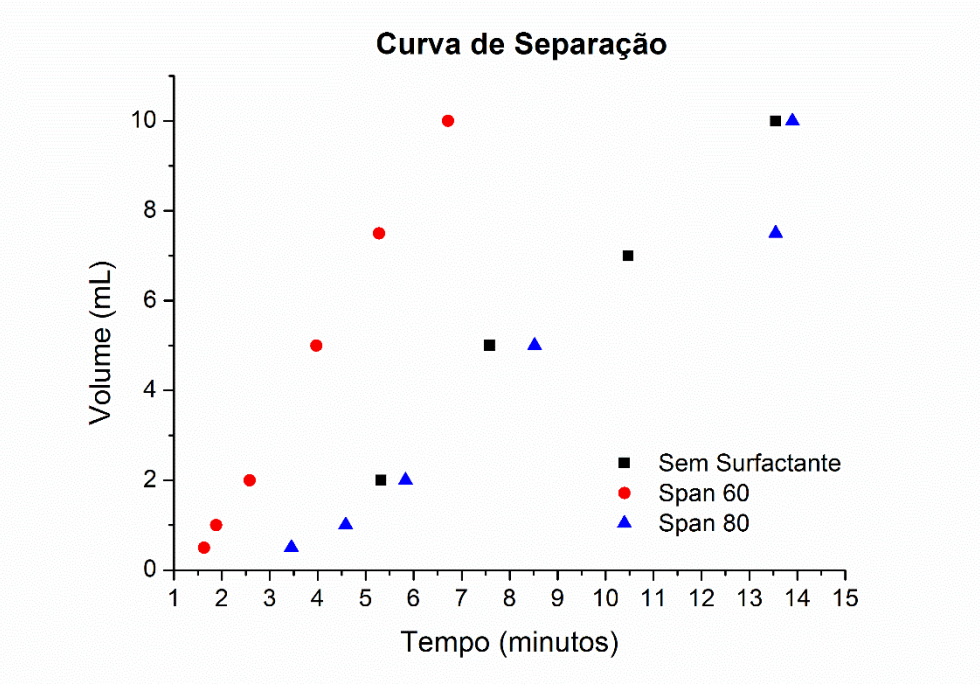

Gráfico 6 - Resultados do teste de estabilidade da emulsão a 90 ºC, medidos com o auxílio do tubo de centrífuga.

A conversão dessa reação foi medida, afim de avaliar se havia diminuição da conversão com a adição do span 60; explicando a baixa estabilidade. Entretanto, o mesmo valor de conversão foi obtido para os três testes, como é mostrado no Gráfico 7. Possivelmente, a quantidade utilizada de span 60 não foi suficiente e um estudo mais detalhado seria necessário para determinar uma quantidade ideal do surfactante. Entretanto, como a emulsão sem surfactante já apresentou um tempo de estabilidade considerado suficiente (aproximadamente 3 minutos) para a transferência da emulsão primária para o segundo reator de polimerização, esse estudo de estabilidade mais detalhado não foi executado no presente trabalho.

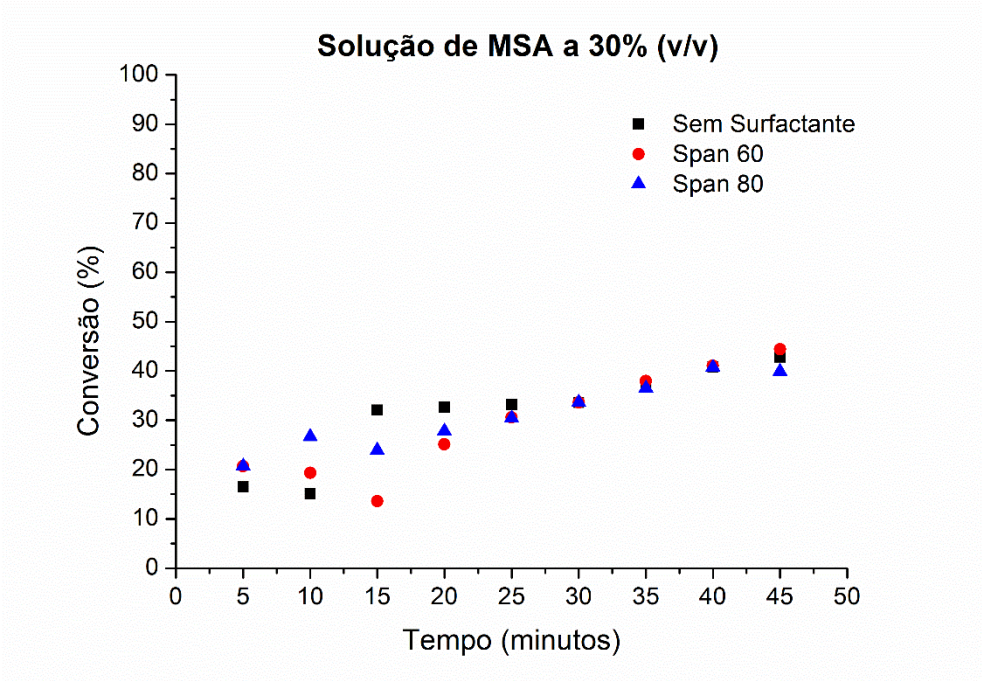

Gráfico 7 - Conversão da primeira etapa da reação de polimerização, com e sem surfactante.

6.3 ENCAPSULAMENTO EM POLIESTIRENO

6.3.1 Preparo das partículas de PS

Após a fixação das condições reacionais, os testes de encapsulamento de ácido metanossulfônico em poliestireno foram iniciados.

Em resumo, na primeira etapa da reação de polimerização foi utilizado um instrumento de homogeneização de alta dispersão, turrax (IKA-WERK, modelo T-25 basic), para que fosse possível manter dispersa a fase aquosa no meio contínuo. Nessa etapa, a interação entre o monômero estireno e o iniciador BPO promove a formação do polímero poliestireno na fase contínua da emulsão. Fazendo-se uma analogia com as técnicas de polimerização, é como se uma polimerização em massa estivesse ocorrendo na fase contínua da emulsão. Uma característica dessa reação, é o aumento da viscosidade do meio. Esse aumento de viscosidade contribui para que as gotículas de solução ácida se mantenham dispersas no meio polimérico, quando a agitação é interrompida.

Para o estudo do encapsulamento de ácido metanossulfônico em poliestireno, foram preparadas soluções aquosas desse ácido em diferentes concentrações, a fim de avaliar a influência que a concentração do ativo exercia no processo de encapsulamento. As condições usadas para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em poliestireno estão exibidas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições experimentais para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS.

Primeira etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 6.500 rpm; Tempo: 45 min.	Fase contínua (70 %m/m): Estireno (98 %m/m); BPO (2 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Solução aquosa: sem ácido, 10, 20, 30 e 50 %(v/v) de MSA.
Segunda etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 700 rpm; Tempo: 3 h.	Fase contínua (70 %m/m): Solução de PVA (0,5 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Emulsão primária.

6.3.2 Análise gravimética da polimerização do PS

O primeiro parâmetro estudado foi a conversão da reação de polimerização em função da concentração da solução de ácido metanossulfônico. A conversão foi medida coletando-se alíquotas da emulsão primária em intervalos de tempo pré-fixados e analisando-as por gravimetria, como descrito no quinto capítulo. Os resultados obtidos foram plotados no Gráfico 8.

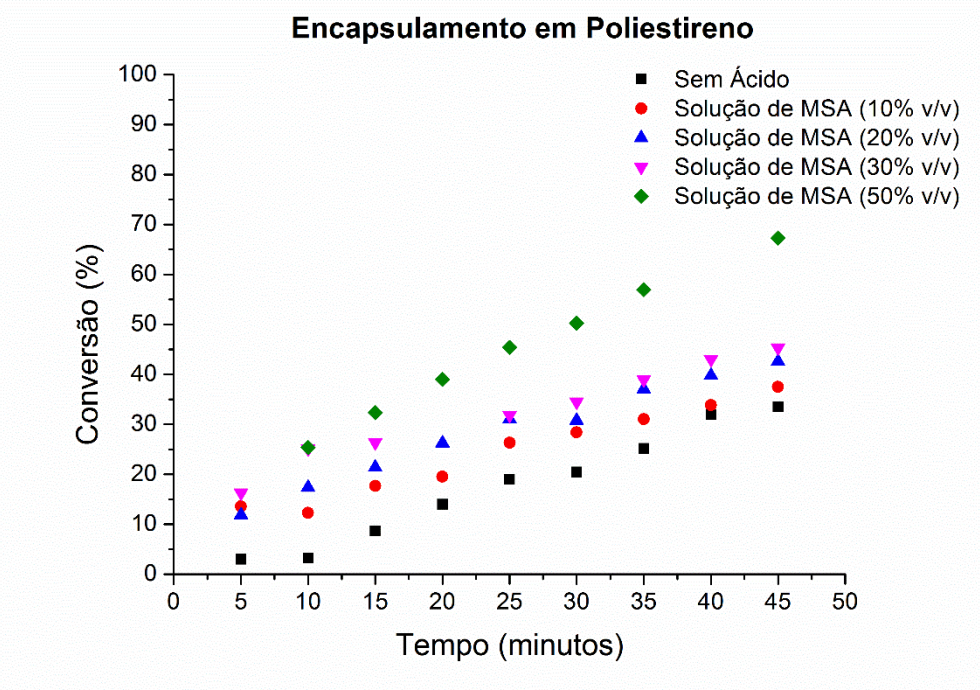

Gráfico 8 – Conversão da primeira etapa da reação de polimerização do PS.

Com os resultados provenientes da análise gravimétrica, é possível notar que o aumento da concentração de ácido metanossulfônico na solução a ser encapsulada ocasiona um aumento na conversão da reação de polimerização. Isso pode ser explicado pelo fato do ácido metanossulfônico contribuir para o início de uma reação de polimerização catiônica. Em 1992, o ácido metanossulfônico foi estudado pela *The Dow Chemical Company* como uma forma de aumentar a taxa da polimerização de polímeros vinílicos, em especial o estireno (THE DOW CHEMICAL COMPANY et al., 1992).

Ishihama, Sawamoto e Higashimura (1990) estudaram a polimerização catiônica viva do estireno pelo sistema ácido metanossulfônico/tetracloreto de estanho ($CH_3SO_3H/SnCl_4$) na presença de cloreto de tetra n-butilamônio (nBu_4NCl) e verificaram que o aumento da concentração de ácido metanossulfônico aumentava a velocidade da reação de polimerização. A massa molar do polímero obtido era independente da temperatura de reação; entretanto, era maior para uma menor concentração de MSA.

Durante o preparo das soluções de ácido metanossulfônico, observou-se que houve uma grande liberação de calor quando o ácido foi diluído em água, mesmo em baixas concentrações, sendo necessário utilizar uma luva térmica durante o manuseio.

Para verificar se o ácido metanossulfônico realmente promovia a polimerização do estireno, adicionou-se 10 mL de MSA em 40 mL de estireno. Imediatamente após a adição, houve liberação de grande quantidade de energia, caracterizada pelo aumento da temperatura do sistema. A reação durou alguns minutos e uma massa polimérica maleável e pegajosa, de cor tendendo para o marrom, se formou. A Figura 43 mostra o momento que o MSA polimeriza o estireno, com formação de vapores devido à alta temperatura. Portanto, não parece haver dúvidas de que a presença do MSA acelera a reação de polimerização do estireno.

Figura 43 - Polimerização do estireno por ácido metanossulfônico.

Dando continuidade à segunda etapa da reação de polimerização nas condições já especificadas, observou-se a formação das partículas poliméricas de forma esférica, como mostra a Figura 44.

Apenas para o experimento realizado com solução de ácido metanossulfônico a 50 %(v/v), não foi observada a formação das partículas. Nesse experimento, foi possível visualizar as partículas de polímero dispersas na solução de PVA (Figura 45(a)); entretanto, quando essa suspensão foi filtrada, as partículas se coalesceram; restando apenas uma massa polimérica líquida (Figura 45(b)). É possível que essa seja a concentração limite que possa ser adicionada, devido à alta reatividade do ácido.

(a) (b) (c)

Figura 44 - Partículas de poliestireno preparadas: (a) com solução ácida de 10 %(v/v); (b) com solução ácida de 20 %(v/v); (c) com solução ácida de 30 %(v/v).

(a) (b)

Figura 45 - Encapsulamento de solução ácida a 50 %(v/v): (a) partículas dispersas na solução de PVA; (b) partículas se coalesceram após a filtração.

6.3.3 Distribuição de tamanhos das partículas de PS

A distribuição de tamanho de partículas foi avaliada com o software PSDA 1.0 (*Particle Size Distribution Analyzer*). Para isso, foram feitas imagens das partículas em microscópio ótico e, assim, geradas as imagens para o *software* analisar. Pelas imagens de microscopia ótica, é possível visualizar que a solução ácida foi efetivamente encapsulada com o uso da metodologia de encapsulamento empregada no trabalho, sendo claramente visível as gotículas dentro da partícula polimérica, como mostram as

Figuras 46, 47 e 48. Os resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas estão agrupados nos Gráficos 9, 10 e 11.

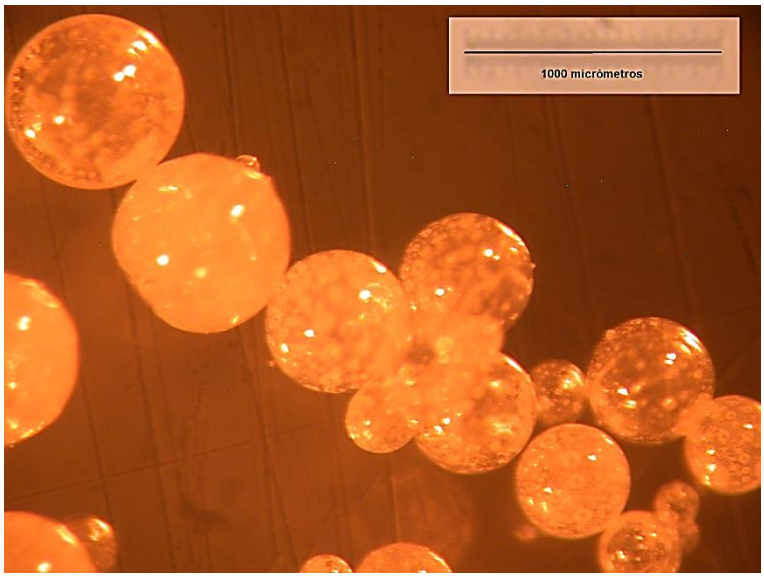

Figura 46 - Partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 10 %(v/v).

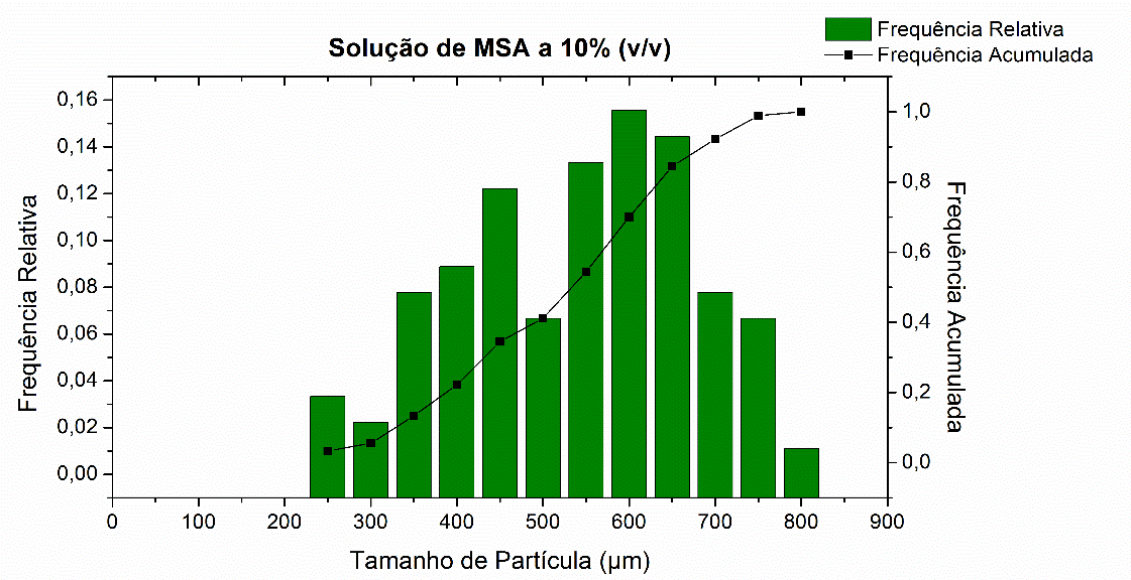

Gráfico 9 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 10 %(v/v).

Analisando a distribuição de tamanho de partículas, para as partículas de poliestireno com solução de ácido metanossulfônico a 10 %(v/v) (Gráfico 9), pode-se visualizar que a faixa de tamanhos variou de 250 µm a 800 µm, sendo que a maior parte

das partículas estava entre 550 µm e 650 µm. Quando se compara essa distribuição de tamanhos com aquela obtida para as partículas com apenas água encapsulada (Gráfico 5), verifica-se que houve um leve deslocamento da distribuição para tamanhos maiores. Em outras palavras, as partículas aumentaram de tamanho, apesar de diferença pequena, provavelmente por causa do maior conteúdo de poliestireno ao final da primeira etapa da reação de polimerização.

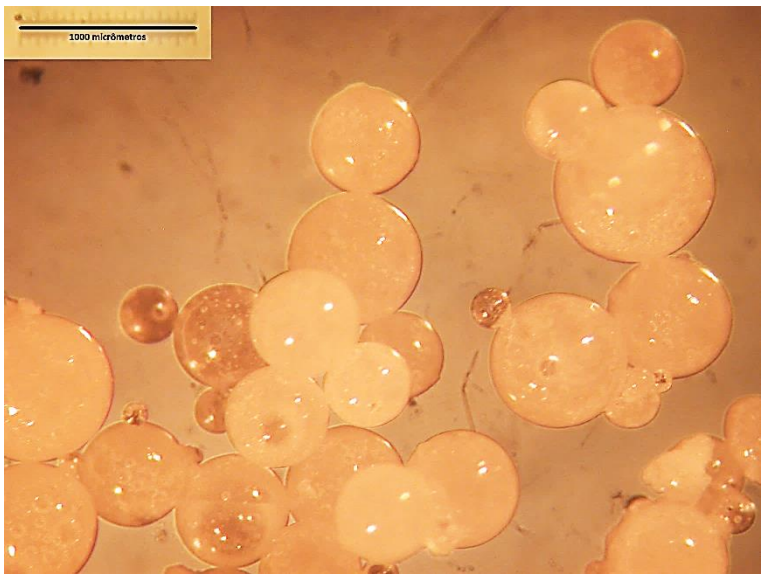

Figura 47 - Partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 20 %(v/v).

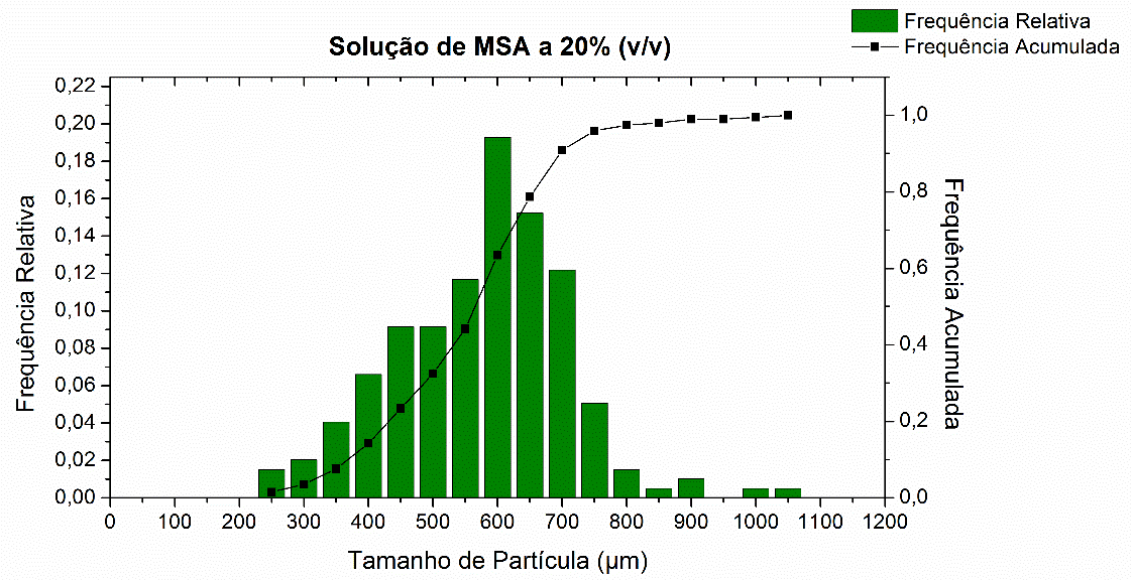

Gráfico 10 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 20 %(v/v).

As partículas dopadas com solução de ácido metanossulfônico a 20 %(v/v) também apresentaram uma distribuição de tamanho levemente mais larga, quando comparada com as partículas com solução encapsulada sem ácido (Gráfico 5). Entretanto, a maior parte das partículas se encontram dentro da faixa de tamanhos estabelecida como alvo (até 800 µm).

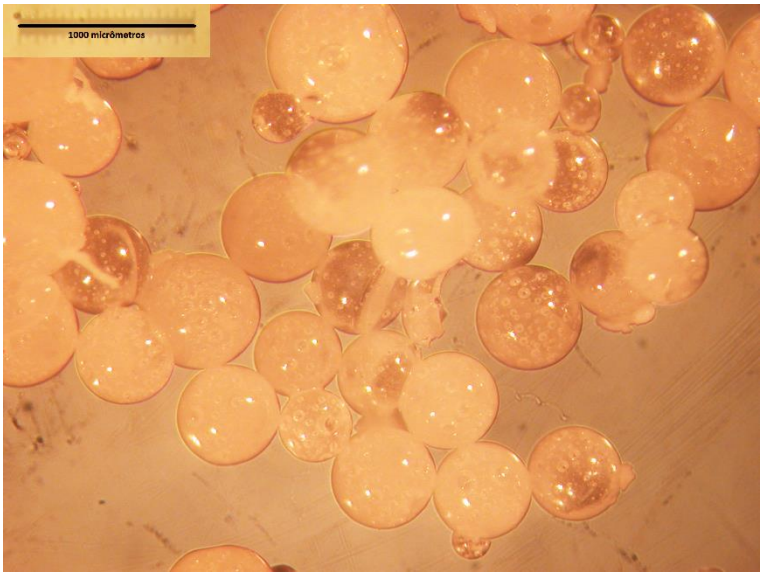

Figura 48 - Partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 30 %(v/v).

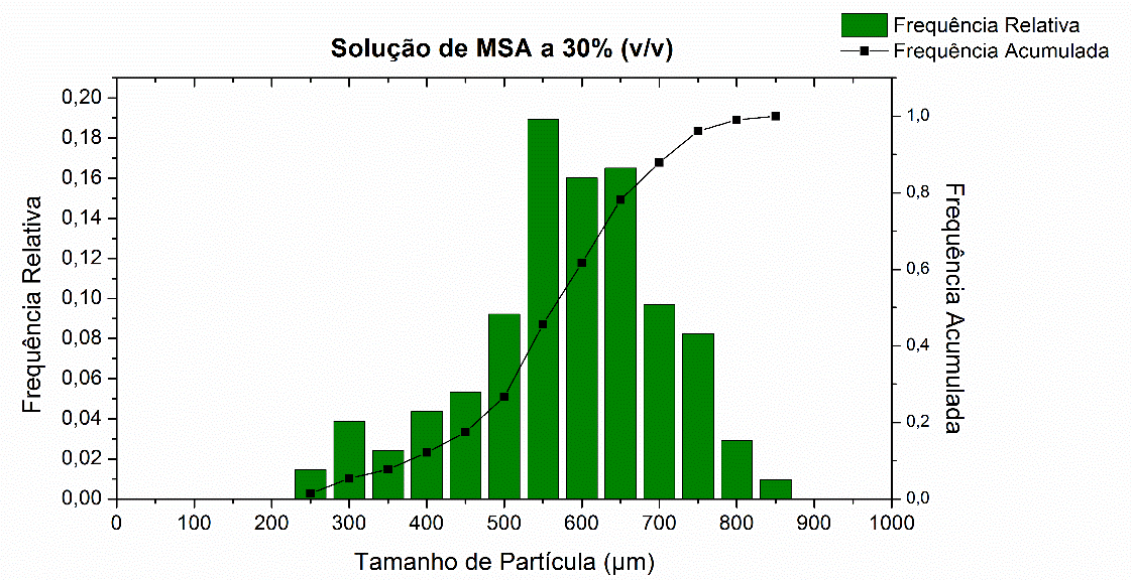

Gráfico 11 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS dopadas com solução ácida de MSA a 30 %(v/v).

Por fim, as partículas dopadas com solução de ácido metanossulfônico a 30 %(v/v) apresentaram uma distribuição de tamanhos semelhante às das outras partículas contendo ácido.

O alargamento da faixa de distribuição de tamanhos de partícula aconteceu, pois, o ácido metanossulfônico promove a polimerização catiônica do estireno, contribuindo então para que a conversão da reação aumente. Esse aumento de conversão implica em dizer que mais polímero é formado, aumentando a viscosidade da emulsão e o tamanho final das partículas.

6.3.4 Eficiência de encapsulamento em PS

A eficiência de encapsulamento do processo em estudo foi medida da forma descrita no quinto capítulo, em que certa quantidade de partículas foi solubilizada num solvente específico, chamado de solução IAT. Com a solubilização das partículas, todo o ácido que estava encapsulado foi liberado. A massa de ácido encapsulada pôde ser determinada por meio de uma titulação potenciométrica. A Figura 49 mostra a solução IAT com as partículas de poliestireno já solubilizadas.

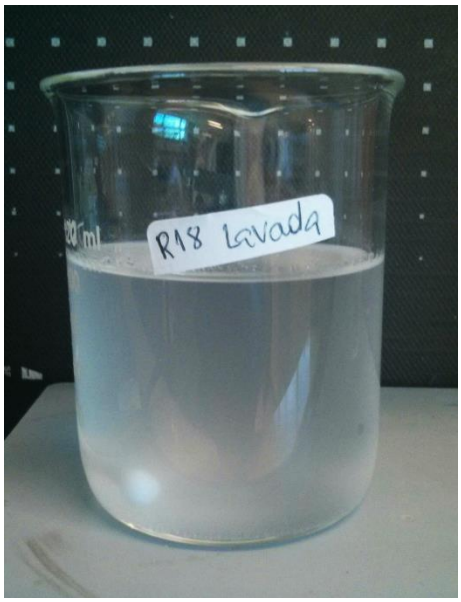

Figura 49 - Solução IAT com partículas de PS solubilizadas.

Os valores de eficiência de encapsulamento de ácido metanossulfônico em poliestireno foram calculados com a Equação (15) e agrupados no Gráfico 12.

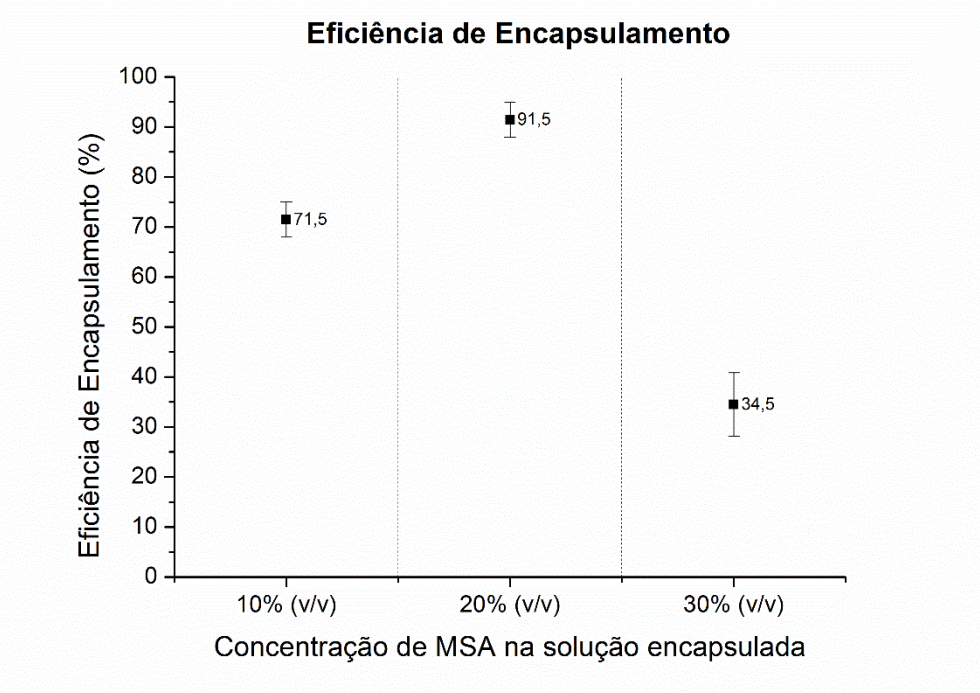

Gráfico 12 - Eficiência de encapsulamento para as partículas de PS.

O Gráfico 12 fornece os valores de eficiência de encapsulamento para as partículas com solução ácida em diferentes concentrações. Os valores de eficiência obtidos foram bem altos e satisfatórios, com exceção das partículas dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v). Esse baixo valor de eficiência de encapsulamento pode ser explicado pelo seguinte fato: após o fim da segunda etapa da reação de polimerização, não foi possível realizar imediatamente a filtração da suspensão de partículas que estava dentro do reator. Assim, essas partículas ficaram imersas na solução de PVA, por um certo período de tempo. Isso pode ter ocasionado a migração de ácido encapsulado para a solução. Outros dois experimentos de encapsulamento de solução de MSA a 30 %(v/v) foram realizados e a eficiência média obtida foi de 42 %.

É importante salientar que, durante a síntese das partículas, as mesmas foram filtradas imediatamente após a segunda etapa da reação de polimerização e levadas à estufa, sem passar por nenhuma etapa de lavagem. Assim, é possível que certa quantidade de ácido não encapsulado tenha permanecido na superfície da partícula e

esteja sendo quantificado na análise de titulação potenciométrica. Considerando esse fato, decidiu-se avaliar a influência que a operação de lavagem das partículas exerce na eficiência de encapsulamento. Dois tipos de lavagens foram realizados, em momentos diferentes do processo de encapsulamento, a fim de se determinar qual era o melhor momento para lavar as partículas.

A primeira lavagem foi realizada imediatamente após a filtração das partículas, no final da segunda etapa de polimerização. Sendo assim, essas partículas estavam ainda na temperatura de 90 ºC (temperatura do sistema). Nesse texto, essa lavagem é denominada de Lavagem a Alta Temperatura.

A segunda lavagem foi realizada no dia seguinte à síntese das partículas. Para esse teste, as partículas foram filtradas após a remoção do segundo reator e levadas à estufa de circulação à temperatura média de 30 ºC, e deixadas em repouso até o dia seguinte. Essa lavagem é denominada de Lavagem a Baixa Temperatura.

As eficiências de encapsulamento para esses dois processos de lavagem foram determinadas por titulação potenciométrica e agrupadas no Gráfico 13, que fornece informações sobre a influência da lavagem na eficiência de encapsulamento.

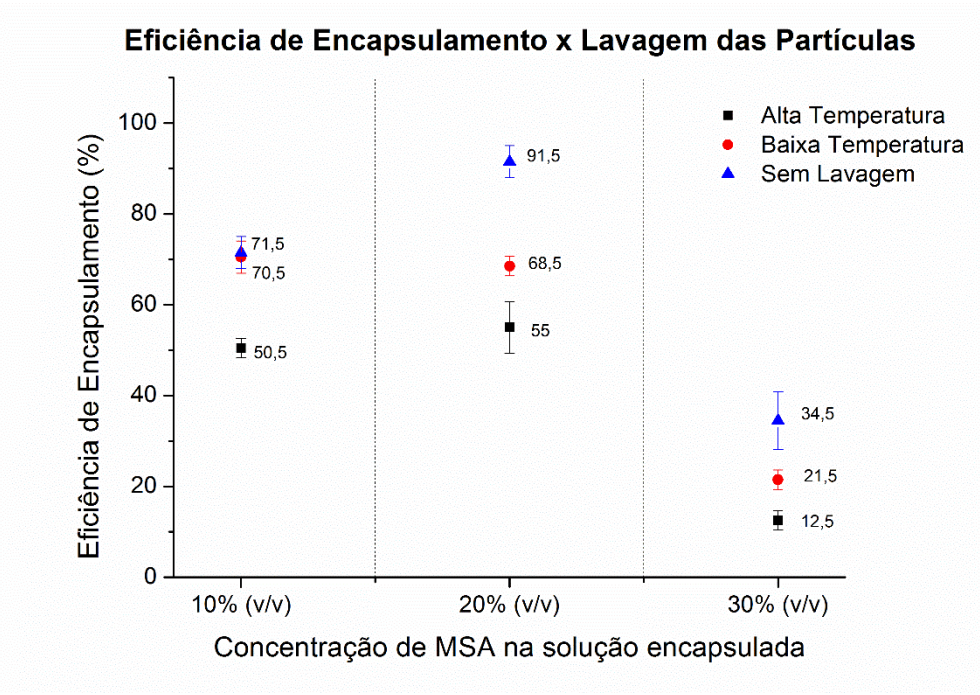

Gráfico 13 - Influência da lavagem das partículas de PS na eficiência de encapsulamento.

Os resultados obtidos mostram que os valores de eficiência de encapsulamento foram bem menores quando as partículas foram lavadas imediatamente após a remoção do segundo reator de polimerização; ou seja, quando ainda estavam a 90 ºC. Esse resultado tem fundamento no fato de que, logo após a síntese, a estrutura polimérica ainda não estava totalmente enrijecida, o que permitiu que maior quantidade de ácido encapsulado fosse removido; uma vez que a solução ácida tem grande afinidade com água. A lavagem realizada no dia seguinte à síntese mostrou que houve remoção de certa quantidade de ácido da superfície da partícula. Entretanto, não é possível afirmar que todo o ácido removido com a lavagem estava apenas na superfície das partículas ou se certa quantidade de ácido encapsulado também migrou para fora da partícula.

Informações mais detalhada sobre as quantidades de ácido liberadas em cada lavagem podem ser encontradas no Gráfico 14, que relaciona a porcentagem de ácido removido com a lavagem em relação à partícula preparada sem lavagem.

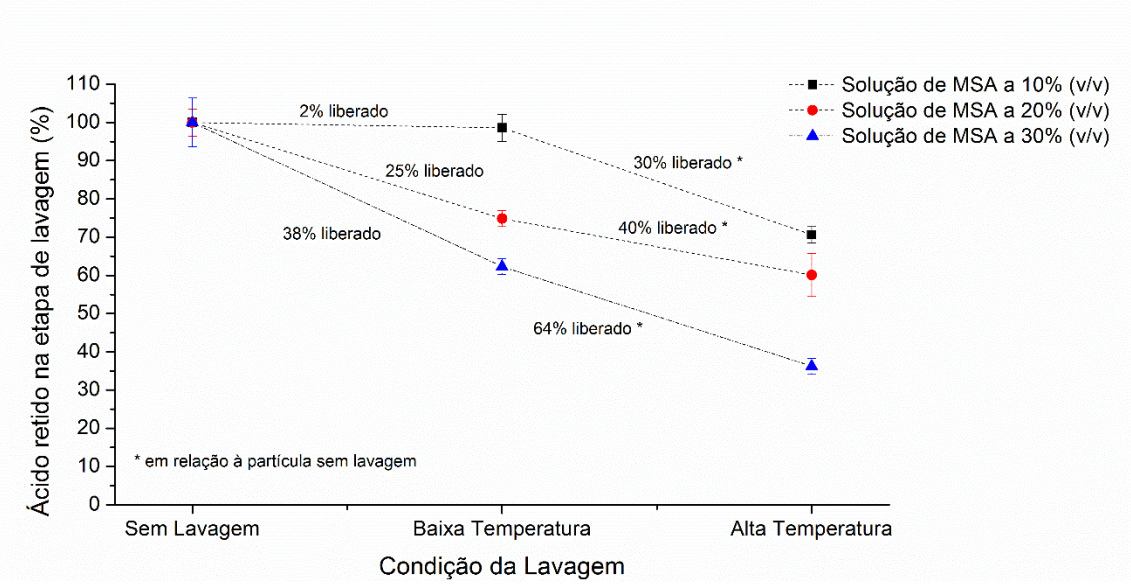

Gráfico 14 - Porcentagem de ácido retido na etapa de lavagem das partículas de PS.

Essas informações nos mostram que praticamente metade do ácido é liberado quando a lavagem é realizada em alta temperatura, sendo essa liberação maior para as partículas com solução encapsulada mais concentrada.

6.3.5 Liberação do ácido encapsulado em PS

6.3.5.1 Liberação para o ar

Para avaliar a liberação do ácido durante o armazenamento, as partículas foram guardadas em pequenos sacos plásticos. Assim, a cada semana, uma certa quantidade de partículas de cada amostra foi solubilizada em solução IAT e o índice de acidez total da solução foi determinado, então, por titulação potenciométrica. Essa medida de titulação fornece a quantidade de ácido que ainda estava encapsulada, nas partículas da amostra escolhida, como função do tempo de armazenamento. Foram realizadas medidas de índice de acidez total durante 3 semanas seguidas e após 3 meses de armazenamento (12 semanas). Os resultados estão exibidos no Gráfico 15.

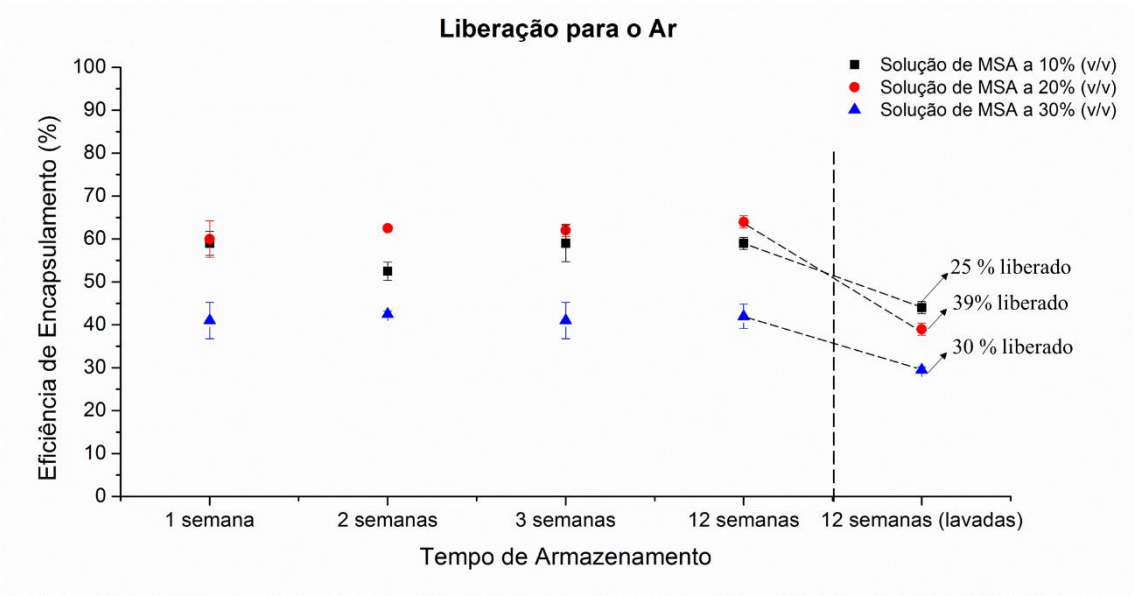

Gráfico 15 - Liberação durante o armazenamento para as partículas de PS.

Analisando o Gráfico 15, vê-se que, não houve liberação de ácido para o ambiente externo nos 3 meses em que as partículas permaneceram armazenadas. No final da 12ª semana, as partículas que estavam armazenadas foram lavadas e mais uma análise de titulação potenciométrica foi realizada. Ao comparar os resultados dessa última análise com os resultados obtidos no período anterior às 12 semanas, constata-se que houve uma redução na quantidade de ácido encapsulado na partícula após a lavagem.

Sendo assim, pode-se concluir que, possivelmente, as partículas não liberam ácido de forma significante para o ar. Houve uma exsudação do ácido para a superfície da partícula; porém, como as partículas estavam armazenadas nos sacos plásticos, o ácido não evaporou. Esse ácido que permaneceu na superfície foi removido com a lavagem; por isso, o valor medido de índice de acidez total foi menor. É importante mencionar que fitas indicadoras de pH foram guardadas nos saquinhos, juntamente com as partículas, a fim de verificar se havia uma liberação significativa. Entretanto, nenhuma das fitas mostrou alteração de cor, indicando a estabilidade das partículas formadas.

6.3.5.2 Liberação em água

O estudo da liberação de ácido encapsulado em água permite avaliar o comportamento adquirido pela partícula na condição mais severa de armazenamento, uma vez que o ácido é hidrofílico. Produzir uma partícula cuja liberação em água seja baixa ou quase nula constitui um dos objetivos específicos desse trabalho, pois assim é possível preparar um produto adequado para a aplicação pretendida.

A quantificação do ácido liberado em água é possível por conta da correlação existente entre o pH de uma solução e concentração de íons H^+. Sendo assim, a metodologia escolhida para avaliar a liberação consistiu em imergir 0,5 g de partículas em 30 mL de água e medir o pH da solução em tempos pré-fixados. Na Figura 50 estão exibidas as partículas imersas em água, para o teste de liberação.

Figura 50 – Partículas de PS dopadas com MSA e imersas em água para o teste de liberação.

As partículas usadas para a execução desse teste de liberação foram as partículas lavadas em baixa temperatura. Os resultados da variação de pH com o tempo foram agrupados no Gráfico 16.

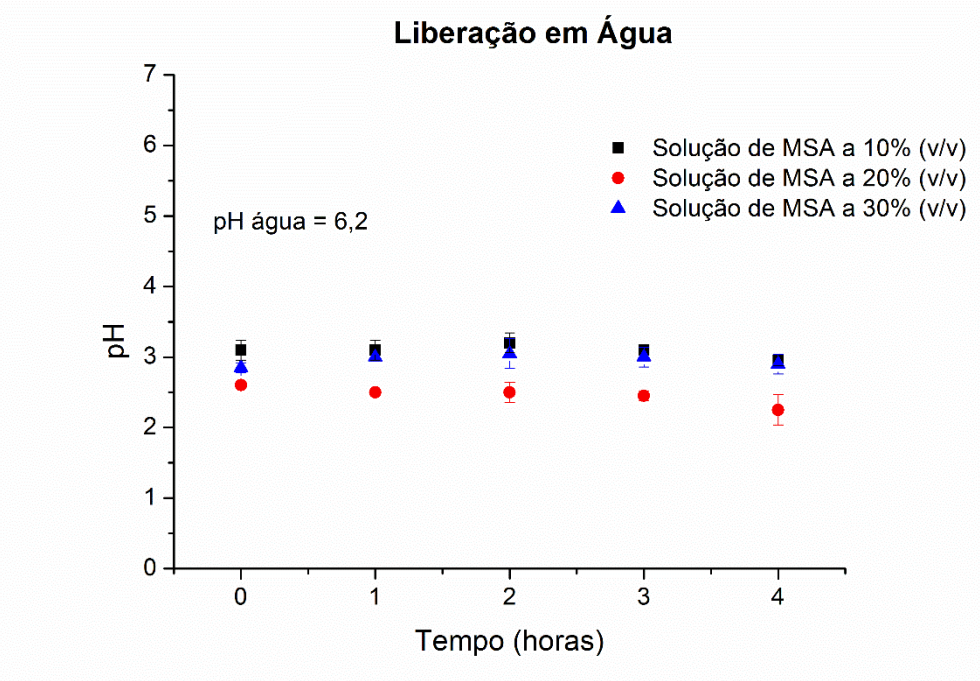

Gráfico 16 – Perfil de liberação em água para as partículas de PS.

Os resultados mostram que o pH da solução aquosa caiu de 6,2 para 3,0-2,5 no momento em que as partículas foram adicionadas à água (tempo zero). Com o tempo, o pH praticamente não variou. O perfil de liberação obtido abre um questionamento sobre se o pH da solução caiu bruscamente no início e permaneceu constante, porque não estava havendo liberação, mas sim a detecção do ácido contido na superfície da partícula, ou se todo o ácido encapsulado foi liberado logo no início e, por isso, não houve mais variação do pH. Para sanar essa dúvida, calculou-se qual o valor do pH que a solução deveria atingir, caso toda a massa de ácido encapsulada fosse liberada. Os valores calculados estão na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores do pH da solução caso a liberação fosse de 100 %.

Concentração da solução ácida encapsulada	$m_{partículas}$	Ef. Encap.	$m_{ác.encapsulada}$	$[H^+] = \frac{m_{ác.liberada}}{PM_{ácido}.V_{água}}$	pH
10 %(v/v)	0,5035 g	73,5 %	1,1 x10^{-2} g	3,8 x10^{-3}	2,4
20 %(v/v)	0,5085 g	68,5 %	2,1 x10^{-2} g	7,2 x10^{-3}	2,1
30 %(v/v)	0,5116 g	21,5 %	9,9 x10^{-3} g	3,4 x10^{-3}	2,5

Pelos cálculos, vê-se que o valor de pH que a solução deveria adquirir caso todo o ácido encapsulado fosse liberado estava em torno de 2,1-2,5; ou seja, menor do que o pH medido na solução. Logo, nem todo o ácido foi liberado nas primeiras 4 horas de medida. A porcentagem de ácido que foi liberada durante a imersão das partículas em água foi determinada para cada amostra. Os valores encontram-se mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10 - Porcentagem de ácido liberada em água durante a imersão, para as partículas de PS dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v).

Solução de MSA a 10 %(v/v)				
Tempo	pH	$[H^+]$	$m_{ácido\ liberada}$	% ác. liberada *
0 h	3,1	7,9 x10^{-4}	2,3 x10^{-3}	21 %
1 h	3,1	7,9 x10^{-4}	2,3 x10^{-3}	21 %
2 h	3,2	6,3 x10^{-4}	1,8 x10^{-3}	16 %
3 h	3,1	7,9 x10^{-4}	2,3 x10^{-3}	21 %
4 h	3,0	1,0 x10^{-3}	2,9 x10^{-3}	26 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Tabela 11 - Porcentagem de ácido liberada em água durante a imersão, para as partículas de PS dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v).

Solução de MSA a 20 %(v/v)				
Tempo	pH	$[H^+]$	$m_{ácido\ liberada}$	% ác. liberada *
0 h	2,6	$2,5 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	35 %
1 h	2,5	$3,2 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$	44 %
2 h	2,5	$3,2 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$	44 %
3 h	2,5	$3,5 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$	44 %
4 h	2,3	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	69 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Tabela 12 - Porcentagem de ácido liberada em água durante a imersão, para as partículas de PS dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v).

Solução de MSA a 30 %(v/v)				
Tempo	pH	[H+]	$m_{ácido\ liberada}$	% ác. liberada *
0 h	2,9	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	37 %
1 h	3,0	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	29 %
2 h	3,1	$7,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	23 %
3 h	3	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	29 %
4 h	2,9	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	37 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Avaliando-se os resultados, é possível formular ao menos duas hipóteses: houve liberação do ácido encapsulado quando as partículas foram imersas em água (para algumas partículas, a liberação foi maior do que para outras) ou o ácido medido estava apenas agregado à superfície da partícula.

Outra análise de liberação em água foi realizada. Nessa nova análise, as partículas foram lavadas minutos antes de serem imersas. Os resultados obtidos podem ser encontrados nos Gráficos 17, 18 e 19, em que as partículas denominadas "Com Lavagem" foram aquelas lavadas momentos antes de serem imersas em água e as partículas denominadas "Sem Lavagem" foram aquelas lavadas a baixa temperatura (um dia após a síntese), mas que não foram lavadas momentos antes de serem imersas em água.

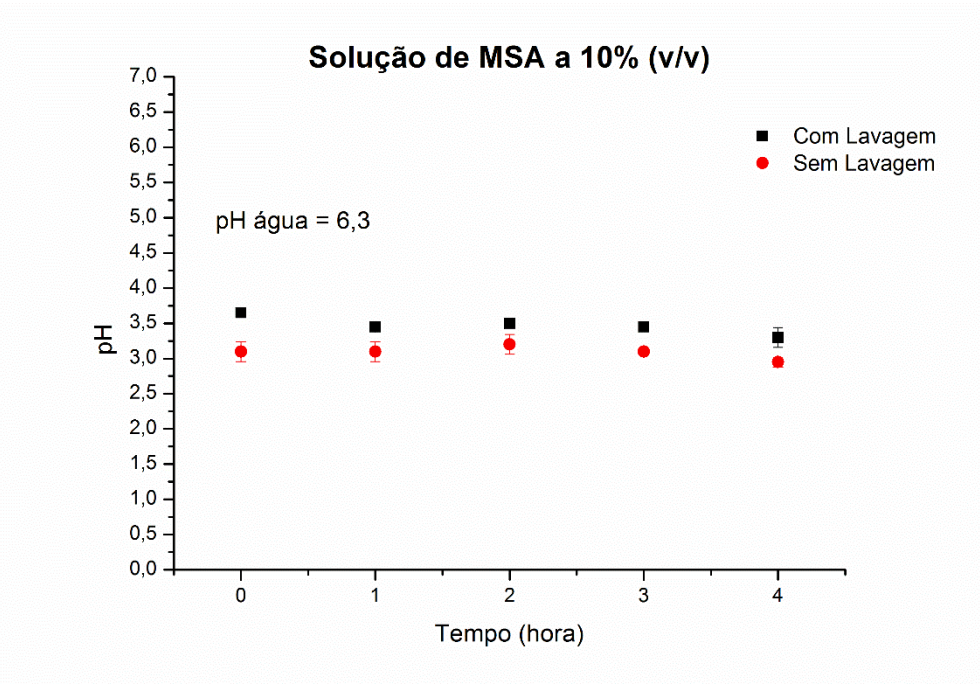

Gráfico 17 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem lavagem) dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v).

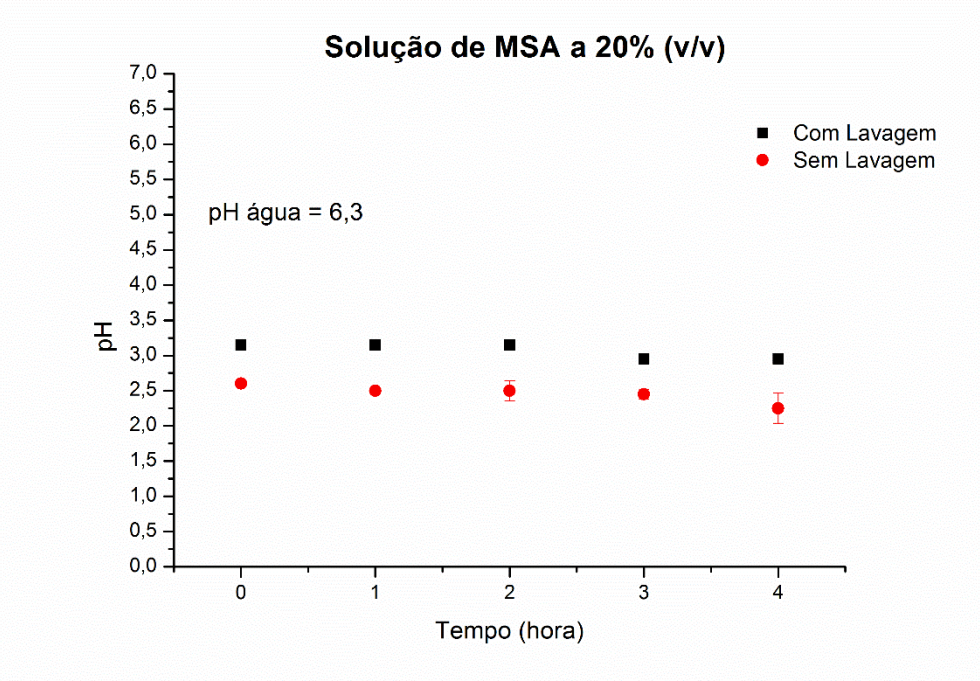

Gráfico 18 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem lavagem) dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v).

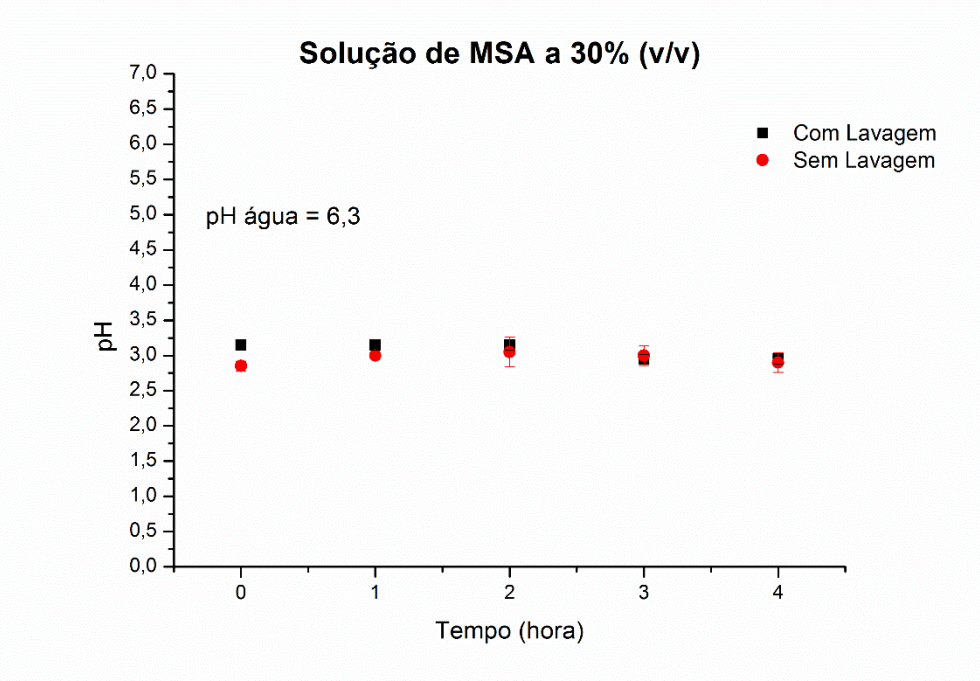

Gráfico 19 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem lavagem) dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v).

Avaliando os resultados exibidos nos Gráficos 17, 18 e 19, vê-se que a lavagem das partículas momentos antes de avaliar a liberação em água resultam em valores de

pH maiores; ou seja, menores quantidades de ácido liberado foram detectadas na análise.

Outro teste de liberação foi executado. Dessa vez, para avaliar se a agitação da suspensão no ensaio de liberação exercia alguma influência na taxa de liberação. Os resultados obtidos estão mostrados nos Gráficos 20, 21 e 22.

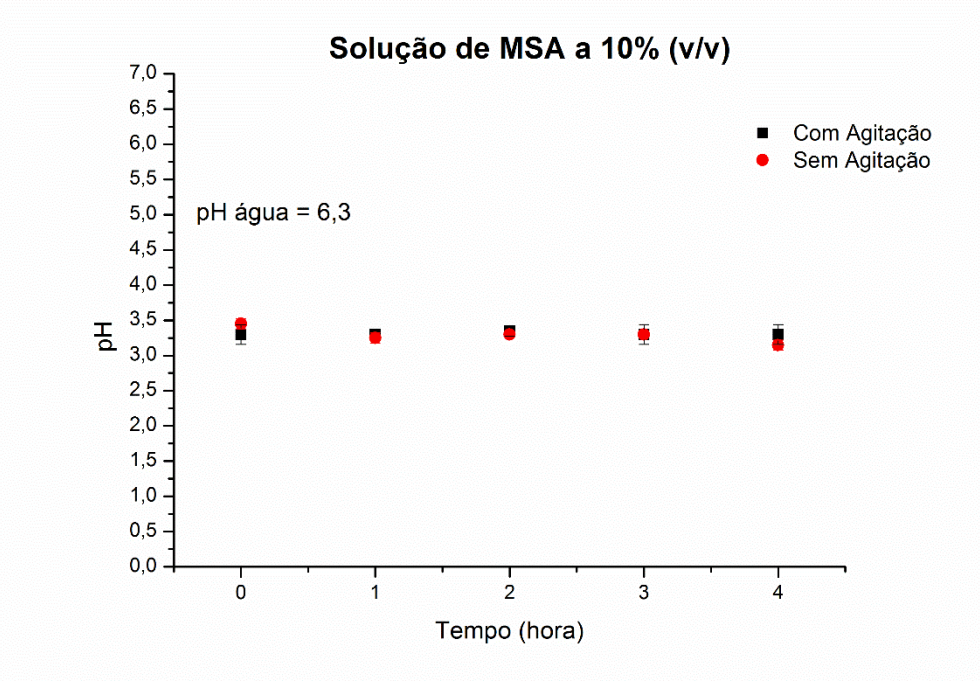

Gráfico 20 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v).

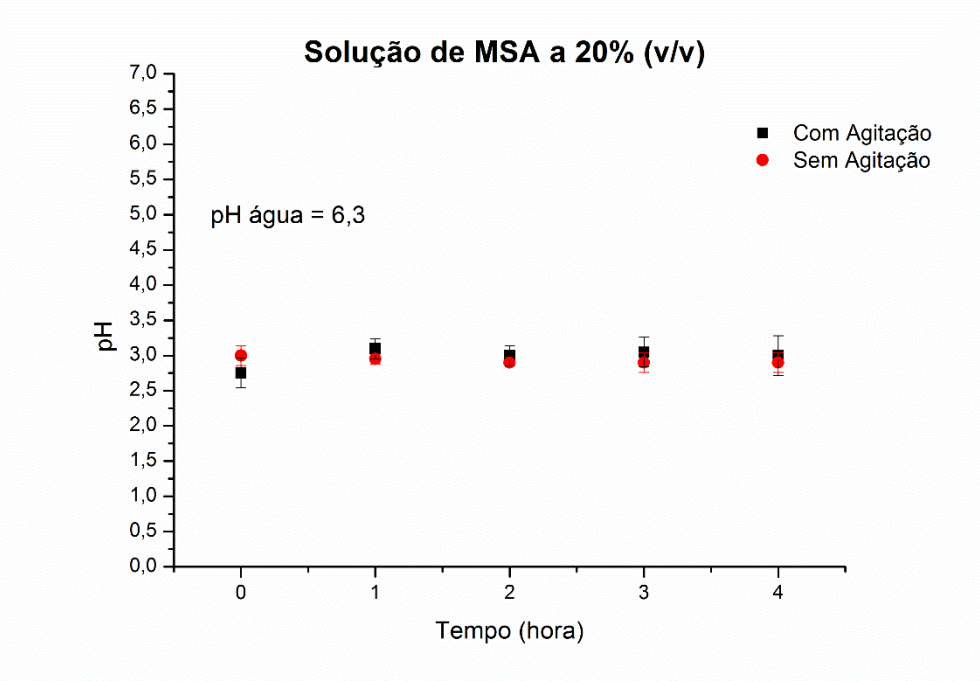

Gráfico 21 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v).

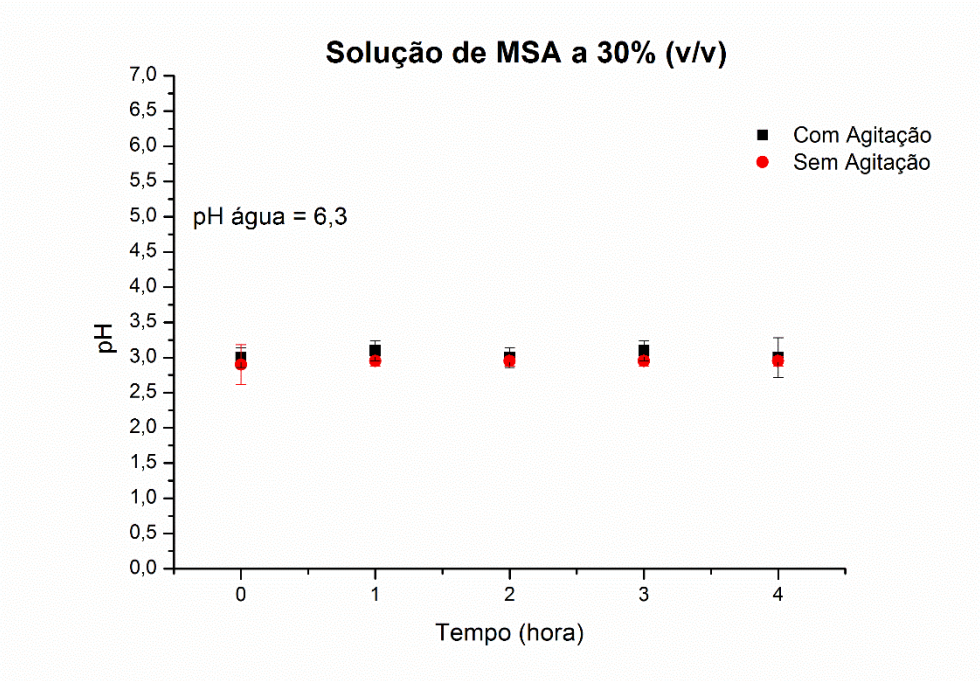

Gráfico 22 – Perfil de liberação em água das partículas de PS (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v).

Com os resultados obtidos, conclui-se que a agitação da suspensão de partículas em água não parece exercer influência significativa na taxa de liberação de ácido e que

lavar as partículas momentos antes de imergi-las em água pode retirar quantidades de ácido agregados na superfície.

As partículas usadas nos testes de liberação em água foram deixadas imersas durante dois meses e nenhuma mudança significativa no pH foi determinada. Os valores de pH medidos durante esse tempo de imersão estão agrupados na Tabela 13.

Tabela 13 - Liberação em água das partículas de PS, durante 2 meses.

Concentração da solução ácida encapsulada	1 dia	2 dias	7 dias	2 meses
10 %(v/v)	3,0	3,0	3,0	3,0
20 %(v/v)	2,7	2,7	2,7	2,7
30 %(v/v)	2,8	2,8	2,8	2,8

Ao final dos 2 meses, as partículas foram removidas da água por filtração e levadas à estufa por um dia. Após serem secas, foram solubilizadas em solução IAT e uma titulação potenciométrica foi realizada, a fim de determinar se ainda existia ácido encapsulado e que não havia sido liberado em água. A quantidade de ácido existente nas partículas, após 2 meses imersas em água, foi comparada com a quantidade inicialmente encapsulada. Com isso, pôde-se determinar a porcentagem de ácido liberado em água durante 2 meses de imersão. Os valores determinados estão mostrados na Tabela 14.

Os resultados da Tabela 14 mostram que após 2 meses de imersão em água não houve liberação total do ácido contido nas partículas de poliestireno. Entretanto, há uma liberação instantânea, indicando que há uma alta mobilidade do MSA através da matriz polimérica do poliestireno.

Tabela 14 - Porcentagem de ácido liberada pelas partículas de PS após 2 meses de imersão em água.

Concentração da solução ácida encapsulada	% ácido liberada em 2 meses *
10 %(v/v)	61 %
20 %(v/v)	79 %
30% (v/v)	75 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada no início.

6.3.5.3 Liberação em fluido de perfuração

Também foram realizados testes de liberação em fluido de perfuração. A composição do fluido está descrita na Tabela 6 do quinto capítulo. A metodologia empregada para avaliar a liberação de ácido segue o mesmo princípio da metodologia empregada no estudo da liberação em água. A Figura 51 mostra as partículas poliméricas imersas em fluido de perfuração, para determinação da liberação de MSA.

Figura 51 - Partículas de PS imersas em fluido de perfuração.

As partículas usadas no teste de liberação em fluido de perfuração foram as partículas lavadas um dia após a síntese (partículas lavadas em baixa temperatura). As

medidas de pH com o tempo, para cada amostra de partícula, estão plotadas no Gráfico 23.

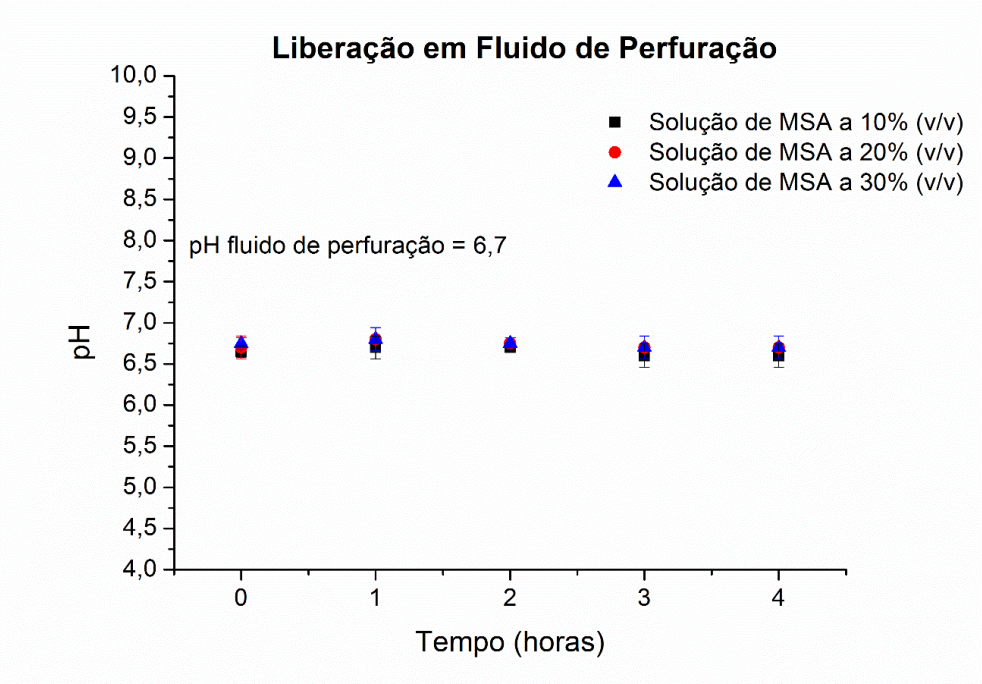

Gráfico 23 - Perfil de liberação em fluido de perfuração das partículas de PS.

O pH do fluido de perfuração estava em torno de 6,7. Com a adição das partículas ao fluido, não se detectou qualquer alteração de pH no meio. Ou seja, não houve liberação de ácido no fluido de perfuração. Esse excelente resultado comprova que o objetivo principal desse trabalho foi alcançado e que as partículas de poliestireno dopadas com ácido metanossulfônico encapsulado podem ser aplicadas como aditivos em fluidos de perfuração, sem que haja liberação do ativo antes do momento desejado. Esses resultados também parecem confirmar que a liberação do MSA nos ensaios anteriores está fortemente associada à alta solubilidade do ácido em água e à rápida mobilidade na matriz polimérica do poliestireno.

6.3.6 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de PS

Foram tiradas micrografias em microscópio eletrônico de varredura das partículas de poliestireno, a fim de observar a morfologia da superfície das partículas,

verificando a possível existência de irregularidades que favoreçam a liberação em água. As micrografias de MEV estão apresentadas nas Figuras 52, 53, 54 e 55.

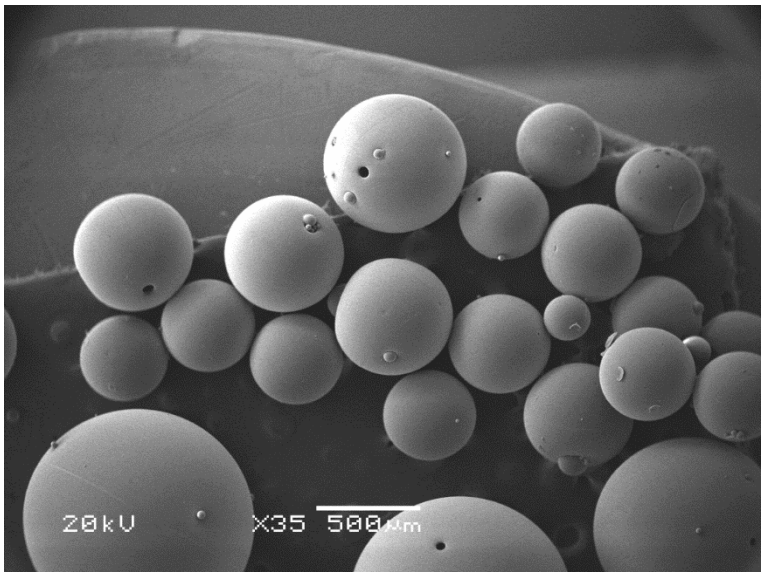

Figura 52 - Partícula de PS com água encapsulada.

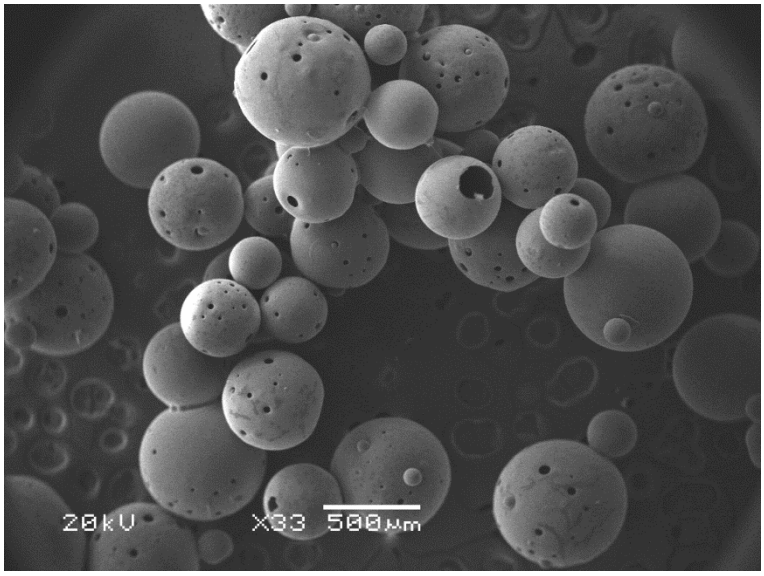

Figura 53 - Partícula de PS dopada com solução de MSA a 10 %(v/v).

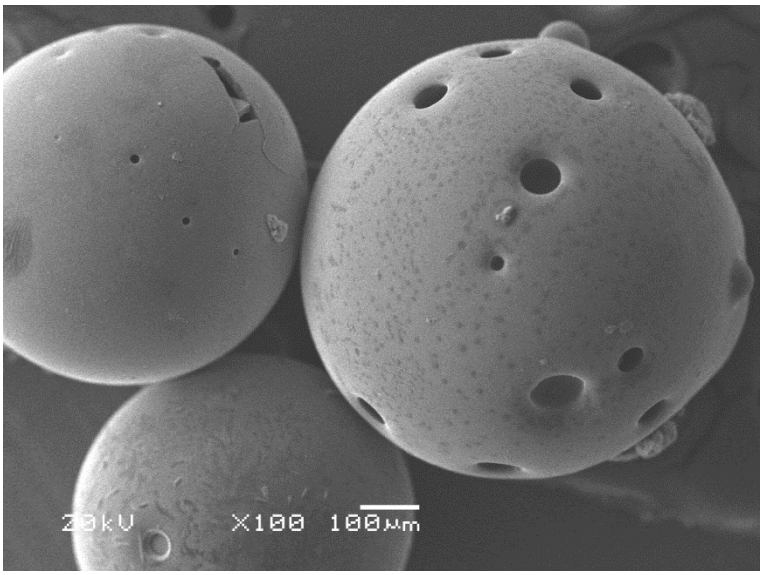

Figura 54 - Partícula de PS dopada com solução de MSA a 20 %(v/v).

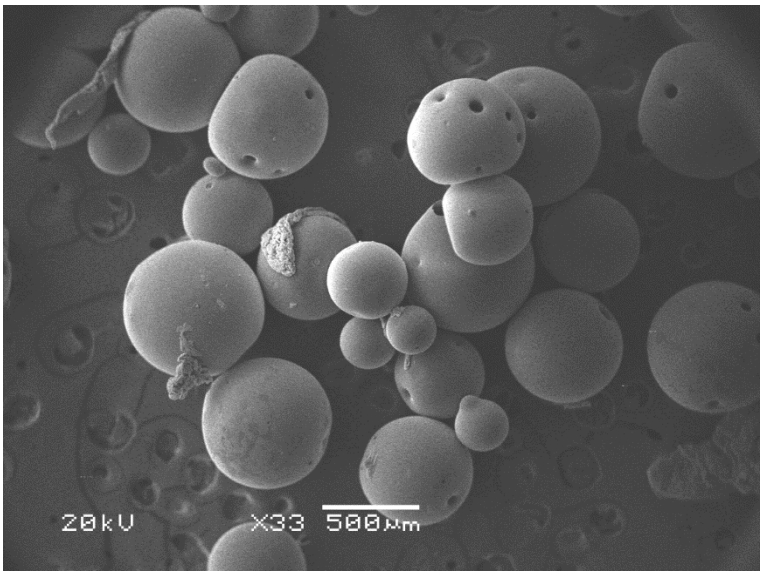

Figura 55 - Partícula de PS dopada com solução de MSA a 30 %(v/v).

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de poliestireno, é possível visualizar claramente a superfície das partículas e constatar a presença de várias irregularidades, principalmente nas partículas que contêm ácido (Figuras 53, 54 e 55). A formação de irregularidades na superfície das partículas tem origem provável nas gotículas de solução aquosa que se localizam nas proximidades da superfície e são removidas por conta do fino filme polimérico existente nessa região (CORDEIRO et al., 2014). A existência dessa superfície irregular explica em parte a

liberação do ácido, quando as partículas são imersas em água. Para o fluido de perfuração, essa liberação não acontece devido à barreira termodinâmica imposta pelos de vários compostos de origem orgânica que constitui o fluido e que impedem que o ativo hidrofílico migre para fora da partícula.

6.4 ENCAPSULAMENTO EM POLIESTIRENO / CLOISITE 20A

Apesar das partículas de poliestireno dopadas com ácido metanossulfônico terem apresentado bons resultados de liberação em fluido de perfuração, deseja-se melhorar algumas de suas características, como aumentar a eficiência de encapsulamento e eliminar a existência de irregularidades na superfície, objetivando reduzir o vazamento do ativo quando as partículas são imersas em água. Para isso, optou-se por sintetizar um nanocompósito de poliestireno com uma argila organofílica comercial, de nome Cloisite20A, a fim de avaliar se é observada melhoria na permeabilidade da membrana encapsulante.

6.4.1 Preparo das partículas de PS/CL20A

A metodologia de encapsulamento proposta para encapsular o ácido metanossulfônico em nanocompósitos de poliestireno/cloisite20A foi a mesma usada na síntese de partículas de poliestireno. A argila organofílica foi adicionada ao sistema no início da reação de polimerização, para que houvesse uma melhor incorporação à matriz polimérica. Primeiramente, fez-se a dispersão da argila no monômero estireno, já que essa argila possui afinidade com a fase orgânica. Em seguida, solubilizou-se o iniciador na fase oleosa e ela foi adicionada à fase aquosa composta por solução diluída de ácido metanossulfônico em diferentes concentrações, como ilustrado na Figura 56.

As condições usadas para o encapsulamento de ácido metanossulfônico no nanocompósito poliestireno/cloisite20A, estão exibidas na Tabela 15.

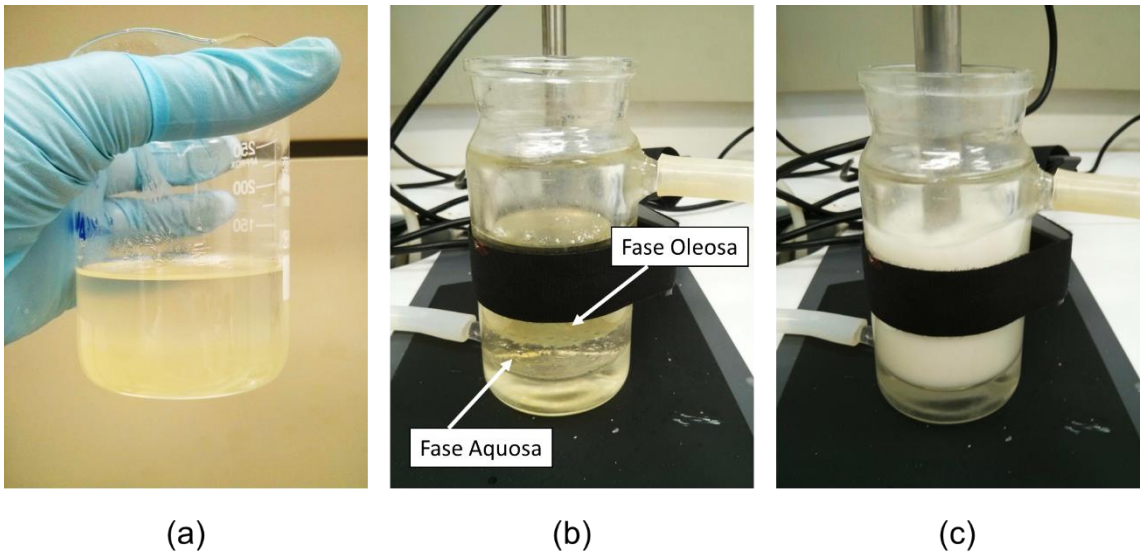

Figura 56 - Preparo das partículas de PS/CL20A: (a) dispersão da argila no estireno; (b) antes da agitação do sistema; (c) após a agitação do sistema.

Tabela 15 - Condições experimentais para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS/CL20A.

Primeira etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 6.500 rpm; Tempo: 45 min.	Fase contínua (70 %m/m): Estireno (97 %m/m); BPO (2 %m/m). Argila (1 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Solução aquosa: sem ácido, 10, 20 e 30 %(v/v).
Segunda etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 700 rpm; Tempo: 3 h.	Fase contínua (70 %m/m): Solução de PVA (0,5 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Emulsão primária.

6.4.2 Análise gravimétrica da polimerização de PS/CL20A

A conversão da primeira etapa da reação de polimerização também foi medida para emulsões com diferentes concentrações de ácido, a fim de verificar se a adição da

argila afeta o andamento da reação de polimerização e determinar a quantidade de massa polimérica que deve ser adicionada no segundo reator de polimerização. A conversão também foi medida por gravimetria e os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 24.

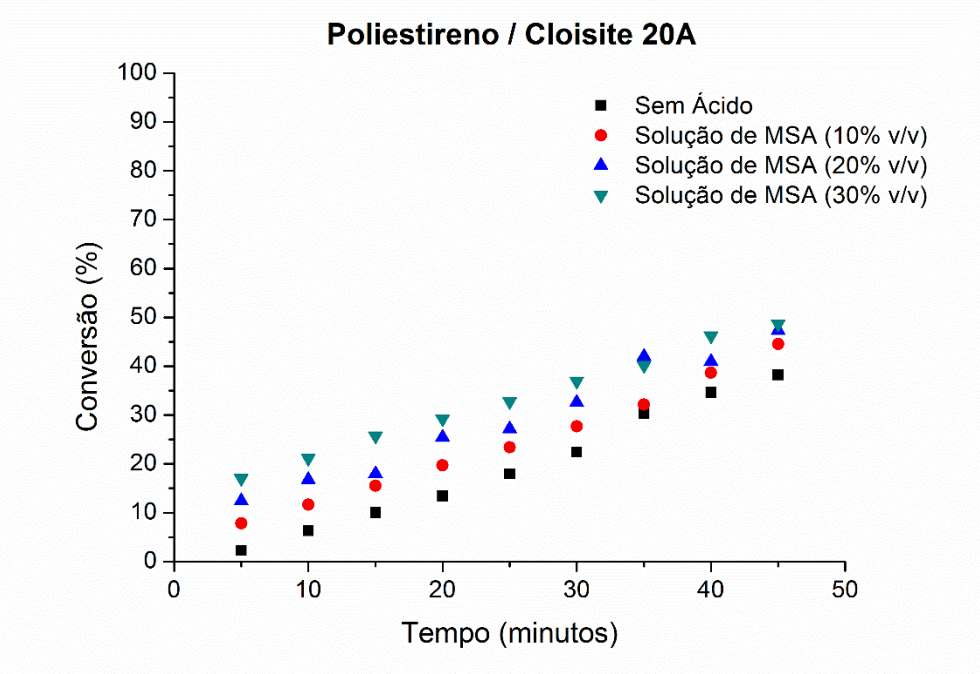

Gráfico 24 - Conversão da primeira etapa da reação de polimerização do PS/CL20A.

Nota-se que, a conversão da reação aumentou quando houve adição de argila ao sistema. O ácido, como já mencionado, inicia uma reação de polimerização catiônica do monômero. Logo, o aumento da concentração do ácido contribui para o aumento da conversão de monômero em polímero. A argila por estar no estado sólido, aumenta a viscosidade do meio. Isso pôde ser comprovado ao se visualizar o aspecto da emulsão quando a argila foi adicionada ao sistema. As alíquotas da emulsão usadas na medida de conversão, após serem secas na estufa, tinham aspecto mais enrijecido e esbranquiçado que aquelas preparadas com poliestireno puro.

Na Figura 57 é perceptível a diferença entre as alíquotas coletadas da emulsão primária, usadas na análise gravimétrica. A amostra de poliestireno é transparente e quase não aparece na imagem. A amostra de poliestireno/cloisite20A é mais branca, com um aspecto mais rígido, devido à presença de argila.

(a) (b)

Figura 57 - Alíquota da emulsão: (a) de PS; (b) de PS/CL20A.

Na Tabela 16 é apresentada uma comparação dos resultados de conversão da primeira etapa da reação de polimerização para a reação de polimerização do poliestireno e para a reação do poliestireno/cloisite20A. Observa-se o efeito positivo da argila e do ácido sobre a conversão de monômero.

Após o preparo da emulsão primária, iniciou-se a segunda etapa da reação de polimerização e as partículas de nanocompósito de poliestireno/cloisite20A dopadas com ácido foram formadas, como na Figura 58.

Tabela 16 - Conversão da primeira etapa da reação para o PS e para o PS/CL20A.

Conversão da primeira etapa da reação de polimerização		
Concentração da solução ácida encapsulada	Poliestireno	Poliestireno/Cloisite20A
Sem Ácido	33,5%	38,2%
10% (v/v)	37,5%	44,5%
20% (v/v)	42,6%	47,3%
30% (v/v)	45,4%	48,6%

Figura 58 - Partículas de PS/CL20A com ácido encapsulado.

6.4.3 Distribuição de tamanhos das partículas de PS/CL20A

As distribuições de tamanhos de partícula para as partículas de nanocompósito também foram avaliadas pelo *software* PSDA 1.0 (*Particle Size Distribution Analyzer*). Para isso, micrografias de microscópio ótico foram tiradas, para que pudessem ser usadas pelo *software*. As Figuras 59, 60, 61 e 62 mostram as micrografias das partículas de nanocompósito e os Gráficos 25, 26, 27 e 28 correspondem às distribuições de tamanhos de partículas das amostras de poliestireno/cloisite20A.

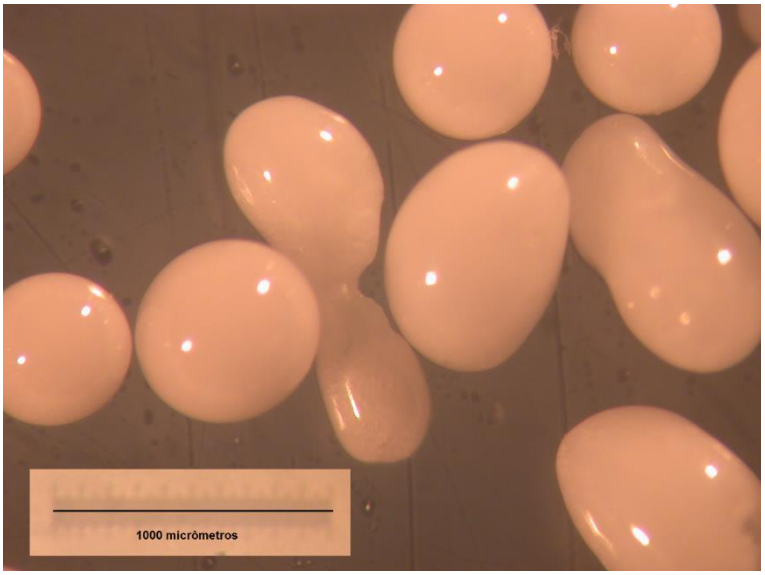

Figura 59 - Partículas de PS/CL20A com água encapsulada.

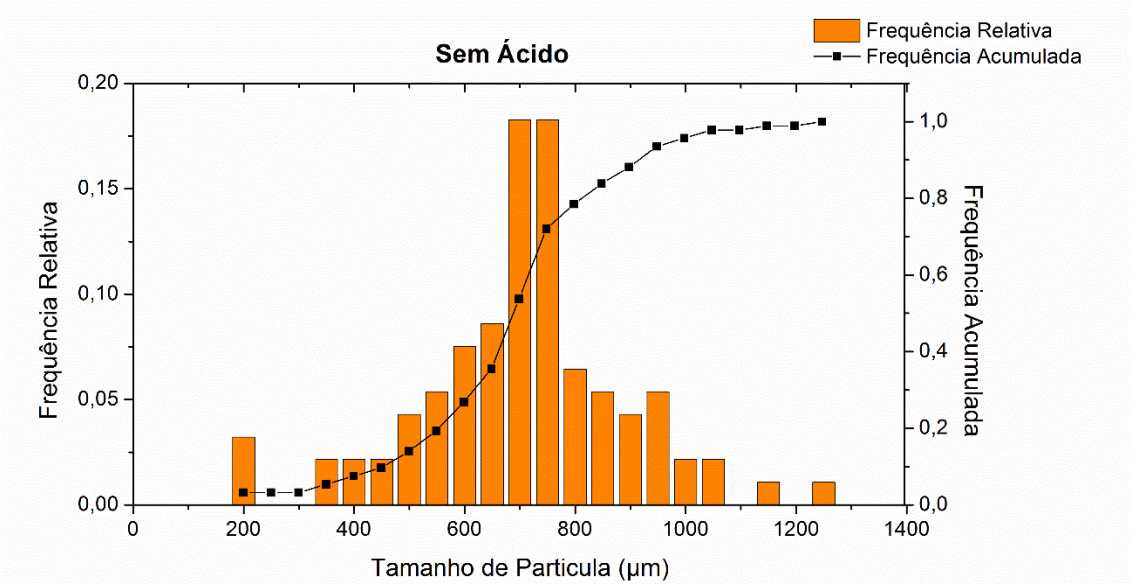

Gráfico 25 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A com água encapsulada.

A distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de nanocompósito, cuja solução aquosa encapsulada não tinha ácido, pode ser visualizada no Gráfico 25. Pela distribuição obtida, nota-se que partículas com tamanhos maiores que 1000 µm (1 mm) de diâmetro foram obtidas. A faixa de tamanhos de partícula variou de 200 µm a 1300 µm e a maior quantidade de partículas da amostra estava na faixa de 700-750 µm.

Analisando a frequência acumulada, vê-se que cerca de 80 % das partículas possui tamanho menor ou igual a 800 µm. O deslocamento para tamanhos maiores e a forma elipsoidal de algumas partículas são devidos ao aumento da viscosidade do meio na presença de argila, requerendo que o tempo da primeira etapa da reação de polimerização seja reduzido para manter a forma original das distribuições.

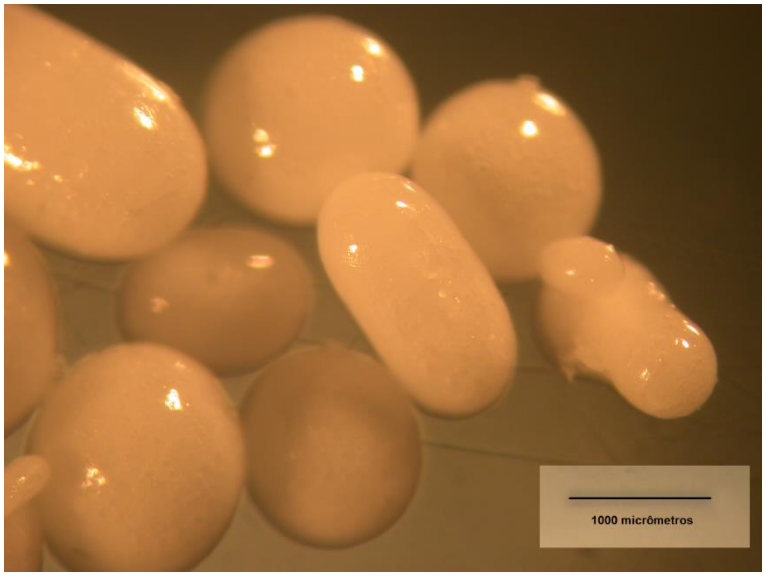

Figura 60 - Partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de MSA a 10%(v/v).

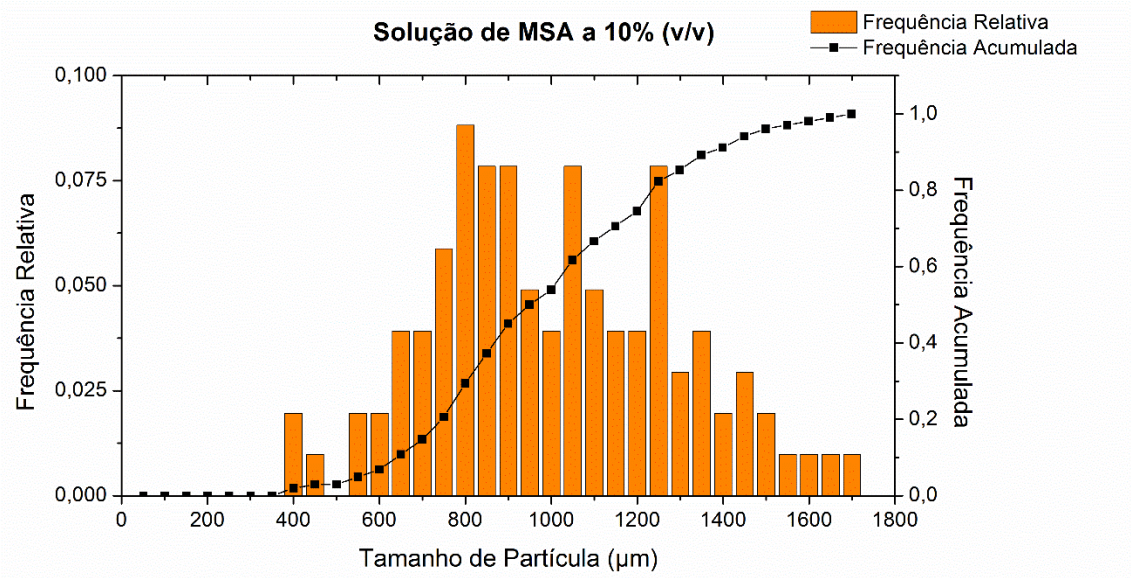

Gráfico 26 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida a 10 %(v/v).

Adicionando-se ácido à solução a ser encapsulada, a distribuição de tamanhos de partícula se alarga para a faixa de 400 µm a 1700 µm. Apenas 30% das partículas ficaram dentro da faixa de tamanho de 800 µm. Além do fato da viscosidade da massa polimérica ser maior devido à presença do ácido e da argila, outros fatores de ordem física podem também ter exercido influência sobre a distribuição de tamanhos de partícula. Foi constatado, por exemplo, a partir de conhecimentos adquiridos com os experimentos, que o momento da adição da emulsão primária ao segundo reator é crucial para obtenção de uma distribuição mais uniforme e mais estreita.

Outro ponto que deve ser mencionado é o formato adquirido pelas partículas. Pelas micrografias óticas, nota-se que as partículas obtidas tinham formato mais alongado. Esse formato mais alongado também é produto de uma emulsão mais viscosa, fato que dificulta a quebra da emulsão pela ação cisalhante do impelidor do reator de polimerização.

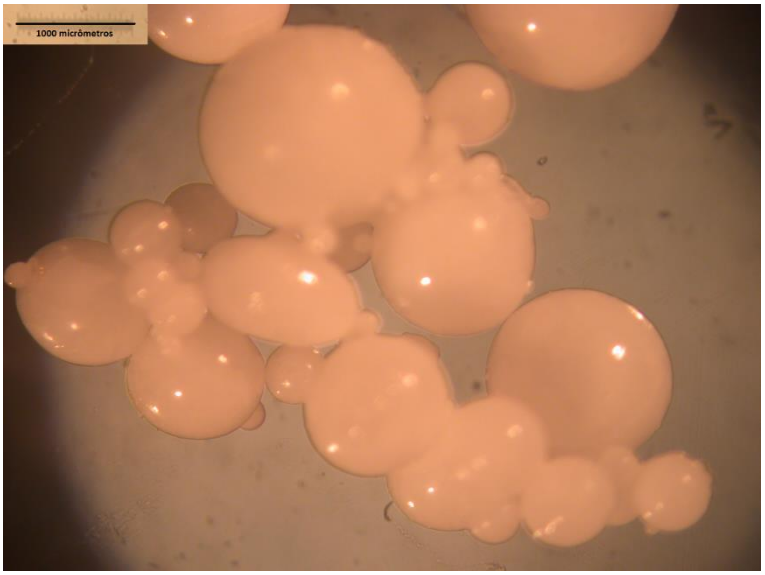

Figura 61 - Partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de MSA a 20 %(v/v).

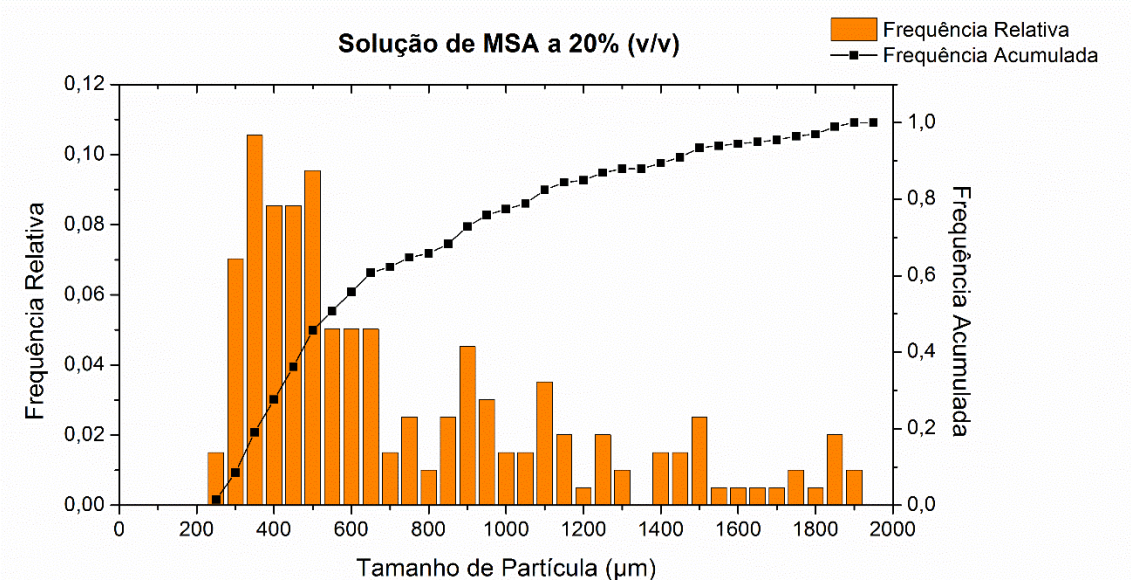

Gráfico 27 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida a 20 %(v/v).

Para as partículas de nanocompósito dopadas com solução de ácido a 20 %(v/v), a faixa de tamanhos também foi mais larga. Entretanto, cerca de 70 % do total de partículas estavam compreendidas na faixa de tamanho abaixo de 800 µm.

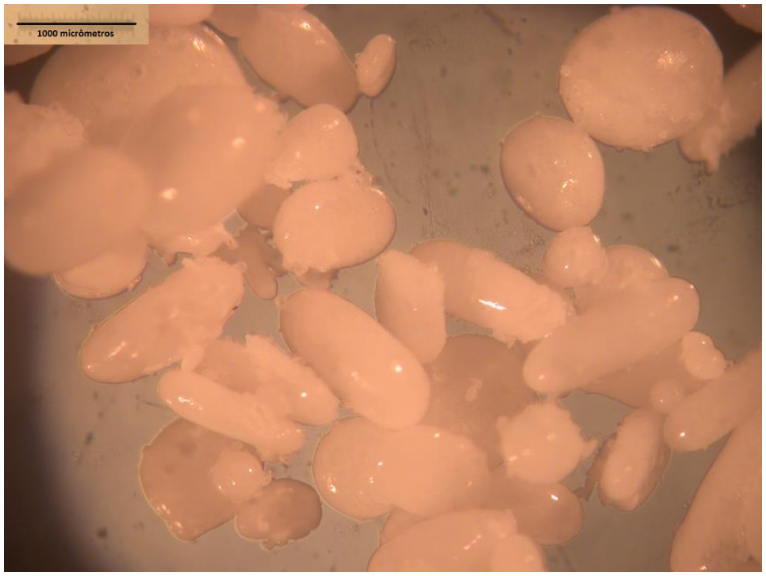

Figura 62 - Partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de MSA a 30 %(v/v).

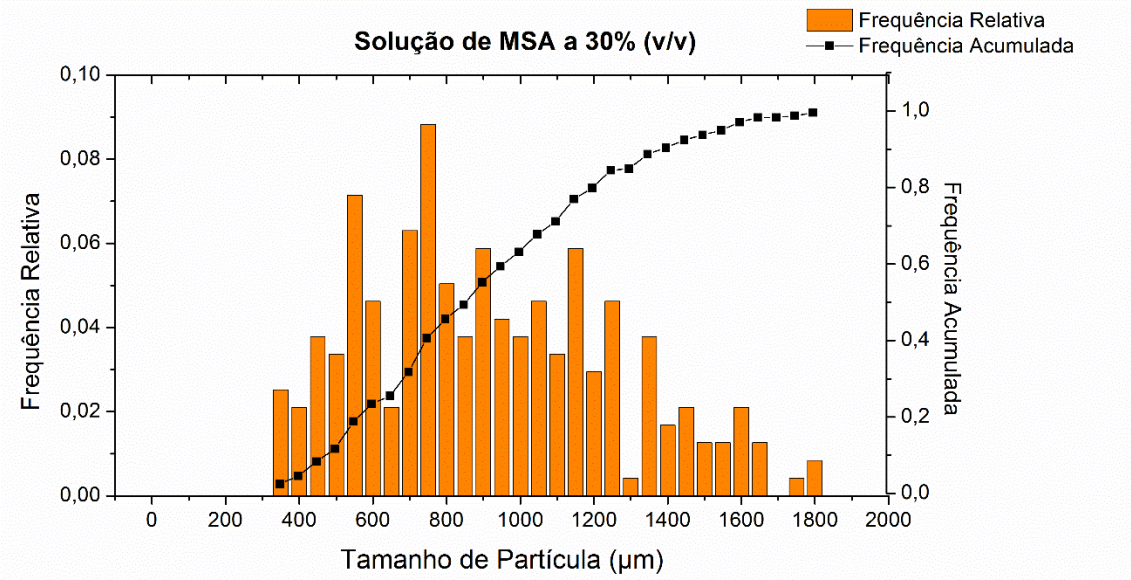

Gráfico 28 - Distribuição de tamanhos de partícula para as partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida a 30 %(v/v).

As partículas dopadas com solução de ácido metanossulfônico a 30 % (v/v), foram as que mais apresentaram forma alongada, pelas razões já expostas. Com uma faixa de distribuição de tamanhos variando de 400 µm a 1800 µm, cerca de metade do total das partículas estava dentro da faixa de tamanho desejada (800µm).

6.4.4 Eficiência de encapsulamento em PS/CL20A

A eficiência de encapsulamento das soluções de ácido metanossulfônico em partículas de nanocompósito de poliestireno/cloisite20A foi determinada pelo método de titulação potenciométrica. As partículas foram solubilizadas em uma solução de isopropanol, tolueno e água (solução IAT) e o índice de acidez total foi medido por titulação. A Figura 63 mostra a solução IAT com as partículas de poliestireno/cloisite20A completamente solubilizadas.

Assim como foi feito para as partículas de poliestireno, um estudo sobre o efeito da lavagem nas partículas de poliestireno/cloisite20A também foi realizado. A lavagem realizada em alta temperatura foi aquela feita imediatamente após a remoção das partículas do segundo reator de polimerização, enquanto a lavagem realizada em baixa temperatura foi aquela feita um dia após a síntese das partículas. Os resultados obtidos estão exibidos no Gráfico 29. Pelo gráfico, vê-se que o momento em que a lavagem é

realizada exerce influência sobre a eficiência de encapsulamento do MSA em partículas de poliestireno/cloisite20A, como observado anteriormente. No Gráfico 30, podem ser visualizados os valores das porcentagens de ácido removido em cada lavagem.

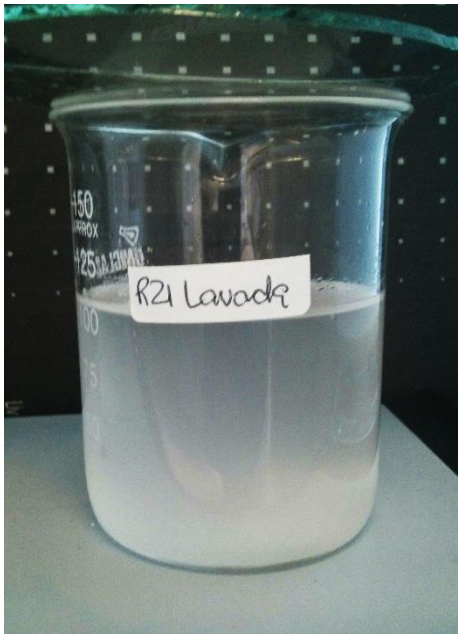

Figura 63 - Partículas de PS/CL20A solubilizadas em solução IAT.

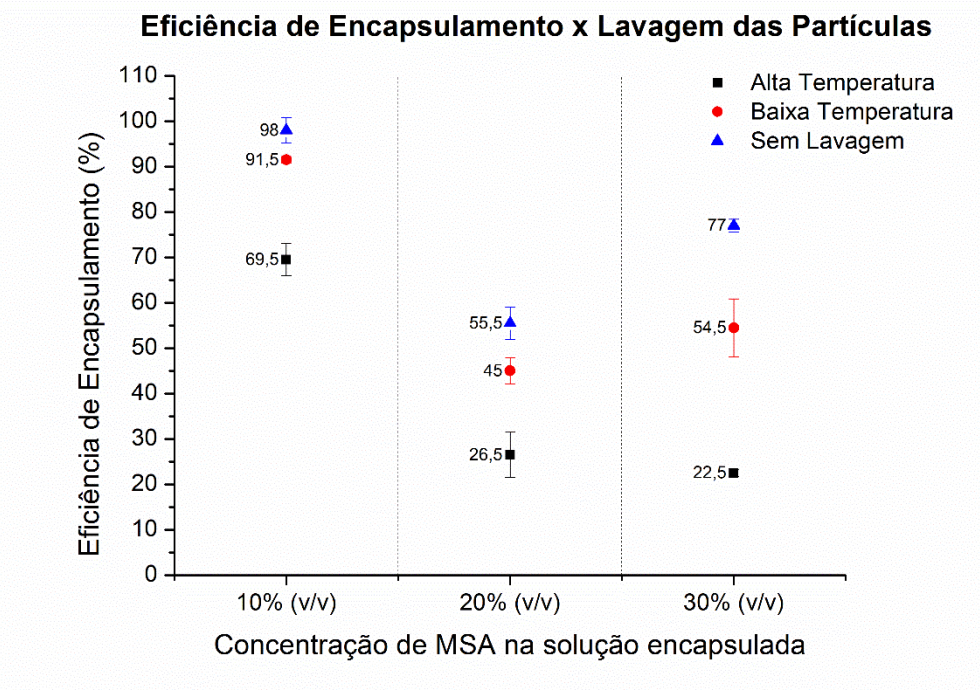

Gráfico 29 - Influência da lavagem na eficiência de encapsulamento das partículas de PS/CL20A.

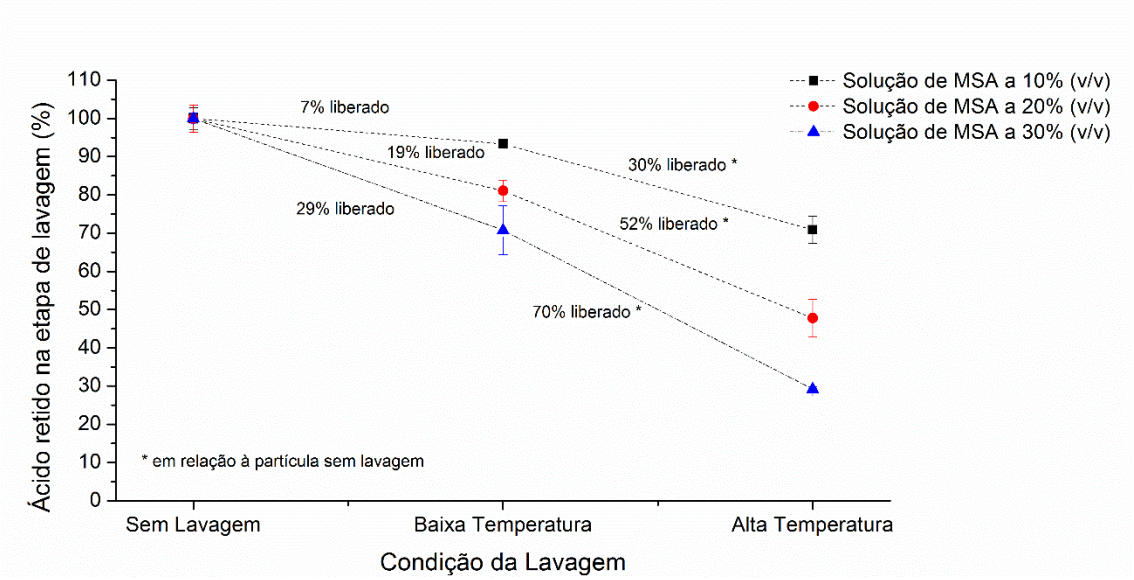

Gráfico 30 - Porcentagem de ácido retido na etapa de lavagem das partículas de PS/CL20A.

Vê-se que mais de 50 % do ácido foi removido quando as partículas foram lavadas em alta temperatura, de forma que o melhor momento para lavar as partículas é no dia seguinte a sua síntese. A Tabela 17 traz uma comparação das eficiências de encapsulamento em PS e PS/CL20A, obtidas nas condições especificadas nas Tabelas 8 e 15.

Tabela 17 - Eficiência de encapsulamento para as partículas de PS e PS/CL20A.

Eficiência de encapsulamento		
Concentração da solução ácida encapsulada	Poliestireno	Poliestireno/cloisite20A
10 %(v/v)	70,5 %	91,5 %
20 %(v/v)	68,5 %	45 %
30 %(v/v)	42 %	54,5 %

Pelos resultados exibidos na Tabela 17, conclui-se que a eficiência de encapsulamento foi maior quando a argila organofílica foi adicionada ao sistema. Obviamente, o fato da viscosidade da emulsão primária ser maior, quando a argila é adicionada, contribuiu para que uma maior quantidade de gotículas de solução ácida permanecesse "aprisionadas" na massa polimérica. Logo, com mais gotículas de solução ácida na emulsão primária, a eficiência de encapsulamento também é maior.

6.4.5 Liberação do ácido encapsulado em PS/CL20A

6.4.5.1 Liberação para o ar

Assim como foi feito para as partículas de poliestireno, as partículas de poliestireno/cloisite20A foram submetidas a um teste de liberação de ácido para o ambiente. Esse teste tem como objetivo avaliar o tempo que as partículas podem ser estocadas, sem que haja perda do ativo encapsulado para o ambiente.

Para avaliar a liberação de ácido para o ar, as partículas foram armazenadas em pequenos sacos plásticos e a cada semana foi coletada uma certa quantidade de partículas para o teste. O teste consistiu em solubilizar as partículas em solução IAT e então realizar a titulação potenciométrica dessa solução, a fim de determinar os teores de ácido que ainda estavam encapsulados nas partículas ao longo do tempo de armazenamento.

A titulação foi realizada por três semanas seguidas e após 3 meses de armazenamento nos sacos plásticos. Os resultados do teste de liberação estão agrupados no Gráfico 31.

Assim como foi verificado para as partículas de poliestireno, não houve uma liberação significativa de ácido para o ar para partículas de poliestireno/cloisite20A. Mesmo tendo sido armazenadas por 3 meses, as partículas ainda tinham aproximadamente a mesma quantidade de ácido encapsulado.

Juntamente com as partículas, foi colocada uma fita indicadora de pH nos sacos plásticos. As fitas não apresentaram nenhuma alteração de cor e as partículas estavam sempre secas, comprovando então que durante o armazenamento não foi liberada para o ambiente externo uma quantidade relevante do ácido encapsulado.

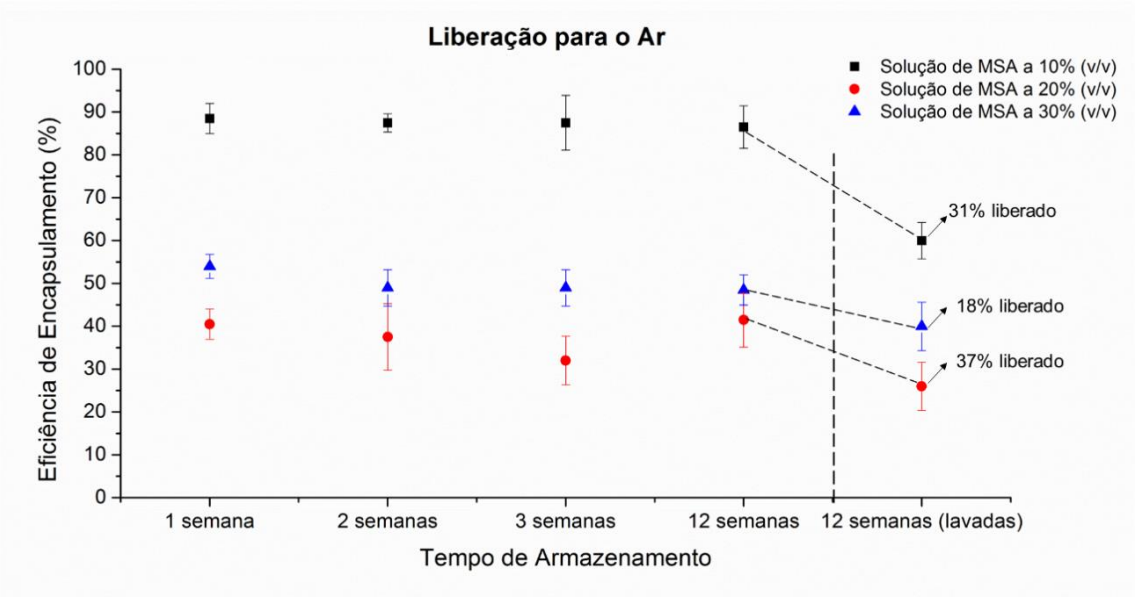

Gráfico 31 - Perfil de liberação de ácido para o ar das partículas de PS/CL20A.

Ao final do terceiro mês, as partículas foram lavadas e foi constatado, pelo resultado da titulação, que uma certa quantidade de ácido foi removido das partículas. Sendo assim, mesmo que esteja havendo uma exsudação do ácido do interior da partícula para a superfície, o ácido não está evaporando. Logo, armazenar as partículas em um ambiente fechado contribui para que não haja perda do ativo encapsulado e, portanto, para o prolongamento do tempo de armazenamento.

6.4.5.2 Liberação em água

A liberação em água também foi avaliada, seguindo a mesma metodologia aplicada para as partículas de poliestireno. Para o nanocompósito, também foi realizado um estudo comparativo dos perfis de liberação em água entre partículas que tinham passado por uma prévia lavagem momentos antes de serem imersas em água e partículas que não tinham sido lavadas. Para que não haja confusão, é importante relembrar que todas as partículas usadas no teste de liberação foram lavadas no dia seguinte à síntese (lavadas em baixa temperatura) e que essa segunda lavagem realizada momentos antes do teste de liberação serviu apenas para comparar se quantidades de ácido na superfície

podiam ser detectadas no teste. Os resultados do teste de liberação em água podem ser visualizados nos Gráficos 32, 33 e 34.

Com os resultados obtidos, vê-se que, realizando a lavagem das partículas momentos antes de estudar a liberação em água, faz com que quantidades de ácido na superfície das partículas sejam detectadas pelo teste. A partir da equação que relaciona os valores de pH com a concentração de íons H^+, foi calculada a porcentagem de ácido liberado para o meio aquoso, para ambas as situações (considerando-se que a lavagem removeu apenas o ácido da superfície e não o ácido encapsulado na partícula). Os resultados obtidos estão agrupados nas Tabelas 18, 19 e 20.

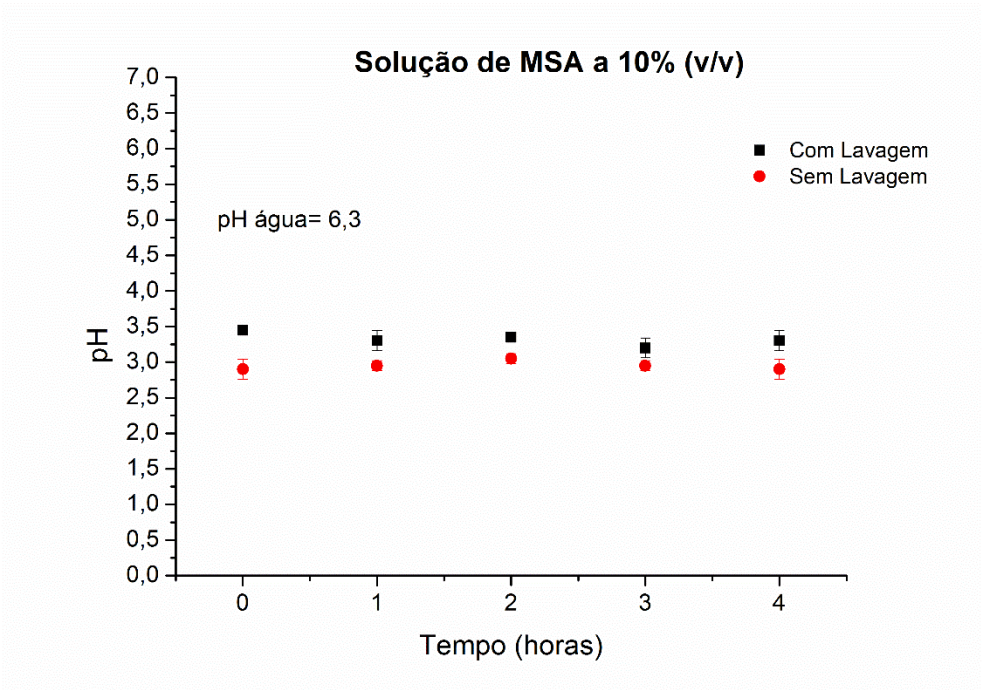

Gráfico 32 - Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v).

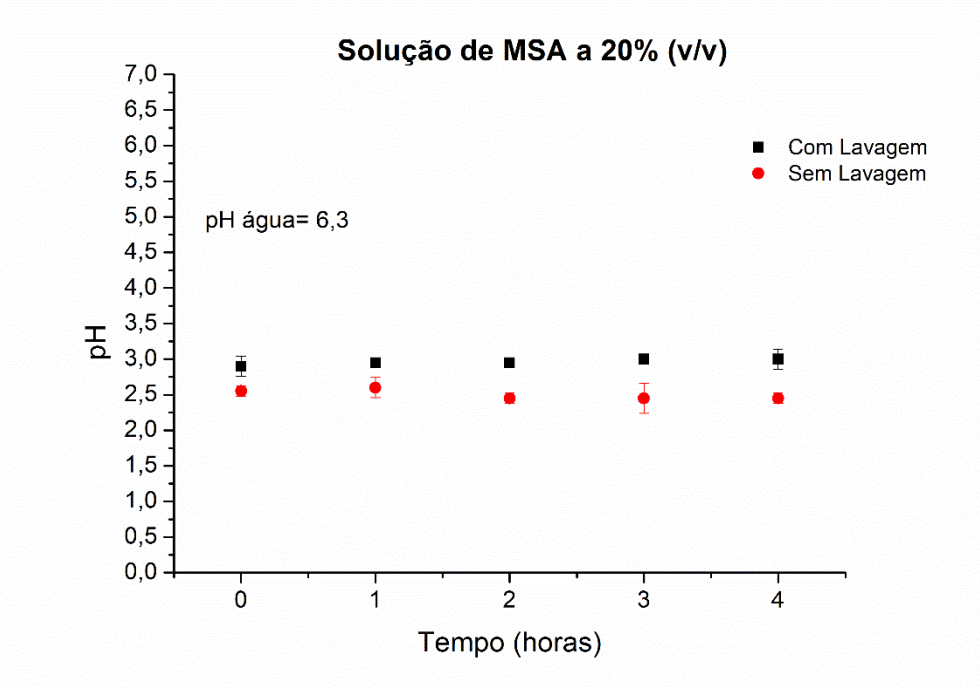

Gráfico 33 - Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v).

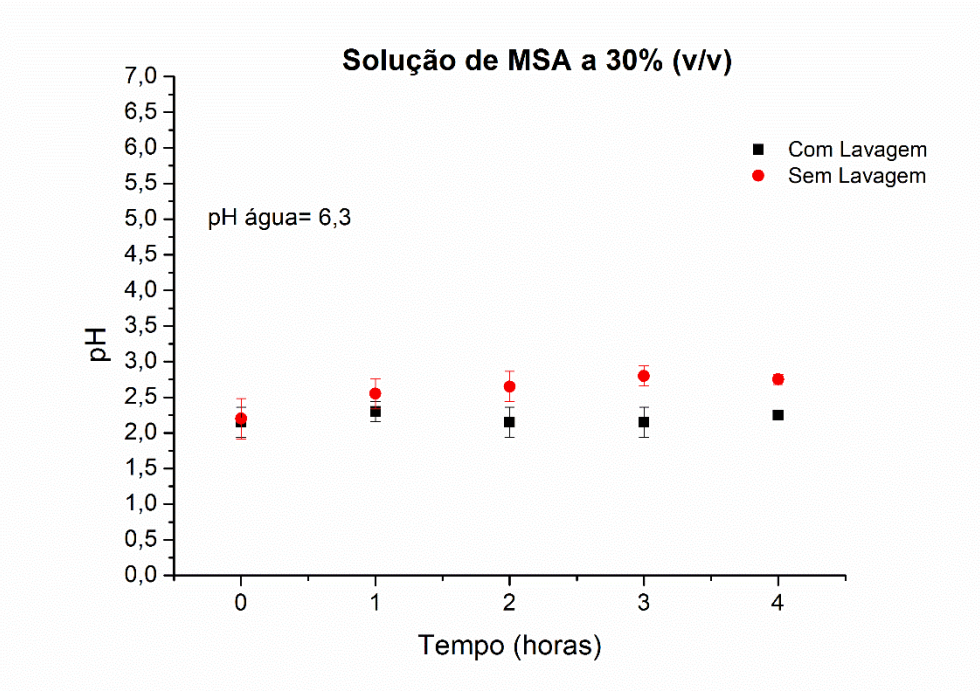

Gráfico 34 - Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 30 %(v/v).

Tabela 18 - Porcentagem de ácido liberado em água pelas partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de 10 %(v/v).

Solução de MSA a 10 %(v/v)						
Tempo	Sem lavagem ($m_{partícula}$= 0,5003 g)			Com lavagem ($m_{partícula}$= 0,5081 g)		
	pH	$[H^+]$	% liberada *	pH	$[H^+]$	% liberada *
0 h	2,90	1,26 x10^{-3}	26 %	3,45	3,55 x10^{-4}	7 %
1 h	2,95	1,12 x10^{-3}	24 %	3,30	5,01 x10^{-4}	10 %
2 h	3,05	8,91 x10^{-4}	19 %	3,35	4,47 x10^{-4}	9 %
3 h	2,95	1,12 x10^{-3}	24 %	3,20	6,31 x10^{-4}	13 %
4 h	2,90	1,26 x10^{-3}	26 %	3,30	5,01 x10^{-4}	10 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Tabela 19 - Porcentagem de ácido liberado em água pelas partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de 20 %(v/v).

Solução de MSA a 20 %(v/v)						
Tempo	Sem lavagem ($m_{partícula}$= 0,5226 g)			Com lavagem ($m_{partícula}$= 0,5209 g)		
	pH	$[H^+]$	% liberada *	pH	$[H^+]$	% liberada *
0 h	2,55	2,82 x10^{-3}	58 %	2,90	1,26 x10^{-3}	26 %
1 h	2,60	2,25 x10^{-3}	51 %	2,95	1,12 x10^{-3}	23 %
2 h	2,45	3,5 x10^{-3}	73 %	2,95	1,12 x10^{-3}	23 %
3 h	2,45	3,5 x10^{-3}	73 %	3,00	1,00 x10^{-3}	21 %
4 h	2,45	3,5 x10^{-3}	73 %	3,00	1,00 x10^{-3}	21 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Tabela 20 - Porcentagem de ácido liberado em água pelas partículas de PS/CL20A dopadas com solução ácida de 30 %(v/v).

Tempo	Solução de MSA a 30 %(v/v)					
	Sem lavagem ($m_{partícula}$= 0,5378 g)			Com lavagem ($m_{partícula}$= 0,5114 g)		
	pH	$[H^+]$	% liberada *	pH	$[H^+]$	% liberada *
0 h	2,20	6,31 x10^{-3}	69 %	2,15	7,08 x10^{-3}	81 %
1 h	2,55	2,82 x10^{-3}	31 %	2,30	5,01 x10^{-3}	58 %
2 h	2,65	2,24 x10^{-3}	24 %	2,15	7,08 x10^{-3}	81 %
3 h	2,80	1,59 x10^{-3}	17 %	2,15	7,08 x10^{-3}	81 %
4 h	2,75	1,78 x10^{-3}	19 %	2,25	7,08 x10^{-3}	65 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Analisando-se os resultados comparativos entre a liberação de ácido pelas partículas previamente lavadas e não lavadas, vê-se que a quantidade de ácido que migrou para a solução aquosa foi menor para as partículas que foram lavadas, uma vez que a lavagem removeu apenas o ácido da superfície da partícula.

Para as partículas de nanocompósito, também foi executado um estudo do perfil de liberação do ativo em água, quando as partículas estavam submetidas a uma agitação constante. Os resultados obtidos mostraram que a agitação da suspensão de partículas em água não exercia influência na liberação do ativo, do mesmo modo que foi constatado para as partículas de poliestireno, como pode ser visualizado nos Gráficos 35, 36 e 37.

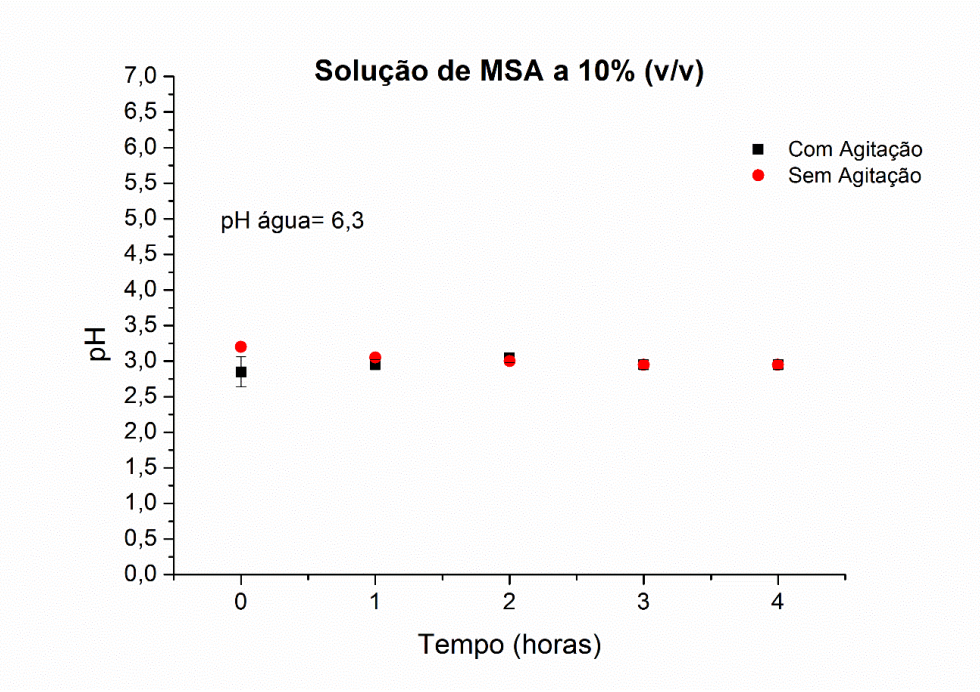

Gráfico 35 – Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 10 %(v/v).

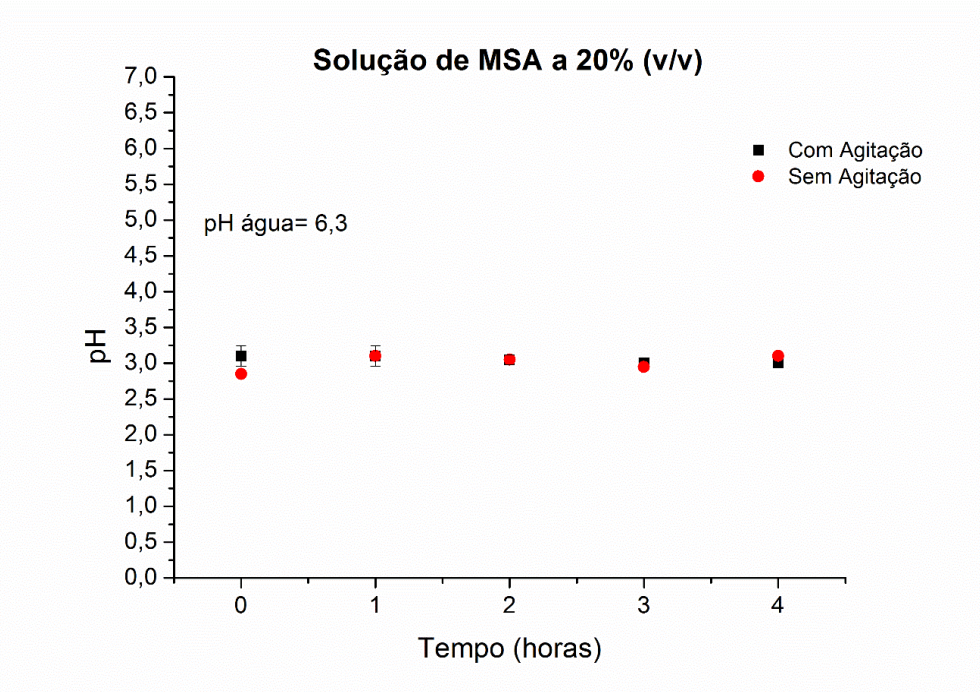

Gráfico 36 – Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 20 %(v/v).

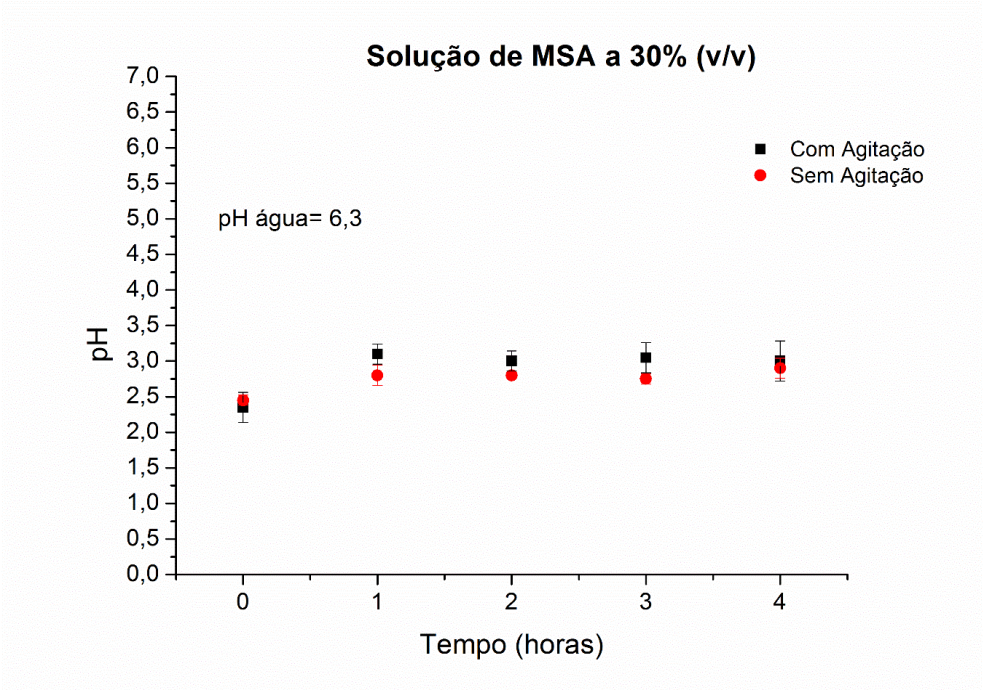

Gráfico 37 – Perfil de liberação em água das partículas de PS/CL20A (com e sem agitação) dopadas com solução de MSA a 30 %(v/v).

As partículas em estudo foram deixadas imersas em água por um período de 2 meses. Durante esse tempo, foi constatado que não houve mudança significativa no pH, mesmo após 60 dias em água. Isso implica em dizer que ou todo o ácido encapsulado foi liberado ou houve liberação de apenas uma parte do ácido que estava no interior das partículas. Os valores do pH da suspensão, medido durante os 2 meses de imersão, estão exibidos na Tabela 21.

Tabela 21 - Liberação das partículas de PS/CL20A em 2 meses de imersão em água.

Concentração da solução ácida encapsulada	1 dia	2 dias	7 dias	2 meses
10 %(v/v)	2,8	2,7	2,8	2,6
20 %(v/v)	2,8	2,2	2,8	3,0
30 %(v/v)	2,6	2,6	2,6	2,8

Para constatar se todo o ácido encapsulado havia sido liberado em água, no final dos 2 meses, a suspensão de água foi filtrada, as partículas foram levadas à estufa por algumas horas e então foram solubilizadas em solução IAT, a fim de determinar os teores de ácido ainda encapsulados. Com os resultados de titulação potenciométrica obtidos, verificou-se que ainda havia certa quantidade de ácido no interior das partículas que estavam imersas em água. As quantidades de ácido liberadas em água estão exibidas na Tabela 22. Esse resultado parece confirmar que a liberação em água é controlada essencialmente por fatores termodinâmicos e pela alta mobilidade do ácido na matriz, mesmo na presença de argila, justificando que o equilíbrio seja atingido rapidamente.

Tabela 22 - Porcentagem de ácido liberado pelas partículas de PS/CL20A após 2 meses de imersão em água.

Concentração da solução ácida encapsulada	% ácido liberada em 2 meses
10 %(v/v)	34 %
20 %(v/v)	20 %
30 %(v/v)	25 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada no início.

6.4.5.3 Liberação em fluido de perfuração

O estudo da liberação do ácido em fluido de perfuração também foi executado para as partículas de nanocompósito. A metodologia empregada no teste foi a mesma empregada para as partículas de poliestireno, em que 30 mL de fluido de perfuração foram adicionados a 0,5 g de partículas. Em tempos pré-fixados, o pH dos fluidos foi medido, a fim de se determinar se havia variação do pH em decorrência da liberação do ácido. Os valores de pH medidos com o tempo estão exibidos no Gráfico 38.

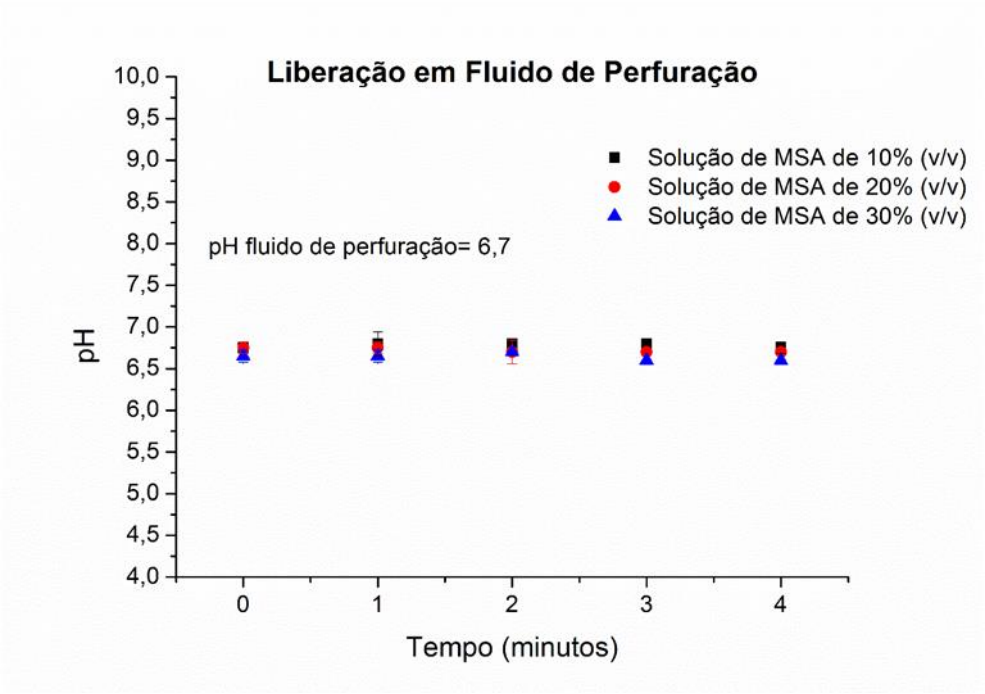

Gráfico 38 - Perfil de liberação em fluido de perfuração para as partículas de PS/C20A.

Vê-se que, para as partículas sintetizadas com o nanocompósito de poliestireno/cloisite20A e dopadas com solução de ácido metanossulfônico de diferentes concentrações, não houve liberação do ativo para o fluido de perfuração. As medidas de pH com o tempo mostram que os valores obtidos foram constantes, corroborando os resultados anteriores.

6.4.6 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de PS/CL20A

Foram realizadas imagens de microscópio eletrônico de varredura, a fim de verificar se a superfície do nanocompósito apresentava morfologia que pudesse explicar a migração do ácido para fora da partícula. As micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura estão exibidas nas Figuras 64, 65, 66 e 67.

Com base nas micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura, vê-se que a incorporação da argila organofílica à matriz polimérica reduziu a quantidade de irregularidades na superfície da partícula; porém não os eliminou completamente.

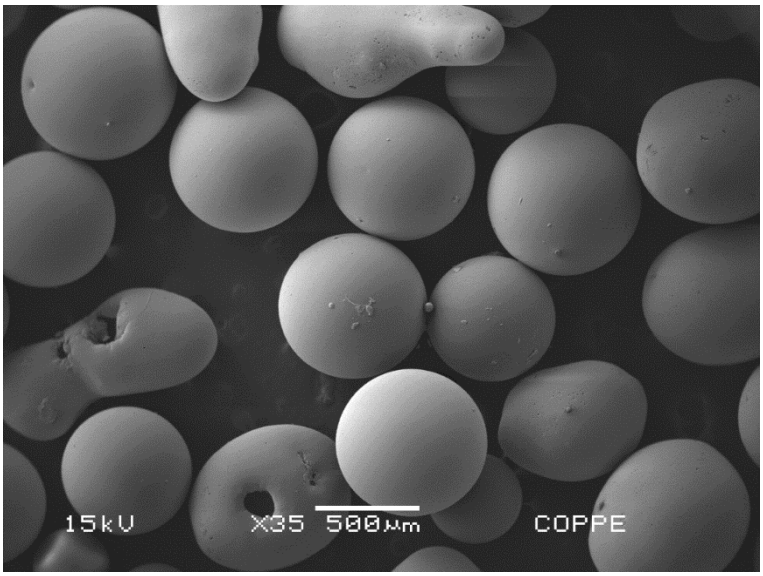

Figura 64 - Partículas de PS/C20A com água encapsulada.

Figura 65 - Partículas de PS/C20A dopadas com solução ácida a 10 %(v/v).

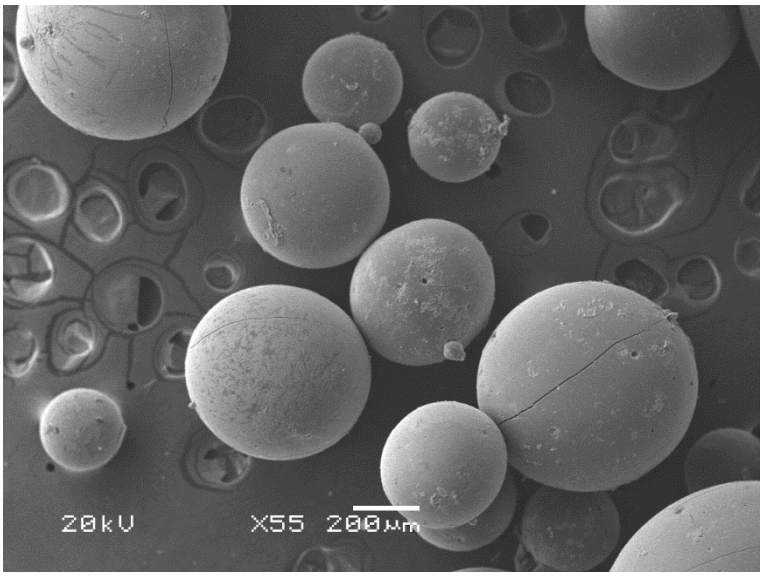

Figura 66 - Partículas de PS/C20A dopadas com solução ácida a 20 %(v/v).

Figura 67 - Partículas de PS/C20A dopadas com solução ácida a 30 %(v/v).

6.4.7 Cromatografia de permeação em gel do PS e do PS/CL20A

A técnica de cromatografia de permeação em gel foi utilizada para a determinação das diferentes massas molares médias e da distribuição de massas molares dos polímeros. Nesse trabalho, não foi possível realizar o acompanhamento do crescimento das cadeias poliméricas com o tempo durante as duas etapas da reação polimérica, devido à presença da solução concentrada de ácido, que poderia danificar o sistema de GPC.

Diante disso, e para que fosse possível determinar a distribuição de massas molares, foi necessário realizar a purificação do polímero. A purificação das partículas poliméricas foi realizada solubilizando 0,5 g de partículas em 50 mL de tolueno e precipitando o polímero com 500 mL de etanol. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras de partículas contendo solução ácida encapsulada. Após a precipitação, o polímero foi levado à estufa por alguns dias e, apenas depois, foi realizada a análise de GPC. Os resultados obtidos estão no Gráfico 39. Como pode ser visualizado no Gráfico 39, não houve alteração significativa na distribuição da massa molar dos polímeros formados, provalmente porque todas as amostras correspondiam ao polímero obtido com a purificação.

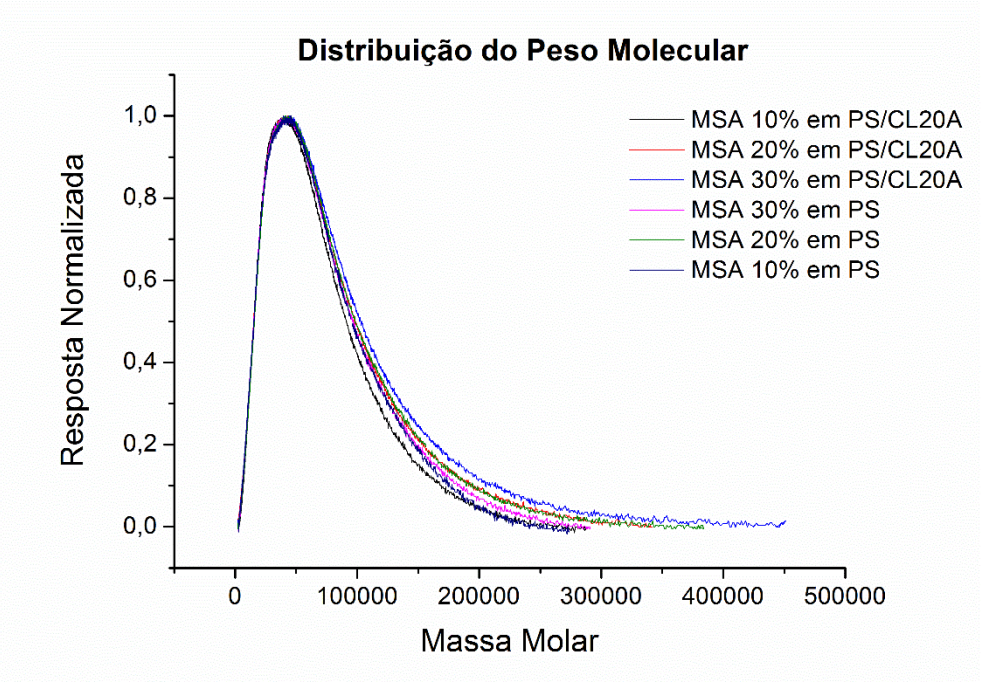

Gráfico 39 - Distribuição da massa molar dos polímeros obtidos.

6.4.8 Análise termogravimétrica do PS e do PS/CL20A

A análise termogravimétrica foi realizada para fins de comparação entre a degradação térmica e a estabilidade das partículas de poliestireno e poliestireno/cloisite20A. As partículas utilizadas para essa análise foram as partículas com solução aquosa sem ácido encapsulada. O resultado da análise termogravimétrica

pode ser visualizado pelas curvas de TGA e DTG dos Gráficos 40 e 41, respectivamente.

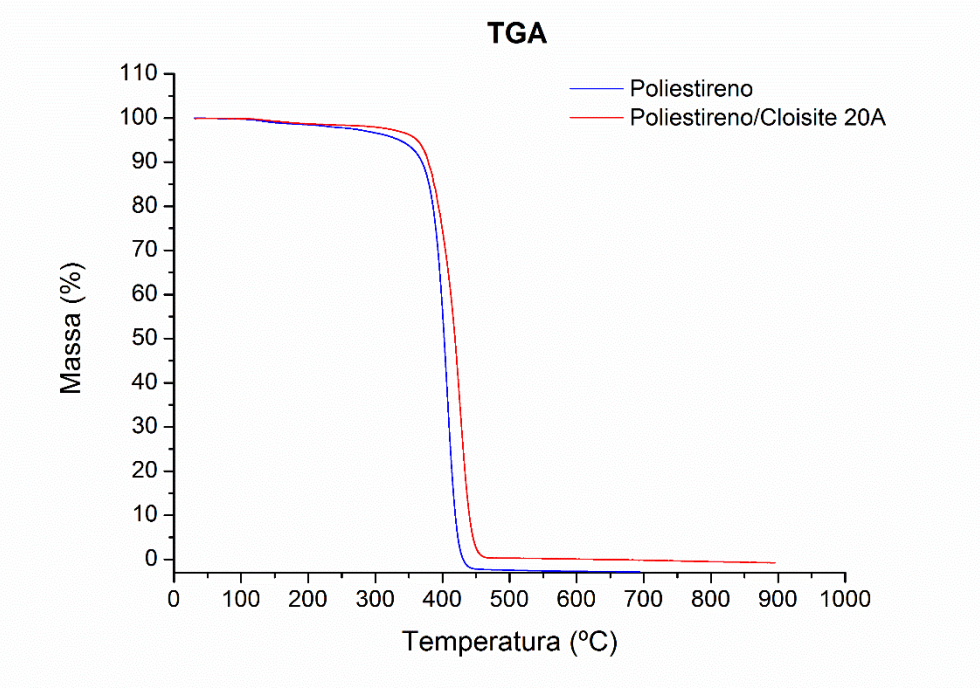

Gráfico 40 - Curva de perda de massa do PS e do PS/CL20A.

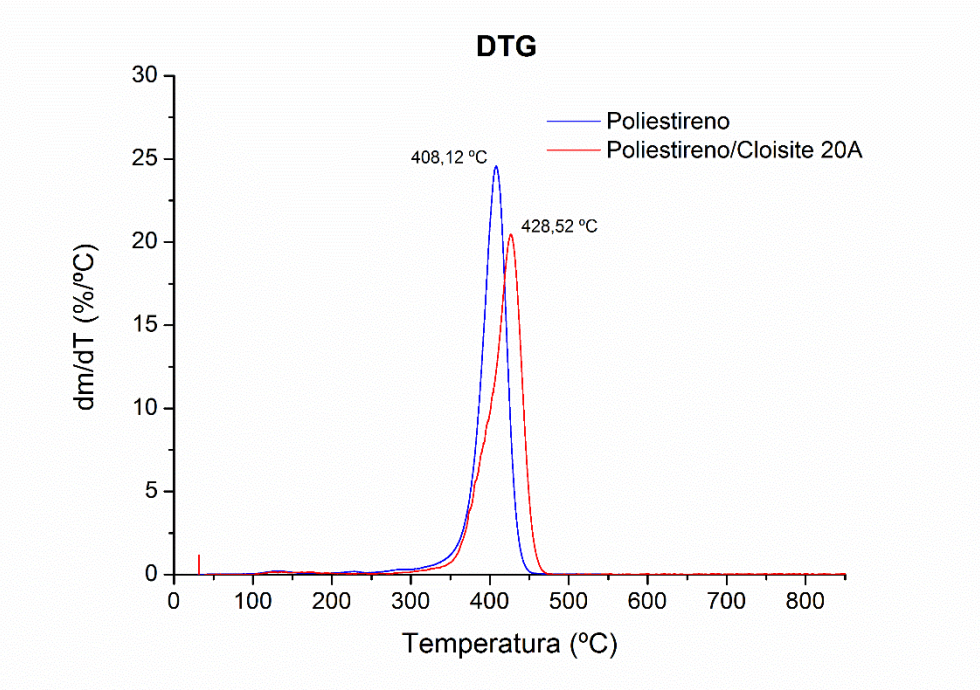

Gráfico 41 - Curva de DTG para o PS e PS/CL20A.

A curva de TGA mostra que, para as partículas de poliestireno, a degradação teve início em aproximadamente 350 ºC e término em 450 ºC. O mesmo resultado foi obtido por Jesus (2014). Para as partículas de poliestireno/cloisite20A, a faixa de temperatura de degradação teve um leve deslocamento para a direita, provando que houve um aumento da estabilidade térmica. A existência de resíduo corresponde à presença da argila organofílica.

Pela curva de DTG é possível verificar que houve um aumento da temperatura na qual ocorre a maior perda de massa, de 408 ºC para 428 ºC. Esse aumento da estabilidade térmica do material já era esperado, uma vez que essa já é uma das vantagens dos nanocompósitos, em relação a materiais puros.

Existem muitos estudos sobre nanocompósitos relacionados à estabilidade térmica destes materiais. Resultados de análise térmica mostram que a temperatura de decomposição pode variar mediante a adição de argila e do tipo de estrutura (DOH; CHO, 1998; ZHU et al., 2001). O mecanismo de estabilidade térmica apresentado pelos nanocompósitos pode ser explicado pelo efeito de barreira exercido pela argila dispersa no polímero, que impede a transferência de calor, resultando em um decréscimo da taxa de decomposição (CHEN; VYAZOVKIN, 2006).

6.5 ENCAPSULAMENTO EM POLI (ESTIRENO-CO-DIVINILBENZENO)

Com a realização do encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de poliestireno, foram obtidas partículas com distribuição de tamanhos dentro da faixa requerida nesse trabalho (800 µm). Já para as partículas de nanocompósito, a faixa de tamanhos de partículas abrangeu tamanhos maiores. A metodologia de encapsulamento aplicada nesse trabalho possibilitou a obtenção de partículas com ácido metanossulfônico encapsulado e elevadas eficiências de encapsulamento, tanto para as partículas de PS como para as de PS/CL20A.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a existência de irregularidades na superfície das partículas, devido à remoção de gotículas de água. A existência de tais irregularidades pode contribuir para a migração do ativo para ao ambiente externo. Apesar de não ter havido liberação significativa durante o

armazenamento e em fluido de perfuração para nenhuma das partículas, houve a liberação rápida do ativo quando as partículas foram imersas em água.

Criar uma partícula impermeável em água constitui um dos objetivos desse trabalho e que ainda precisa ser alcançado; portanto, resolveu-se sintetizar uma partícula com uma matriz polimérica reticulada, para que fosse possível aprisionar de forma mais eficaz o ativo hidrofílico. Sendo assim, o encapsulamento em partículas feitas do copolímero de estireno-divinilbenzeno foi estudado.

Um polímero reticulado consiste em uma rede na qual cadeias poliméricas lineares estão interconectadas. No caso do copolímero de estireno, espaços internos ou cavidades de tamanho definido são produzidos durante o processo de polimerização, dependendo da natureza do agente reticulante. Na Figura 68 é possível visualizar as diferenças entre as cadeias poliméricas lineares, ramificadas e reticuladas.

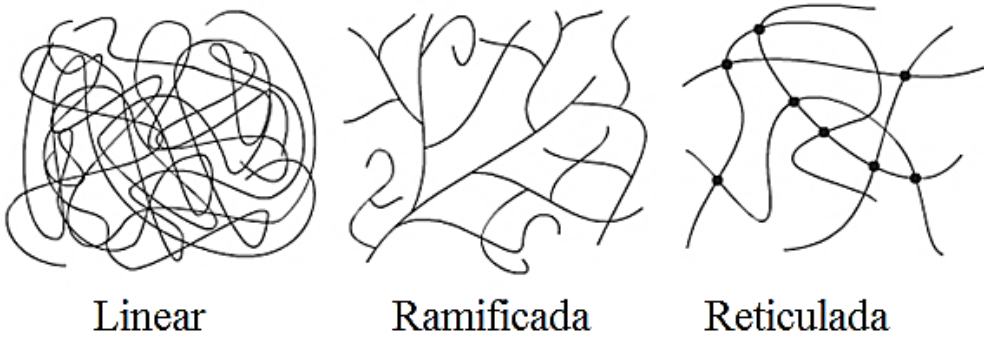

Figura 68 - Tipos de cadeias poliméricas.

Durante a síntese de materiais poliméricos reticulados, é característico que em algum ponto da reação se obtenha uma fração polimérica insolúvel, também conhecida como gel. O gel é insolúvel em todos os solventes, mesmo em temperaturas elevadas. Ele corresponde à formação de uma rede polimérica tridimensional, na qual as cadeias estão conectadas umas às outras, formando-se moléculas macroscópicas (AGUIAR, 2013).

À medida que a polimerização avança para além do ponto de gelificação, ocorre uma mudança dramática na mistura reacional, formando-se um polímero de viscosidade infinita. A copolimerização por radicais livres de monômeros vinílicos com uma

pequena quantidade de monômeros divinílicos apresenta-se como uma das rotas mais simples para a síntese de redes poliméricas e géis (AGUIAR, 2013).

O copolímero de estireno-divinilbenzeno é muito utilizado em aplicações de coluna de cromatografia. Angelica, Neves e Dias (1997) estudaram a aplicação de partículas esféricas e porosas de PS-DVB, obtidas por meio da polimerização em suspensão, como material de empacotamento em colunas de cromatografia por exclusão de tamanho. A porosidade dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno é produzida pela polimerização dos monômeros em presença de diluentes, também denominados agentes formados de poros.

Outra aplicação muito comum do copolímero PS-DVB é a síntese de resinas trocadoras de íons. Pabalan e Bertetti (2001) sintetizaram resinas de PS-DVB funcionalizada com ácidos sulfônicos para aplicações como catalisadores em muitos processos químicos, como por exemplo na desidratação em álcoois em olefinas ou éteres, realizada por Harmer e Sun (2001).

6.5.1 Preparo das partículas de PS-DVB

O preparo das partículas de PS-DVB seguiu a mesma metodologia empregada para as partículas de PS e PS/Cloisite20A. A adição de DVB se deu no início da primeira etapa da reação de polimerização. Primeiramente, foi realizado um teste com a adição de 5 %(m/m) de DVB; entretanto, como o turrax foi usado como instrumento de dispersão na primeira etapa da reação de polimerização, optou-se por realizar essa agitação por apenas 5 minutos, como uma forma de garantir que a mistura reacional não chegasse ao ponto de aumentar drasticamente sua viscosidade e danificar o equipamento. Esse teste foi realizado apenas como uma forma de verificar se as partículas de DVB apresentariam uma superfície sem irregularidades. As condições experimentais para esse teste estão apresentadas na Tabela 23.

Após a obtenção das partículas, foram feitas micrografias de MEV, a fim de verificar se houve a formação de uma superfície sem irregularidades, com a adição de divinilbenzeno. As micrografias obtidas por MEV correspondem às Figuras 69, 70 e 71.

Como pode ser visualizado nas Figuras 69, 70 e 71, as partículas de copolímero de estireno-divinilbenzeno não apresentaram uma superfície irregular; logo, a adição de DVB é promissora para a síntese de partículas com menor vazamento de ácido em água.

Tabela 23 - Condições experimentais para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS-DVB.

Primeira etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 6.500 rpm; Tempo: 5 min.	Fase contínua (70 %m/m): Estireno (93 %m/m); BPO (2 %m/m); DVB (5 %m/m);	Fase dispersa (30 %m/m): Solução aquosa: sem ácido, 10, 20 e 30 %(v/v)
Segunda etapa da reação de polimerização		
Temperatura: 90 ºC; Agitação: 700 rpm; Tempo: 3 h.	Fase contínua (70 %m/m): Solução de PVA (0,5 %m/m).	Fase dispersa (30 %m/m): Emulsão primária.

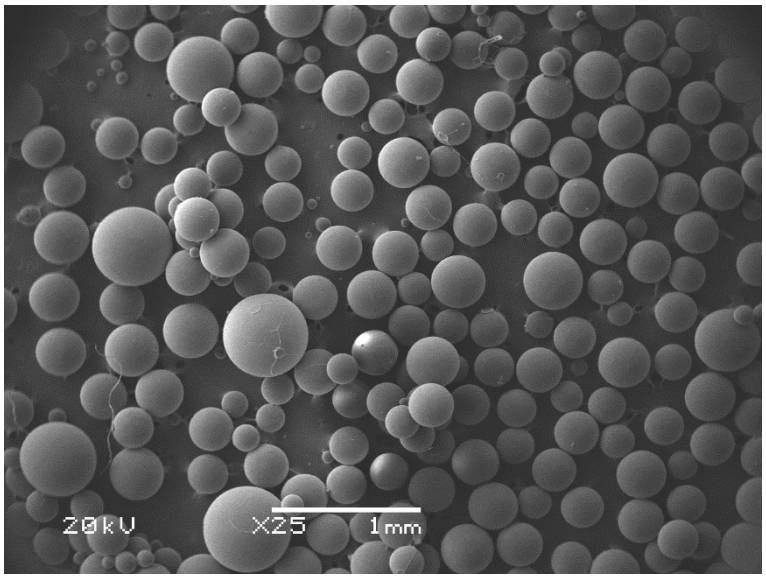

Figura 69 - Partícula de PS-DVB dopadas com solução ácida a 10 %(v/v).

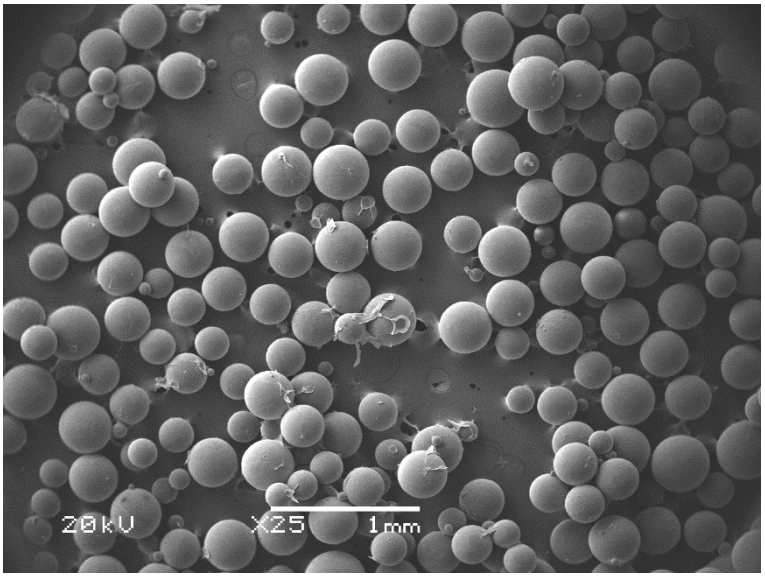

Figura 70 - Partícula de PS-DVB dopadas com solução ácida a 20 %(v/v).

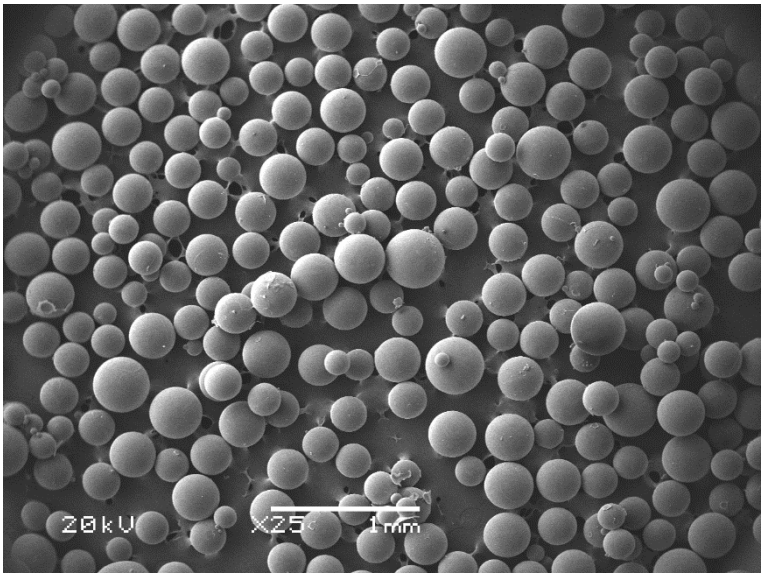

Figura 71 - Partícula de PS-DVB dopadas com solução ácida a 30 %(v/v).

Foram realizados testes de eficiência de encapsulamento por titulação potenciométrica para as partículas de PS-DVB. Os resultados obtidos ficaram bem abaixo dos resultados obtidos com as partículas de PS e PS/CL20A, como pode ser visualizado na Tabela 24. Esse baixo valor de eficiência pode ser explicado pelo fato de que a emulsão primária foi agitada por apenas 5 minutos e não ficou suficientemente viscosa para manter dispersas as gotas de solução ácida.

Tabela 24 - Eficiência de encapsulamento das partículas de PS-DVB (com 5 % de DVB e 5 min de agitação no turrax).

Concentração da solução ácida encapsulada	Eficiência de encapsulamento
10 %(v/v)	16 %
20 %(v/v)	8 %
30 %(v/v)	6 %

Testes de liberação em água também foram realizados a fim de avaliar se ainda estava havendo liberação do ativo em água. Os testes foram executados da mesma forma que para as partículas de PS e PS/CL20A. Os valores de pH da suspensão, medidos com o tempo, estão exibidos no Gráfico 42. É importante salientar, que todas as partículas foram lavadas.

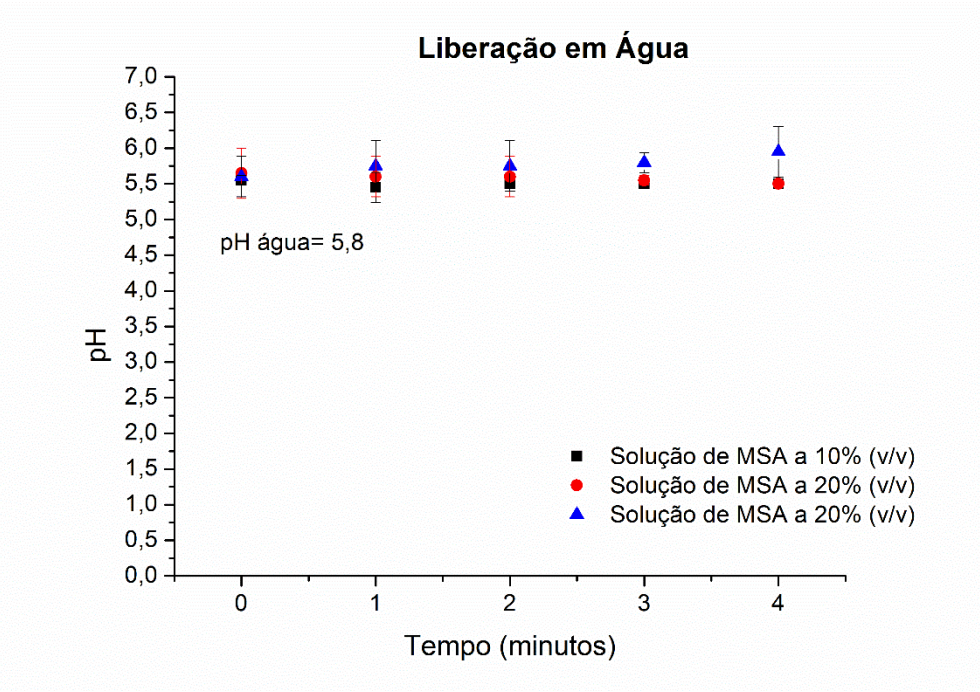

Gráfico 42 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (com 5 % de DVB e 5 min de agitação no turrax).

Como pode ser visualizado no Gráfico 42, o pH da água usada nos testes de liberação estava em torno de 5,8. Com a adição das partículas, o pH não apresentou uma queda drástica, como aconteceu com o perfil de liberação das partículas de PS e PS/CL20A. Através da equação de relaciona pH com concentração de íons H^+, foram calculados os valores de pH que a suspensão deveria adquirir caso todo o ácido encapsulado tivesse sido liberado. Os valores de pH, considerando 100 % de liberação do ácido encapsulado, estão agrupados na Tabela 25.

Tabela 25 - Valores do pH da solução caso a liberação fosse de 100 %.

Concentração da solução ácida encapsulada	$m_{partículas}$	Ef. Encap.	$m_{ác.encapsulada}$	$\left[H^+\right] = \frac{m_{ác.liberada}}{PM_{ácido}.V_{água}}$	pH
10 %(v/v)	0,5094 g	16 %	$2,4x10^{-3}$	$8,5x10^{-4}$	3,1
20 %(v/v)	0,5060 g	8 %	$2,4x10^{-3}$	$8,4x10^{-4}$	3,1
30 %(v/v)	0,5094 g	6 %	$2,8x10^{-3}$	$9,5x10^{-4}$	3,0

Os resultados exibidos na Tabela 25, nos mostram que o pH da suspensão deveria cair de 5,8 para 3,0, caso todo o ácido encapsulado tivesse sido liberado. Sendo assim, como não houve alteração significativa no pH da água usada no teste de liberação, pode-se dizer que a adição de DVB contribuiu para a formação de uma rede polimérica tridimensional que aprisionou de forma mais eficaz o ativo, impedindo que o mesmo migrasse para fora da partícula.

Em função dos resultados anteriores, outro desafio surgiu: realizar a copolimerização do estireno-divinilbenzeno utilizando o mesmo sistema de agitação que vem sendo empregado ao longo desse trabalho (turrax) por mais que 5 minutos, para que se obtenha uma maior conversão da reação e seja possível aumentar a eficiência do

encapsulamento. Porém, o tempo não pode ser tão alto a ponto de que se forme o gel altamente viscoso que pode comprometer o funcionamento do turrax.

As condições experimentais aplicadas à primeira etapa da reação de polimerização, para os próximos experimentos de síntese de partículas de PS-DVB, visando ao aumento da eficiência de encapsulamento, estão exibidas na Tabela 26.

Tabela 26 - Condições experimentais, da primeira etapa da reação de polimerização, para o encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas de PS-DVB.

Condições fixas	Tempo de agitação	% de DVB
Temperatura: 90 ºC	15 min	2 %
Agitação: 6.500 rpm	30 min	2 %
Solução de MSA encapsulada a 10 %(v/v)	45 min	0,5 %

Para o teste realizado com 15 minutos de agitação, a emulsão primária formada não apresentou a formação de gel e também não separou as fases, como pode ser visualizado na Figura 72(a); entretanto, a viscosidade elevada não permitiu a formação de partículas durante a segunda etapa da reação de polimerização. Na etapa de polimerização em suspensão, a emulsão primária aglomerou ao redor do impelidor, como mostra a Figura 72(b), impedindo que a agitação continuasse.

A formação do gel viscoso, na emulsão primária, aconteceu aproximadamente com 30 minutos de agitação no turrax. A Figura 73 mostra o momento que ocorreu a formação do gel. Portanto, a janela operacional de interesse está na faixa entre 5 a 15 minutos de reação na etapa de formação da emulsão primária; para uma quantidade de DVB de 2 %(m/m), com relação à fase oleosa.

A condição operacional que permitiu a agitação da emulsão primária até 45 minutos (tempo usado nos outros experimentos com PS e PS/Cloisite20A) foi com a adição de 0,5 %(m/m) de DVB, com relação à fase oleosa. Nessa condição operacional, foram formadas partículas de PS-DVB dopadas com solução ácida de MSA a 10, 20 e 30 %(v/v).

(a) (b)

Figura 72 – Operação com 2 %(m/m) de DVB e 15 min de agitação no turrax: (a) aspecto da emulsão primária; (b) incrustação da massa polimérica no impelidor do segundo reator.

Figura 73 - Gel reticulado formado com 2 %(m/m) de DVB e 30 min de agitação no turrax.

6.5.2 Análise gravimétrica da polimerização do PS-DVB

Foram coletadas alíquotas da emulsão primária, elaborada com 0,5 %(m/m) de DVB (em relação à fase oleosa), para a avaliação da conversão da reação de copolimerização do estireno-divinilbenzeno. A análise gravimétrica foi realizada da mesma forma que para as reações do PS e do PS/CL20A. Os resultados obtidos estão plotados no Gráfico 43. Pelo Gráfico 43, vê-se que a conversão da reação de copolimerização foi maior do que a obtida com a polimerização do PS e do PS/CL20A (Gráficos 8 e 24), o que pode ser explicado pelo crescimento mais rápido da viscosidade do meio reacional devido à reticulação do polímero.

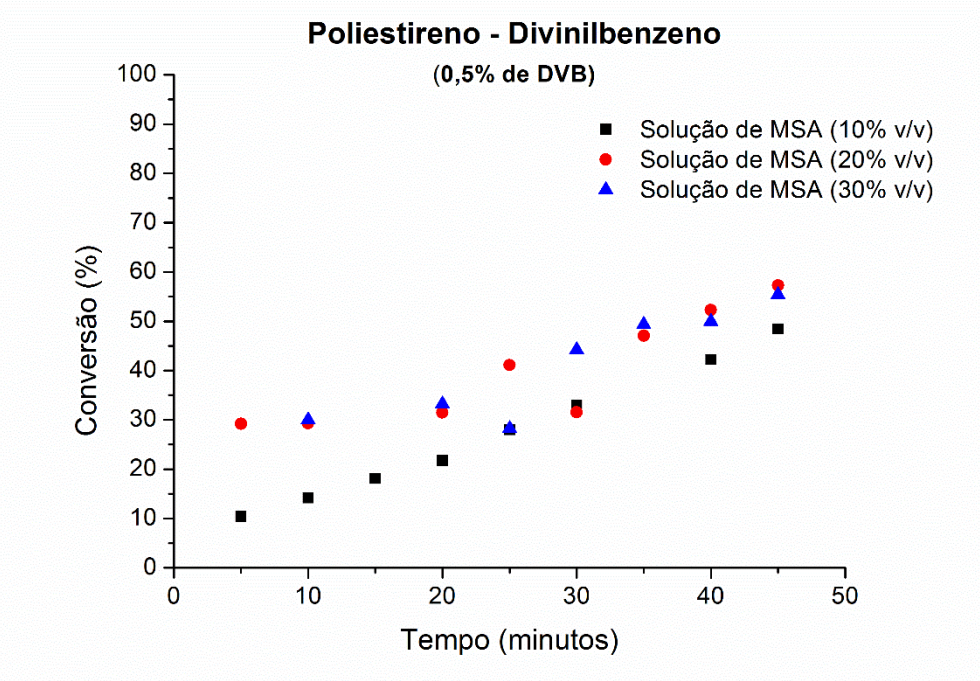

Gráfico 43 - Conversão da primeira etapa da reação de polimerização do copolímero PS-DVB.

6.5.3 Distribuição de tamanhos das partículas de PS-DVB

A distribuição de tamanhos de partículas foi avaliada pelo *software* PSDA 1.0 (*Particle Size Distribution Analyzer*) e os resultados obtidos podem ser encontrados nos Gráficos 44, 45 e 46, baseados nas micrografias das Figuras 74, 75 e 76.

Pelos resultados obtidos, de distribuição de tamanho de partículas, confirma-se o alargamento da faixa de tamanhos de partículas para todas as partículas, com relação à

distribuição obtida para as partículas de PS e PS/CL20A. A mais alta viscosidade da emulsão primária, devido à adição de DVB, contribui para a obtenção de partículas maiores, já que a força cisalhante exercida pelo impelidor do segundo reator de polimerização não é alta o suficiente para quebrar a emulsão primária em gotículas menores.

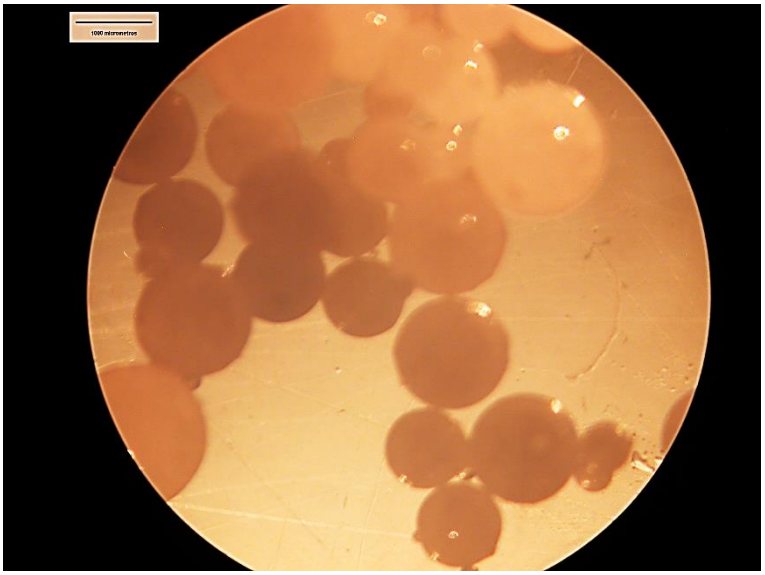

Figura 74 – Partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v).

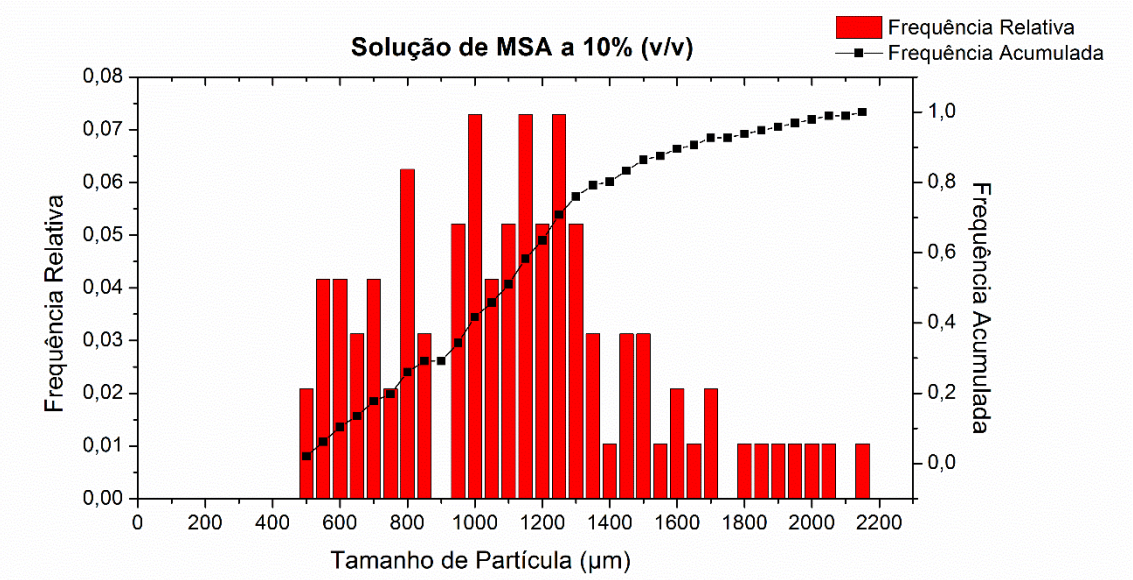

Gráfico 44 - Distribuição de tamanhos para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v).

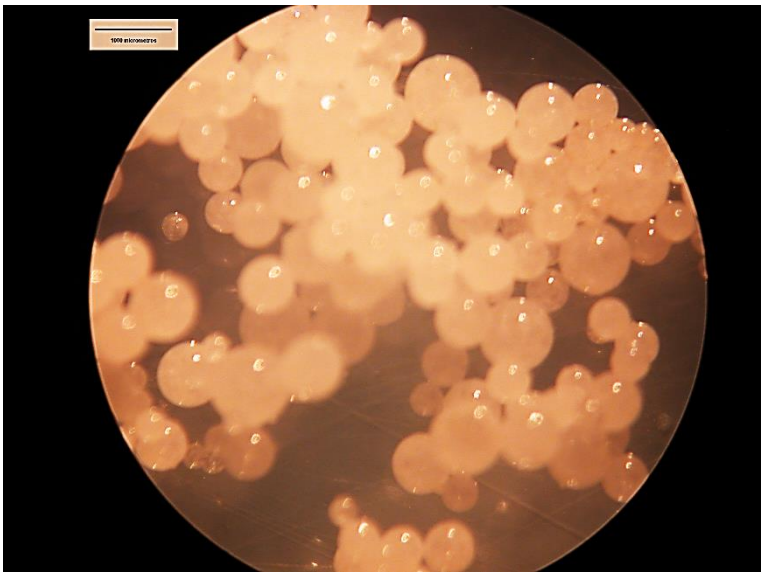

Figura 75 - Partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v).

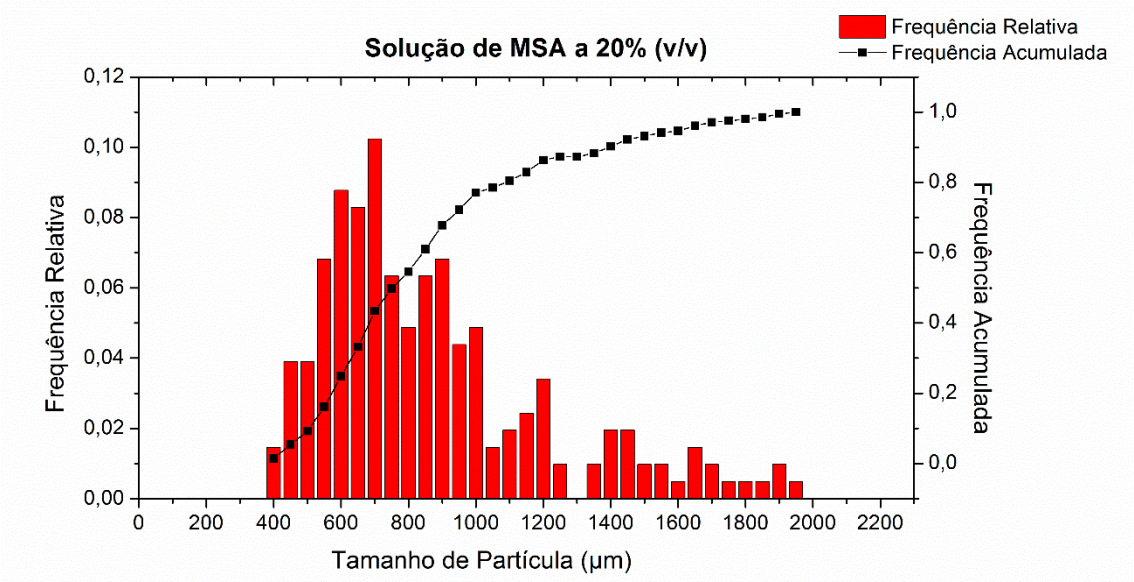

Gráfico 45 - Distribuição de tamanhos para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v).

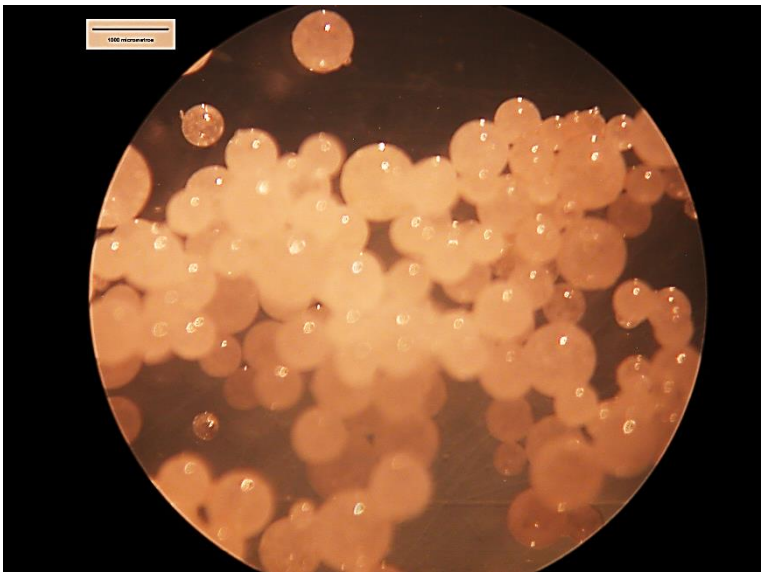

Figura 76 - Partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 30 %(v/v).

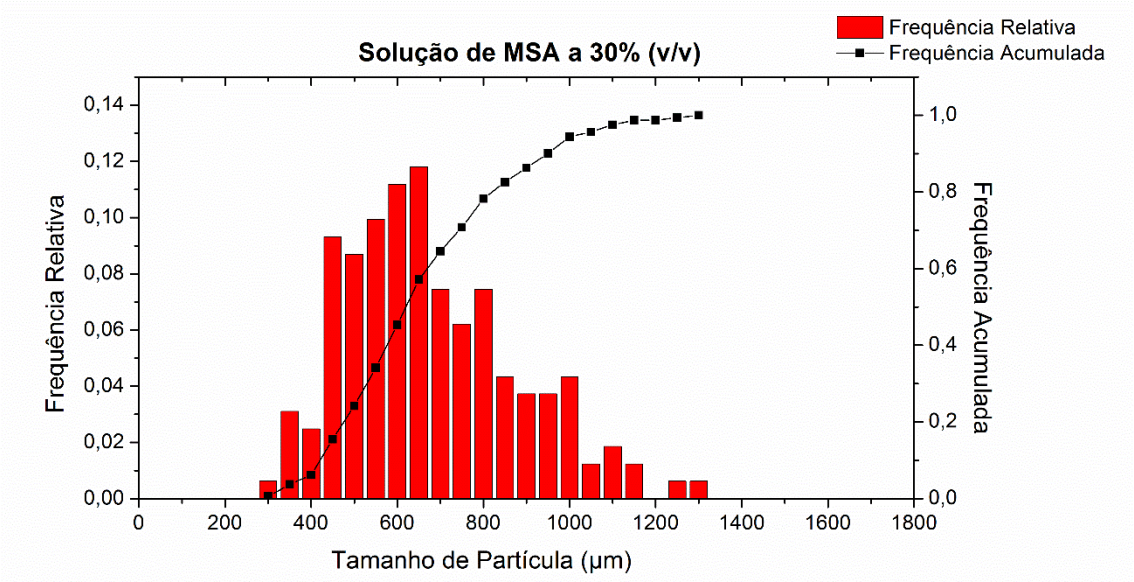

Gráfico 46 - Distribuição de tamanhos para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) dopadas com solução ácida de 30%(v/v).

6.5.4 Eficiência de encapsulamento em PS-DVB

Para a avaliação da eficiência de encapsulamento das partículas de PS-DVB, aplicou-se a mesma metodologia dos experimentos com PS e PS/CL20A, baseado na realização de uma titulação potenciométrica.

O índice de acidez total, medido pela titulação potenciométrica, requer que certa quantidade de partículas seja solubilizada em uma solução de tolueno, isopropanol e

água (solução IAT). Entretanto, deparamo-nos com um inconveniente: os polímeros reticulados não são solúveis em nenhum tipo de solvente, devido à grande quantidade de ligações cruzadas. Quando imersos em solvente, sofrem um processo chamado de intumescimento (inchamento). O grau de intumescimento depende da interação polímero-solvente e do grau de reticulação do polímero (SOARES et al., 2013).

Ao adicionar as partículas de PS-DVB em solução IAT, não houve a completa solubilização das partículas e, portanto, nem todo o ácido que estava encapsulado foi liberado. Logo, os resultados de eficiência de encapsulamento, obtidos pela titulação potenciométrica, podem estar subestimados. A Figura 77(a) mostra a solução IAT com partículas de copolímero dispersas, após 4 horas de agitação. É possível notar na Figura 77(b) que, mesmo depois da agitação e titulação, as partículas ainda estavam praticamente intactas.

Os valores de eficiência de encapsulamento medidos pela titulação estão plotados no Gráfico 47.

(a) (b)

Figura 77 – Partículas de PS-DVB: (a) após 4 h de agitação em solução IAT; (b) intactas após a titulação potenciométrica.

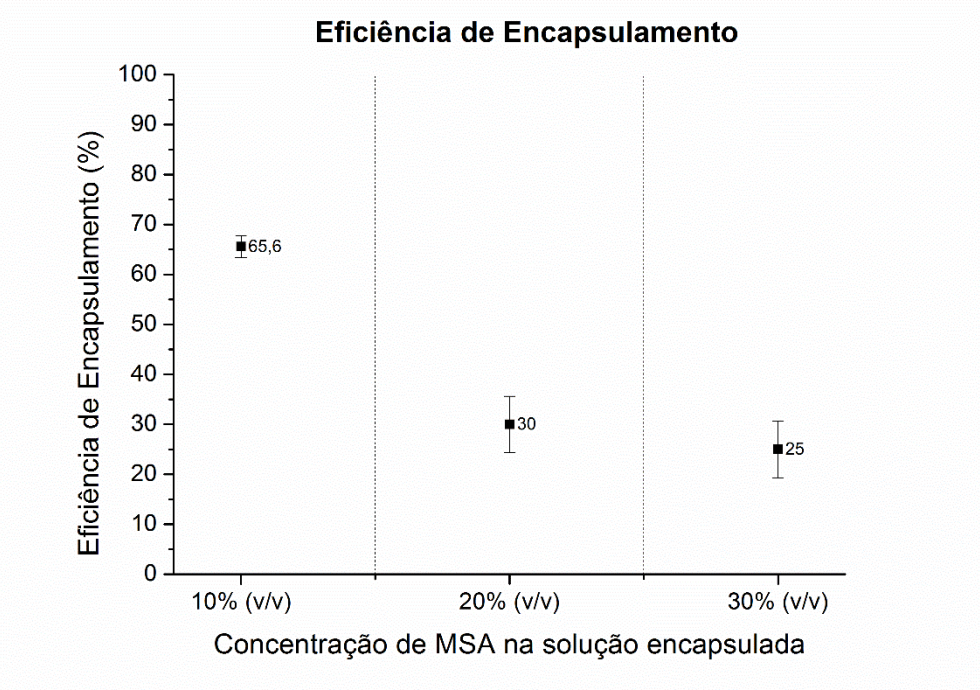

Gráfico 47 - Eficiência de encapsulamento para as partículas de PS-DVB (0,5 %m/m em relação a fase oleosa).

Analisando os resultados da titulação, vê-se que a maior eficiência foi obtida para uma solução de ativo menos concentrada. Esse resultado foi semelhante aos obtidos com o encapsulamento de MSA em PS e em PS/Cloisite20A. Porém, os resultados obtidos podem estar subestimados, uma vez que a partícula não foi totalmente solubilizada em solução IAT. Os baixos valores de eficiência de encapsulamento, obtidos com as partículas de PS-DVB (5 %m/m e 5 min de agitação), mostrados na Tabela 25, podem também estar abaixo dos valores verdadeiros, pois estas partículas também não se solubilizaram no solvente.

Os valores de eficiência de encapsulamento obtidos para as partículas de copolímero, exibidos no Gráfico 47, podem ser considerados bons, se for levado em consideração que podem estar subestimados e que o valor verdadeiro da eficiência de encapsulamento pode ser maior do que foi obtido.

6.5.5 Liberação do ativo encapsulado em PS-DVB

6.5.5.1 Liberação para o ar

Para as partículas de copolímero reticulado, não houve tempo hábil para avaliar a liberação do ativo para o ar; mas, considerando os resultados obtidos com as partículas de poliestireno e de poliestireno/cloisite20A, possivelmente não houve liberação do ativo de forma considerável durante o armazenamento.

6.5.5.2 Liberação em água

Para as partículas de copolímero, foram realizados testes de liberação em água, a fim de verificar se o objetivo de criar uma partícula que não apresentasse vazamento em água foi alcançado. Para o teste de liberação em água, foram utilizados dois tipos de partículas diferentes: uma lavada minutos antes do teste e outra que não passou por lavagem. O pH da suspensão foi medido com o tempo e os perfis de liberação estão plotados nos Gráficos 48, 49 e 50. Os resultados obtidos com o teste de liberação em água mostram que a lavagem das partículas retirou certa quantidade de ácido da superfície da partícula. Além disso, a queda do pH não foi tão brusca, como ocorreu para as partículas de PS e PS/CL20A. O que pode indicar menor taxa de liberação ou menor eficiência de encapsulamento.

A partir da equação que relaciona pH com $[H^+]$, calculou-se a porcentagem de ácido que foi liberado em água, com relação à quantidade que foi encapsulada. Os resultados obtidos estão exibidos nas Tabelas 27, 28 e 29. Analisando-se os resultados das Tabelas 27, 28 e 29, vê-se que a liberação do ativo, quando as partículas foram imersas em água, foi extremamente baixo. Logo, o objetivo de sintetizar partículas que não permitam a liberação ácido em água parece que foi alcançado com as partículas de copolímero reticulada de PS-DVB.

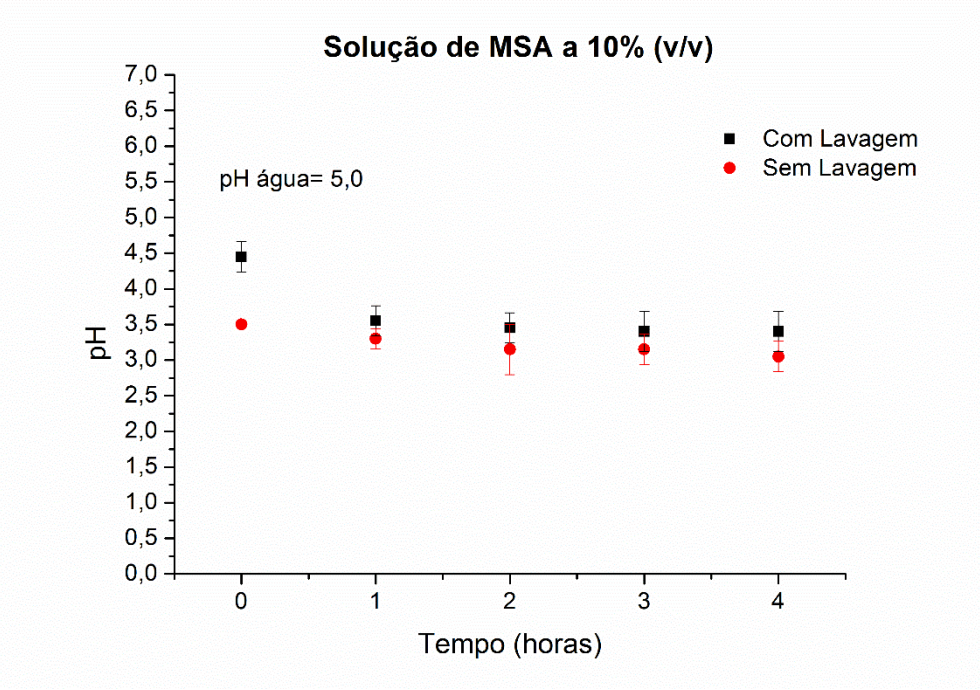

Gráfico 48 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (0,5%m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida a 10 %(v/v).

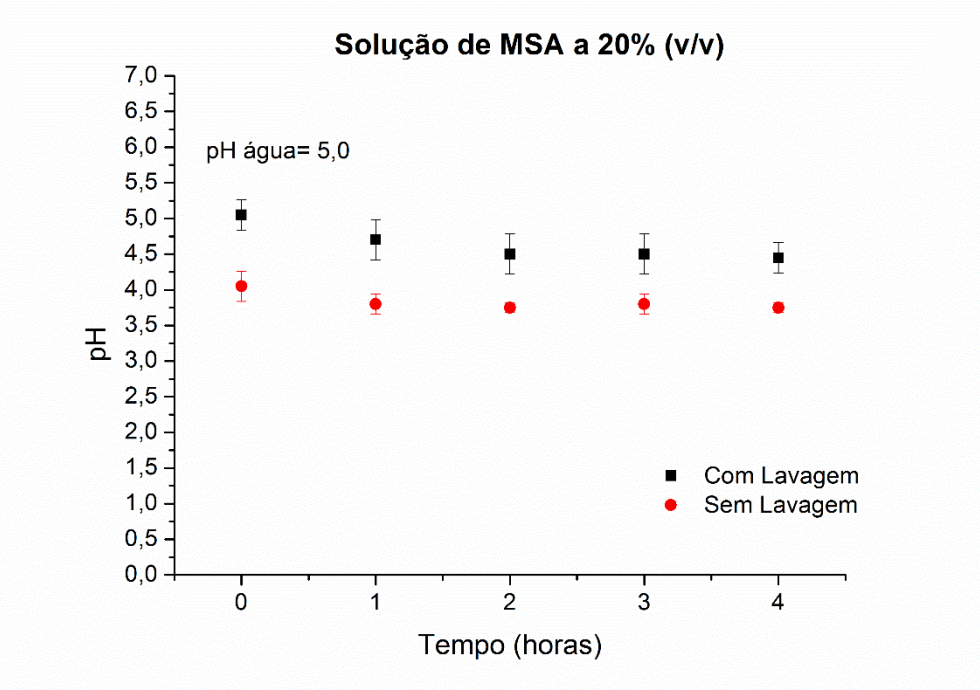

Gráfico 49 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (0,5%m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida a 20 %(v/v).

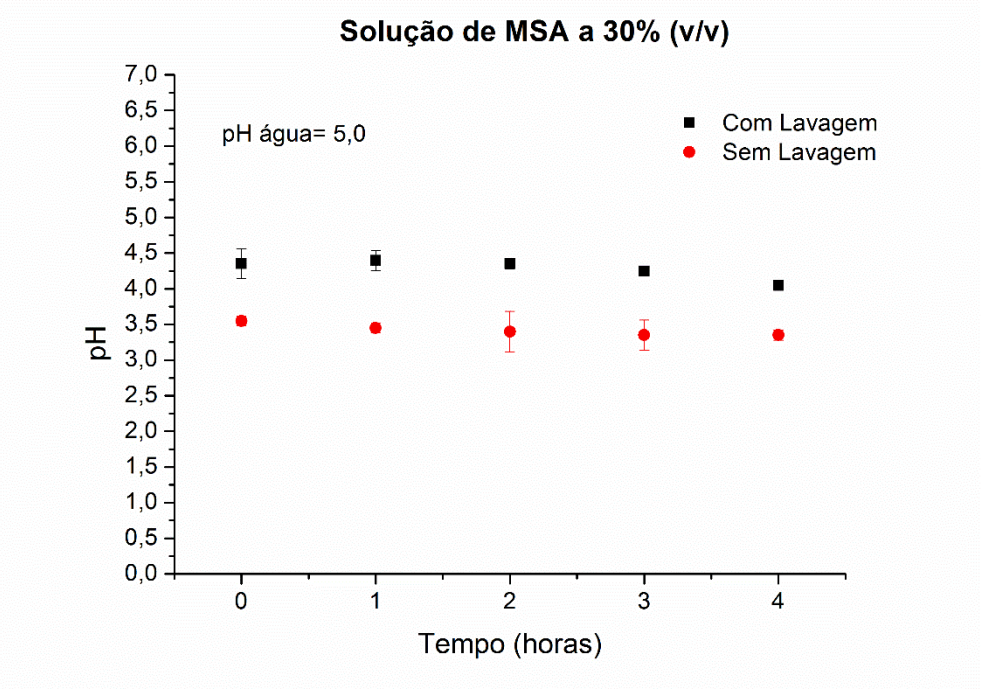

Gráfico 50 - Perfil de liberação em água das partículas de PS-DVB (0,5%m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida a 30 %(v/v).

Tabela 27 - Porcentagem de ácido liberada em água pelas partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 10 %(v/v).

Solução de MSA a 10 %(v/v)						
Tempo	Sem lavagem ($m_{partícula}$= 0,5015 g)			Com lavagem ($m_{partícula}$= 0,5114 g)		
	pH	$[H^+]$	% liberada	pH	$[H^+]$	% liberada
0 h	3,50	$3,16 \times 10^{-4}$	5 %	4,45	$3,55 \times 10^{-5}$	1 %
1 h	3,30	$5,01 \times 10^{-4}$	7 %	3,55	$2,82 \times 10^{-4}$	8 %
2 h	3,15	$7,08 \times 10^{-4}$	10 %	3,45	$3,55 \times 10^{-4}$	10 %
3 h	3,15	$7,08 \times 10^{-4}$	10 %	3,40	$3,98 \times 10^{-4}$	11 %
4 h	3,05	$8,91 \times 10^{-4}$	13 %	3,40	$3,98 \times 10^{-4}$	11%

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Tabela 28 - Porcentagem de ácido liberada em água pelas partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) (com e sem lavagem) dopadas com solução ácida de 20 %(v/v).

Solução de MSA a 20 %(v/v)						
Tempo	Sem lavagem ($m_{partícula}$= 0,5033 g)			Com lavagem ($m_{partícula}$= 0,5157 g)		
	pH	$[H^+]$	% liberada	pH	$[H^+]$	% liberada
0 h	4,05	8,91 x10^{-5}	3 %	5,05	8,91 x10^{-6}	0 %
1 h	3,80	1,58 x10^{-4}	5 %	4,70	2,00 x10^{-5}	1 %
2 h	3,75	1,78 x10^{-4}	6 %	4,50	3,16 x10^{-5}	1 %
3 h	3,80	1,58 x10^{-4}	5 %	4,50	3,16 x10^{-5}	1 %
4 h	3,75	1,78 x10^{-4}	6 %	4,45	3,55 x10^{-5}	1 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

Tabela 29 - Porcentagem de ácido liberada em água pelas partículas de PS-DVB (0,5 %m/m) (com e sem lavagem) com solução ácida de 30 %(v/v).

Solução de MSA a 30 %(v/v)						
Tempo	Sem lavagem ($m_{partícula}$= 0,5378 g)			Com lavagem ($m_{partícula}$= 0,5114 g)		
	pH	$[H^+]$	% liberada	pH	$[H^+]$	% liberada
0 h	3,55	2,82 x10^{-4}	7 %	4,35	4,47 x10^{-5}	1 %
1 h	3,45	3,55 x10^{-4}	8 %	4,40	3,98 x10^{-5}	1 %
2 h	3,40	3,98 x10^{-4}	9 %	4,35	4,47 x10^{-5}	1 %
3 h	3,35	4,47 x10^{-4}	11 %	4,25	5,62 x10^{-5}	1 %
4 h	3,35	4,47 x10^{-4}	11 %	4,05	8,91 x10^{-5}	2 %

* Em relação à massa de ácido encapsulada.

6.5.5.3 Liberação em fluido de perfuração

Os testes de liberação em fluido de perfuração também foram realizados e o perfil de liberação está plotado no Gráfico 51. Como já era esperado, não houve liberação de ácido em fluido de perfuração.

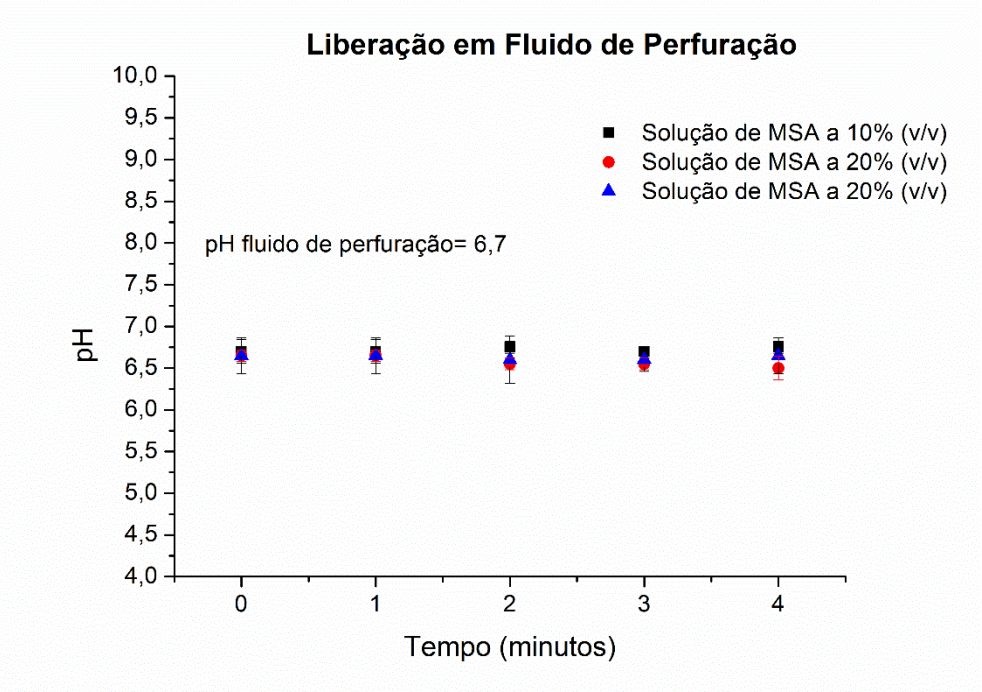

Gráfico 51 - Perfil de liberação em fluido de perfuração das partículas de PS-DVB (0,5 %m/m).

6.5.6 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de PS/DVB

Foram feitas micrografias de MEV das partículas de copolímero estireno-divinilbenzeno. As imagens obtidas podem ser visualizadas nas Figuras 78, 79 e 80.

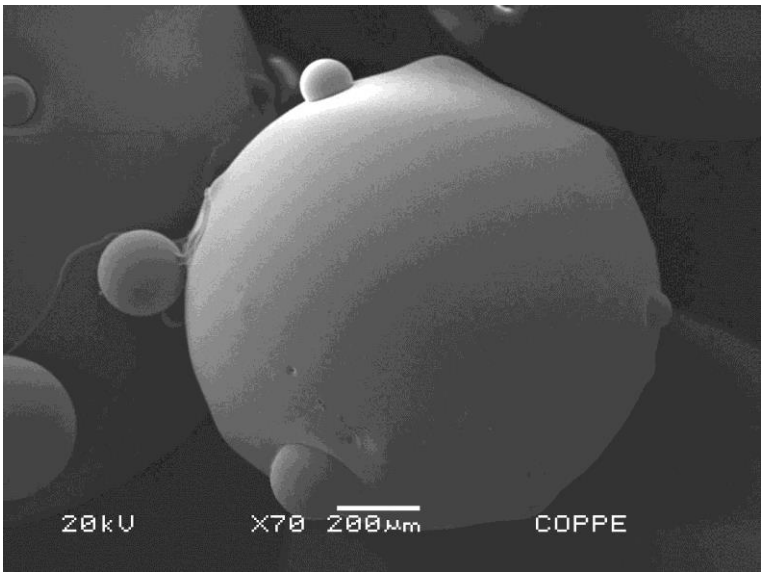

Figura 78 - Partícula de PS-DVB (0,5 %m/m) dopada com solução ácida de 10 %(v/v).

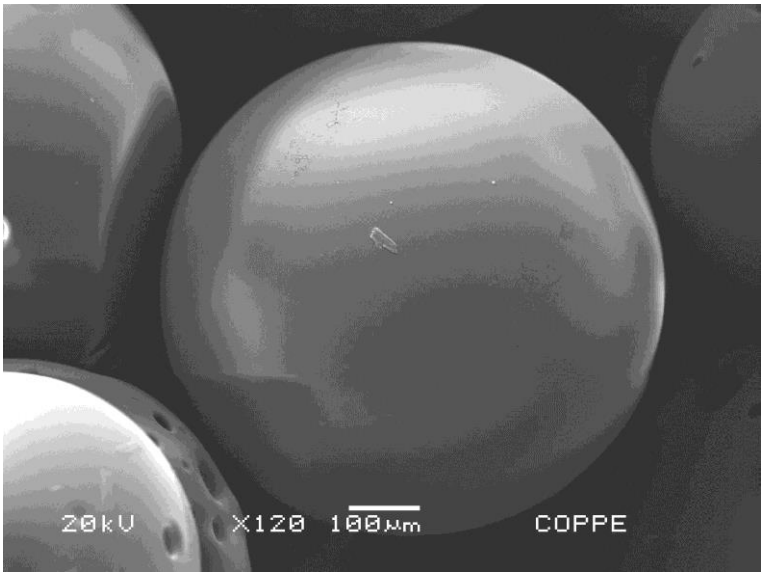

Figura 79 - Partícula de PS-DVB (0,5 %m/m) dopada com solução ácida de 20 %(v/v).

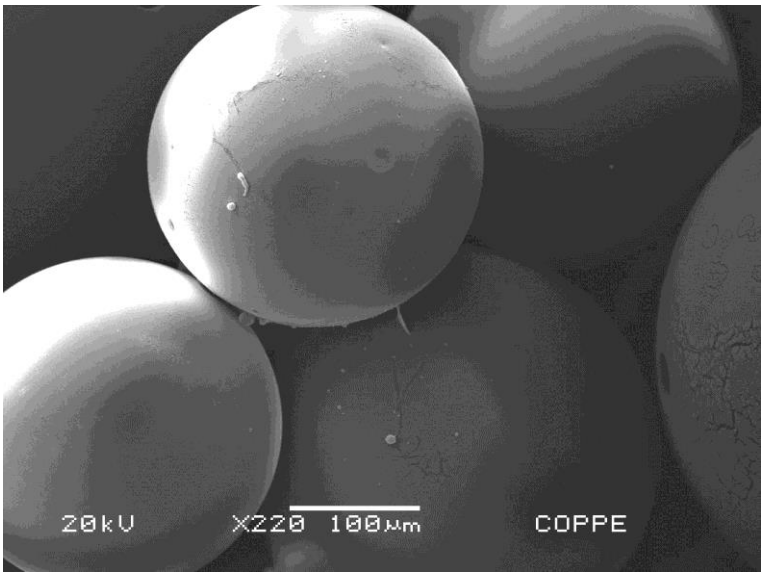

Figura 80 - Partícula de PS-DVB (0,5 %m/m) dopada com solução ácida de 30 %(v/v).

Como observado nas Figuras 78, 79 e 80, as partículas não apresentaram uma superfície irregular, devido à existência de uma rede polimérica não reticulada que mantém as gotas de água aprisionadas de forma mais eficaz, não permitindo a liberação em água e nem em fluido de perfuração.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho tratou do estudo de um processo de encapsulamento de ácido metanossulfônico em partículas poliméricas que pudessem ser produzidas em escala industrial, com a finalidade de serem usadas como um sistema de aditivo em fluido de perfuração, visando à redução da corrosão da tubulação e aumento da taxa de perfuração do poço.

A metodologia de encapsulamento escolhida consistiu na elaboração de uma emulsão cuja fase dispersa correspondeu ao ativo a ser encapsulado e a fase contínua à uma solução de monômero e iniciador que reagiram e formaram o polímero usado como material da matriz das partículas. Tal emulsão foi adicionada a um segundo reator de polimerização, que deu continuidade ao processo de encapsulamento. No final do processo foram obtidas partículas esféricas com ativo encapsulado em diferentes concentrações.

Os testes de estabilidade de emulsão foram realizados com span 80 e span 60, sendo que adição de nenhum desses surfactantes influenciou positivamente na estabilidade da emulsão primária. Sendo assim, optou-se por não usar surfactante na emulsão primária, visto que a mesma já apresentava um tempo de estabilidade suficientemente alta para permitir o transporte do primeiro para o segundo reator, sem se desestabilizar.

Foram sintetizadas partículas de PS, PS/CL20A e PS-DVB a fim de encontrar o melhor sistema particulado, com as maiores eficiências de encapsulamento e que não apresentassem vazamentos do ativo para ar, água ou fluido de perfuração.

As partículas de PS apresentaram uma distribuição de tamanhos dentro da faixa desejada, de até 800 µm. Com a adição de cloisite20A e DVB, a viscosidade da emulsão primária aumentou e, portanto, a distribuição de tamanho das partículas moveu-se para tamanhos maiores. Porém, a maior quantidade de partículas ainda estava dentro da faixa de tamanho requerida nesse trabalho. O ajuste desse parâmetro (distribuição de tamanhos de partícula) requer mudanças de velocidade de agitação ou dos teores de agentes de suspensão (PVA) usados.

Para todas as emulsões primárias, foi avaliada a conversão da reação de polimerização e constatou-se que o aumento da concentração de ativo contribuía para o aumento da conversão. Esse fenômeno acontece porque a adição de ácido aumenta a taxa da reação de polimerização, já que promove a polimerização catiônica do estireno.

Verificou-se que a lavagem das partículas exerce influência na eficiência de encapsulamento e que, dependendo do momento em que era realizada, havia maior ou menor remoção de ácido encapsulado ou agregado à superfície. Para as partículas de PS, as melhores eficiências de encapsulamento foram de 70,5 %, 68,5 % e 42 %; para as de PS/CL20A foram de 91,5 %, 45 % e 54,5 % e para as de PS-DVB (0,5 %m/m) foram de 66,5 %, 30 %, 25 %, para as partículas com solução de 10, 20 e 30 %(v/v) de MSA, respectivamente.

Nenhum dos sistemas particulados apresentou vazamento do ativo para o ar durante o armazenamento das partículas por 3 meses, comprovando que as partículas podem ser armazenadas por um longo período sem que haja perda do ativo encapsulado. Entretanto, as partículas de PS e PS/CL20A apresentaram vazamento em água, devido à alta mobilidade do MSA na matriz do polímero. A adição de DVB proporcionou a formação de uma rede polimérica tridimensional que não permitiu o vazamento do MSA. Além disso, a adição de DVB eliminou as irregularidades da superfície das partículas.

Para a liberação em fluido de perfuração, nenhum dos sistemas particulados que foram sintetizados nesse trabalho apresentaram vazamento, comprovando que o principal objetivo desse trabalho foi alcançado: a síntese de partículas com ácido metanossulfônico encapsulado, para serem usadas como aditivo em fluidos de perfuração com liberação controlada apenas no fundo do poço sob ação da força cisalhante exercida pela broca de perfuração.

7.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação e aprimoramento, do estudo de encapsulamento de ácido metanossulfônico que foi iniciado com esse trabalho, sugere-se:

i. Realizar o acompanhamento detalhado da viscosidade, da emulsão primária de PS, PS/CL20A e PS-DVB, com o tempo e identificar a influência que a viscosidade da emulsão exerce na segunda etapa da reação de polimerização.;

ii. Estudar o encapsulamento de ácido metanossulfônico em PS-DVB, para o sistema de agitação mecânica (500 rpm), que possibilite trabalhar com diferentes concentrações de DVB e diferentes tempos de agitação;

iii. Estudar uma metodologia para determinar valores mais verdadeiros de eficiência de encapsulamento para as partículas PS-DVB;

iv. Realizar a aplicação de testes de cisalhamento, a fim de estudar o perfil de liberação do ácido pelas partículas de PS, PS/CL20A e PS-DVB, simulando a rotação das brocas de perfuração;

v. Estudar o perfil de liberação de ácido pelas partículas de PS, PS/CL20A e PS-DVB em olefinas, que simulem a liberação em fluido de perfuração de base oleosa;

vi. Nesse trabalho, foi realizado um teste de liberação de ácido em látex e constatou-se que a pouca quantidade de ácido liberada foi suficiente para formar uma grande massa de coágulo. Esse teste mostrou que, além da aplicação das partículas para aumento de taxa de perfuração de poços de petróleo, as mesmas podem contribuir para a redução de perda de circulação presente no poço. Então, sugere-se um estudo da adição de látex em poços de petróleo, para coagulação sob a ação do ácido metanossulfônico presente no fundo do poço. A reação entre o látex e o ácido formará uma massa de coágulo que tamponará os poros e fraturas que estejam contribuindo para a perda de circulação de fluido de perfuração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFTABROUCHAD, C. .; DOELKER, E. Preparation methods for biodegradable microparticles loaded with water-soluble drugs. **STP Pharma Science**, v. 2, p. 365–380, 1992.

AGUIAR, L. G. **Síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno por polimerização radicalar convencional e mediada por nitróxido: experimentos e modelagem matemática**. 2013. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2013.

AL-MUNTASHERI, G.; ROTHROCK, G. D.; JOHNSON, L. M.; SHEPHERD, S. **Encapsulation and controlled delivery of strong mineral acids.** WO 2016011310. 17 de jul. 2015, 21 jan. 2016.

ALTINKAYA, S. A. **Pharmaceutical manufacturing handbook production and processes**. North Carolina, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

ANGELICA, M.; NEVES, S.; DIAS, M. L. Copolímeros de Estireno-Divinilbenzeno para Aplicação em Cromatogralia de Exclusão por Tamanho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia1**, v. Jul/Set, p. 71–77, 1997.

ASUA, J. **Polymer reaction engineering**. Oxford: Wiley-Blackwel, 2007.

AUM, P. T. P. **Aplicação de sistemas microemulsionados ácidos em acidificação de poços**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal, 2011.

BAKER HUGHES, I.; HUANG, T. H.; MCELFRESH, P. M.; GABRYSCH, A. D. **Organic acid system for high temperature acidizing.** US 6,805,198 B2. 19 de ago. 2002, 19 out. 2004.

BANSODE, S. S.; BANARJEE, S. K.; GAIKWAD, D. D.; JADHAV, S. L.; THORAT, R. M. Microencapsulation: A review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 1, n. 2, p. 38–43, 2010.

BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 3, p. 312–321, 2011.

BASF SE, L.; BERTKAU, W.; STEIDL, N. **Alkanesulfonic acid microcapsules and use thereof in deep wells.** US 2012/0222863 A1. 2 mar. 2012, 6 set. 2012.

BASF SE, L.; HEIDENFELDER, T.; GUZMANN, M.; WITTELER, H.; OSSMER, U. **Methods of increasing permeability in carbonatic rock formations with alkanesulfonic acids.** US 7,638,469 B2. 3 mar. 2006, 29 dez. 2009.

BATYCKY, R. P.; HANES, J.; LANGER, R.; EDWARDS, D. A. A Theoretical Model of Erosion and Macromolecular Drug Release from Biodegrading Microspheres. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 86, n. 12, p. 1464–1477, 1997.

BENITA, S. **Microencapsulation: methods and industrial applications**. 2nd. ed. Florida, USA: CRC Press, 2006. v. 158

BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6 /clay hybrid nanocomposite textiles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 2, p. 397–402, 2002.

BOURGEAT-LAMI, E. Organic-inorganic nanostructured colloids. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 1, p. 1–24, 2002.

BRASILEIRO, J. S. L. **Microencapsulação de compostos bioactivos : inovação em diferentes áreas**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2011.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: State of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 14, n. 3–4, p. 221–230, 1996.

CHANG, H. K. .; ASSINE, M. L. .; CORRÊA, F. S. .; TINEN, J. T. .; VIDAL, A. C. .; KOIKE, L. Sistemas Petrolíferos e Modelos de Acumulação de Hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2–suplemento, p. 29–46, 2008.

CHEN, K.; VYAZOVKIN, S. Mechanistic Differences in Degradation of Polystyrene and Polystyrene-Clay Nanocomposite: Thermal and Thermo-Oxidative Degradation. **Macromolecular Chemisry and Physics**, v. 207, p. 587–595, 2006.

COELHO, C. P. D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2008.

COHEN, S. G. The Effect of Temperature on the Polymerization of Styrene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 1, p. 17–20, 1944.

CORDEIRO, F. B.; PEIXOTO, L. S.; OLIVEIRA, M. A. M.; PINTO, J. C. Effect of Agitation on Density of Poly(vinyl acetate) Particles Produced in Suspension Polymerization Reactions. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 11, p. 741–745, 2014.

DAVIES, S.; KELKAR, S. Carbonate Stimulation. **Middle East & Asia Reservoir Review**, n. 8, p. 52–63, 2007.

DOH, J. G.; CHO, I. Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid. **Polymer Bulletin**, v. 41, p. 511–518, 1998.

DONG, W.; BODMEIER, R. Encapsulation of lipophilic drugs within enteric microparticles by a novel coacervation method. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 326, n. 1–2, p. 128–138, 2006.

DUBEY, R.; SHAMI, T. C.; BHASKER RAO, K. U. Microencapsulation Technology and Applications. **Defence Science Journal**, v. 59, n. 1, p. 82–95, 2009.

ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. **Reservoir stimulation**. 2nd. ed. Houston, Texas: Schlumberger Educational Services, 1989.

GIUNCHEDI, P. .; CONTE, U. Spray-drying as a preparation method of microparticulate drug delivery systems: overview. **STP Pharma Science**, v. 5, p. 276–290, 1995.

GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; POLLET, E.; LEPOITTEVIN, B.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: Effect of clay dispersion. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2271–2279, 2003.

GRANCE, E. O.; DOS SANTOS, E. R. F.; ANDRADE, C.; OLIVEIRA, G. E.; PINTO, J. C.; NELE, M.; SOUZA, F. G. Smart composite useful to acid release. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 10, p. 1–6, 2016.

GROTHE, V. P. **Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico**. 2000. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2000.

GUPTA, S. K.; KUMAR, A. **Reaction engineering of step growth polymerization**. New York: Plenum Press, 1987.

HALLIBURTON ENERGY SERVICES, I.; KARALE, C. M.; SALLA, R.; POYYARA, R. L. **A method of acidizing of subterranean formations in well operations.** WO 2016126351 A1. 30 dez. 2015, 11 ago. 2016.

HALLIBURTON; KNOX, J. A. **Well acidizing method.** US 3,319,714. 25 set. 1964, 16 mai.1967.

HARMER, M. A.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 45–62, 2001.

HOWARTH, R. W.; INGRAFFEA, A.; ENGELDER, T. Natural gas: Should fracking stop? **Nature**, v. 477, p. 271–275, 2011.

ISHIHAMA, Y.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T. Living cationic polymerization of styrene by the methanesulfonic acid/tin tetrachloride initiating system in the presence of tetra-n-butylammonium chloride. **Polymer Bulletin**, v. 23, n. 4, p. 361–366, 1990.

JESUS, L. C. C. **Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçados com celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasilia-UNB, Brasília, 2014.

JYOTHI, N. V. N.; PRASANNA, P. M.; SAKARKAR, S. N.; PRABHA, K. S.; RAMAIAH, P. S.; SRAWAN, G. Y. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of microencapsulation**, v. 27, n. 3, p. 187–197, 2010.

JYOTHI SRI, S.; SEETHADEVI, A.; SURIA PRABHA, K.; MUTHUPRASANNA, P.; PAVITRA, P. Microencapsulation: A review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 3, n. 1, p. 509–531, 2012.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of beta-carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 3, p. 137–144, 2002.

KALFAYAN, L. **Production enhancement with acid stimulation**. 2nd. ed. Tulsa: Penn Well Books, 2008.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1637–1659, 1996.

KUMAR, M. R. Nano and Microparticles as Controlled Drug Delivery Devices. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical sciences**, v. 3, n. 2, p. 234–258, 2000.

KUMARI, S.; SHUKLA, G.; RAO, A. S. Microencapsulation: Process, Techniques and Applications. **International Journal of Current Pharmaceutical & Clinical Research**, v. 4, n. 1, p. 21–26, 2014.

LEON, L.; HERBERT, A. L.; JOSEPH, L. K. **The theory and practice of industrial pharmacy**. 3rd. ed. [s.l.] Lea & Febiger, 1986.

LIMA, P. de S. B. **Estudo da polimerização do estireno com incorporação in situ de pneu reciclado**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ/COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MAGGIORIS, D.; GOULAS, A.; ALEXOPOULOS, A. H.; CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Use of CFD in prediction of the particlesize distribution in suspension polymer reactors. **Computers Chemical Engineering**, v. 22, p. 315–322, 1998.

MAHAPATRO, A.; SINGH, D. K. Biodegradable Nanoparticles are Excellent Vehicle for Site Directed in-vivo Delivery of Drugs and Vaccines. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 9, n. 55, 2011.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo, Brasil: Editora Edgar Blucher, 2004.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: 4º PDPETRO, São Paulo, Brasil. **Anais**... São Paulo, Brasil: 2007.

MAY, R. K.; EVANS, M. J.; ZHONG, S.; WARR, I.; GLADDEN, L. F.; SHEN, Y.; ZEITLER, J. A. Terahertz In-Line Sensor for Direct Coating Thickness Measurement of Individual Tablets During Film Coating in Real-Time. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 100, n. 4, p. 1535–1544, 2010.

MELO, C. K. **Reciclagem de materiais poliméricos por incorporação in situ na polimerização em suspensão do estireno.** 2009. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ/COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

MENDHAM, J. .; DENNEY, R. C. .; BARNES, J. D. .; THOMAS, M. J. K. **Vogel - análise química quantitativa**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MICROENCAPSULATION INNOVATIONS LTD. **Chemical Based Microencapsulation Technologies**. Disponível em: <http://www.microencapsulationinnovations.com/Chemical.html>. Acesso em: 15 jan. 2017.

MILLIGAN, M. Well Stimulation Using Acids. **The Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 33, n. 1, p. 10–14, 1994.

NEDOVIC, V.; KALUSEVIC, A.; MANOJLOVIC, V.; LEVIC, S.; BUGARSKI, B. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1806–1815, 2011.

O'DONNELL, P. B.; MCGINITY, J. W. Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 28, n. 1, p. 25–42, 1997.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th. ed. New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 2004.

PABALAN, R. T.; BERTETTI, F. P. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, n. Gottardi 1978, p. 453–518, 2001.

PÁBIS, M. **Encapsulamento de ácido para o aumento da taxa de perfuração de poços de petróleo**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Biquímicos (TPQB), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

PAIVA, L. B. De; MORALES, a. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de

caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PEREIRA, F. S. **Comparação de tratamento de incrustação através de acidificação**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense-UFF, Niterói, 2016.

PETROBRÁS. **Pré-Sal.** <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 15 jan. 2017.

RAE, P. J.; ARIAS, G. L.; AHMAD, A. B.; KALFAYAN, L. J. **Acidizing stimulation method using a pH buffered acid solution.** US 2005/0016731 A1. 22 jul. 2003, 27 jan. 2005.

RÉ, M. I. Microencapsulação: em busca de produtos "inteligentes". **Ciência hoje**, v. 27, n. 162, p. 24–29, 2000.

RÉ, M. I. Formulating drug delivery systems by spray drying. **Drying Technology**, v. 24, n. 4, p. 433–446, 2006.

RICCOMINI, C.; SANTA'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-Sal: Geologia e Exploração. **Revista USP**, v. 95, p. 33–42, 2012.

RISCH, S. J. Encapsulation: overview of uses and techniques. **ACS Symposium series**, n. 7, p. 2–7, 1995.

SANTOS, A. B.; FERREIRA, V. P.; GROSSO, C. R. F. Microcápsulas: Uma alternativa viável. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 16, p. 26–30, 2000.

SCHLUMBERGER, T. C.; FU, D. **Self-diverting pre-fush acid for sandstone.** US 2004/0009880 A1. 20 fev. 2003, 15 jan. 2004.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 1–20, 2003.

SOARES, B. G.; CAPLAN, S.; LOPES, E.; CALHEIROS, L.; CORDEIRO, E.; PEREIRA, J.; FERREIRA, S. As diversas aplicações dos materiais termorrígidos: do barco e avião a componentes eletroeletrônicos. In: 7ª Semana de Polímeros - Institutode Macromoléculas: Excelência em Polímeros, Rio de Janeiro. **Anais**... Rio de Janeiro: 2013.

SOARES, M.; PINTO, J. C. P**atente PSDA 1.0 – Particle Size Distribution Analyzer.** INPI/Brasil Nº 00077765. Nov. 2006.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 7, n. 2, p. 2006, 2006.

TAMILVANAN, S. Progress in Design of Biodegradable Polymer-Based Microspheres for Parenteral Controlled Delivery of Therapeutic Peptide/Protein. **Pharmaceutical Manufacturing: Production and Processes**, 2010.

THE DOW CHEMICAL COMPANY; SHERO, E. J.; O'BRIEN, J. J.; PRIDDY, D. B. **Free Radical Polymerization of Styrene Monomer.** US 5,145,924. 31 out. 1991, 8 set. 1992.

THE PROTECTER & GAMBLE, C.; BIANCHETTI, G. O.; CARDOLA, S.; SCIALLA, S. **Limescale removal compositions.** EP 0656417 A. 29 nov. 1993, 7 jun. 1995.

THI, T. H. H.; LEMDANI, M.; FLAMENT, M. P. Optimizing the taste-masked formulation of acetaminophen using sodium caseinate and lecithin by experimental design. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 453, n. 2, p. 408–415, 2013.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petroleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

UFPR. **Perfuração: Curso Prático & Objetivo**. Disponível em: <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/perfuracoes.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2017.

UMER, H.; NIGAM, H.; TAMBOLI, A. M.; NAINAR, M. S. M. Microencapsulation : Process , Techniques and Applications. **International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences**, v. 2, n. 2, p. 474–481, 2011.

VAN DYKE, J. W.; FRASCH, H. **Increasing the flow of oil wells.** US 556651 A. 27 jun. 1895, 17 mar. 1896.

VILA JATO, J. L. **Tecnologia farmacêutica: aspectos fundamentales de los sistemas farmacêuticos y operaciones básicas**. 1st. ed. Madri, Spain: Sintesis Editorial, 1999.

WHORTON, C. Factors Influencing Volatile Release from Encapsulation Matrices. In: **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients**. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. p. 134–142.

WILLIAMS, B. B.; GIDLEY, J. L.; SCHECHTER, R. S. **Acidizing fundamentals**. New York: Society of Petroleum Engineers, SPE, 1979.

WILSON, N.; SHAH, N. P. Microencapsulation of vitamins. **ASEAN Food Journal**, v. 14, n. 1, p. 1–14, 2007.

ZANETTI, B. G.; SOLDI, V.; LEMOS-SENNA, E. Efeito da adição de polietilenoglicóis nas formulações de microesferas deacetobutirato de celulose sobre a eficiência de encapsulação da carbamazepina e morfologia das partículas. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, n. 2, p. 229–236, 2002.

ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4649–4654, 2001.